

# Fisica statistica

A.A. 2020/21

Federico Crognale

22 maggio 2022





# Indice

<b>1</b>	<b>Termodinamica</b>	<b>5</b>
1.1	Concetti base . . . . .	5
1.2	Leggi delle termodinamica . . . . .	6
1.3	Potenziali termodinamici . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Fondamenti di meccanica statistica di equilibrio</b>	<b>15</b>
2.1	Ensemble microcanonico . . . . .	15
2.1.1	Condizioni di equilibrio . . . . .	19
2.1.2	Derivazione della termodinamica . . . . .	20
2.1.3	Teorema di equipartizione . . . . .	21
2.1.4	Gas perfetto . . . . .	22
2.1.5	Paradosso di Gibbs . . . . .	23
2.2	Ensemble canonico . . . . .	25
2.2.1	Derivazione della termodinamica . . . . .	26
2.2.2	Fluttuazioni di energia: equivalenza ensemble canonico/microcanonico . . . . .	27
2.2.3	Gas perfetto . . . . .	28
2.2.4	Distribuzione di Maxwell-Boltzmann . . . . .	29
2.3	Ensemble grancanonico . . . . .	30
2.3.1	Fluttuazioni di $N$ . . . . .	33
2.3.2	Gas perfetto . . . . .	35
2.4	Spin non interagenti in un campo magnetico . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Sistemi interagenti: metodi approssimativi</b>	<b>39</b>
3.1	Equazione di Van der Waals . . . . .	39
3.1.1	Regione instabile e costruzione di Maxwell . . . . .	44
3.2	Espansione in clusters e cumulanti . . . . .	45
3.3	Funzioni di correlazione e termodinamica . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Transizioni di fase e fenomeni critici</b>	<b>55</b>
4.1	Termodinamica delle transizioni di fase . . . . .	55
4.1.1	Teoria di Yang-Lee . . . . .	56
4.1.2	Transizioni di fase: gas di Van der Waals . . . . .	61
4.2	Sistemi magnetici e modello di Ising . . . . .	64
4.3	Teoria di Ginzburg-Landau . . . . .	70
4.3.1	Simmetria di Ising . . . . .	75
4.3.2	Modello $O(n)$ . . . . .	75
4.3.3	Funzione di correlazione e suscettività . . . . .	76
4.3.4	Esponenti critici e criterio di Ginzburg . . . . .	78
4.4	Modello di Ising oltre il campo medio . . . . .	79
4.4.1	Caso 1-dimensionale (soluzione esatta) . . . . .	81
4.5	Teoria del gruppo di rinormalizzazione . . . . .	85
4.5.1	Leggi di scala . . . . .	85
4.5.2	Gruppo di rinormalizzazione (RG) . . . . .	87
4.5.3	RG su Ising 1D . . . . .	91



<b>5</b>	<b>Meccanica statistica quantistica di equilibrio</b>	<b>95</b>
5.1	Principi base . . . . .	95
5.2	Gas ideali . . . . .	97
5.2.1	Bosoni . . . . .	99
5.2.2	Fermioni . . . . .	100
5.2.3	Energia interna . . . . .	101
5.3	Limite classico delle statistiche quantistiche . . . . .	102
5.4	Bosoni non interagenti . . . . .	105
5.4.1	Corpo nero . . . . .	105
5.4.2	Fononi nei solidi . . . . .	108
5.4.3	Condensazione di Bose-Einstein . . . . .	110
5.5	Fermioni non interagenti . . . . .	117
5.6	Proprietà magnetiche dei fermioni non interagenti . . . . .	123
5.6.1	Paramagnetismo . . . . .	124
5.6.2	Diamagnetismo . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Sistemi quantistici interagenti</b>	<b>133</b>
6.1	Seconda quantizzazione . . . . .	133
6.1.1	Regole di commutazione . . . . .	134
6.1.2	Cambiamenti di base . . . . .	135
6.1.3	Operatori a 1-corpo . . . . .	135
6.1.4	Operatori a 2-corpi . . . . .	136
6.2	Gas di Bose debolmente interagenti . . . . .	137
6.2.1	BEC . . . . .	138
6.2.2	Modello interagente . . . . .	140
6.3	Sistemi fermionici . . . . .	143
6.3.1	Conduttore . . . . .	145
6.3.2	Isolante . . . . .	146
<b>7</b>	<b>Transizioni di fase quantistiche</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Note di matematica</b>	<b>155</b>
A.1	Funzione Gamma di Eulero . . . . .	155
A.2	Funzione delta di Dirac . . . . .	155
A.3	Risultati utili . . . . .	156
A.4	Volume di una sfera in uno spazio $D$ -dimensionale . . . . .	156
A.5	Metodo del punto sella (Laplace) . . . . .	157
A.6	Integrale gaussiano . . . . .	157
	<b>Indice analitico</b>	<b>159</b>

# Capitolo 1

## Termodinamica

### 1.1 Concetti base

La termodinamica descrive sistemi con molte particelle a livello macroscopico.

troppe particelle  $\longrightarrow$  cerco valori medi (no singola particella)

#### Definizione 1.

- Quantità estensive: dipendono linearmente dalle dimensioni del sistema ( $V, E, N, \dots$ )
- Quantità intensive: non dipendono linearmente dalle dimensioni del sistema ( $T, p, \mu, \dots$ )
- Variabili di stato: descrivono lo stato del sistema  $\rightarrow$  permettono di studiare le trasformazioni termodinamiche (cambiamento di stato del sistema)

#### Definizione 2. Trasformazioni termodinamiche

- *reversibili*: passaggio attraverso un numero "continuo" di stati di equilibrio  $\rightarrow$  processo graduale (lento)  $\rightarrow$  possono essere invertite nel tempo
- *irreversibili*: processo non graduale (veloce)  $\rightarrow$  non si può tornare indietro (ad esempio fenomeni dissipativi)
- trasformazioni *quasi-statiche*: irreversibile lenta<sup>1</sup>
- reversibile  $\implies$  quasi-statica
- quasi-statica  $\not\Rightarrow$  reversibile

Gas a singola componente: 3 variabili di stato sono necessarie

Gas a  $n$  componenti:  $n + 1$  variabili di stato sono necessarie

**Definizione 3.** *Funzioni di stato*: dipendono solo dalle variabili di stato per i sistemi all'equilibrio (esempio: energia  $E = E(T, p, V)$ ). Non tutte le funzioni sono di stato (esempio: lavoro  $W$ , calore  $Q$ ) poiché dipendono non solo dalle variabili di stato, ma anche dal tipo di trasformazione effettuata.

$\delta W, \delta Q$  non sono differenziali esatti. Come si definisce il lavoro  $W$ ? In forma generale

$$\delta W = \sum_i F_i dx_i \quad (1.1)$$

<sup>1</sup>Ad esempio un pistone rilasciato lentamente, ma essendoci l'attrito si tratta di un fenomeno dissipativo.



dove  $F_i$  è la forza generalizzata (intensiva) e  $dx_i$  rappresenta lo spostamento generalizzato (estensiva).

$$W = p dV \quad \text{lavoro meccanico} \quad (1.2)$$

Esistono vari tipi di lavoro, non solo quello meccanico (ad esempio quello dovuto al campo e.m., alla specie chimica, ecc. . .)

$$\delta W = \underbrace{(pdV - HdH - EdP + \dots)}_{\text{cambiamento termodinamico}} - \underbrace{(\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots)}_{\text{cambiamento di specie (costituenti)}} \quad (1.3)$$

Convenzione dei segni:

$W > 0$  : sistema compie lavoro sull'ambiente esterno

$W < 0$  : ambiente compie lavoro sul sistema

**Definizione 4.** Calore  $Q$

$$\delta Q = CdT \quad \text{dove } C = \text{capacità termica} \quad (1.4)$$

$Q > 0$  : sistema acquista calore

$Q < 0$  : sistema perde calore

*Osservazione 1.* Che problema presenta questa definizione di calore ? La capacità termica  $C$  dipende dal tipo di trasformazione.

## 1.2 Leggi delle termodinamica

Legge 0: definisce il concetto di equilibrio

Legge 1: conservazione dell'energia

Legge 2: reversibilità, irreversibilità

Legge 3: entropia a  $T = 0$  (non spiegabile classicamente)

**Teorema 1** (legge 0 della termodinamica). *L'equilibrio termodinamico è una proprietà transitiva.*

$$A \text{ in equilibrio con } B, B \text{ in equilibrio con } C \implies A \text{ in equilibrio con } C.$$

Questa legge (assioma) permette di definire in maniera operativa la temperatura (conseguenza empirica).  
 $\implies \exists T$  che definisce l'equilibrio tra  $A, B$ .

**Teorema 2** (Primo principio della termodinamica).

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (1.5)$$

*Osservazione 2.* Si può riscrivere come

$$\delta W = \delta Q - dE \quad (1.6)$$

cioè esprimere il lavoro come somma di termini (come si è vista in precedenza)

**Esempio 1.** Si consideri un gas a singola componente (singola specie)

$$dE = \delta Q - pdV + \mu dN \quad \text{per semplicità si ignorano altri fattori} \quad (1.7)$$

Si ha bisogno di 3 variabili di stato (tra loro indipendenti) e, per semplicità, si scelgono  $(T, V, N)$  tramite cui si può riscrivere

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T,N} dV + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{T,V} dN \quad (1.8)$$



segue che

$$\begin{aligned}\delta Q &= dE + pdV - \mu dN \\ \delta Q &= \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T,N} dV + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{T,V} dN + pdV - \mu dN \\ \delta Q &= \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} dT + \left( \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T,N} + p \right) dV + \left( \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{T,V} - \mu \right) dN\end{aligned}$$

Si introduce la capacità termica

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (1.9)$$

e confrontando si ottiene

$$C_{V,N} = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (1.10)$$

$$C_{p,N} = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_{p,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{p,N} + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N} \quad (1.11)$$

**Esempio 2.** Si consideri un gas ideale  $pV = NK_B T$  e si ipotizzi<sup>2</sup> che  $E = E(T, N)$

$$C_p = C_v + NK_B \quad (1.12)$$

Sviluppando calcoli analoghi si ritrova tutta la termodinamica.

**Teorema 3** (Secondo principio della termodinamica). *I seguenti enunciati sono tra loro equivalenti:*

1. *enunciato di Kelvin: è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da una sola sorgente e di trasformarlo integralmente in lavoro;*
2. *enunciato di Clausius: è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di far passare calore da un corpo a temperatura inferiore ad uno a temperatura superiore.*

**Definizione 5.** Una macchina di Carnot è una macchina teorica che opera con un ciclo di Carnot reversibile (2 isoterme + 2 adiabatiche).

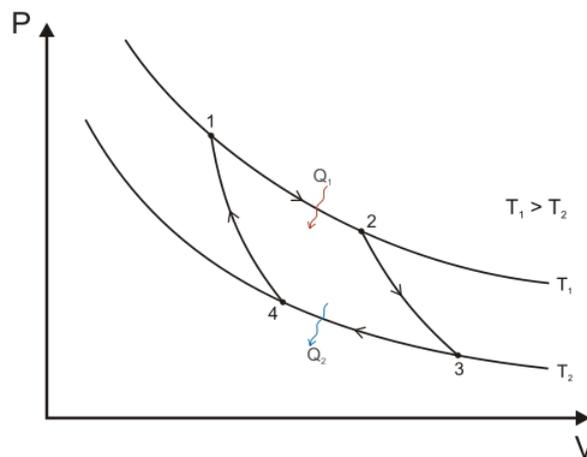


Figura 1.1: Ciclo di Carnot

**Teorema 4** (di Carnot). *Non è possibile realizzare una macchina termica operante tra 2 sorgenti che abbia un rendimento maggiore di quello della macchina di Carnot operante tra le stesse sorgenti.*

$$\eta = \frac{W}{Q_{ass}} \longrightarrow \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.13)$$

<sup>2</sup>In realtà è verificato sperimentalmente, si veda l'esperimento di Joule con l'espansione libera.

da cui

$$\begin{aligned} \eta &\leq \eta_C \\ \frac{W}{Q_1} &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \frac{Q_2}{Q_1} - \frac{T_2}{T_1} &\leq 0 \\ \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} &\leq 0 \end{aligned}$$

**Teorema 5** (di Clausius). *Se un sistema subisce una trasformazione ciclica in cui scambia calore in  $n$  sorgenti, vale la disuguaglianza*

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1.14)$$

Se  $n \rightarrow \infty$  e si scompone il ciclo in una serie di trasformazioni infinitesime, la sommatoria diventa un integrale:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.15)$$

in particolare

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{se ciclo reversibile} \quad (1.16)$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{se ciclo irreversibile} \quad (1.17)$$

**Definizione 6.** Si definisce **entropia**  $S$  la seguente funzione di stato

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \implies \Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (1.18)$$

per trasformazioni irreversibili si ha:

$$\Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (1.19)$$

**Proposizione 1.** *In un sistema isolato l'entropia  $S$  del sistema non diminuisce mai e, durante un processo irreversibile, aumenta.*

*Dimostrazione.* Si consideri un sistema isolato sia meccanicamente che termicamente che, a causa di una perturbazione interna, si porta da uno stato 1 ad uno stato 2. Per definizione di funzione di stato, la variazione dell'entropia non dipende dal percorso seguito, ma solo dallo stato iniziale e finale, quindi è possibile concepire un processo reversibile che riporti il sistema da 2 a 1. Per la disuguaglianza di Clausius si ha:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.20)$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \leq 0 \quad (1.21)$$

Il primo integrale è nullo poiché il processo è adiabatico, ovvero essendo il sistema isolato non subisce trasferimenti di calore con l'esterno.

$$\int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \leq 0 \implies \int_2^1 dS \leq 0 \implies S_1 - S_2 \leq 0 \implies S_2 \leq S_1 \quad (1.22)$$

□

**Osservazione 3.** A livello macroscopico se si effettua una trasformazione irreversibile, l'entropia del sistema aumenta, mentre, a livello microscopico, non è detto che aumenti perché potrebbe diminuire.<sup>3</sup>

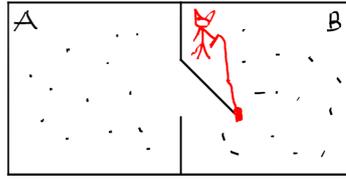
**Teorema 6** (Terzo principio della termodinamica). *L'entropia di un sistema a  $T = 0\text{K}$  è una costante universale che può essere assunta pari a zero.*<sup>4</sup>

<sup>3</sup>Si pensi ad un mazzo di carte sparpagliato: se si raccolgono le carte è altamente improbabile di ritrovarle ordinate.

<sup>4</sup>Come si vedrà nella parte di meccanica statistica quantistica  $S(T=0) \propto \log(g)$ .



**Demone di Maxwell** Paradosso: macchina che riduce l'entropia.



All'inizio  $T_A = T_B$ , il demone si trova all' porta e conta le particelle facendo passare quelli più veloci in A e quelle lente le lascia in B. Alla fine si avrà  $T_A > T_B$ .

Il diavoletto deve capire chi è veloce e chi no, cosa si nasconde in questo ? Deve immagazzinare informazioni sulla sua memoria che permettono di capire chi è più veloce rispetto a qualcosa. Come si risolve ?

**Teorema 7** (Principio di Landaver, 1901). <sup>5</sup> *Non si possiede memoria  $\infty$ , quindi è necessario cancellare slot di memoria per fare entrare altre informazioni. Questa cancellazione provoca un aumento di entropia, cioè ha un costo. Più precisamente cancellare un bit (0|1) costa*

$$\Delta S_{amb} = K_B \log 2$$

### 1.3 Potenziali termodinamici

Un potenziale termodinamico è una grandezza scalare usata per descrivere lo stato termodinamico di un sistema.

Si consideri una trasformazione reversibile:

$$dE = \delta Q - \delta W \tag{1.23}$$

$$dE = TdS - \delta W = TdS - \sum_i y_i dx_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha \tag{1.24}$$

dove  $dx_i$  rappresenta lo spostamento generalizzato e  $dN_\alpha$  la particella  $\alpha$ -esima. Sia l'energia definita nel seguente modo  $E = E(S, \{x_i\}, \{N_\alpha\})$ , da cui

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{\{x_i, N_\alpha\}} \quad y_i = - \left. \frac{\partial E}{\partial x_i} \right|_{S, \{x_{j \neq i}, N_\alpha\}} \quad \mu_\alpha = + \left. \frac{\partial E}{\partial N_\alpha} \right|_{S, \{x_i, N_{\beta \neq \alpha}\}} \tag{1.25}$$

Dato che  $E, S, x_i, N_\alpha$  sono tutte grandezze estensive si ha che  $\lambda E = E(\lambda S, \{\lambda x_i\}, \{\lambda N_\alpha\})$ , da cui differenziando in  $d\lambda$  si ottiene:

$$Ed\lambda = \frac{\partial E}{\partial S} S d\lambda + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} x_i d\lambda + \sum_\alpha \frac{\partial E}{\partial N_\alpha} N_\alpha d\lambda$$

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} x_i + \sum_\alpha \frac{\partial E}{\partial N_\alpha} N_\alpha$$

confrontando si ottiene l'**equazione di Eulero**

$$E = TS - \sum_i y_i x_i + \sum_\alpha \mu_\alpha N_\alpha \tag{1.26}$$

differenziando

$$E = TdS + SdT - \sum_i y_i dx_i - \sum_i x_i dy_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha + \sum_\alpha N_\alpha d\mu_\alpha$$

$$TdS - \sum_i y_i dx_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha =$$

$$= TdS + SdT - \sum_i y_i dx_i - \sum_i x_i dy_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha + \sum_\alpha N_\alpha d\mu_\alpha$$

<sup>5</sup>Uno dei principi da cui nacque la teoria dell'informazione (non dice nulla su come immagazzinare).



$$\boxed{0 = SdT - \sum_i x_i dy_i + \sum_\alpha N_\alpha d\mu_\alpha} \quad \text{Relazione di Gibbs-Duhem} \quad (1.27)$$

Si consideri una trasformazione generica trascurando, per semplicità, campi em, polarizzazioni, ...

$$\begin{aligned} \text{dal primo principio} & \quad dE = \delta Q - \delta W \\ \text{dal secondo principio} & \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \\ \delta Q & \leq TdS \\ dE + \delta W & \leq TdS \\ dE & \leq TdS + \delta W \quad \text{sia } \delta W = pdV - \mu dN \\ \boxed{dE & \leq TdS - pdV + \mu dN} \end{aligned}$$

**Proposizione 2.** Se  $S, V, N$  costante  $\implies dE \leq 0$ .

**Definizione 7** (Energia libera di Helmholtz  $F$ ).

$$\boxed{F \equiv E - TS} \quad dF = dE - TdS - SdT \quad (1.28)$$

$$\begin{aligned} dE & \leq TdS - pdV + \mu dN \\ dF + TdS + SdT & \leq TdS - pdV + \mu dN \\ dF & \leq -pdV - SdT + \mu dN \end{aligned}$$

**Proposizione 3.** In una trasformazione isoterma la variazione di energia libera è uguale al massimo lavoro possibile compiuto dal sistema col segno cambiato:

$$dF \leq -pdV + \mu dN \implies dF \leq -\delta W \quad (1.29)$$

**Proposizione 4.** Per un sistema meccanicamente isolato e tenuto a  $T, N$  costanti,  $F$  non cresce mai:

$$dF \leq -pdV - SdT + \mu dN \xrightarrow{T, N, V \text{ costanti}} dF \leq 0 \quad (1.30)$$

*Corollario 1.* Per un sistema meccanicamente isolato e tenuto a  $T$  costante, lo stato di equilibrio è quello in cui  $F$  è minima.

**Definizione 8** (Energia libera di Gibbs  $G$ ).

$$\boxed{G \equiv F + PV = E - TS + PV} \quad (1.31)$$

$$\begin{aligned} dG & = dF + pdV + Vdp = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ dG + TdS + SdT - pdV - Vdp & = dE \leq TdS - pdV + \mu dN \\ dG + SdT - Vdp & \leq \mu dN \\ dG & \leq Vdp - SdT + \mu dN \end{aligned}$$

**Teorema 8.** Per un sistema tenuto a  $T, N, p$  costanti,  $G$  non aumenta mai:

$$dG \leq Vdp - SdT + \mu dN \xrightarrow{T, N, p \text{ costanti}} dG \leq 0 \quad (1.32)$$

*Corollario 2.* Per un sistema tenuto a  $T, p$  costanti, lo stato di equilibrio è quello per cui  $G$  è minima.

**Definizione 9** (Entalpia).

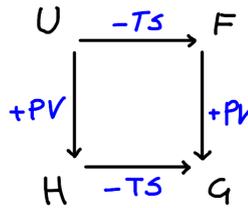
$$\boxed{H \equiv E + pV} \quad (1.33)$$



$$\begin{aligned}
 dH &= dE + pdV + Vdp \\
 dE &= dH - pdV - Vdp \\
 dH - pdV - Vdp &\leq TdS - pdV + \mu dN \\
 dH &\leq TdS + Vdp + \mu dN
 \end{aligned}$$

**Proposizione 5.** Per un sistema tenuto a  $S, N, p$  costanti,  $H$  non aumenta mai:

$$dH \leq TdS + Vdp + \mu dN \xrightarrow{S, N, p \text{ costanti}} dH \leq 0 \quad (1.34)$$



**Quadrato di Born** Per convenienza si indica  $E$  con  $U$ .

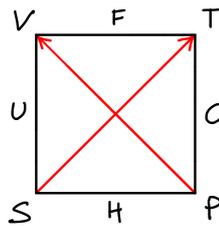


Figura 1.2: Una Volta Facevo Tanti Giochi Poi Ho Smessato

**Relazioni di Maxwell** Le funzioni  $F, G, H, U$  sono affiancate dai loro rispettivi argomenti naturali, ad esempio  $A = A(V, T)$ . La derivata calcolata rispetto ad un argomento, tenendo fisso l'altro, si ricava seguendo una linea diagonale a favore oppure contro il verso della freccia. Se andiamo contro il verso della freccia sia un segno  $-$ . In questo si possono ricavare le 8 relazioni di Maxwell.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S \qquad \qquad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p$$

**Relazioni differenziali** Sommare il prodotto del differenziale delle variabili naturali per le corrispondenti variabili dei vertici opposti con  $+$  se la freccia esce, con  $-$  se entra (rispetto alla variabile naturale).

$$dH = dS \cdot T + dP \cdot V = TdS + VdP \qquad \qquad dG = dP \cdot V - dT \cdot S = VdP - SdT$$

**Relazioni di Gibbs-Helmholtz** Sia  $N$  costante, allora valgono

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right|_p = -\frac{H}{T^2} \quad (1.35)$$

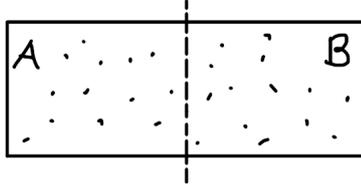
$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right|_V = -\frac{E}{T^2} \quad (1.36)$$



**Principio di Le Chatelier: stabilità dell'equilibrio termodinamico**

**Teorema 9** (Principio di Le Chatelier). *Ogni sistema tende a reagire ad una perturbazione impostagli dall'esterno minimizzando gli effetti.*

Si consideri un sistema chiuso  $A + B$  e si supponga di avere un gas di singola componente



$A$	$p_A, V_A, T_A, N_A, \mu_A$
$B$	$p_B, V_B, T_B, N_B, \mu_B$

$$E_{tot} = E_A + E_B = \sum_{\alpha=A,B} E_{\alpha} \quad V_{tot} = \sum_{\alpha} V_{\alpha} \quad N_{tot} = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \quad S_{tot} = \sum_{\alpha} S_{\alpha}$$

Si supponga di avere fluttuazioni<sup>6</sup> di  $E, V, N$ .

$$\begin{aligned} \Delta E_{tot} = \Delta V_{tot} = \Delta N_{tot} = 0 & \quad \text{poiché sistema chiuso senza reazioni chimiche} \\ \Delta E_A = -\Delta E_B, \quad \Delta V_A = -\Delta V_B, \quad \Delta N_A = -\Delta N_B \\ \Delta S_{tot} = \sum_{\alpha} \left[ \left. \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial E_{\alpha}} \right|_{V_{\alpha}, N_{\alpha}} + \left. \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}} \right|_{E_{\alpha}, N_{\alpha}} + \left. \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha}} \right|_{E_{\alpha}, V_{\alpha}} \right] \end{aligned}$$

si noti che

$$TdS = dE + pdV - \mu dN \tag{1.37}$$

$$V, N = \text{costanti} \quad TdS = dE \quad \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} = \frac{1}{T} \tag{1.38}$$

$$E, N = \text{costanti} \quad TdS = pdV \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} = \frac{p}{T} \tag{1.39}$$

$$E, V = \text{costanti} \quad TdS = -\mu dN \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V} = -\frac{\mu}{T} \tag{1.40}$$

combinando si ottiene

$$\Delta S_{tot} = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \Delta E_A + \left( \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \Delta V_A - \left( \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) \Delta N_A \tag{1.41}$$

Se  $T_A = T_B, p_A = p_B, \mu_A = \mu_B$  viene assicurato l'equilibrio in termini entropici.

**Stabilità**

Punto di equilibrio stabile  $\implies$  massimo dell'entropia

$C_{V,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right _{V,N} \geq 0$	capacità termica	stabilità termica
$k_{T,N} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right _{T,N} \geq 0$	compressibilità isoterma	stabilità meccanica
$\sum_{i,j} \left. \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right _{T,p,\{N_{k \neq i}\}} \Delta N_i \Delta N_j \geq 0$		stabilità chimica

<sup>6</sup>Non cambia nulla se considero altri tipi di fluttuazioni.



queste condizioni sono equivalenti a dire che

$$\Delta S \leq 0$$

cioè le fluttuazioni possono far decrescere l'entropia (altrimenti queste porterebbero il sistema in un nuovo stato di equilibrio).



## Capitolo 2

# Fondamenti di meccanica statistica di equilibrio

Per descrivere un sistema macroscopico, Gibbs introdusse l'idea di *ensemble statistico*. Lo stato del gas che si sta considerando può essere descritto dalle:

$$\begin{array}{ll}
 3N \text{ coordinate canoniche} & q_1, \dots, q_{3N} \\
 3N \text{ momenti coniugati} & p_1, \dots, p_{3N} \\
 \Gamma = \text{spazio delle fasi } \{q_i, p_i\} \text{ di dimensione } 6N &
 \end{array}$$

Un punto dello spazio  $\Gamma$  rappresenta uno stato dell'intero sistema di  $N$  particelle e ci si riferirà ad esso come *punto rappresentativo*.

Un numero di stati molto grande (in pratica  $\infty$ ) del gas corrisponde ad una data condizione macroscopica del gas stesso. Per mezzo di misurazioni macroscopiche non saremmo in grado di distinguere 2 gas che si trovano in stati differenti (corrispondenti a 2 punti rappresentativi distinti) ma che soddisfano le stesse condizioni macroscopiche. Così, quando si parla di un gas sottoposto a certe condizioni macroscopiche, in pratica non ci si sta riferendo ad un singolo stato, ma, bensì, ad un numero  $\infty$  di stati.

In altre parole, non ci si sta riferendo ad un solo sistema ma ad una collezione di sistemi identici in composizione ma esistenti in stati diversi. Tale collezione viene detta **ensemble** e viene rappresentata geometricamente in  $\Gamma$  da una distribuzione di punti rappresentativi.

1. Ensemble microcanonico ( $E, N, V$  costanti): descrive un sistema isolato caratterizzato dall'aver  $E$  costante e dal non scambiare materia o energia con il resto dell'universo.
2. Ensemble canonico ( $T, N, V$  costanti): descrive un sistema in equilibrio termico con il resto dell'universo caratterizzato dal poter scambiare solamente energia in forma di calore.
3. Ensemble grancanonico ( $T, \mu, V$  costanti): descrive un sistema aperto caratterizzato dal poter scambiare materia ed energia con il resto dell'universo.

### 2.1 Ensemble microcanonico

Un sistema macroscopico può essere caratterizzato attraverso

- il suo macrostato ( $T, p, V, \dots$ )  $\implies$  termodinamica;
- una descrizione microscopica di tutti i suoi costituenti  $\implies$  microstati ( $\{x_j, p_j\}$ ) del sistema

Siamo interessati al limite termodinamico

$$N \rightarrow +\infty \qquad V \rightarrow +\infty \qquad \frac{N}{V} \rightarrow \text{costante} \qquad (2.1)$$



Ogni particella possiede 6 variabili  $(\vec{q}, \vec{p}) \implies$  Microstato: conoscenza delle 6 variabili della singola particella.

Stato del sistema:  $\{\vec{q}_i\}_{i=1,\dots,N}$   $\{\vec{p}_i\}_{i=1,\dots,N}$

La dinamica è governata dall'hamiltoniana del sistema  $H(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\})$  mediante le seguenti  $6N$  equazioni:

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \\ \dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \end{cases} \quad (2.2)$$

risolvendo le equazioni di Hamilton si conosce il microstato. Infatti, un microstato è un punto nello spazio delle fasi  $\Gamma$  6-dimensionale.

Molti microstati differenti sono connessi ad un singolo macrostato. Il numero di tali microstati dà una misura del peso statistico di tale macrostato.

**Definizione 10** (Media temporale).

$$\bar{A} \equiv \frac{1}{T} \int_0^T A(\{\vec{q}_i(t)\}, \{\vec{p}_i(t)\}) dt \quad (2.3)$$

dove  $T$  rappresenta il tempo di osservazione. Tipicamente il tempo di osservazione è molto maggiore del tempo microscopico.

In teoria si dovrebbero risolvere le equazioni di Hamilton, ricavare  $q(t)$ ,  $p(t)$  e poi calcolare  $\bar{A}$  ma risulta impossibile per un sistema con tante particelle. Gibbs propose di sostituire la media temporale con la cosiddetta media di ensemble.

**Definizione 11** (Media di ensemble).

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^N \vec{q} \int d^N \vec{p} A(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}) \rho(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\})}{\int d^N \vec{q} \int d^N \vec{p} \rho(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\})} \quad (2.4)$$

dove  $\rho(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\})$  è la funzione di distribuzione  $\Gamma$ , ovvero

$$\rho(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}) d^N \vec{p} d^N \vec{q} = \text{numero di copie del sistema associate ad un volume infinitesimo in } \Gamma$$

La media temporale e quella di ensemble sono uguali? In generale no, ma noi supponiamo che sia sempre vero.<sup>1</sup>

**Ipotesi ergodica :**  $\boxed{\bar{A} = \langle A \rangle}$

Si supponga che il numero di particelle si conserva e questo implica l'esistenza di un'equazione di continuità (fluido incompressibile) nello spazio delle fasi che  $\rho$  deve soddisfare.

$$\begin{aligned} \vec{v} &= (\{\dot{\vec{q}}_i\}, \{\dot{\vec{p}}_i\}) && \text{velocità generalizzata} \\ \nabla \cdot &= \left( \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i}, \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right) && \text{divergenza generalizzata} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} (\rho \dot{\vec{q}}_i) + \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} (\rho \dot{\vec{p}}_i) \right] &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_i} \dot{\vec{q}}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \dot{\vec{p}}_i \right) + \sum_i \rho \left( \frac{\partial \dot{\vec{q}}_i}{\partial \vec{q}_i} + \frac{\partial \dot{\vec{p}}_i}{\partial \vec{p}_i} \right) &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_i} \dot{\vec{q}}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \dot{\vec{p}}_i \right) + \sum_i \rho \left( \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \right) &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_i} \dot{\vec{q}}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \dot{\vec{p}}_i \right) &= 0 \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Ipotesi verificata nei nostri casi di studio.



$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0} \qquad \text{Teorema di Liouville} \qquad (2.5)$$

*Osservazione 4.* In generale  $\rho = \rho(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}, t)$ , ma noi non mettiamo la  $t$  poiché  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ .

Si assuma che  $\rho$  dipenda solo dall'energia (ipotesi ragionevole: sistema isolato).

**Teorema 10** (Postulato di uguale probabilità a priori). *Quando un sistema isolato è in equilibrio termodinamico, il suo stato può essere qualunque tra quelli che soddisfano le condizioni macroscopiche del sistema, ognuno con la stessa probabilità.*

Questo postulato vincola la forma di  $\rho$ .

**Definizione 12** (Distribuzione microcanonica).

$$\rho = \begin{cases} \text{costante} & E < H < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \qquad (2.6)$$

dove  $E$  rappresenta l'energia del sistema,  $\Delta$  l'incertezza sull'energia con  $\Delta \ll E$ .

Per ricavare il valore della costante bisogna imporre la condizione di normalizzazione:

$$\boxed{\int d^N \vec{q} \int d^N \vec{p} \rho(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}) = 1} \qquad (2.7)$$

La funzione di densità  $\rho$  descrive, quindi, l'**ensemble microcanonico**.

**Definizione 13** (Entropia).

$$\boxed{S(E) = k_B \log \Gamma(E)} \qquad (2.8)$$

dove  $\Gamma(E)$  rappresenta il volume nello spazio delle fasi occupato dal sistema ad energia  $E$ , ovvero

$$\Gamma(E) = \int_{E < H < E + \Delta} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \qquad (2.9)$$

$\Gamma$  dipende anche da  $V, N, \Delta$  e possiede le dimensioni di un'azione. Si può dimostrare che le seguenti espressioni di  $S$  sono equivalenti:

$$\begin{cases} S(E) = k_B \log \Gamma & \Gamma = \int_{E < H < E + \Delta} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \\ S(E) = k_B \log \Sigma & \Sigma = \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \\ S(E) = k_B \log \omega(E) & \omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \end{cases} \qquad (2.10)$$

dove  $\omega(E)$  rappresenta la **densità degli stati**, infatti

$$\boxed{\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)} \implies \boxed{\Gamma(E) = \omega(E)\Delta} \qquad (2.11)$$

*Dimostrazione.*  $S$  deve soddisfare le seguenti proprietà:

1. Additività

Sistema 1 + 2:  $H = H_1 + H_2$  interazioni trascurate,  $E = E_1 + E_2$

$$S(E_1) = k_B \log \Gamma(E_1) \qquad S(E_2) = k_B \log \Gamma(E_2)$$

Per definizione  $\Gamma(E) = \Gamma(E_1)\Gamma(E_2)$ , da cui

$$S(E) = k_B \log \Gamma(E) = k_B \log \Gamma(E_1)\Gamma(E_2) = k_B \log \Gamma(E_1) + k_B \log \Gamma(E_2) = S(E_1) + S(E_2)$$



2. Estensività

Suppongo che  $E_1$  e  $E_2$  si conoscano a meno di un  $\Delta$  e, quindi, l'energia totale risulta compresa tra  $E$  e  $E + 2\Delta$ :

$$E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta$$

Ci sono diverse possibilità per sommare  $E_1 + E_2$  ed ottenere  $E_{\text{tot}} = E$ .

$$0 \leq E_1, E_2 \leq E \quad \text{supponiamo che lo spettro sia limitato dal basso} \quad (2.12)$$

Se  $E = 10, \Delta = 1$  si può avere

$$\begin{array}{ll} E_1 = 1 & E_2 = 9 \\ E_1 = 2 & E_2 = 8 \\ E_1 = 3 & E_2 = 7 \\ \dots & \end{array}$$

ovvero

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &\simeq \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_1 = E_i) \Gamma(E_2 = E - E_i) \\ S(E) &\simeq k_B \log \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_1 = E_i) \Gamma(E_2 = E - E_i) \end{aligned}$$

Si considerino i valori  $\bar{E}_1$  e  $\bar{E}_2$  per i quali  $\Gamma(E)$  è massimo.

$$\begin{aligned} \Gamma(\bar{E}_1) \Gamma(\bar{E}_2) &\leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma(\bar{E}_1) \Gamma(\bar{E}_2) \\ \log \Gamma(\bar{E}_1) \Gamma(\bar{E}_2) &\leq \log \Gamma(E) \leq \log \frac{E}{\Delta} + \log \Gamma(\bar{E}_1) \Gamma(\bar{E}_2) \\ S(E) &\simeq S(E_1) + S(E_2) + \log \frac{E}{\Delta} \end{aligned}$$

nel limite termodinamico

$$\begin{array}{ll} \Gamma(E) \sim (\dots)^N & S(E_1), S(E_2) \sim N \\ E \sim N & \log E \sim \log N \end{array}$$

quindi

$$\boxed{S(\bar{E}) = S(\bar{E}_1) + S(\bar{E}_2) + \mathcal{O}(\log N)} \quad (2.13)$$

3. 2<sup>a</sup> legge della termodinamica

La 2<sup>a</sup> legge della termodinamica afferma che, se un sistema isolato subisce un mutamento dello stato termodinamico tale che gli stati iniziale e finale siano in equilibrio, l'entropia dello stato finale non è più piccola di quella dello stato iniziale. Per il sistema che si sta considerando gli unici parametri macroscopici indipendenti sono  $N, V, E$ . Per definizione  $N$  ed  $E$  non possono cambiare per un sistema isolato, quindi, può cambiare solo  $V$ . Poiché  $V$  non può diminuire senza comprimere il sistema e con ciò turbando il suo isolamento,  $V$  può solo aumentare.

$$\implies S(E, V) \text{ è una funzione non decrescente di } V$$

□

**Proposizione 6.**

$$\boxed{S(E) = -k_B \langle \log \rho \rangle_{m.c.}} \quad (2.14)$$



*Dimostrazione.*

$$S(E) = -k_B \langle \log \rho \rangle_{m.c.} = -k_B \frac{\int d^N \vec{q} d^N \vec{p} \rho_{m.c.}(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}) \log \rho_{m.c.}(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\})}{\int d^N \vec{q} d^N \vec{p} \rho_{m.c.}(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\})} =$$

$$= -k_B \frac{\int d^N \vec{q} d^N \vec{p} (\text{costante}) \log (\text{costante})}{\int d^N \vec{q} d^N \vec{p} (\text{costante})} = -k_B \log (\text{costante})$$

ricordando che

$$\int_{E < H < E + \Delta} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \rho_{m.c.} = (\text{costante}) \Gamma(E) = 1 \implies (\text{costante}) = \frac{1}{\Gamma(E)}$$

dunque

$$S(E) = -k_B \log \frac{1}{\Gamma(E)} = k_B \log \Gamma(E)$$

□

### 2.1.1 Condizioni di equilibrio

Determino l'equilibrio tra i sottosistema 1 e 2

$$\Gamma(E) = \Gamma(E_1)\Gamma(E_2) \qquad E_1 + E_2 = E$$

Sistema isolato:  $\delta E = 0 \implies \delta E_1 + \delta E_2 = 0$

$$\delta \left[ \Gamma(E) \right] \Big|_{E_1 = \bar{E}_1, E_2 = E - \bar{E}_1} = \delta \left[ \Gamma(E_1)\Gamma(E_2) \right] \Big|_{E_1 = \bar{E}_1, E_2 = E - \bar{E}_1} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \left[ \Gamma(E_1)\Gamma(E_2) \right] \Big|_{\bar{E}_1, \bar{E}_2} = 0$$

$$\Gamma(\bar{E}_2) \frac{\partial \Gamma_1}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} + \Gamma(\bar{E}_1) \frac{\partial \Gamma_2}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_2} = 0$$

$$\Gamma(\bar{E}_2) \frac{\partial \Gamma_1}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} - \Gamma(\bar{E}_1) \frac{\partial \Gamma_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2} = 0$$

$$\Gamma(\bar{E}_2) \frac{\partial \Gamma_1}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} = \Gamma(\bar{E}_1) \frac{\partial \Gamma_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2}$$

$$\frac{1}{\Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} = \frac{1}{\Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \log \Gamma_1(E_1) \Big|_{\bar{E}_1} = \frac{\partial}{\partial E_2} \log \Gamma_2(E_2) \Big|_{\bar{E}_2}$$

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} = \frac{\partial S}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2}} \qquad \text{condizione di equilibrio} \qquad (2.15)$$

Sulla base di tale condizione, si definisce a posteriori il concetto di temperatura (in accordo con le relazioni di Maxwell):

$$\boxed{T \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_V} \qquad (2.16)$$

da questo segue che  $\bar{E}_1$  e  $\bar{E}_2$  sono tali che  $T_1 = T_2$ . La temperatura  $T$  di un sistema isolato è il parametro che **governa l'equilibrio** tra un punto ed un altro.



Se i due sistemi non sono in equilibrio, dopo essersi messi a contatto l'entropia aumenta:

$$\begin{aligned} dS &> 0 \\ \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \delta E_1 &> 0 \\ \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1 &> 0 \end{aligned}$$

questo vuol dire che

$$\begin{aligned} T_2 > T_1 &\implies \delta E_1 > 0 \\ T_2 < T_1 &\implies \delta E_1 < 0 \end{aligned}$$

ovvero il sistema cerca di termalizzare spostando l'energia per riequilibrare.<sup>2</sup>

**Equilibrio meccanico** Si supponga che  $V_1, V_2$  possano cambiare per massimizzare l'entropia a  $T_1 = T_2$  (ignorando la variazione di  $S$  rispetto all'energia).

$$V = V_1 + V_2 \qquad \delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0$$

seguendo calcoli analoghi si ottiene la seguente condizione di equilibrio

$$\boxed{\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}} \qquad (2.17)$$

definendo la pressione<sup>3</sup>

$$\boxed{p \equiv T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E} \qquad (2.18)$$

allora si ottiene

$$p_1 = p_2$$

*Osservazione 5.* Si consideri l'entropia  $S = S(E, V)$  con  $N$  fissato

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E dV \\ dS &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \\ dE &= T dS - p dV \end{aligned}$$

cioè ritrovo il 1° e il 2° principio della termodinamica.

### 2.1.2 Derivazione della termodinamica

Si consideri un sistema isolato di volume  $V$  ed energia  $E$  con un'incertezza  $\Delta \ll E$ .

1. calcolare  $S = k_B \log \Gamma(E)$  a partire dall'hamiltoniana;
2. invertire e ricavare  $E = E(S, V)$ ;
3. determinare la temperatura  $T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V$  e la pressione  $p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_S$ ;
4. calcolare tutti i potenziali termodinamici.

<sup>2</sup>Dove fa più freddo arriva l'energia e si scalda.

<sup>3</sup> $dE = 0 = T dS - p dV$



## 2.1.3 Teorema di equipartizione

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T \quad (2.19)$$

dove  $x_i$  può essere  $q_i$  o  $p_i$  con  $i = 1, \dots, 3N$ .

*Dimostrazione.*

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H < E + \Delta} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \left( x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) = \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \Delta \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \left( x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) = \dots \end{aligned}$$

si noti che ( $E$  è costante):

$$\frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H - E)] = \delta_{ij} (H - E) + x_i \frac{\partial (H - E)}{\partial x_j}$$

allora

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{1}{\Gamma(E)} \Delta \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \left[ x_i \frac{\partial (H - E)}{\partial x_j} \right] = \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \Delta \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \left[ \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H - E)] - \delta_{ij} (H - E) \right] = \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \Delta \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H - E)] - \delta_{ij} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} (H - E) \right\} = \dots \end{aligned}$$

si osservi che

$$\int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H - E)] = 0$$

poiché rappresenta un integrale di superficie sulla frontiera della regione  $H < E$  e su di essa si ha il vincolo  $H - E = 0$  (teorema della divergenza).

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{1}{\Gamma(E)} \Delta \frac{\partial}{\partial E} \delta_{ij} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} (E - H) = \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} (E - H) = \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Sigma(E) = \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}} \Sigma(E) = \frac{\delta_{ij}}{\frac{1}{\Sigma(E)} \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial}{\partial E} \log \Sigma(E)} = \\ &= k_B \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial S(E)}{\partial E}} = \delta_{ij} k_B T \end{aligned}$$

□

**Teorema del viriale** Sia  $i = j$ ,  $x_j = q_j$  allora dal teorema di equipartizione si ha che:

$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = k_B T \implies - \langle q_j \dot{p}_j \rangle = K_B T \implies \left\langle \sum_{j=1}^{3N} q_j \dot{p}_j \right\rangle = 3N k_B T \quad (2.20)$$



**Teorema di equipartizione dell'energia** Molti sistemi fisici hanno una hamiltoniana che, mediante una trasformazione canonica, può essere ricondotta ad una forma quadratica

$$H = \sum_{i=1}^{f_1} A_i P_i^2 + \sum_{i=1}^{f_2} B_i Q_i^2 \quad A_i, B_i \text{ costanti} \quad (2.21)$$

si noti che

$$\frac{\partial H}{\partial P_i} = 2A_i P_i \qquad \frac{\partial H}{\partial Q_i} = 2B_i Q_i$$

sostituendo

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f_1} P_i \frac{\partial H}{\partial P_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f_2} Q_i \frac{\partial H}{\partial Q_i}$$

$$2 \langle H \rangle = \sum_{i=1}^{f_1} \left\langle P_i \frac{\partial H}{\partial P_i} \right\rangle + \sum_{i=1}^{f_2} \left\langle Q_i \frac{\partial H}{\partial Q_i} \right\rangle = \sum_{i=1}^{f_1} k_B T + \sum_{i=1}^{f_2} k_B T = (f_1 + f_2) k_B T$$

ovvero

$$\boxed{\langle H \rangle = \frac{f}{2} k_B T} \quad (2.22)$$

dove  $f$  rappresenta i gradi di libertà del sistema.

*Osservazione 6* (Paradosso).

$$c_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{f}{2} k_B$$

Il numero di gradi di libertà, in principio, cresce moltissimo e, quindi,  $c_V$  dovrebbe essere infinito (cresce lineare con  $N$ ). Questo è falso sperimentalmente e può essere spiegato mediante la meccanica quantistica: i gradi di libertà si manifestano solo quando l'energia è sufficientemente alta per eccitarli (cioè  $T$  dovrebbe essere più grande delle frequenze tipiche).

In conclusione

$$\boxed{c_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{f}{2} k_B} \quad \text{valido solo per } T \gg 1 \quad (2.23)$$

### 2.1.4 Gas perfetto

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \qquad S = k_B \log \Sigma(E) \quad (2.24)$$

si introduce la costante  $h$ , che possiede la dimensione di un azione (momento-spazio), per rendere  $\Sigma$  adimensionale.

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{H < E} d^N \vec{p} = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 < 2mE} d^{3N} p$$

dalla (A.16) si ottiene

$$\int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 < 2mE} d^{3N} p = \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i < \sqrt{2mE}} d^{3N} p = V_{3N}(R = \sqrt{2mE})$$

$$V_{3N}(R = \sqrt{2mE}) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{3N/2} = \frac{\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2})!} (2mE)^{3N/2}$$



segue che

$$\begin{aligned}
 S(E) &= k_B \log \Sigma(E) = k_B \log \left[ \frac{V^N \pi^{3N/2}}{h^{3N} \left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{3N/2} \right] = \\
 &\log \left(\frac{3N}{2}\right)! \simeq \frac{3N}{2} \log \left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2} \\
 &= k_B \log \left[ \frac{V^N \pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{h^{3N}} \right] - \frac{3N}{2} k_B \log \left(\frac{3N}{2}\right) + \frac{3N k_B}{2} = \\
 &= N k_B \log \left[ \frac{V \pi^{3/2} (2mE)^{3/2}}{h^3} \right] - N k_B \log \left(\frac{3N}{2}\right)^{3/2} + \frac{3N k_B}{2} = \\
 &= N k_B \log \left[ \frac{V \pi^{3/2} (2mE)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{2}{3N}\right)^{3/2} \right] + \frac{3N k_B}{2} = \\
 &= N k_B \log \left[ V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right)^{3/2} \right] + \frac{3N k_B}{2} \\
 \implies &\boxed{S(E, V) = N k_B \log \left[ V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right)^{3/2} \right] + \frac{3N k_B}{2}} \tag{2.25}
 \end{aligned}$$

Si ricava:

- Energia

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{N k_B} - \frac{3}{2} &= \log \left[ V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right)^{3/2} \right] \\
 V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right)^{3/2} &= \exp \left\{ \frac{S}{N k_B} - \frac{3}{2} \right\} \\
 \frac{4\pi m E}{3N h^2} V^{2/3} &= \exp \left\{ \frac{2S}{3N k_B} - 1 \right\} \\
 \boxed{E} &= \frac{3N h^2}{4\pi m V^{2/3}} \exp \left\{ \frac{2S}{3N k_B} - 1 \right\}
 \end{aligned}$$

- Temperatura

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = \frac{2}{3N k_B} E \implies \boxed{E = \frac{3}{2} N k_B T}$$

- Pressione

$$p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = - \left( -\frac{2}{3V} \right) E = \frac{2}{3V} \frac{3}{2} N k_B T \implies \boxed{pV = N k_B T}$$

### 2.1.5 Paradosso di Gibbs

Riscrivo la forma dell'entropia:

$$\begin{aligned}
 S(E, V) &= N k_B \log \left[ V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right)^{3/2} \right] + \frac{3N k_B}{2} = \\
 &= N k_B \log \left[ V \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \right] + N k_B \log \left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{3/2} + \frac{3N k_B}{2}
 \end{aligned}$$

siano

$$u = \frac{E}{N} \qquad s_0 = k_B \log \left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{3/2} + \frac{3k_B}{2}$$



da cui

$$S(E, V) = Nk_B \log(Vu^{3/2}) + Ns_0 \quad (2.26)$$

Si considerino 2 gas ideali di  $N_1$  e  $N_2$  particelle ( $N = N_1 + N_2$ ) rispettivamente tenuti in 2 volumi separati  $V_1$  e  $V_2$  alla stessa temperatura  $T$  e densità  $\rho$ . Si vuole determinare come cambia l'entropia del sistema composto dopo che si permette ai 2 gas di mescolarsi in un volume  $V = V_1 + V_2$ , cioè si vuole determinare l'entropia di mixing.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= S_{\text{tot}}^{\text{dopo}} - S_{\text{tot}}^{\text{prima}} \\ S_{\text{tot}}^{\text{prima}} &= S_1 + S_2 = N_1 k_B \log(V_1 u_1^{3/2}) + N_2 k_B \log(V_2 u_2^{3/2}) + N s_0 \\ S_{\text{tot}}^{\text{dopo}} &= N_1 k_B \log(V u_1^{3/2}) + N_2 k_B \log(V u_2^{3/2}) + N s_0 \\ \Delta S_{\text{mix}}^{\text{diversi}} &= N_1 k_B \log\left(\frac{V}{V_1} u_1^{3/2}\right) + N_2 k_B \log\left(\frac{V}{V_2} u_2^{3/2}\right) > 0 \end{aligned}$$

Se i 2 gas sono **diversi**, questo risultato è sperimentalmente corretto.

Il **paradosso di Gibbs** si presenta se consideriamo il caso in cui i 2 gas sono **identici**. Dato che il modo tramite cui si è ottenuta la  $\Delta S_{\text{mix}}$  non dipende dall'identità dei 2 gas, si otterrebbe la stessa variazione di entropia. Essendo le particelle uguali, lo stato prima e dopo sono indistinguibili, cioè si dovrebbe avere  $\Delta S = 0$  (l'entropia non sarebbe una funzione di stato altrimenti).

Gibbs risolse il paradosso in maniera empirica postulando che si fosse commesso un errore nel calcolo di  $\Sigma(E)$  e inserendo il cosiddetto fattore di **conteggio corretto di Boltzmann**  $1/N!$ :

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H < E} d^N \vec{q} d^N \vec{p} \quad (2.27)$$

in questo modo si ha

$$\begin{aligned} S(E, V) &= k_B \log \Sigma(E) = k_B \log \Sigma^{\text{old}}(E) - k_B \log N! \approx \\ &\approx k_B \log \Sigma^{\text{old}}(E) - k_B \log N + k_B N = \\ &= Nk_B \log(Vu^{3/2}) + Ns_0 - k_B \log N + k_B N \end{aligned}$$

$$\implies \boxed{S = Nk_B \log(vu^{3/2}) + N\tilde{s}_0} \quad \text{Equazione di Sackur-Tetrode} \quad (2.28)$$

dove

$$v = \frac{V}{N} \quad u = \frac{E}{N} \quad \tilde{s}_0 = k_B \log\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{3/2} + \frac{5k_B}{2} \quad (2.29)$$

L'espressione trovata è stata verificata sperimentalmente come l'entropia corretta di un gas ideale ad alte temperature.

L'equazione di Sackur-Tetrode non cambia l'equazione di stato e le altre funzioni termodinamiche del sistema perché il termine sottratto è indipendente da  $T$  e  $V$ . Per quanto riguarda il mescolamento di 2 gas differenti, essa predice ancora il risultato ottenuto precedentemente. Invece, per gas identici si ottiene quanto voluto (essendo  $v$  lo stesso prima e dopo):

$$\boxed{\Delta S_{\text{mix}}^{\text{identici}} = 0} \quad (2.30)$$

*Osservazione 7.* Non è possibile capire classicamente perché si debba dividere  $\Sigma(E)$  per un fattore  $N!$  per ottenere un conteggio corretto degli stati. Dal punto di vista quantistico gli atomi sono intrinsecamente indistinguibili nel senso seguente: uno stato del gas è descritto da una f.d.o. di  $N$  particelle che è simmetrica o antisimmetrica rispetto lo scambio di 2 particelle qualsiasi. Una permutazione delle particelle può al più cambiare la funzione di un segno e non produce un nuovo stato del sistema. Sembra ragionevole che l'elemento  $dp dq$  dello spazio  $\Gamma$  corrisponda non ad uno ma a  $dp dq/N!$  stati del sistema.

*Osservazione 8.* Su può ricavare il conteggio corretto di Boltzmann dimostrando che nel limite di alte  $T$  la meccanica statistica quantistica si riduce alla meccanica statistica classica con il conteggio corretto.



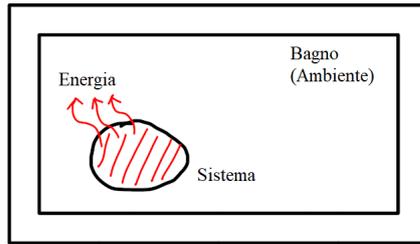


Figura 2.1: Sistema+ambiente = Universo = sistema isolato

## 2.2 Ensemble canonico

Si vuole descrivere un sistema non isolato, ma in equilibrio termico con un sistema più esteso (ambiente). Quindi, l'energia  $E$  varia mentre la temperatura  $T$  rimane costante.

*Osservazione 9.* Tra il sistema e il bagno possono avvenire scambi di energia, ma si può dimostrare che la quantità di energia scambiata è poca. Infatti, nel limite termodinamico, l'ensemble canonico coincide con quello microcanonico ( $\delta E \rightarrow 0$ ).

Sistema	$N_1$ particelle	$N_1 \gg 1$	$N_1 \ll N_2$
Bagno	$N_2$ particelle	$N_2 \gg 1$	

Dato che l'Universo è isolato, posso trattarlo mediante l'ensemble microcanonico.

$$E < E_S + E_B < E + 2\Delta \quad (E_S \ll E_B)$$

Dai risultati precedenti si è capito che sono importanti solamente i valori  $\bar{E}_1, \bar{E}_2$ . Si assuma che  $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$ . In generale è ragionevole pensare che:

$$\rho_S \propto \Gamma_B(E_2) = \Gamma_B(E - E_S) = \int_{E < E_S + E_B < E + 2\Delta} d^N \vec{q}_B d^N \vec{p}_B$$

Dato che ci si aspetta che siano importanti solo i valori nell'intorno di  $E_S = \bar{E}_S$  e che  $\bar{E}_S \ll E$  allora si può sviluppare:

$$x_0 = E, x = E_B = E - E_S \quad f(x) \simeq f(x_0) + \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \dots \quad E_B \simeq E, E_S \ll E_B, E$$

$$k_B \log \Gamma_2(E - E_S) = S_B(E - E_S) \simeq S_B(E) - \left. \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E} E_S = S_B(E) - \frac{E_S}{T}$$

$$\Gamma_2(E - E_S) \approx \underbrace{e^{S_2(E)/k_B}}_{\text{indipendente da } E_S \text{ (costante)}} e^{-E_S/k_B T}$$

ovvero

$$\rho_S(\{\vec{q}_S\}, \{\vec{p}_S\}) \simeq e^{-\beta H_S(\{\vec{q}_S\}, \{\vec{p}_S\})} \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (2.31)$$

*Osservazione 10.*

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \implies d\beta = -\frac{1}{k_B T^2} dT \implies \beta \frac{\partial}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T} k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} = -T \frac{\partial}{\partial T} \implies \frac{\partial}{\partial \beta} = -T \frac{\partial}{\partial T}$$

**Definizione 14** (Funzione di partizione).

$$Z = \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{-\beta H(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\})} \quad (2.32)$$



Di solito la funzione di distribuzione viene scritta come

$$\rho(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\})} \quad (2.33)$$

**Proposizione 7** (Media canonica).

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^N \vec{q} d^N \vec{p} A \rho_{can}}{\int d^N \vec{q} d^N \vec{p} \rho_{can}} = \frac{\int d^N \vec{q} d^N \vec{p} A e^{-\beta H}}{\int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{-\beta H}} = \frac{1}{Z} \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} A e^{-\beta H} \quad (2.34)$$

### 2.2.1 Derivazione della termodinamica

**Definizione 15** (Energia libera di Helmholtz).

$$F \equiv -k_B T \log Z = -\frac{1}{\beta} \log Z \quad (2.35)$$

è una grandezza estensiva

$$\begin{aligned} H_{1,2} &\simeq H_1 + H_2 \quad \text{nessuna interazione} \\ Z_{1+2} &\simeq Z_1 \cdot Z_2 \implies F_{1+2} \simeq F_1 + F_2 \end{aligned}$$

Adesso verifico che descrivere tutta la termodinamica:

$$\begin{aligned} Z &= \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{-\beta H} \\ e^{\log Z} &= \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{-\beta H} \\ 1 &= \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{-\beta H} e^{-\log Z} \\ \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{-\beta H} e^{\beta F} &= 1 \\ \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{\beta(F-H)} &= 1 \\ \frac{\partial}{\partial \beta} \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{\beta(F-H)} &= \frac{\partial}{\partial \beta} 1 \\ \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{\beta[F-H(\{\vec{q}, \vec{p}\})]} \left[ F - H(\{\vec{q}, \vec{p}\}) + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \right] &= 0 \\ 1 \cdot F - \langle H \rangle + 1 \cdot \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} &= 0 \\ F - \langle H \rangle - T \frac{\partial F}{\partial T} &= 0 \end{aligned}$$

ricordando il risultato ottenuto in termodinamica,  $F = U - TS$ , identifico<sup>4</sup>

$$U = \langle H \rangle \qquad S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad (2.36)$$

ottenendo:  $F = U - TS$ .

Inoltre, definendo

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \quad (2.37)$$

si ottiene tutta la termodinamica.

<sup>4</sup>Si ricordi che con  $U$  si intende l'energia  $E$ .



- Entropia

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -k_B \langle \log \rho \rangle \quad (2.38)$$

- Energia

$$U = \langle H \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (2.39)$$

### 2.2.2 Fluttuazioni di energia: equivalenza ensemble canonico/microcanonico

Si vuole dimostrare che l'ensemble canonico è equivalente a quello microcanonico nel senso che, sebbene l'ensemble canonico contenga sistemi di tutte le energie, la stragrande maggioranza di essi possiede la stessa energia. Per fare questo si calcola la fluttuazione quadratica media dell'energia nell'ensemble canonico.

$$\begin{aligned} Nc_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{Z} \int dp dq H e^{-\beta H} \right] = \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \left[ - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \int dp dq H e^{-\beta H} + \frac{1}{Z} \int dp dq (-H^2) e^{-\beta H} \right] = \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \frac{1}{Z} \int dp dq H^2 e^{-\beta H} - \frac{1}{k_B T^2} \left[ \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \frac{1}{Z} \int dp dq H e^{-\beta H} \right] = \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \langle H^2 \rangle + \frac{1}{k_B T^2} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \right) \langle H \rangle \right] = \frac{1}{k_B T^2} \left( \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \right) \end{aligned}$$

ovvero

$$\boxed{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = N k_B c_V T^2} \quad (2.40)$$

Per  $N \rightarrow \infty$  quasi tutti i sistemi dell'ensemble hanno energia  $\langle H \rangle$

$$\begin{aligned} \sigma^2(E) \sim N &\implies \sigma(E) \sim \sqrt{N} \\ \langle H \rangle &\sim N \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\sigma(E)}{\langle H \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0}$$

Risulta istruttivo calcolare le fluttuazioni nel seguente modo

$$\begin{aligned} Z &= \int dp dq e^{-\beta H} = \int dE \omega(E) e^{-\beta E} = \int dE e^{-\beta E + \log \omega(E)} = \\ &= \int dE e^{-\beta E + S(E)/k_B} = \int dE e^{-\beta E + \beta T S(E)} \end{aligned}$$

Osservando che  $S, E \propto N$ , allora nel limite termodinamico  $N \rightarrow \infty$  si può applicare il metodo di punto sella per stimare questo integrale:

$$f(E) = -\beta E + \beta T S(E)$$



impongono condizioni di massimo

$$\begin{aligned}
 1) \quad & \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0 \\
 & -\beta + \beta T \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0 \\
 & \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = \frac{1}{T} \implies U = \bar{E} \quad \text{il valore del punto di sella è l'energia interna} \\
 2) \quad & \frac{\partial^2 f}{\partial E^2} < 0 \\
 & \frac{\partial}{\partial E} \left( -\beta + \beta T \frac{\partial S}{\partial E} \right) < 0 \\
 & \beta T \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} < 0 \\
 & \beta T \left. \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) \right|_{\bar{E}} = -\beta T \frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial T}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = -\frac{\beta}{T c_V} = -\frac{1}{k_B T^2 c_V} < 0 \quad \text{vero solo se } c_V > 0
 \end{aligned}$$

dalla (A.17) si ottiene

$$\begin{aligned}
 Z &\simeq e^{\beta[-\bar{E}+TS(\bar{E})]} \sqrt{2\pi k_B T^2 c_V} \\
 e^{-\beta F} &= e^{\beta[-\bar{E}+TS(\bar{E})]} \sqrt{2\pi k_B T^2 c_V} \\
 -\beta F &= \log \left\{ e^{\beta[-\bar{E}+TS(\bar{E})]} \sqrt{2\pi k_B T^2 c_V} \right\} \\
 F &= -\frac{1}{\beta} \beta[-\bar{E} + TS(\bar{E})] - \frac{1}{\beta} \log \sqrt{2\pi k_B T^2 c_V} \\
 F &= \bar{E} - TS(\bar{E}) - \underbrace{\frac{1}{2} k_B T \log c_V}_{\mathcal{O}(\log N)} - \underbrace{\frac{1}{2} k_B T \log 2\pi k_B T^2}_{\mathcal{O}(1)} \\
 \boxed{F \approx \bar{E} - TS(\bar{E}) + \mathcal{O}(\log N)}
 \end{aligned}$$

Questo calcolo dimostra che l'entropia canonica e quella microcanonica differiscono per termini di ordine  $\mathcal{O}(\log N)$ .

### 2.2.3 Gas perfetto

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} & Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta H} \\
 Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{3N} \int d^3 p e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} = \\
 &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left( \int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{3N} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left( \sqrt{2\pi \frac{m}{\beta}} \right)^{3N} = \frac{1}{N!} \left( \frac{L}{h} \sqrt{2\pi m} \right)^{3N} = \\
 &= \frac{1}{N!} \left( L \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2 \beta}} \right)^{3N}
 \end{aligned}$$

**Definizione 16** (Lunghezza d'onda di de Broglie).

$$\boxed{\lambda \equiv \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (2.41)$$



segue che

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{L}{\lambda} \right)^{3N} \quad (2.42)$$

- Energia

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} [N \log V - 3N \log \lambda - \log N!] = 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \log \lambda = \\ &= \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \log \beta = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3N}{2} k_B T \\ \implies \langle E \rangle &= \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned}$$

- Energia libera di Helmholtz

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \log Z = -\frac{N}{\beta} \log \frac{V}{\lambda^3} + \frac{1}{\beta} \log N! \approx \\ &\approx -\frac{N}{\beta} \log \frac{V}{\lambda^3} + \frac{N}{\beta} \log N - N k_B T = -N k_B T \log \frac{V}{N \lambda^3} - N k_B T = \\ &= -N k_B T \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] - N k_B T \end{aligned}$$

- Pressione

$$\begin{aligned} p &= -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = +\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{N}{\beta} \log \frac{V}{\lambda^3} + \frac{1}{\beta} \log N! \right) = N k_B T \frac{\partial}{\partial V} \log V = N k_B T \frac{1}{V} \\ pV &= N k_B T \end{aligned}$$

- Analogamente per le altre grandezze termodinamiche

### 2.2.4 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann è una conseguenza banale della probabilità di Boltzmann:  $P_i \propto e^{-\beta E_i}$ . Poiché siamo interessati alla probabilità di trovare particelle con velocità di modulo  $|\vec{v}|$ , è necessario integrare sulle variabili angolari  $(\theta, \phi)$ :

$$\begin{aligned} \int f(p) dp &= \frac{1}{Z} \int d^3 \vec{p} e^{-\beta p^2/2m} = \frac{\int_{\Omega} d\Omega}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \int_0^{+\infty} dp p^2 e^{-\beta p^2/2m} = \\ &= \frac{4\pi}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \int_0^{+\infty} dp p^2 e^{-\beta p^2/2m} \end{aligned}$$

ovvero

$$f(p) dp = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} 4\pi p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp$$

$$p = mv \rightarrow dp = m dv$$

$$f(v) dv = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} 4\pi (mv)^2 e^{-\beta (mv)^2/2m} m dv$$

$$f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\beta m v^2/2} dv$$

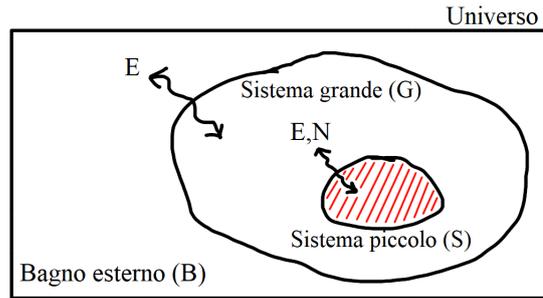
$$f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left\{ -\frac{m}{2k_B T} v^2 \right\} dv$$



### 2.3 Ensemble grancanonico

Sebbene gli ensemble canonico e microcanonico diano risultati equivalenti, si può affermare che l'ensemble canonico corrisponda concettualmente meglio alle situazioni fisiche. Negli esperimenti non si ha mai a che fare con sistemi completamente isolati e neppure si misura mai direttamente l'energia totale di un sistema macroscopico. Di solito si trattano sistemi con una data  $T$ , cioè un parametro che si è in grado di controllare sperimentalmente. Per lo stesso motivo non si dovrebbe specificare esattamente il numero di particelle di un sistema macroscopico perché non lo si conosce mai con precisione: tutto quello che si può ricavare è il numero medio di particelle.

Per questo motivo si introduce l'ensemble grancanonico, nel quale i sistemi possono avere qualsiasi numero di particelle, con un numero medio determinato dalle condizioni esterne al sistema.<sup>5</sup>



- Sistema piccolo + sistema grande + bagno: microcanonico
- Sistema piccolo + sistema grande: canonico
- Sistema piccolo: grancanonico

$$\begin{aligned}
 N &= N_S + N_G & V &= V_S + V_B & \text{costanti} \\
 N_G &\gg N_S & V_G &\gg V_S \\
 N &\gg N_G, N_S & V &\gg V_G, V_S
 \end{aligned}$$

$$H_{S+G} = H \simeq H_S + H_G \quad Z_{S+G}(V, T, N) = Z(V, T, N) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}N!} e^{-\beta H_{S+G}}$$

Si isoleranno i termini che derivano da valori differenti di  $N_S$  in modo tale da non preoccuparsi più su quali particelle sono in  $V_S$  fintanto che ve ne siano  $N_S$ .

$$\begin{aligned}
 Z(T, V, N) &= \sum_{N_S=0}^N \binom{N}{N_S} \frac{1}{h^{3(N_S+N_G)}N!} \int d^{3N_S}q_S d^{3N_S}p_S e^{-\beta H_S} \int d^{3N_G}q_G d^{3N_G}p_G e^{-\beta H_G} = \\
 &= \sum_{N_S=0}^N \frac{N!}{N_S!N_G!} \frac{1}{h^{3(N_S+N_G)}N!} \int d^{3N_S}q_S d^{3N_S}p_S e^{-\beta H_S} \int d^{3N_G}q_G d^{3N_G}p_G e^{-\beta H_G} = \\
 &= \sum_{N_S=0}^N \int \frac{d^{3N_S}q_S d^{3N_S}p_S}{h^{3N_S}N_S!} e^{-\beta H_S} \int \frac{d^{3N_G}q_G d^{3N_G}p_G}{h^{3N_G}N_G!} e^{-\beta H_G} = \\
 &= \sum_{N_S=0}^N Z_S(T, V_S, N_S) Z_G(T, V_G, N_G)
 \end{aligned}$$

La probabilità relativa  $\rho(q_1, p_1, N_1)$  che via siano  $N_1$  particelle in  $V_1$  con coordinate  $\{q_1, p_1\}$  è pari a

$$\rho_S(q_S, p_S, N_S) = \frac{1}{Z} \frac{e^{-\beta H_S}}{h^{3N_S}N_S!} \int \frac{d^{3N_G}q_G d^{3N_G}p_G}{h^{3N_G}N_G!} e^{-\beta H_G} = \frac{Z_G}{Z} \frac{e^{-\beta H_S}}{h^{3N_S}N_S!}$$

<sup>5</sup>Questo è analogo al caso canonico dove l'energia media di un sistema è determinata dalla temperatura del serbatoio di calore con il quale si trova a contatto.



dove il fattore  $1/Z_{S+G}$  deriva dalla condizione di normalizzazione

$$\sum_{N_S=0}^N \int d^{3N_S} q_S d^{3N_S} p_S \rho_S = 1$$

ricordando che

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \implies Z = e^{-\beta F}$$

si ha

$$\frac{Z_G(V_G, T, N_G)}{Z(V, T, N)} = \exp\{-\beta[F(V_G, T, N_G) - F(V, T, N)]\}$$

dato che  $N \gg N_S$ ,  $V \gg V_S$  si può sviluppare

$$\begin{aligned} F(V_G, T, N_G) - F(V, T, N) &= F(V - V_S, T, N - N_S) - F(V, T, N) \approx \\ &\approx \left(\frac{\partial F}{\partial V_G}\right) \Big|_{V_G=V} (-V_S) + \left(\frac{\partial F}{\partial N_G}\right) \Big|_{N_G=N} (-N_S) = \\ &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V_G}\right) \Big|_{V_G=V} V_S - \left(\frac{\partial F}{\partial N_G}\right) \Big|_{N_G=N} N_S \end{aligned}$$

**Definizione 17.**

$$\boxed{p = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T, N_G=N}} \qquad \boxed{\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T, V_G=V}} \qquad (2.43)$$

sostituendo

$$\frac{Z_G(V_G, T, N_G)}{Z(V, T, N)} = \exp\{-\beta[pV_S - \mu N_S]\}$$

quindi

$$\rho_S(q_S, p_S, N_S) = \frac{Z_G}{Z} \frac{e^{-\beta H_S}}{h^{3N_S} N_S!} = e^{-\beta(pV_S - \mu N_S)} \frac{e^{-\beta H_S}}{h^{3N_S} N_S!} = e^{-\beta p V_S} e^{\beta \mu N_S} \frac{e^{-\beta H_S}}{h^{3N_S} N_S!}$$

**Definizione 18** (Fugacità).

$$\boxed{z \equiv e^{\beta \mu}} \qquad (2.44)$$

Adesso si omette il pedice  $S$  poiché il sistema  $G$  può essere dimenticato eccetto per il fatto che esso ha temperatura  $T$ , pressione  $p$  e potenziale chimico  $\mu$ .

$$\boxed{\rho_{g.c.}(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N) = z^N e^{-\beta p V} \frac{e^{-\beta H(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N)}}{h^{3N} N!}} \qquad (2.45)$$

Normalizzazione:

$$\begin{aligned} C \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} p d^{3N} q \left[ z^N e^{-\beta p V} \frac{e^{-\beta H(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N)}}{h^{3N} N!} \right] &= 1 \\ C \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) e^{-\beta p V} \underbrace{\int \frac{d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta H(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N)}}{h^{3N} N!} Z(T, V, N)}_{=1} &= 1 \end{aligned}$$

$$C e^{-\beta p V} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) = 1$$

$$C e^{-\beta p V} Z = 1 \implies C = \frac{e^{\beta p V}}{Z}$$



**Definizione 19** (Funzione di partizione gran canonica).

$$\mathcal{Z}(T, V, z) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) \quad (2.46)$$

di conseguenza

$$\rho_{g.c.}(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N) = \frac{e^{\beta PV}}{\mathcal{Z}} z^N e^{-\beta pV} \frac{e^{-\beta H(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N)}}{h^{3N} N!}$$

$$\rho_{g.c.}(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N) = \frac{Z(T, V, N)}{\mathcal{Z}} z^N \frac{e^{-\beta H(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N)}}{h^{3N} N! Z(T, V, N)} = \frac{z^N Z(T, V, N)}{\mathcal{Z}} \rho_{can}(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}, N)$$

$$\rho_{g.c.}(p, q, N) = \frac{z^N e^{-\beta H(p, q)}}{\mathcal{Z} h^{3N} N!} = \frac{z^N Z(T, V, N)}{\mathcal{Z}} \rho_{can}(p, q, N)$$

### Risultati utili

- Condizione di normalizzazione

$$\rho_{g.c.} = z^N e^{-\beta PV} \frac{e^{-\beta H}}{h^{3N} N!}$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int dp dq \rho_{g.c.} = 1$$

$$e^{-\beta PV} \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{dp dq}{h^{3N} N!} z^N e^{-\beta H} = 1$$

$$e^{-\beta PV} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z = 1$$

$$\mathcal{Z} = e^{\beta PV}$$

$$\log \mathcal{Z} = \beta PV = \frac{PV}{k_B T}$$

- Numero medio di particelle

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z(T, V, N)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N)} = z \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N z^{N-1} Z(T, V, N)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N)}$$

$$\langle N \rangle = z \left. \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \right|_{T, V}$$

- Energia media

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} H z^N Z(T, V, N)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N)} = - \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (-H) z^N Z(T, V, N)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N)}$$

$$\langle H \rangle = - \left. \frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z}(T, V, z) \right|_{V, z}$$



- Granpotenziale<sup>6</sup>

$$\begin{aligned}\Omega &\equiv E - TS - \mu N \\ G(T, p, N) &= F(T, V, N) + pV \\ \text{poiché estensiva: } G &= Ng(T, p) \\ \mu &= \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} = g(T, p) \\ \mu N &= F + pV \\ \mu N &= E - TS + pV \\ E - TS - \mu N &= -pV \\ \Omega &= -pV\end{aligned}$$

$$\boxed{\Omega = -\frac{1}{\beta} \log \mathcal{Z} = -k_B T \log \mathcal{Z}}$$

- Entropia

$$\boxed{S = -\left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V,\mu}}$$

### 2.3.1 Fluttuazioni di $N$

Proposizione 8.

$$\sigma^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \frac{\partial}{\partial z} \left( z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \right) \quad (2.47)$$

*Dimostrazione.*

$$\begin{aligned}z \frac{\partial}{\partial z} \left( z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \right) &= z \frac{\partial}{\partial z} \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N Z(T, V, N)}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \right) = \\ &= z \left[ \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N^2 z^{N-1} Z(T, V, N)}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial z} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z(T, V, N) \right] = \\ &= \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N^2 z^N Z(T, V, N)}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} - \frac{z}{\mathcal{Z}} \left( \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial z} \right) \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z(T, V, N) = \\ &= \langle N^2 \rangle - \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \right) \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z(T, V, N) = \\ &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N z^N Z(T, V, N)}{\mathcal{Z}(T, V, z)} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2\end{aligned}$$

□

Osservando che

$$\begin{aligned}\log \mathcal{Z} &= \beta pV \\ z &= e^{\beta \mu} \longrightarrow dz = \beta e^{\beta \mu} d\mu = \beta z d\mu \\ z \frac{\partial}{\partial z} \left( z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \right) &= z \frac{1}{\beta z} \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{z}{\beta z} \frac{\partial}{\partial \mu} \beta pV \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} (pV) = \frac{V}{\beta} \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\end{aligned}$$

ovvero

$$\langle \delta N^2 \rangle = k_B T V \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$$

<sup>6</sup>In analogia con  $F = -k_B T \log Z$ .



Si ricordi che

$$p = -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \qquad \mu = \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N}$$

dato che  $F$  è estensiva:  $F(T, V, N) = Nf(T, v)$  con  $v = V/N \xrightarrow{N, V \rightarrow \infty} \mathcal{O}(1)$ .

$$\bullet \mu = \frac{\partial F}{\partial N} = a(v, T) + N \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial N} = \dots$$

$$v = \frac{V}{N}, \quad \frac{\partial v}{\partial N} = -\frac{V}{N^2} \implies N \frac{\partial v}{\partial N} = N \left( -\frac{V}{N^2} \right) = -\frac{V}{N} = -v$$

$$\dots = f(v, T) - v \frac{\partial f}{\partial v} \implies \mu = f(v, T) - v \frac{\partial f}{\partial v}$$

$$\bullet p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial f}{\partial v}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = \frac{\partial f}{\partial v} - 1 \cdot \frac{\partial f}{\partial v} - v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial \mu} = \frac{\partial p}{\partial v} \left( \frac{\partial v}{\partial \mu} \right) = \left( -\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right) \left( \frac{\partial \mu}{\partial v} \right)^{-1} = \left( -\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right) \left( -v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)^{-1} = \frac{1}{v}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{1}{v} \right) = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{1}{v^2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial v} \right)^{-1} = -\frac{1}{v^2} \left( -v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)^{-1} = \frac{1}{v^3} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)^{-1} =$$

$$= \frac{1}{v^3} \left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial a}{\partial v} \right) \right]^{-1} = \frac{1}{v^3} \left[ \frac{\partial}{\partial v} (-p) \right]^{-1} = -\frac{1}{v^3} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)^{-1} = \dots$$

Compressibilità isoterma  $k_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)^{-1} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial V} \right)^{-1} = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)^{-1}$

$\underbrace{\frac{\partial v}{\partial V}}_{=1/N}$

$$\dots = -\frac{1}{v^2} \frac{1}{v} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)^{-1} = \frac{k_T}{v^2}$$

$$\bullet \sigma^2 = k_B T V \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} = k_B T V \frac{k_T}{v^2} = k_B T N v \frac{k_T}{v^2} = k_B T N \frac{k_T}{v}$$

In conclusione

$$\sigma^2 = z \frac{\partial}{\partial z} \left( z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \right) = k_B T V \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} = k_B T \langle N \rangle \frac{k_T}{v}$$

segue che

$$\frac{\sigma}{N} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \quad (k_T \text{ finito})$$

*Osservazione 11.* In condizioni normali  $k_T > 0$ . Si può dimostrare che esistono situazioni dove  $k_T = 0$ , si tratta di punti legati alla coesistenza di fasi (si ha un plateau nel diagramma delle fasi  $p - V$ ) e, quindi, alle transizioni di fase. Se  $k_T < 0$  allora il sistema è instabile: non può essere!



2.3.2 Gas perfetto

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}N!} e^{-\beta \sum_i p_i^2/2m} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N V^N}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = e^{Vz/\lambda^3}$$

$$\Omega = -k_B T \log \mathcal{Z} = -k_B T \frac{Vz}{\lambda^3}$$

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \Big|_{V,z} = z \frac{\partial}{\partial z} \frac{Vz}{\lambda^3} = z \frac{V}{\lambda^3}$$

$$z = \frac{\lambda^3}{V} \langle N \rangle \implies \mu = k_B T \log \left( \frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V} \right)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z} \Big|_{V,z} = \dots = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T$$

$$\log \mathcal{Z} = V \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} = \beta pV \xrightarrow{\text{sostituendo espressione di } \mu} pV = \langle N \rangle k_B T$$

2.4 Spin non interagenti in un campo magnetico

Si considerino  $N$  spin indipendenti tra loro immersi in un campo magnetico  $B$ :

$$\boxed{H = - \sum_{j=1}^N \mu B \sigma_j} \qquad \sigma_j = \pm 1 \quad \text{variabili classiche} \qquad (2.48)$$

$\sigma_j = +1$  spin allineati  
 $\sigma_j = -1$  spin antiallineati

si introducono le seguenti variabili<sup>7</sup>

$$\boxed{\begin{aligned} N &\equiv N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \\ n &\equiv N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \end{aligned}} \qquad (2.49)$$

$N_{\uparrow}$  spin up  $\sigma = +1$   
 $N_{\downarrow}$  spin down  $\sigma = -1$

$$\boxed{E = -\mu B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = -\mu Bn} \qquad (2.50)$$

$$\begin{aligned} N + n = 2N_{\uparrow} &\implies N_{\uparrow} = \frac{N + n}{2} \\ N - n = 2N_{\downarrow} &\implies N_{\downarrow} = \frac{N - n}{2} \end{aligned}$$

Numero di possibili configurazioni:  $2^N$

- Microcanonico

$$\Gamma = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)! \left(\frac{N-n}{2}\right)!}$$

ricordando l'approssimazione di Stirling

$$\log N! \approx N \log N - N$$

<sup>7</sup>La variabile  $n$  descrive lo sbilanciamento di spin.



$\Gamma$  ha un valore massimo per lo stato  $n = 0$

$$\begin{aligned} \frac{S_{n=0}}{k_B} &= \log \left[ \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!^2} \right] = \log(N!) - 2 \log \left( \frac{N}{2}! \right) \approx \\ &\approx N \log(N) - N - 2 \left[ \frac{N}{2} \log \left( \frac{N}{2} \right) - \frac{N}{2} \right] + \mathcal{O}(\log N) = \\ &= N \log N - N - N \log \frac{N}{2} + N + \mathcal{O}(\log N) = \\ &= N \log \frac{N}{N/2} + \mathcal{O}(\log N) = \\ &= \log 2^N + \mathcal{O}(\log N) \end{aligned}$$

Questo mi dice che quelli che contano sono gli stati bilanciati

$$S_{n=0} \simeq k_B \log 2^N$$

Adesso si consideri il caso  $n \ll N$ :

$$\begin{aligned} \log(\Gamma!) &= \log \left\{ \frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)! \left(\frac{N-n}{2}\right)!} \right\} = \log N! - \log \frac{N+n}{2}! - \log \frac{N-n}{2}! \approx \\ &\approx N \log N - N - \frac{N+n}{2} \log \frac{N+n}{2} + \frac{N+n}{2} - \frac{N-n}{2} \log \frac{N-n}{2} + \frac{N-n}{2} = \\ &= N \log N - \frac{N+n}{2} \log \frac{N+n}{2} - \frac{N-n}{2} \log \frac{N-n}{2} = \\ &= N \log N - \frac{N+n}{2} \log(N+n) + \frac{N+n}{2} \log 2 - \frac{N-n}{2} \log(N-n) + \\ &\quad + \frac{N+n}{2} \log 2 = \\ &= N \log N + N \log 2 - \frac{N+n}{2} \log(N+n) - \frac{N-n}{2} \log(N-n) = \\ &= N \log N + N \log 2 - \frac{N+n}{2} \log N - \frac{N+n}{2} \log \left( 1 + \frac{n}{N} \right) - \\ &\quad - \frac{N-n}{2} \log N - \frac{N-n}{2} \log \left( 1 - \frac{n}{N} \right) = \\ &= N \log 2 - \frac{N+n}{2} \log \left( 1 + \frac{n}{N} \right) - \frac{N-n}{2} \log \left( 1 - \frac{n}{N} \right) \approx \\ &\log(1 + \epsilon) \simeq \epsilon - \frac{\epsilon^2}{2} \\ &\approx N \log 2 - \frac{N+n}{2} \left[ \frac{n}{N} - \frac{1}{2} \left( \frac{n}{N} \right)^2 \right] - \frac{N-n}{2} \left[ -\frac{n}{N} - \frac{1}{2} \left( \frac{n}{N} \right)^2 \right] = \\ &= N \log 2 - \frac{N}{2} \left[ \frac{n}{N} - \frac{1}{2} \left( \frac{n}{N} \right)^2 - \frac{n}{N} - \frac{1}{2} \left( \frac{n}{N} \right)^2 \right] - \\ &\quad - \frac{n}{2} \left[ \frac{n}{N} - \frac{1}{2} \left( \frac{n}{N} \right)^2 + \frac{n}{N} + \frac{1}{2} \left( \frac{n}{N} \right)^2 \right] = \\ &= N \log 2 + \frac{N}{2} \left( \frac{n}{N} \right)^2 - \frac{n}{2} \left( 2 \frac{n}{N} \right) = \\ &= N \log 2 + \frac{n^2}{2N} - \frac{n^2}{N} = \\ &= N \log 2 - \frac{n^2}{2N} \end{aligned}$$

si è trovata una distribuzione gaussiana centrata in  $n = 0$  e di larghezza  $\sqrt{N}$

$$\Gamma(N, n \ll N) \sim e^{-n^2/2N} \tag{2.51}$$



Adesso ricavo le seguenti grandezze

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_N \frac{\partial n}{\partial E}$$

dove

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial E} &= \left[ \frac{\partial E}{\partial n} \right]^{-1} = (-\mu B)^{-1} = -\frac{1}{\mu B} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_N &= k_B \frac{\partial}{\partial n} \left[ \log N! - \log \left( \frac{N+n}{2} \right)! - \log \left( \frac{N-n}{2} \right)! \right] \approx \dots \approx -\frac{k_B}{2} \log \frac{N+n}{N-n} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T} \simeq \frac{k_B}{2\mu B} \log \frac{N+n}{N-n} \quad (2.52)$$

da cui

$$\begin{aligned} 2 \frac{\mu B}{k_B T} &= \log \left( \frac{N+n}{N-n} \right) \\ 2Y &= \log \left( \frac{N+n}{N-n} \right) \\ \frac{N+n}{N-n} &= e^{2Y} \\ N-n &= e^{-2Y} (N+n) \\ N(1 - e^{-2Y}) &= n(1 + e^{2Y}) \\ n &= N \frac{1 - e^{-2Y}}{1 + e^{2Y}} \\ n &= N \tanh(Y) = N \tanh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

questo significa che la magnetizzazione è data da:

$$\boxed{M = n\mu = N\mu \tanh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)} \quad \text{paramagnetico} \quad (2.53)$$

- Canonico

Per semplicità non inserisco il fattore  $1/N!$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_j = \pm 1} \exp \left\{ \beta \sum_{j=1}^N \mu B \sigma_j \right\} = \prod_{j=1}^N \sum_{\sigma_j = \pm 1} e^{\beta \mu B \sigma_j} = \prod_{j=1}^N (e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}) = \\ &= (e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B})^N \end{aligned}$$

magnetizzazione

$$\begin{aligned} M &= \mu \sum_j \langle \sigma_j \rangle = \mu N \langle \sigma_1 \rangle = N\mu \frac{\sum_{\{\sigma_j\}} \sigma_1 \exp\{\beta \sum \mu B \sigma_j\}}{Z} = N\mu \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} \\ M &= N\mu \tanh \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) \end{aligned}$$





## Capitolo 3

# Sistemi interagenti: metodi approssimativi

Tecniche approssimative per trattare sistemi interagenti:

- espansioni perturbative: gas diluiti, alte  $T$ , basse  $T$ , ...
- espansioni non perturbative: transizioni di fase

### 3.1 Equazione di Van der Waals

Si consideri un gas interagente

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_N)$$

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^N \vec{p} e^{-\beta \sum_j p_j^2 / 2m} \int d^N \vec{q} e^{-\beta V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)}$$

ricordando che

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \int d^N \vec{p} e^{-\beta \sum_j p_j^2 / 2m} = \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \int d\vec{p} e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} \right)^N = \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}$$

si ottiene

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} \int d^N \vec{q} e^{-\beta V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} Z_N \quad (3.1)$$

dove

$$Z_N \equiv \int d^N \vec{x} e^{-\beta V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)} \quad (3.2)$$

- Energia libera di Helmholtz

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z = -\frac{1}{\beta} \log \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} \right] - \frac{1}{\beta} \log Z_N$$



- Energia interna

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \Big|_V = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \left( \frac{1}{\beta} \right)^{3N/2} - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N \Big|_V = \\
 &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log (k_B T)^{3N/2} - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N \Big|_V = \\
 &= k_B T^2 \frac{3N}{2} \frac{k_B}{k_B T} - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N \Big|_V = \\
 &= \frac{3}{2} N k_B T - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N \Big|_V
 \end{aligned}$$

- Pressione

$$\begin{aligned}
 p &= -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \log Z_N \Big|_T \\
 \frac{pV}{N k_B T} &= \frac{V}{N} \frac{\partial}{\partial V} \log Z_N \Big|_T \\
 \text{gas ideale } V(\vec{x}) &= 0 : \quad \frac{pV}{N k_B T} = 1
 \end{aligned}$$

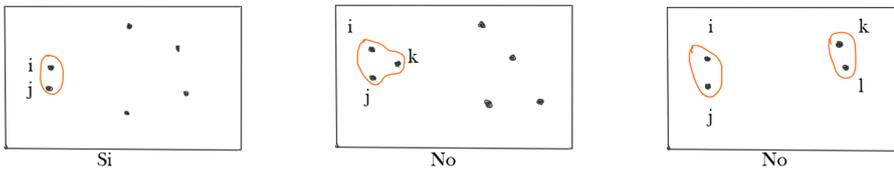
Suppongo di avere una **interazione a 2 corpi**

$$\boxed{V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \sum_{i < j} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)} \quad \implies \quad Z_N = \int d^N \vec{x} e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)} \quad (3.3)$$

Quello che si cerca è una relazione iterativa:

$$\begin{aligned}
 Z_{N+1} &= \int d^N \vec{x} d\vec{x} e^{-\beta \sum_{j=1}^N v(\vec{x} - \vec{x}_j)} e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)} = \\
 &= \frac{\int d^N \vec{x} d\vec{x} e^{-\beta \sum_{j=1}^N v(\vec{x} - \vec{x}_j)} e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)}}{\int d^N \vec{x} e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)}} \int d^N \vec{x} e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)} = \\
 &= \left\langle \int d\vec{x} e^{-\beta \sum_{j=1}^N v(\vec{x} - \vec{x}_j)} \right\rangle_N Z_N
 \end{aligned}$$

Introduco l'**approssimazione di gas diluito**: se ho 2 particelle vicine allora tutte le altre sono lontane da loro e queste ultime sono lontane tra loro.<sup>1</sup>



Questo equivale a chiedere che  $\vec{x}$  sia al più vicino ad una particella  $\vec{X}_i$ , ma non alle altre:

$$\boxed{\vec{x} \sim \vec{X}_i} \quad \implies \quad e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{x}_i - \vec{x}_j)} = 1$$

$$Z_{N+1} \simeq \frac{\int d\vec{x} d^N \vec{x} e^{-\beta \sum_i v(\vec{x} - \vec{X}_i)}}{V^N} Z_N$$

<sup>1</sup>Se il gas è estremamente diluito, ovvero tutte le particelle sono distanti tra loro, si avrebbe:  $Z_{N+1} = V Z_N$ .



Questa viene detta **approssimazione di campo medio**.

$$Z_{N+1} \simeq \frac{1}{V^N} \left[ \int d\vec{x} \left( \int d\vec{y} e^{-\beta v(\vec{x}-\vec{y})} \right)^N \right] Z_N \quad (3.4)$$

Siamo passati dall'aver un sistema completamente interagente ad uno con una interazione a coppia

$$\int d\vec{x} \left[ \int d\vec{y} e^{-\beta v(\vec{x}-\vec{y})} + 1 - 1 \right]^N = \int d\vec{x} \left[ V - \underbrace{\int d\vec{y} \left( 1 - e^{-\beta v(\vec{x}-\vec{y})} \right)}_{\text{correzione del volume}} \right]^N$$

Adesso si supponga di avere **potenziali centrali**

$$v(\vec{x}_i - \vec{x}_j) = v(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \quad (3.5)$$

si definisce

$$a \equiv \int d\vec{y} \left[ 1 - e^{-\beta v(\vec{x}-\vec{y})} \right] = \int dr 4\pi r^2 \left[ 1 - e^{-\beta v(r)} \right] = a(T) \quad (3.6)$$

quindi

$$Z_{N+1} \simeq \frac{1}{V^N} \left[ \int d\vec{x} (V - a)^N \right] Z_N = \int d\vec{x} \left( 1 - \frac{a}{V} \right)^N Z_N = V \left( 1 - \frac{a}{V} \right)^N Z_N$$

$$Z_1 = V \quad Z_2 = V \left( 1 - \frac{a}{V} \right) Z_1 \quad Z_3 = V \left( 1 - \frac{a}{V} \right)^2 Z_1 \quad \dots \quad Z_N \simeq V^N \left( 1 - \frac{a}{V} \right)^{\frac{N(N-1)}{2}}$$

Osservando che

$$\left( 1 - \frac{a}{V} \right)^{N(N-1)/2} = \exp \left\{ \frac{N(N-1)}{2} \log \left( 1 - \frac{a}{V} \right) \right\} \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} \exp \left\{ \frac{N^2}{2} \log \left( 1 - \frac{a}{V} \right) \right\} \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} e^{-N^2 a/2V}$$

si ottiene

$$Z_N \simeq V^N e^{-N^2 a/2V} \quad (3.7)$$

sostituendo

$$\begin{aligned} \frac{pV}{Nk_B T} &= \frac{V}{N} \frac{\partial}{\partial V} \log Z_N \Big|_T = \frac{V}{N} \frac{\partial}{\partial V} \log V^N e^{-N^2 a(T)/2V} \Big|_T = \\ &= \frac{V}{N} N \frac{\partial}{\partial V} \log V + \frac{V}{N} \frac{\partial}{\partial V} \left( -\frac{N^2 a(T)}{2V} \right) = 1 + \frac{V}{N} \frac{N^2 a}{2V^2} \end{aligned}$$

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \frac{N a(T)}{2V} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} a(T) &= 4\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 \left[ 1 - e^{-\beta v(r)} \right] = 4\pi \int_0^b dr r^2 \left[ 1 - \underbrace{e^{-\beta v(r)}}_{=0} \right] + 4\pi \int_b^{+\infty} dr r^2 \left[ 1 - e^{-\beta v(r)} \right] = \\ &= \frac{4}{3} \pi b^3 + 4\pi \int_b^{+\infty} dr r^2 \left[ 1 - e^{-\beta v(r)} \right] \end{aligned}$$



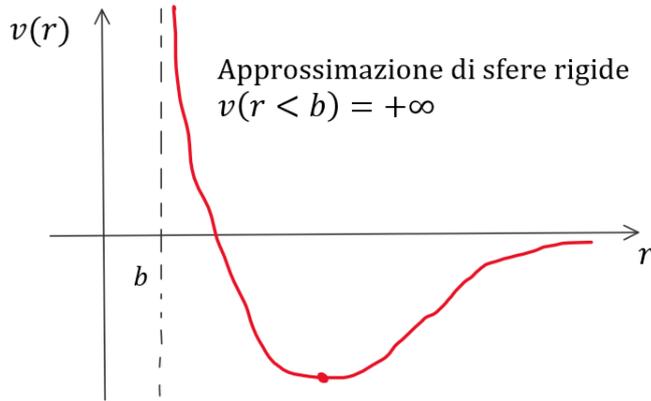


Figura 3.1: Tipico potenziale intermolecolare con l'approssimazione di sfere rigide

Se alte  $T$  ( $\beta \rightarrow 0$ ) :  $1 - e^{-\beta v(r)} \approx \beta v(r)$

Volume di una sfera di raggio  $b$   $V_b = \frac{4}{3}\pi b^3$

definisco

$$D \equiv -\frac{1}{k_B} \int_b^{+\infty} dr 4\pi r^2 v(r) \quad T \gg 1 \quad (3.9)$$

segue che

$$\boxed{a \simeq V_b - \frac{D}{T}} \quad (3.10)$$

sostituendo

$$\frac{pV}{Nk_B T} \simeq 1 + \frac{Na}{2V} \simeq \frac{pV}{Nk_B T} \simeq 1 + \frac{N}{2V} V_b - \frac{N}{2V} \frac{D}{T}$$

confronto con l'equazione di Van der Waals:

$$\boxed{\left(p + \frac{a_w}{V^2}\right) (V - b_w) = Nk_B T} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} pV - pb_w + \frac{a_w}{V} - \frac{a_w b_w}{V^2} &= Nk_B T \\ \frac{pV}{Nk_B T} &= 1 + \frac{pb_w}{Nk_B T} - \frac{a_w}{V Nk_B T} + \frac{a_w b_w}{V^2 Nk_B T} \\ \frac{pV}{Nk_B T} &= 1 + \frac{pb_w}{Nk_B T} - \frac{a_w}{V Nk_B T} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V^2}\right) \\ \frac{pV}{Nk_B T} &= 1 + \frac{b_w}{V} - \frac{a_w}{V Nk_B T} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V^2}\right) \end{aligned}$$

$$a_w = \frac{1}{2} N^2 k_B D$$

**pressione interna**

attrazione tra le particelle

$$b_w = \frac{N}{2} V_b$$

**volume escluso**

non compenetrazione tra le particelle

Per ricavare il **punto critico**  $(p_c, V_c, T_c)$  si osserva che, fissato  $(T, p)$  si hanno in  $V$

$$\begin{cases} 3 \text{ radici per } T < T_c \\ 3 \text{ radici coincidenti per } T = T_c \\ 1 \text{ radice per } T > T_c \end{cases}$$



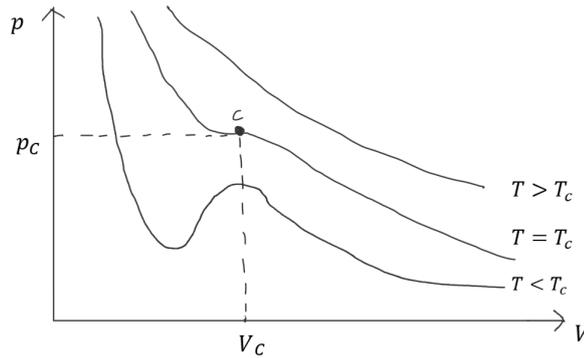


Figura 3.2: Curve isoterme. Per  $T > T_c$  monotone decrescenti.

dunque, vicino al punto critico, l'equazione di stato di Van der Waals assume la forma

$$(V - V_c)^3 = 0 \quad \text{soluzione con degenerazione 3} \quad (3.12)$$

$$\begin{cases} V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0 & \text{condizione di degenerazione 3} \\ \left(p_c + \frac{a_w}{V^2}\right)(V - b_w) = Nk_B T & \text{equazione di Van der Waals al punto } (T_c, p_c) \\ V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0 \\ p_c V - b_w p_c + \frac{a_w}{V} - \frac{a_w b_w}{V^2} - Nk_B T = 0 \\ V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V^2 - V_c^3 = 0 \\ V^3 - b_w V^2 + \frac{a_w}{p_c} V - \frac{a_w b_w}{p_c} - \frac{Nk_B T}{p_c} V^2 = 0 \\ V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \\ V^3 - \left(b_w + \frac{Nk_B T}{p_c}\right) V^2 + \frac{a_w}{p_c} V - \frac{a_w b_w}{p_c} = 0 \\ 3V_c = b_w + \frac{Nk_B T}{p_c} \\ 3V_c^2 = \frac{a_w}{p_c} \\ V_c^3 = \frac{a_w b_w}{p_c} \end{cases}$$

sviluppando i calcoli si ottiene

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a_w}{b_w} \frac{1}{Nk_B} \quad p_c = \frac{a_w}{27b_w^2} \quad V_c = 3b_w \quad (3.13)$$

Si introducono le seguenti quantità scalate

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c} \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c} \quad \bar{V} \equiv \frac{V}{V_c} \quad (3.14)$$

che permettono di riscrivere l'equazione di Van der Waals nel seguente modo

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right) \left(\bar{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \bar{T} \quad (3.15)$$

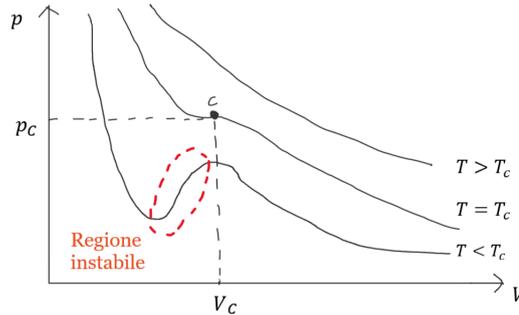
questa equazione è indipendente dai dettagli del gas.



**Legge degli stati corrispondenti:** l'equazione di stato espressa in termine delle grandezze ridotte  $(\bar{p}, \bar{T}, \bar{V})$  è valida per tutte le sostanze.

Da questo si era capito che nei punti critici si ha una sorta di universalità, trascurando dettagli e forma del potenziale.

### 3.1.1 Regione instabile e costruzione di Maxwell

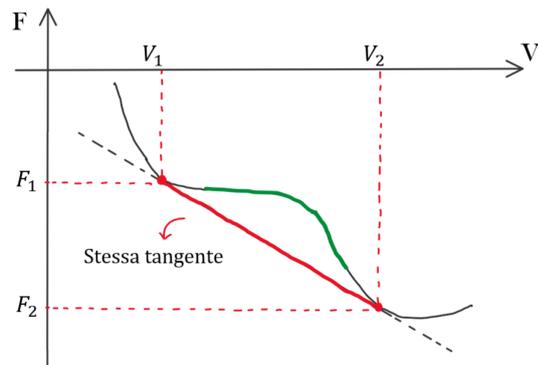
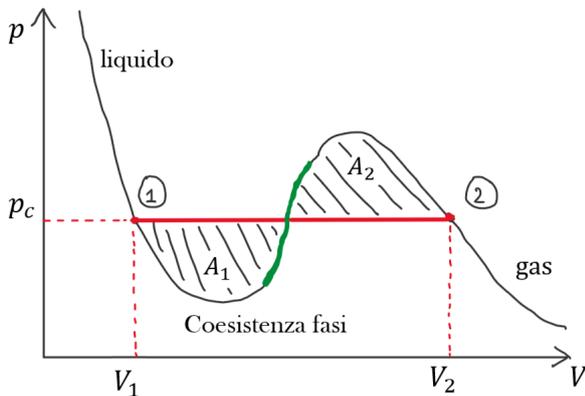


regione instabile:  $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T > 0$        $k_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T < 0$  (compressibilità isoterma)

L'instabilità della regione segue dall'aver assunto che il sistema sia omogeneo, la costruzione di Maxwell serve a correggere tale instabilità.

1. Si supponga che 2 differenti stati del sistema di Van der Waals *coesistono*: stessa  $p, T$ ;
2. l'energia libera  $F$  è minima all'equilibrio

$$F = - \int_{\text{isoterma}} p dV \qquad (dF = -pdV - SdT)$$



Per avere un'energia libera  $F$  minore (stabilità), si impone di stare lungo la stessa tangente.

$$\begin{cases} -\left. \frac{\partial F}{\partial V_1} \right|_T = -\left. \frac{\partial F}{\partial V_2} \right|_T & \text{condizione: } p_1 = p_2 \equiv p_c \\ \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, V_1} = \frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} & \text{tangente comune} \end{cases}$$

$$\begin{cases} -\left. \frac{\partial F}{\partial V_1} \right|_T = p_1 \\ \left. \frac{\partial F}{\partial V_1} \right|_T = \frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} \end{cases}$$

$$\frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = -p_1$$

$$p_1 (V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1)$$

$$p_1 (V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$\implies \boxed{A_1 = A_2}$$

### 3.2 Espansione in clusters e cumulanti

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad \text{potenziale centrale}$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} Z_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} Z_N = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Z_N$$

dove

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{lunghezza d'onda di de Broglie}$$

$$Z_N = \int d^N \vec{r} \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j} v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\} = \int d^N \vec{r} \prod_{i < j} e^{-\beta v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}$$

Si è interessati ad una espansione perturbativa utilizzando il formalismo gran canonico:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{+\infty} z^N Z(T, V, N) = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\beta \mu N} \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Z_N = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda_T^3} \right)^N Z_N$$

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{\lambda^N}{N!} Z_N \quad \text{con } \lambda \equiv \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda_T^3}$$

Si introduce la **funzione di Mayer**:

$$\boxed{f_{ij} \equiv e^{-\beta v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} - 1} \quad (3.16)$$

da cui

$$Z_N = \int d^N \vec{r} \prod_{i < j} (1 + f_{ij})$$

**Definizione 20.**

$$\boxed{W_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \equiv \prod_{i < j} (1 + f_{ij})} \quad (3.17)$$



$W_1 = 1$	1 termine
$W_2 = 1 + f_{12}$	2 termini
$W_3 = (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23})$	8 termini
$W_4 = \dots$	64 termini

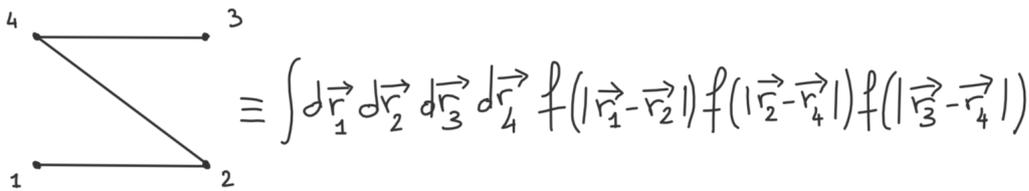
Numero termini di  $W_N = 2^{N(N+1)/2}$

$$\Rightarrow \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \int d^N \vec{r} W_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.18)$$

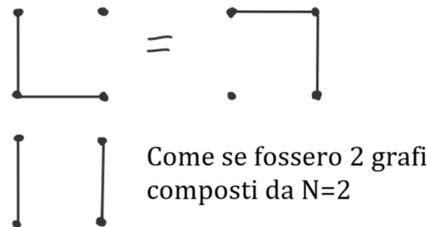
Lo sviluppo in clusters serve a semplificare il calcolo dei  $W_N$  sfruttando il fatto che molti termini danno lo stesso contributo nell'integrale.

$N$  vertici di un grafo  $f_{ij}$  connette i vertici  $(i, j)$

**Esempio 3.**  $N = 4, (f_{12}, f_{24}, f_{34}) = ?$



Tanti grafi danno lo stesso risultato: ridondanza.



Si può dimostrare che è possibile fare solo gli integrali corrispondenti a grafi completamente connessi, cioè in cui tutti gli  $N$  punti sono collegati tra loro: in altre parole, se tolgo uno qualsiasi dei vertici e le connessioni tra gli altri punti con questo allora il grafo con  $N - 1$  punti rimane connesso. Dunque, si cerca una topologia in cui togliendo un punto, essa rimane completamente connessa: mi basterà così fare gli integrali solo su questi tipi di grafi.

Calcolare questi grafi all'ordine  $N$  equivale a scrivere l'equazione di stato come uno sviluppo (serie di potenze) della densità, che rappresenterà il nostro *parametro di controllo*, all'ordine  $N$ .

Scrivo la funzione di gran partizione  $\mathcal{Z}$  tramite un **espansione in cumulanti**:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \exp \left\{ \sum_{\ell=1}^{+\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell!} \int d^\ell \vec{r} \mathcal{U}_\ell(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\ell) \right\} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \left[ \sum_{\ell=1}^{+\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell!} \int d^\ell \vec{r} \mathcal{U}_\ell(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\ell) \right]^k \quad (3.19)$$

dove  $\mathcal{U}_\ell(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\ell)$  rappresenta la **funzione di cluster**.



Per comodità si introduce<sup>2</sup>

$$b_\ell \equiv \frac{1}{\ell!} \frac{1}{V} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_\ell \mathcal{U}_\ell(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\ell) \quad (3.20)$$

sostituendo nell'espansione in cumulanti

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \exp \left\{ V \sum_{\ell=1}^{+\infty} \lambda^\ell b_\ell \right\} \quad (3.21)$$

da cui

$$\begin{aligned} \Omega = -k_B T \log \mathcal{Z} &= -k_B T V \sum_{\ell=1}^{+\infty} \lambda^\ell b_\ell = -pV \implies p = -\frac{\Omega}{V} = k_B T \sum_{\ell=1}^{+\infty} \lambda^\ell b_\ell \\ \langle N \rangle &= - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V} \implies \frac{\langle N \rangle}{V} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\ell=1}^{+\infty} \lambda^\ell b_\ell = \sum_{\ell=1}^{+\infty} \ell \lambda^\ell b_\ell \\ \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda_T^3} \right)^\ell &= \ell \left( \frac{\beta e^{\beta \mu}}{\lambda_T^3} \right)^\ell = \frac{1}{k_B T} \ell \lambda^\ell \end{aligned}$$

combinando

$$\frac{pV}{\langle N \rangle k_B T} = \sum_{\ell=1}^{+\infty} B_\ell(T) \left( \frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{\ell-1} \quad \text{espansione del viriale} \quad (3.22)$$

L'espansione del viriale è un'espansione perturbativa, in particolare è uno sviluppo in potenze della densità  $\langle N \rangle / V$  e non è detto che converga.<sup>3</sup> La grandezza  $B_\ell(T)$  va determinata a partire dai  $b_\ell$ .

$$\frac{\sum_\lambda \lambda^\ell b_\ell}{\sum_\ell \ell \lambda^\ell b_\ell} = \sum_\ell B_\ell \left( \sum_p \lambda^p b_p \right)^{\ell-1} \quad (3.23)$$

espando le sommatorie ed eguaglio termini dello stesso ordine in  $\lambda$

$$\frac{b_1 \lambda + b_2 \lambda^2 + b_3 \lambda^3 + \dots}{b_1 \lambda + 2b_2 \lambda^2 + 3b_3 \lambda^3 + \dots} = B_1 + B_2 (b_1 \lambda + 2b_2 \lambda^2 + 3b_3 \lambda^3 + \dots) + B_3 (b_1 \lambda + 2b_2 \lambda^2 + \dots)^2 + \dots$$

Sia  $b_1 = 1$  per definizione

$$\frac{1 + b_2 \lambda + b_3 \lambda^2 + \dots}{1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2 + \dots} = B_1 + B_2 (\lambda + 2b_2 \lambda^2 + 3b_3 \lambda^3 + \dots) + B_3 (\lambda + 2b_2 \lambda^2 + \dots)^2 + \dots$$

osservo che

$$\begin{aligned} \frac{1 + b_2 \lambda + b_3 \lambda^2}{1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2} &= (1 + b_2 \lambda + b_3 \lambda^2) \frac{1}{1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2} \\ \frac{1}{1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2} &\simeq 1 - \frac{2b_2 + 6b_3 \lambda}{(1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2)^2} \Big|_{\lambda=0} \lambda - \\ &\quad - \frac{1}{2!} \frac{(6b_3)(1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2)^2 - (2b_2 + 6b_3 \lambda)2(1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2)(2b_2 + 6b_3 \lambda)}{(1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2)^4} \Big|_{\lambda=0} \lambda^2 = \\ &= 1 - 2b_2 \lambda - \frac{1}{2} [6b_3 - 4b_2(2b_2)] \lambda^2 = 1 - 2b_2 \lambda + 4b_2^2 \lambda^2 - 3b_3 \lambda^2 \\ \frac{1 + b_2 \lambda + b_3 \lambda^2}{1 + 2b_2 \lambda + 3b_3 \lambda^2} &\simeq (1 + b_2 \lambda + b_3 \lambda^2)(1 - 2b_2 \lambda + 4b_2^2 \lambda^2 - 3b_3 \lambda^2) \end{aligned}$$

<sup>2</sup>La presenza del fattore  $1/V$  compensa il fatto che l'integrale sarà  $\propto V$ , in quanto scopriremo che  $\mathcal{U}_\ell$  sono grafi connessi.

<sup>3</sup>Nelle transizioni di fase, di solito, fallisce perché si deve fare una trattazione non perturbativa.



segue che

$\sim 1$	$B_1 = 1$	gas perfetto
$\sim \lambda$	$B_2 = -2b_2 + b_2$	
	$B_2 = -b_2$	Van der Waals
$\sim \lambda^2$	$2b_2B_2 + B_3 = 4b_2^2 - 3b_3 - 2b_2^2 + b_3$	
	$B_3 + 2b_2(-b_2) = -2b_3 + 2b_2^2$	
	$B_3 = 4b_2^2 - 2b_3$	

**Relazione tra  $W_N$  e  $U_\ell$**

Adesso confronto le definizioni della funzione di gran partizione, dalla (3.18) si ha che:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \int d^N \vec{r} W_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \\ &= 1 + \lambda \int d\vec{r} W_1(\vec{r}_1) + \frac{\lambda^2}{2!} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 W_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{\lambda^3}{3!} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 W_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) + \dots \end{aligned}$$

mentre dalla (3.19)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \exp \left\{ \sum_{\ell=1}^{+\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell!} \int d^\ell \vec{r} U_\ell(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\ell) \right\} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \left( \sum_{\ell=1}^{+\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell!} \int d^\ell \vec{r} U_\ell(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\ell) \right)^k = \\ &= 1 + \left( \sum_{\ell=1}^{+\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell!} \int d^\ell \vec{r} U_\ell \right) + \frac{1}{2!} \left( \sum_{\ell=1}^{+\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell!} \int d^\ell \vec{r} U_\ell \right)^2 + \frac{1}{3!} \left( \sum_{\ell=1}^{+\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell!} \int d^\ell \vec{r} U_\ell \right)^3 + \dots = \\ &= 1 + \lambda \int d\vec{r}_1 U_1(\vec{r}_1) + \frac{\lambda^2}{2!} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{\lambda^3}{3!} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 U_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) + \dots + \\ &\quad + \frac{1}{2!} \left( \lambda \int d\vec{r}_1 U_1(\vec{r}_1) + \frac{\lambda^2}{2!} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \dots \right)^2 + \frac{1}{3!} \left( \lambda \int d\vec{r}_1 U_1(\vec{r}_1) + \dots \right)^3 + \dots = \\ &= 1 + \lambda \int d\vec{r}_1 U_1(\vec{r}_1) + \frac{\lambda^2}{2!} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{\lambda^3}{3!} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 U_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) + \\ &\quad + \frac{1}{2!} \left( \lambda^2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 U_1(\vec{r}_1) U_1(\vec{r}_2) + \lambda^3 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 U_1(\vec{r}_1) U_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) + \dots \right) + \\ &\quad + \frac{1}{3!} \left( \lambda^3 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 U_1(\vec{r}_1) U_1(\vec{r}_2) U_1(\vec{r}_3) + \dots \right) + \dots \end{aligned}$$

si può riscrivere  $U_1(\vec{r}_1) U_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3)$  in una forma simmetrizzata

$$U_1(\vec{r}_1) U_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{3} [U_1(\vec{r}_1) U_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) + U_1(\vec{r}_2) U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) + U_1(\vec{r}_3) U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]$$

confrontando i termini dello stesso ordine in  $\lambda$

$$\begin{aligned} W_1(\vec{r}_1) &= U_1(\vec{r}_1) \\ W_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + U_1(\vec{r}_1) U_1(\vec{r}_2) \\ W_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= U_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) + U_1(\vec{r}_1) U_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) + U_1(\vec{r}_2) U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) + U_1(\vec{r}_3) U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \\ &\quad + U_1(\vec{r}_1) U_1(\vec{r}_2) U_1(\vec{r}_3) \\ &\vdots \end{aligned}$$

$$\boxed{W_N = U_N + \sum_{\alpha=2}^N \frac{1}{\alpha!} \left[ \sum_{p_\alpha=1}^{N-\alpha-1} \frac{N!}{p_1! p_2! \dots p_\alpha!} U_{p_1} U_{p_2} \dots U_{p_\alpha} \delta \left( N - \sum_{\gamma=1}^{\alpha} p_\gamma \right) \right]} \quad (3.24)$$



- $\mathcal{U}_N$  grafo connesso con  $N$  siti;
- $1/\alpha!$  conta le permutazioni nei sotto-cluster

$$\begin{aligned} \alpha = 2 : & \quad \mathcal{U}_1 \mathcal{U}_2, \mathcal{U}_2 \mathcal{U}_1 \\ \alpha = 3 : & \quad \mathcal{U}_1 \mathcal{U}_2 \mathcal{U}_3, \mathcal{U}_2 \mathcal{U}_1 \mathcal{U}_3, \mathcal{U}_2 \mathcal{U}_3 \mathcal{U}_1, \dots \end{aligned}$$

- $N!$  tiene conto di tutte le possibili combinazioni di coordinate;
- $p_1!, p_2!, \dots, p_\alpha!$  tiene conto degli scambi;
- $\frac{N!}{p_1! p_2! \dots p_\alpha!}$  serve a contare gli  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ ;
- $\mathcal{U}_{p_1} \mathcal{U}_{p_2} \dots \mathcal{U}_{p_\alpha}$  grafi disconnessi con  $m < N$  vertici

**Significato di  $W_N$  e  $\mathcal{U}_\ell$**

Per definizione:

$$W_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad \text{con } f_{ij} = e^{-\beta v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} - 1$$

$$W_3 = 1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{13}f_{12} + f_{12}f_{23}f_{31}$$



Graficamente si sono disegnati  $N$  vertici, ciascuna  $f_{ij}$  è una linea che connette 2 vertici  $i, j$ .  $W_N$  è la somma di tutti i possibili grafi (connessi e non connessi) con  $N$  vertici connessi da  $M$  linee

$$M = 0, 1, \dots, \frac{1}{2}N(N-1)$$

Quando si integra sulle coordinate, alcuni contributi coincidono:

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 W_3 = \underbrace{\dots + 3 \dots}_{\text{NON CONNESSI}} + \underbrace{3 \dots + \dots}_{\text{CONNESSI} \rightarrow \int \mathcal{U}_3}$$

$$\int W = \text{somma su tutti i possibili grafi}$$

$$\int \mathcal{U} = \text{somma sui grafi connessi}$$

**Interpretazione della funzione di gran partizione**

Adesso valutiamo la funzione di partizione esplicitamente

$$W_N = \sum_{\{m_\ell\}}^* \prod_{\ell} \mathcal{U}_\ell$$

dove

$$* : \text{vincolo } \sum_{\ell} \ell m_\ell = N$$

$\{m_\ell\}$  : grafi connessi con  $\ell$  vertici

$\prod_{\ell} \mathcal{U}_\ell$  : sotto-grafi



quindi

$$Z_N = \sum_{\{m_\ell\}}^* \prod_{\ell} \int d^N \vec{r} \mathcal{U}_\ell = \sum_{\{m_\ell\}}^* \prod_{\ell} (V \ell! b_\ell)^{m_\ell}$$

aggiungo un fattore di molteplicità associato a  $\{m_\ell\}$ :

$$\frac{N!}{\prod_{\ell} [(\ell!)^{m_\ell} m_\ell!]}$$

- $N!$  è il numero totale di permutazioni;
- $\ell!$  tiene conto del numero di permutazioni all'interno di un dato cluster, ad esempio

$$\mathcal{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \qquad \mathcal{U}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

- $m_\ell!$  rimuove il conteggio multiplo associato allo scambi dei  $\mathcal{U}$ , ad esempio

$$\mathcal{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \mathcal{U}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \qquad \mathcal{U}(\vec{r}_3, \vec{r}_4) \mathcal{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$Z_N = \sum_{\{m_\ell\}}^* \prod_{\ell} \frac{N!}{(\ell!)^{m_\ell} m_\ell!} (V \ell! b_\ell)^{m_\ell} = \sum_{\{m_\ell\}} \prod_{\ell} \frac{N!}{(\ell!)^{m_\ell} m_\ell!} (V \ell! b_\ell)^{m_\ell} \delta(N - \sum_{\ell} \ell m_\ell)$$

utilizzando l'ensemble grancanonico si può eliminare il vincolo sulle  $N$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{\lambda^N}{N!} Z_N = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \sum_{\{m_\ell\}} \prod_{\ell} \frac{N!}{(\ell!)^{m_\ell} m_\ell!} (V \ell! b_\ell)^{m_\ell} \delta(N - \sum_{\ell} \ell m_\ell) = \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} \lambda^N \sum_{\{m_\ell\}} \prod_{\ell} \frac{1}{m_\ell!} (V b_\ell)^{m_\ell} \delta(N - \sum_{\ell} \ell m_\ell) = \\ &= \sum_{\{m_\ell\}} \prod_{\ell} \frac{1}{m_\ell!} (V \lambda^\ell b_\ell)^{m_\ell} = \\ &= \sum_{m_1=0}^{+\infty} \sum_{m_2=0}^{+\infty} \dots \left\{ \prod_{\ell=1}^{+\infty} (V \lambda^\ell b_\ell)^{m_\ell} \frac{1}{m_\ell!} \right\} = \\ &= \prod_{\ell=1}^{+\infty} \left\{ \sum_{m_\ell=0}^{+\infty} \frac{(V \lambda^\ell b_\ell)^{m_\ell}}{m_\ell!} \right\} = \prod_{\ell=1}^{+\infty} \exp\{V \lambda^\ell b_\ell\} = \\ &= \exp \left\{ V \sum_{\ell=1}^{+\infty} \lambda^\ell b_\ell \right\} \end{aligned}$$

ho trovato, così, la solita espressione per  $\mathcal{Z}$ .

Questo equivale a dire che bisogna contare solo i grafi, le parti disconnesse sono già risommate e non si deve fare il calcolo esplicito.

### Calcolo dei vari coefficienti B

$$B_1 = 1$$

$$B_2 = -b_2 = -\frac{1}{2!V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \mathcal{U}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{2V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} f(r)$$

$$B_3 = 4b_2^2 - 2b_3 = 4 \left( -\frac{1}{2} \int d\vec{r} f(r) \right)^2 - 2 \frac{1}{3!V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \mathcal{U}_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$



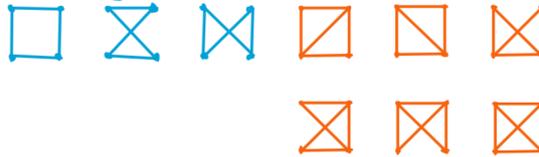
$$\mathcal{M}_3 \longrightarrow 3 \text{ (V-shaped graph)} + 1 \text{ (triangle graph)}$$

$$B_3 = \left( \int d\vec{r} f(r) \right)^2 - \frac{1}{3V} \left( 3 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) - \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) f(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|) \right) = -\frac{1}{3V} \left( \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) f(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|) \right)$$

Si può dimostrare che

$$B_n = -\frac{1}{nV} \frac{1}{(n-2)!} \sum \left( \int \text{grafi } n \text{ vertici che rimangono connessi togliendo un vertice e le sue connessioni} \right)$$

$$B_3 = -\frac{1}{3V} \left( \text{triangle graph} \right)$$

$$B_4 = -\frac{1}{8V} \left\{ 3 \text{ (square)} + 6 \text{ (square with one diagonal)} + 3 \text{ (square with two diagonals)} \right\}$$


### 3.3 Funzioni di correlazione e termodinamica

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} v_{ij}$$

$$p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})}$$

$$\langle A \rangle = \int d^N \vec{r} A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

la densità media locale di una particella è data da

$$n_1(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle = N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N p(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{con} \quad \int d\vec{r} n_1(\vec{r}) = N$$

analogamente si definiscono le varie **funzioni di correlazione**

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i) \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j) \right\rangle = N(N-1) \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.25)$$



più in generale

$$n_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) = \frac{N!}{(N-k)!} \int d\vec{r}_{k+1} \dots d\vec{r}_N p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{N!}{(N-k)!} \frac{1}{Z_N} \int d\vec{r}_{k+1} \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}}$$

Adesso si va a dimostrare che le proprietà termodinamiche di un gas di particelle dipendono solo da  $n_2$  (le altre non servono).

- Energia totale (con sistema invariante per traslazione)

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle E_{\text{cinetica}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \\ \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}} = \\ &= \frac{1}{Z_N} \sum_{i<j} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N v_{ij} e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}} = \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{N(N-1)}{2} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N v(\vec{r}_{ij}) e^{-\beta \sum_{i<j} v(\vec{r}_{ij})} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{Z_N} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N v(\vec{r}_{ij}) e^{-\beta \sum_{i<j} v(\vec{r}_{ij})} = \\ &= \frac{1}{2} N(N-1) \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N v(\vec{r}_{ij}) p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 v(\vec{r}_{12}) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned}$$

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{V}{2} \int d\vec{r} v(\vec{r}) n_2(\vec{r})} \quad \text{con } \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (3.26)$$

- Pressione (con  $V = L^3$ )

$$\begin{aligned} p &= - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial}{\partial V} \log Z_N \right|_T \\ \frac{\partial}{\partial V} \log Z_N &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial V} = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial V} = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial L} \left( \frac{\partial V}{\partial L} \right)^{-1} = \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial L} \left( \frac{\partial L^3}{\partial L} \right)^{-1} = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial L} (3L^2)^{-1} = \frac{1}{Z_N} \frac{1}{3L^2} \frac{\partial Z_N}{\partial L} = \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{L}{3V} \frac{\partial Z_N}{\partial L} \\ \frac{\partial Z_N}{\partial L} &= \frac{\partial}{\partial L} \left[ \int_0^{L^3} d\vec{r}_1 \dots \int_0^{L^3} d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i<j} v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial L} \left[ V^N \int_0^{1^3} d\vec{r}_1 \dots \int_0^{1^3} d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i<j} v(L|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \right] = \\ &= \frac{3N}{L} V^N \int_0^{1^3} d\vec{r}_1 \dots \int_0^{1^3} d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i<j} v(L|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} + \\ &\quad + V^N \frac{\partial}{\partial L} \left[ V^N \int_0^{1^3} d\vec{r}_1 \dots \int_0^{1^3} d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i<j} v(L|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \right] = \\ &= \frac{3N}{L} Z_N - \frac{\beta}{L} \int_0^{L^3} d\vec{r}_1 \dots \int_0^{L^3} d\vec{r}_N \sum_{i<j} \left( \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial v(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \right) e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_N} \frac{L}{3V} \frac{\partial Z_N}{\partial L} &= \frac{1}{Z_N} \frac{L}{3V} \left[ \frac{3N}{L} Z_N - \frac{\beta}{L} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \sum_{i < j} \left( \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial v(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \right) e^{-\beta \sum_{i < j} v_{ij}} \right] = \\
 &= \frac{L}{3V} \left[ \frac{3N}{L} - \frac{\beta}{L} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \sum_{i < j} \left( \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial v(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \right) p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] = \\
 &= \frac{L}{3V} \left[ \frac{3N}{L} - \frac{\beta}{L} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \frac{N(N-1)}{2} \left( \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial v(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \right) p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] = \\
 &= \frac{L}{3V} \left[ \frac{3N}{L} - \frac{\beta}{2L} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left( \vec{r}_{12} \cdot \frac{\partial v(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_{12}} \right) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] = \\
 &= \frac{N}{V} - \frac{\beta}{6V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left( \vec{r}_{12} \cdot \frac{\partial v(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_{12}} \right) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)
 \end{aligned}$$

$$\boxed{p = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{6V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left( \vec{r}_{12} \cdot \frac{\partial v(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_{12}} \right) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \quad (3.27)$$

Adesso si ricava una formula ricorsiva per  $n_2$

$$\begin{aligned}
 n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{N(N-1)}{Z_N} \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{r}_{ij})} = N(N-1) \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\
 \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{N(N-1)}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{r}_{ij})} = \\
 &= \frac{N(N-1)}{Z_N} \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N (-\beta) \left[ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \sum_{j \geq 2} v(\vec{r}_{1j}) \right] e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{r}_{ij})} = \\
 &= -\beta \frac{N(N-1)}{Z_N} \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \left[ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} v(\vec{r}_{12}) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \sum_{j \geq 3} v(\vec{r}_{1j}) \right] e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{r}_{ij})} = \\
 &= -\beta \frac{N(N-1)}{Z_N} \frac{\partial v(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_1} \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{r}_{ij})} - \\
 &\quad - \beta \frac{N(N-1)}{Z_N} \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \left[ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \sum_{j \geq 3} v(\vec{r}_{1j}) \right] e^{-\beta \sum_{i < j} v(\vec{r}_{ij})} = \\
 &= -\beta \frac{\partial v(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_1} N(N-1) \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) - \\
 &\quad - \beta N(N-1) \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \left[ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \sum_{j \geq 3} v(\vec{r}_{1j}) \right] p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \\
 &= -\beta \left[ \frac{\partial v(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_1} \right] n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \beta N(N-1) \int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N (N-2) \frac{\partial v(\vec{r}_{13})}{\partial \vec{r}_1} p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \\
 &= -\beta \left[ \frac{\partial v(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_1} \right] n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \beta \int d\vec{r}_3 \left[ \frac{\partial v(\vec{r}_{13})}{\partial \vec{r}_1} \right] n_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{\nabla}_1 n_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\beta [\vec{\nabla}_1 v(\vec{r}_{12})] n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \beta \int d\vec{r}_3 [\vec{\nabla}_1 v(\vec{r}_{13})] n_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)} \quad (3.28)$$

A causa della presenza del termine  $n_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ , questa è un'equazione differenziale non chiusa. Per ricavare tale termine bisogna iterare quanto fatto

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} n_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \dots$$

da cui emerge un fattore  $n_4$  e così via.

La ricorsione crea una gerarchia di equazioni differenziali in cascata che non si chiude, aumentando ogni volta l'ordine. Queste equazioni prendono il nome di **equazioni di Born-Green**, mentre la gerarchia

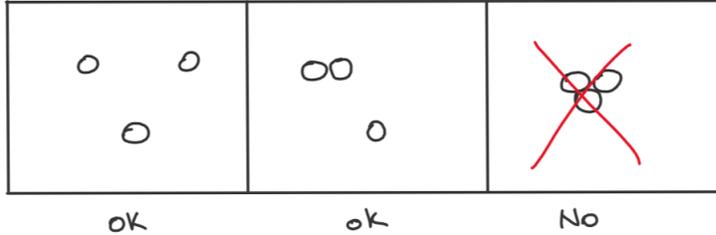


viene detta **gerarchia BBGKY**.<sup>4</sup> La gerarchia si chiude effettuando opportune approssimazioni, ovvero facendo un troncamento.

**Approssimazione di Kirkwood**

$$n_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \simeq \frac{n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) n_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3)}{n_1(\vec{r}_1) n_1(\vec{r}_2) n_1(\vec{r}_3)} \quad (3.29)$$

Tale approssimazione descrive la *bassa densità* ed interrompe la gerarchia BBGKY all'ordine 3.



Significato probabilistico: sia  $p(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3)$  la probabilità di avere una particella in  $\vec{X}_1, \dots$

$$\begin{cases} p(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3) = p(\vec{X}_3 | \vec{X}_1, \vec{X}_2) p(\vec{X}_1, \vec{X}_2) & \text{teorema di Bayes} \\ p(\vec{X}_3 | \vec{X}_1, \vec{X}_2) = p(\vec{X}_3 | \vec{X}_2) & \text{suppongo 1 e 3 indipendenti (bassa densità)} \end{cases}$$

$$p(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3) = p(\vec{X}_3 | \vec{X}_2) p(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = \frac{p(\vec{X}_3, \vec{X}_2)}{p(\vec{X}_2)} p(\vec{X}_1, \vec{X}_2)$$

dato che 1 e 3 sono indipendenti

$$p(\vec{X}_1, \vec{X}_3) = p(\vec{X}_1) p(\vec{X}_3) \implies \frac{p(\vec{X}_1, \vec{X}_3)}{p(\vec{X}_1) p(\vec{X}_3)} = 1$$

allora sostituendo

$$p(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3) = \frac{p(\vec{X}_1, \vec{X}_2) p(\vec{X}_1, \vec{X}_3) p(\vec{X}_2, \vec{X}_3)}{p(\vec{X}_1) p(\vec{X}_2) p(\vec{X}_3)}$$

<sup>4</sup>Bogoljubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon



## Capitolo 4

# Transizioni di fase e fenomeni critici

### 4.1 Termodinamica delle transizioni di fase

Una transizione di fase è una trasformazione di un sistema termodinamico da un dato stato della materia ad un altro come una conseguenza della variazione di una qualche quantità termodinamica.

transizione di fase  $\leftrightarrow$  discontinuità di qualche quantità termodinamica

Esistono sostanzialmente 2 tipi di comportamento:

1. cambia lo stato del sistema (gas  $\leftrightarrow$  liquido  $\leftrightarrow$  solido);
2. qualche proprietà termodinamica cambia con discontinuità (paramagnete  $\leftrightarrow$  ferromagnete, solido  $\leftrightarrow$  solido): la simmetria del sistema sta cambiando.

**Classificazione di Ehrenfest**<sup>1</sup>: una transizione di fase è di ordine  $n$  se la derivata  $n$ -esima del potenziale termodinamico è discontinua.

- Ordine 1: derivata prima discontinua

calore latente	$S = - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right _p$	discontinua	$n = 1$
----------------	--	-------------	---------

esempio: solido/liquido, liquido/gas.

- Ordine 2: derivata seconda discontinua

$m$ magnetizzazione	$h$ campo	$\chi$ suscettività magnetica
$m = - \frac{\partial F}{\partial h}$	continua	
$\chi = \frac{\partial m}{\partial h}$	discontinua	$n = 2$

esempio: paramagnetico/ferromagnetico.

Questa classificazione presenta alcune problematiche:

1. non spiega il concetto di rottura di simmetria;
2. non tiene conto di alcuni tipi di discontinuità (ad esempio divergenti, logaritmiche, ...).

Si è superato in questo modo la suddivisione in  $n$  classi per passare alla **classificazione di Ginzburg-Landau** dove ci sono solamente 2 tipi di transizioni di fase:

1. transizioni del I ordine  $n = 1$  (calore latente, ...);
2. transizioni continue  $n \geq 2$  (la derivata prima di  $F$  e  $G$  è continua).

Tutto ciò che non rientra nelle transizioni di I ordine, vengono messe in quelle continue. Un sistema che presenta transizioni di fase continue è caratterizzato da un certo grado di universalità.

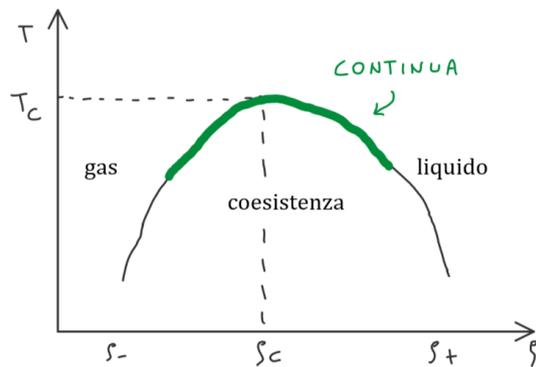
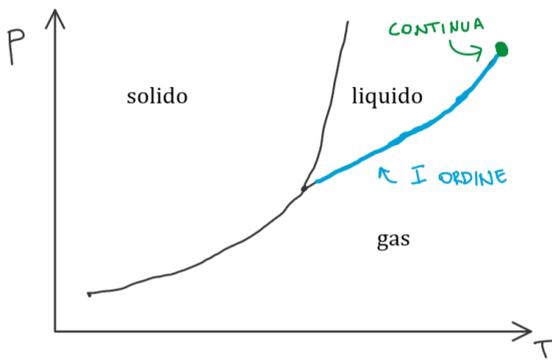
*Osservazione 12.* Nella classificazione di Ginzburg-Landau non si trovano transizioni di fase topologiche.

<sup>1</sup>Ehrenfest fu il primo a classificare le transizioni di fase.



**Evidenze sperimentali**

- Fluido di Van der Waals

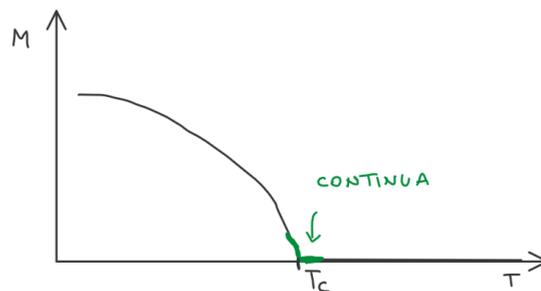


$$|\rho_+ - \rho_-| \sim |T - T_c|^{0.33}$$

$$k_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}$$

$$c_V \sim |T - T_c|^{-\alpha}$$

- Sistemi magnetici



$$M \sim |T - T_c|^{0.33}$$

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial T} \sim |T - T_c|^{-\gamma}$$

- Analogamente per superconduttore/metallo normale, superfluido/liquido normale.

Quello che si osserva, quindi, è la presenza di **leggi di potenza** descritte dai cosiddetti **esponenti critici**.

**4.1.1 Teoria di Yang-Lee**

Yang e Lee spiegarono, partendo dalla funzione di partizione  $Z$ , in maniera piuttosto rigorosa quando si ha una transizione di fase.

Le transizioni di fase si manifestano come singolarità nelle funzioni termodinamiche. Come emergono dalla funzione di partizione? Per un sistema con un numero finito di particelle  $N$  in un volume finito  $V$ , l'energia  $\{E_n\}$  (ovvero i possibili valori dell'energia) è discreta.

$$Z_N = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad \text{positiva e analitica per } \beta > 0$$

Le transizioni di fase si verificano solamente nel limite termodinamico

$$V \rightarrow +\infty \quad N \rightarrow +\infty \quad \frac{N}{V} \rightarrow \text{costante}$$



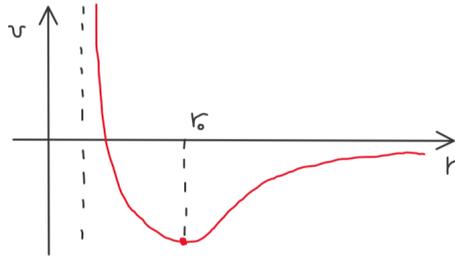


Figura 4.1: Potenziale di Lennard-Jones: attrattivo per  $r > r_0$ , infinitamente repulsivo per  $r < r_0$ .

Si supponga di trattare un sistema di particelle come un insieme di sfere rigide con il tipico potenziale intermolecolare di Lennard-Jones

$$\text{Il numero massimo di particelle dipende dal volume } V \qquad M = M(V)$$

Dato che  $Z_N(V) = 0$  per  $N > M$  in quanto  $v(r < r_0) = +\infty$ , allora si può scrivere la funzione di gran partizione come un polinomio di grado  $M$  in  $z = e^{\beta\mu} > 0$

$$\mathcal{Z}(z, T, V) = \sum_{N=0}^M z^N Z_N(T, V) = 1 + zZ_1(T, V) + z^2 Z_2(T, V) + \dots > 1 \quad (4.1)$$

Per il teorema fondamentale dell'algebra si hanno  $M$  zeri per  $\mathcal{Z}$ :  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_M$

$$\mathcal{Z}(z) = \prod_{N=1}^M \left( \frac{\xi_N - z}{\xi_N} \right) \qquad \mathcal{Z}(0) = 1 \quad (4.2)$$

Dato che  $\mathcal{Z}(z) \in \mathbb{R}$  per  $z \in \mathbb{R}$ , le radici devono presentarsi come una coppia coniugata  $(\xi_j, \xi_j^*)$ : in generale non ci sono radici reali positive.

Dal formalismo gran canonico si ha

$$\begin{cases} \frac{pV}{k_B T} = \log \mathcal{Z} \\ N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \\ p = \frac{k_B T}{V} \log \mathcal{Z} \\ \frac{1}{v} = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \implies v = \frac{V}{z \partial_z \log \mathcal{Z}} \end{cases}$$

per un qualsiasi  $V$  finito, sia  $p$  che  $v$  sono analitiche in  $z$ :  $p$  necessita di essere analitica in  $v$  (in particolare per valori reali di  $v$ ). Le funzioni termodinamiche sono così libere da singolarità e possono essere stabili.

Sia  $p > 0$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T &= \frac{\partial p}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial v} \Big|_T = \left( \frac{k_B T}{V} \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \right) \left( \frac{\partial v}{\partial z} \Big|_T \right)^{-1} = \dots \\ \frac{\partial v}{\partial z} &= -V \frac{\partial_z \log \mathcal{Z} + z \partial_z^2 \log \mathcal{Z}}{(z \partial_z \log \mathcal{Z})^2} \\ \dots &= \left( \frac{k_B T}{V} \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} \right) \left( -V \frac{\partial_z \log \mathcal{Z} + z \partial_z^2 \log \mathcal{Z}}{(z \partial_z \log \mathcal{Z})^2} \right)^{-1} = \\ &= -\frac{k_B T}{V^2} \frac{z^2 (\partial_z \log \mathcal{Z})^3}{\partial_z \log \mathcal{Z} + z \partial_z^2 \log \mathcal{Z}} < 0 \\ \partial_z \log \mathcal{Z} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} (Z_1 + 2zZ_2 + \dots) > 0 \end{aligned}$$



$$k_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T > 0 \quad \text{sistema stabile}$$

Le singolarità, quindi, si manifestano solo quando  $V \rightarrow +\infty$  con  $v$  fissato:

$$\begin{cases} \frac{p}{k_B T} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \log Z \\ \frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \log Z \end{cases} \quad (4.3)$$

*Osservazione 13.* Per scambiare limite e derivata è necessario avere una convergenza uniforme.

Le transizioni di fase sono controllate dalle distribuzioni delle radici di  $Z$  nel piano complesso  $z$ .

**Teorema 11** (Lee-Yang 1). *Il limite*

$$\mathcal{F}_\infty(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \log Z \quad (4.4)$$

esiste  $\forall z > 0$  ed è una funzione continua e non decrescente di  $z$ . Inoltre, non dipende dalla forma di  $V$  a patto che la superficie non scali più di  $V^{2/3}$ .

**Teorema 12** (Lee-Yang 2). *Sia  $R$  una regione del piano complesso  $z$  che contiene un segmento dell'asse reale positivo e non sono presenti radici di  $Z$ .*

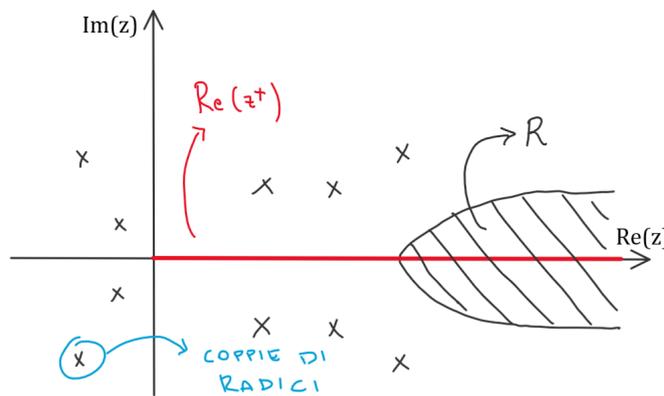


Figura 4.2: Regione di interesse fisico:  $\text{Re}\{z^+\}$ . Gli zeri non si trovano mai sull'asse reale (per ora non ci interessa perché  $z \in \mathbb{R}$ ).

Allora, in  $R$ , la funzione

$$\frac{1}{V} \log Z \quad (4.5)$$

converge uniformemente per  $V \rightarrow +\infty$  e tale limite è analitico  $\forall z \in R$ .

*Osservazione 14.* Le transizioni di fase a livello formale sono connesse con la possibilità che emergano degli zeri nella funzione di partizione gran canonica rigorosamente nel limite termodinamico.

Nel caso di limite termodinamico può succedere che esistano degli zeri che si avvicinano all'asse reale e collasino su di esso: ciò comporterebbe dei problemi per quanto riguarda la convergenza uniforme (non si può garantire lo scambio tra limite e derivata). Questa situazione è collegata alle transizioni di fase.

Una fase termodinamica è definita da quei valori di  $z$  contenuti in una data regione  $R$  (teorema 12) e la corrispondente equazione di stato risulta essere:

$$\begin{cases} \frac{p(z)}{k_B T} = \mathcal{F}_\infty(z) \\ \frac{1}{v(z)} = z \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{F}_\infty(z) \end{cases} \quad (4.6)$$



si può dimostrare che la fase è stabile in quanto

$$p > 0 \qquad \frac{dp}{dv} < 0$$

Se  $R$  include l'intero asse  $z \in \mathbb{R}^+$ , allora il sistema esiste in una singola fase.

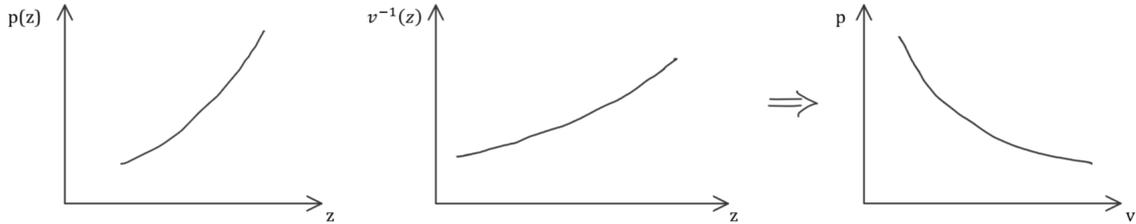
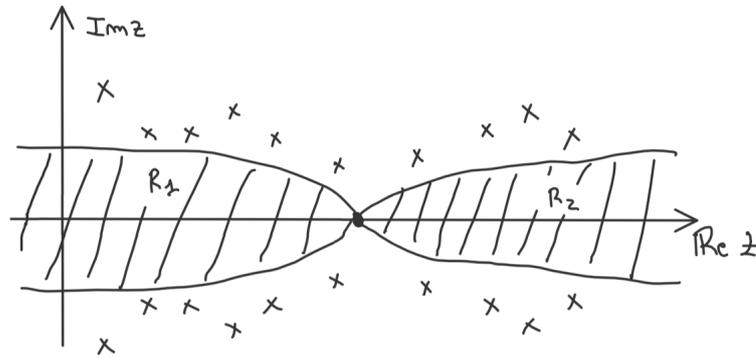


Figura 4.3: Viene ricavata  $p = p(v)$  eliminando  $z$ .

Invece, se uno zero di  $\mathcal{Z}$  si avvicina ad un punto  $z_0 > 0$  con  $z_0 \in \mathbb{R}^+$  allora ci saranno 2 regioni  $R_1$  ed  $R_2$  separate dal punto  $z_0$ . A  $z = z_0$ ,  $p(z)$  deve essere continua (teorema 11), ma la sua derivata può essere discontinua.



Fase 1 per  $z < z_0$

Fase 2 per  $z > z_0$

Adesso si noti che

$$\frac{1}{v(z)} \qquad \text{funzione non decrescente di } z$$

infatti ricordando il risultato (2.47)

$$z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v} = z \frac{\partial}{\partial z} \left( z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{V} \log \mathcal{Z} \right) \propto \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \geq 0$$

Possono succedere 2 cose:

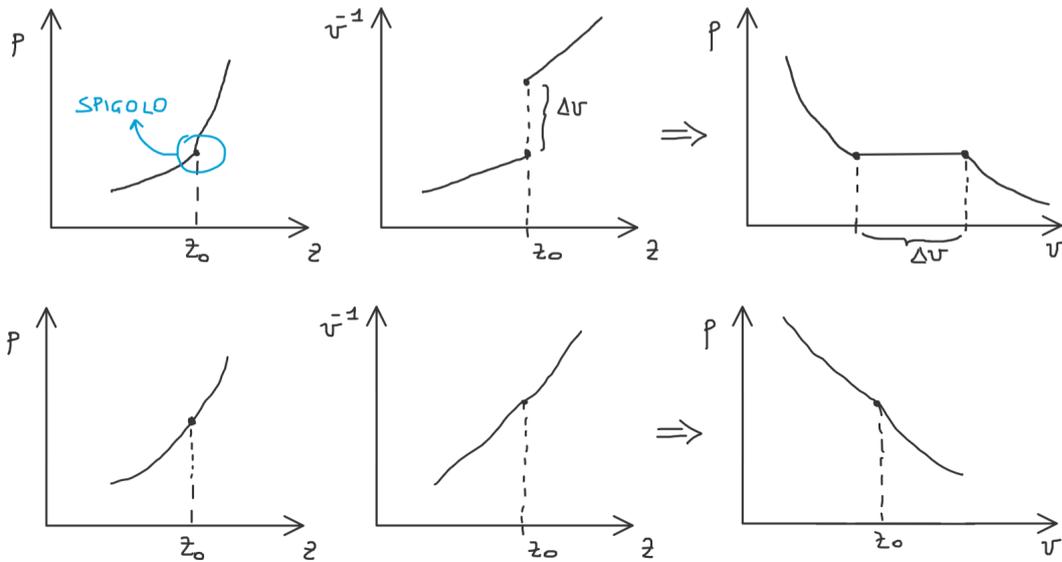
1. Se  $\frac{\partial p}{\partial z}$  è discontinua,  $v^{-1}(z)|_{z_0}$  deve avere un salto

Transizioni del I ordine

2. Se  $\frac{\partial p}{\partial z}$  è continua, ma  $\frac{\partial^2 p}{\partial z^2}|_{z_0}$  è discontinua

Transizioni continue

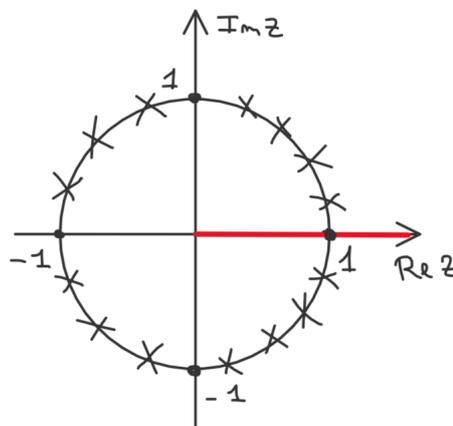




**Un possibile modello** Si consideri un gas reticolare con interazioni attrattive. In ciascun sito si inserisce al più 1 atomo; atomi su siti diversi interagiscono mediante un potenziale del tipo Lennard-Jones

$$v_{ij} = \begin{cases} +\infty & \text{2 atomi sullo stesso sito} \\ < 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

**Teorema 13** (del cerchio di Lee-Yang). Per questo modello le soluzioni in  $z$  di  $Z(z, T, V) = 0$  giacciono sul cerchio unitario nel piano complesso  $z$ .



Per un  $V$  finito, le radici appaiono in coppia  $(\bar{z}, z^*)$  e nessuna tocca l'asse reale. Per  $V \rightarrow +\infty$  2 radici possono avvicinarsi a  $z = 1$ : al massimo si trova 1 punto di transizione.

Siano  $\theta_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) le fasi angolari delle radici (parametrizzazione degli zeri):

$$Z = C \prod_k (z - e^{i\theta_k})$$

dato che  $Z(0) = 1$  è necessario che  $C = \prod_k (-e^{i\theta_k})^{-1}$

$$\Rightarrow Z = \prod_k \frac{z - e^{i\theta_k}}{-e^{-i\theta_k}}$$



Per  $V \rightarrow +\infty$  le radici diventano distribuite in maniera continua: in questo modo definiamo una funzione<sup>2</sup> di distribuzione  $g(\theta)$  degli zeri di  $\mathcal{Z}$

$$\frac{1}{V} \sum_k \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} \int_0^{2\pi} d\theta g(\theta)$$

Sfruttando il fatto che le radici appaiono in coppie di complessi coniugati  $(\theta_k, -\theta_k)$ , da cui  $g(\theta) = g(-\theta)$

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &= \log \left( \prod_k \frac{z - e^{i\theta_k}}{-e^{-i\theta_k}} \right) = \sum_k \log \left( \frac{z - e^{i\theta_k}}{-e^{-i\theta_k}} \right) \simeq \\ &\stackrel{V \rightarrow +\infty}{\simeq} V \int_0^{2\pi} d\theta g(\theta) \log \left( \frac{z - e^{i\theta}}{-e^{-i\theta}} \right) = \\ &\stackrel{(z, z^*)}{=} V \int_0^\pi d\theta g(\theta) \log \left[ \frac{(z - e^{i\theta})(z - e^{-i\theta})}{(-e^{-i\theta})(-e^{i\theta})} \right] = \\ &= V \int_0^\pi d\theta g(\theta) \log (z^2 + 1 - 2z \cos \theta) \end{aligned}$$

$$z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = zV \int_0^\pi d\theta g(\theta) \frac{2z - 2 \cos \theta}{z^2 + 1 - 2z \cos \theta}$$

segue che

$$\begin{cases} \frac{p}{k_B T} = \int_0^\pi d\theta g(\theta) \log (z^2 + 1 - 2z \cos \theta) \\ \frac{1}{v} = 2z \int_0^\pi d\theta g(\theta) \frac{z - \cos \theta}{z^2 + 1 - 2z \cos \theta} \end{cases} \quad (4.7)$$

L'unico punto dove le singolarità possono verificarsi è a  $z = 1$  nel caso in cui gli integrali divergono per  $\theta = 0$ , infatti

$$z^2 + 1 - 2z \cos \theta \geq z^2 + 1 - 2z = (z - 1)^2 \quad (4.8)$$

- se  $g(\theta = 0) = 0$  allora non ci sono transizioni di fase (sistema regolare);
- se  $g(\theta = 0) \neq 0$  allora il punto  $z = 1$  è singolare e le precedenti equazioni per  $p$  e  $1/v$  daranno differenti funzioni per  $z > 1$  e  $z < 1$  che non possono continuare analiticamente l'una nell'altra:

fase 1:  $z < 1$

fase 2:  $z > 1$

### 4.1.2 Transizioni di fase: gas di Van der Waals

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = Nk_B T$$

Si è trovata l'esistenza di un punto critico quando  $(V - V_c)^3 = 0$

$$V_c = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27b} \frac{1}{Nk_B}$$

definendo

$$\bar{p} = \frac{p}{p_c} \qquad \bar{V} = \frac{V}{V_c} \qquad T = \frac{T}{T_c}$$

<sup>2</sup>Analogo della densità degli stati dei  $\theta_k$ .



si può scrivere l'equazione di Van der Waals indipendentemente dai dettagli del gas

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

Risulta utile esprimere tutto rispetto alle deviazioni rispetto il punto critico

$$\mathcal{P} = \frac{p - p_c}{p_c} \quad \mathcal{V} = \frac{V - V_c}{V_c} \quad \mathcal{T} = \frac{T - T_c}{T_c} \quad \mathcal{P}, \mathcal{V}, \mathcal{T} \ll 1$$

- Punto critico

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_T &= \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\Big|_T = 0 \\ \implies \mathcal{P} &\sim \mathcal{V}^\delta \quad (\delta = 3) \end{aligned}$$

- Capacità termica

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V$$

dai risultati della teoria di Van der Waals si ha

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N \Big|_V \\ Z_N &\simeq V^N e^{-N^2 a(T)/2V} \\ a(T) &\simeq 4\pi\beta \int dr r^2 v(r) \quad \beta \ll 1 \\ \implies U &= \frac{3}{2}Nk_B T - 4\pi \int dr r^2 v(r) \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2}Nk_B \\ C_V &\sim \mathcal{T}^\alpha \quad (\alpha = 0) \end{aligned}$$

- Compressibilità isoterma

$$k_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\partial p / \partial V}\Big|_T$$

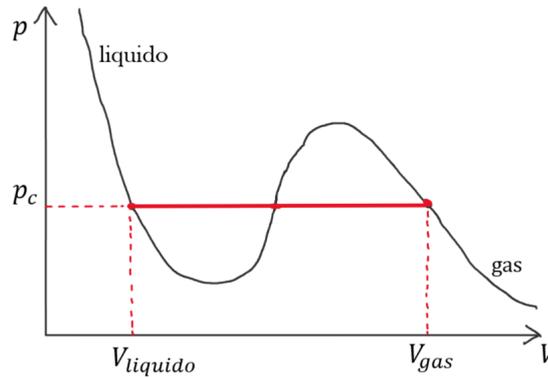
dall'equazione di Van der Waals

$$\begin{aligned} p &= \frac{Nk_B T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \\ \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_T &= -\frac{Nk_B T}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} \\ \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_{T, V_c} &= -\frac{Nk_B T}{4b^2} + \frac{2}{27b^3} \frac{27b Nk_B T_c}{8} = \frac{Nk_B}{4b^2} (T_c - T) \\ k_T &= -\frac{1}{V} \frac{4b^2}{Nk_B T_c - T} \\ \implies k_T &\sim |\mathcal{T}|^{-\gamma} \quad (\gamma = 1) \end{aligned}$$

- Riscrivo l'equazione degli stati corrispondenti

$$\begin{aligned} \left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)\left(\bar{V} - \frac{1}{3}\right) &= \frac{8}{3}\bar{T} \\ \bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2} &= \frac{8}{3}\bar{T} \frac{3}{3\bar{V} - 1} \\ \frac{p}{p_c} &= \frac{8T/T_c}{3\bar{V} - 1} - \frac{3}{\bar{V}^2} \end{aligned}$$





Per la regione  $T < T_c$  si hanno 2 soluzioni stabili:

$$\frac{p}{p_c} = \frac{8T/T_c}{3\bar{V}_{\text{liquido}} - 1} - \frac{3}{\bar{V}_{\text{liquido}}^2} \qquad \frac{p}{p_c} = \frac{8T/T_c}{3\bar{V}_{\text{gas}} - 1} - \frac{3}{\bar{V}_{\text{gas}}^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{8T/T_c}{3\bar{V}_\ell - 1} - \frac{3}{\bar{V}_\ell^2} &= \frac{8T/T_c}{3\bar{V}_g - 1} - \frac{3}{\bar{V}_g^2} \\ 8 \frac{T}{T_c} \left( \frac{1}{3\bar{V}_\ell - 1} - \frac{1}{3\bar{V}_g - 1} \right) &= 3 \left( \frac{1}{\bar{V}_\ell^2} - \frac{1}{\bar{V}_g^2} \right) \\ 8 \frac{T}{T_c} \frac{3\bar{V}_g - 3\bar{V}_\ell}{(3\bar{V}_\ell - 1)(3\bar{V}_g - 1)} &= 3 \frac{\bar{V}_g^2 - \bar{V}_\ell^2}{\bar{V}_\ell^2 \bar{V}_g^2} \\ \frac{T}{T_c} &= \frac{(\bar{V}_g + \bar{V}_\ell)(3\bar{V}_\ell - 1)(3\bar{V}_g - 1)}{8\bar{V}_\ell^2 \bar{V}_g^2} \end{aligned}$$

$$\bar{V}_\ell = \frac{V_c - \varepsilon}{V_c} \qquad \bar{V}_g = \frac{V_c + \varepsilon}{V_c}$$

sviluppando si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_c} &\sim 1 - \frac{\varepsilon^2}{4V_c^2} + \mathcal{O}(\varepsilon^4) \\ \varepsilon &\sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \\ \implies \Delta V &\sim -t^\beta \quad (\beta = 1/2) \end{aligned}$$

Ricapitolando

$$\begin{array}{ll} C_V \sim |\mathcal{T}|^{-\alpha} & \alpha = 0 \\ \Delta\rho \sim |\mathcal{T}|^\beta & \beta = \frac{1}{2} \\ k_T \sim |\mathcal{T}|^{-\gamma} & \gamma = 1 \\ p \sim \Delta\rho^\delta & \delta = 3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \\ \\ \\ (T = T_c) \end{array} \quad (T < T_c)$$

Gli esponenti  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  sono detti **esponenti critici** e sono legati all'universalità delle transizioni di fase.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Nessuna dipendenza dal particolare modello di studio.



## 4.2 Sistemi magnetici e modello di Ising

Si vuole far vedere che prendendo un modello diverso, in questo caso il modello di Ising, effettuando opportune approssimazioni, si hanno gli stessi esponenti critici nella transizione di fase.

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (4.9)$$

$-J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j$  interazione tra spin

$-h \sum_i S_i$  effetto del campo magnetico  $h$

$S_i = \pm 1$  variabili di spin classici discretizzati a 2 variabili  $\uparrow\downarrow$  (moneta testa/croce)  
 $\langle i, j \rangle$  nozione di vicinanza: primi vicini su reticolo

$$\begin{array}{l} \uparrow\uparrow \quad \downarrow\downarrow \\ S_i S_j = +1 \\ E = -J \end{array}$$

configurazione ferromagnetica

$$\begin{array}{l} \uparrow\downarrow \quad \downarrow\uparrow \\ S_i S_j = -1 \\ E = +J \end{array}$$

configurazione anti-ferromagnetica

- $1D$ :  $\exists$  soluzione analitica (facile), ma non c'è transizione di fase  $\implies$  banale;
- $2D$  (reticolo quadrato):  $\exists$  soluzione analitica (Onsager),  $\exists$  transizione di fase continua;
- $D > 2$ :  $\nexists$  soluzione analitica,  $\exists$  transizione di fase continua.

Si è scoperto che gli esponenti critici dipendono dalla dimensione  $D$  e che si può applicare l'approssimazione di campo medio per  $D \geq 4$  e funzionare bene nell'intorno del punto critico. La dimensione  $D = 4$  viene detta **dimensione critica** (numero di coordinazione  $\geq 8$ ).

Effettuo l'**approssimazione di Weiss** (detta anche di **campo medio o molecolare**).

magnetizzazione media

$$m_i \equiv \langle S_i \rangle$$

$$S_i = m_i + \delta S_i$$

$$|\delta S_i| \ll 1$$

$$S_i S_j = (m_i + \delta S_i)(m_j + \delta S_j) = m_i m_j + m_i \delta S_j + m_j \delta S_i + \underbrace{\delta S_i \delta S_j}_{=0}$$

$$S_i S_j \simeq m_i m_j + m_i \delta S_j + m_j \delta S_i$$

Suppongo che il sistema sia *invariante per traslazione*:

$$m_i = m \quad \forall i \implies \delta S_i = \delta S_j$$

$$S_i S_j \simeq m^2 + m \delta S_j + m \delta S_i = m^2 + m (\delta S_i + \delta S_j) = m^2 + m 2\delta S_i = m^2 + 2m (S_i - m)$$

$$S_i S_j \simeq -m^2 + 2m S_i$$

segue che

$$H \simeq -J \sum_i \sum_{j(n.n.)} (-m^2 + 2m S_i) - h \sum_i S_i$$

$j(n.n.)$  indica *nearest neighbor*, ovvero i primi vicini.



**Definizione 21.** Per **numero di coordinazione**  $Y$  si indica il numero di primi vicini di un sito nel reticolo.

1D	Y = 2
2D quadrato	Y = 4
3D cubo	Y = 6

si introduce un fattore 1/2 per evitare di contare 2 volte

$$H \simeq -JY \frac{1}{2} \sum_i (-m^2 + 2mS_i) - h \sum_i S_i = \frac{1}{2} JY m^2 N - mJy \sum_i S_i - h \sum_i S_i$$

$$\boxed{H \simeq \frac{1}{2} JY m^2 N - (h + mJY) \sum_i S_i} \quad (4.10)$$

*Osservazione 15.* In questo modo  $H$  è completamente disaccoppiata su tutti i siti.

$h + mJY$  rappresenta un **campo magnetico efficace** che un ipotetico sistema di spin non interagenti percepirebbe nell'ipotesi in cui disaccoppio le interazioni come Weiss. Il fattore  $mJY$  indica che l'interazione è stata trasformata in campo medio, ovvero l'interazione è stata riassorbita con tutti gli altri spin.

Questa approssimazione ci permette di individuare un punto critico e vedremo che si avranno gli stessi esponenti critici già incontrati nel caso del gas di Van der Waals.

Esiste una *dimensione critica*, per Ising è pari a  $D = 4$ . Per  $D \geq 4$  questa approssimazione di campo medio funziona bene, cioè permette di descrivere la regione critica adeguatamente a patto che ciascuno spin del reticolo si parli con tanti spin attorno (cioè bisogna avere un numero di coordinazione  $Y$  sufficientemente alto, almeno 8): questo produce un campo efficace con poche fluttuazioni.

Adesso si deriva facilmente la termodinamica

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \left[ \frac{1}{2} JY m^2 N - (h + mJY) \sum_i S_i \right]} = e^{-\beta JY m^2 N / 2} \sum_{\{S_i\}} e^{\beta (h + mJY) \sum_i S_i}$$

per semplicità  $C \equiv e^{-\beta JY m^2 N / 2}$

$$Z = C \sum_{\{S_i\}} e^{\beta (h + mJY) \sum_i S_i} = C \prod_{i=1}^N \sum_{S_i = \pm 1} e^{\beta (h + mJY) S_i} = S \prod_{i=1}^N 2 \cosh (\beta h + \beta mJY)$$

$$\boxed{Z = C 2^N [\cosh (\beta h + \beta mJY)]^N} \quad (4.11)$$

da cui

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \log Z \\ m &= -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial h} = \frac{1}{N} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial h} = \frac{1}{N\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} = \\ &= \frac{1}{N\beta} \frac{1}{[\cosh (\beta h + \beta mJY)]^N} N [\cosh (\beta h + \beta mJY)]^{N-1} \sinh (\beta h + \beta mJY) \beta = \\ &= \frac{\sinh (\beta h + \beta mJY)}{\cosh (\beta h + \beta mJY)} = \tanh (\beta h + \beta mJY) \end{aligned}$$

magnetizzazione spontanea (residua) per  $h \rightarrow 0$

$$\boxed{m = \tanh (\beta mJY)} \quad (4.12)$$



risolvo l'equazione per  $m$  graficamente

$$\begin{cases} y(m) = m \\ y(m) = \tanh(\beta m JY) \end{cases} \quad (4.13)$$

$m = 0$  è una soluzione

$$\left. \frac{\partial \tanh(\beta m JY)}{\partial m} \right|_{m=0} = \frac{\beta JY}{\cosh(\beta m JY)} \Big|_{m=0} = \beta JY \quad (4.14)$$

(i) Situazione limite<sup>4</sup>:  $\beta JY = 1 \implies$  si ottiene la temperatura critica  $T_c$

$$\boxed{T_c = \frac{JY}{k_B}} \quad (4.15)$$

(ii) Se  $\beta JY < 1$ , riscrivo come  $\frac{T_c}{T} < 1$

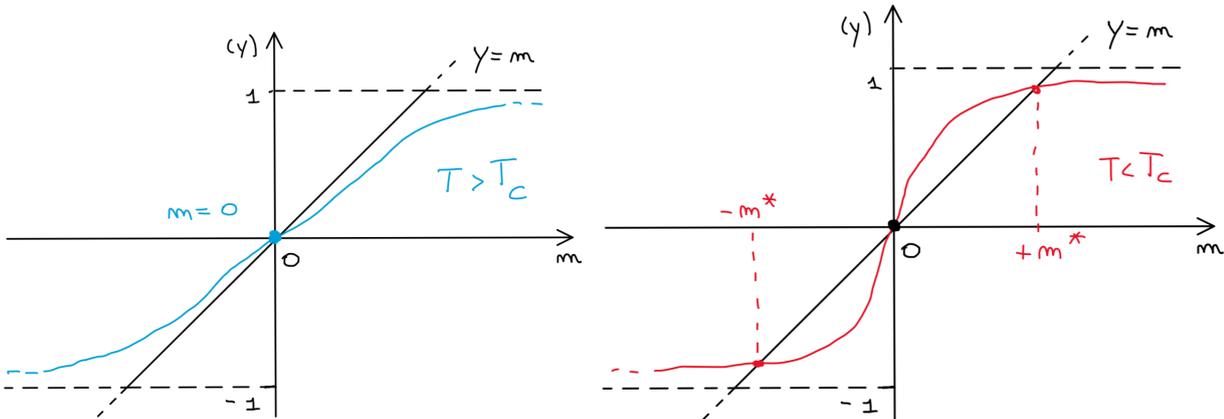
$$\boxed{T > T_c : m = 0}$$

(iii) Se  $\beta JY > 1$ , riscrivo come  $\frac{T_c}{T} > 1$

$$T < T_c : (m = 0), \quad m = \pm m^*$$

Di queste 3 possibili soluzioni bisogna controllare se e quali corrispondono effettivamente a configurazioni stabili, si vedrà che bisogna escludere quella per  $m = 0$ .

$$\boxed{T < T_c : m = \pm m^*}$$



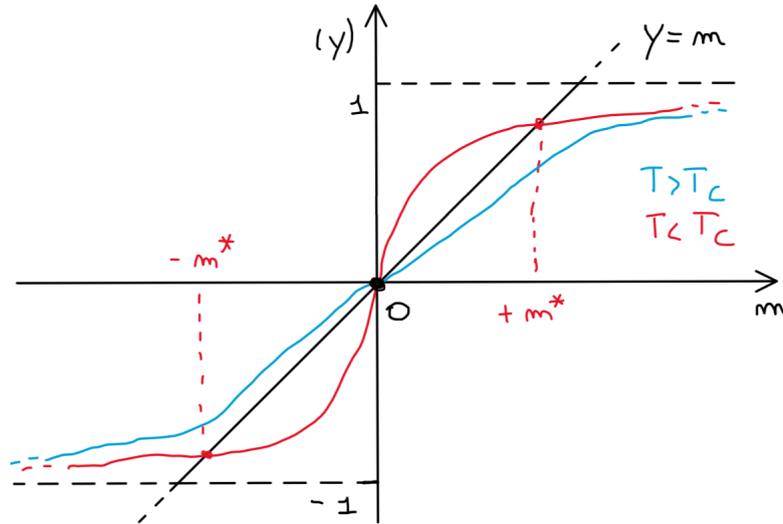
Osservazione 16. Per la parte ferromagnetica si esclude  $m = 0$  per instabilità e si capirà se  $\langle S_i \rangle \leq 0$ .

Vicino al punto critico  $T_c$ :

$$\begin{aligned} \langle s \rangle &= \tanh(\beta \langle s \rangle JY) = \tanh(\beta \langle s \rangle k_B T_c) = \tanh\left(\frac{T_c}{T} \langle s \rangle\right) \\ \langle s \rangle &\approx \frac{T_c}{T} \langle s \rangle - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \langle s \rangle^3 + \dots \end{aligned}$$

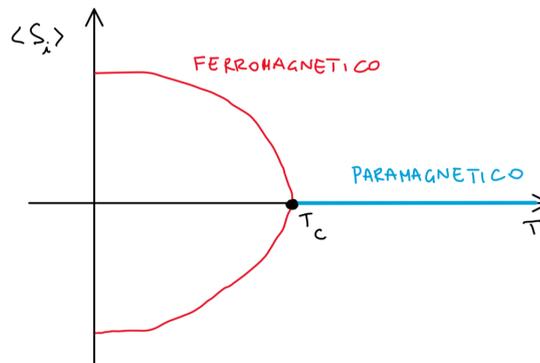
<sup>4</sup>Fissa il punto in cui avviene la transizione di fase.





Soluzioni:

- $\langle s \rangle = 0$  (vedremo più avanti)
  - $1 \simeq \frac{T_c}{T} - \frac{1}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 \langle s \rangle^2$
  - $\langle s \rangle = 3 \left( \frac{T}{T_c} \right)^3 \frac{T_c - T}{T} = 3 \left( \frac{T}{T_c} \right)^3 t$
- $\langle s \rangle \sim |t|^\beta \quad (\beta = 1/2)$



Per capire la stabilità<sup>5</sup> bisogna studiare l'energia libera  $F$

$$\begin{aligned}
 F &= -\frac{1}{\beta} \log Z = -\frac{1}{\beta} \log \left\{ e^{-\beta J Y m^2 N/2} 2^N [\cosh(\beta h + \beta m J Y)]^N \right\} = \\
 &= -\frac{1}{\beta} \left( -\frac{\beta J Y m^2 N}{2} \right) - \frac{N}{\beta} \log 2 - \frac{N}{\beta} \log \cosh(\beta h + \beta m J Y) = \\
 &= \frac{J Y m^2}{2} - \frac{N}{\beta} \log 2 - \frac{N}{\beta} \log \cosh(\beta h + \beta m J Y)
 \end{aligned}$$

<sup>5</sup> Per capire se ci troviamo o meno in un minimo.



ricordando che

$$\begin{aligned} \cosh x &\approx 1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} + \dots \\ \log(1+x) &\approx x - \frac{x^2}{2} + \dots \\ \log(\cosh \varepsilon) &\approx \log\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^4}{24} + \dots\right) \approx \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^4}{24} - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^4}{24} + \dots\right)^2 \approx \\ &\approx \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^4}{24} - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon^4}{4}\right) = \frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{\varepsilon^4}{12} \end{aligned} \quad (4.16)$$

si ottiene per  $h \rightarrow 0$ ,  $m \ll 1$

$$\begin{aligned} F &\approx \frac{JYm^2N}{2} - \frac{N}{\beta} \log 2 - \frac{N}{\beta} \left[ \frac{(\beta h + \beta m JY)^2}{2} - \frac{(\beta h + \beta m JY)^4}{12} \right] + \dots \approx \\ &\approx \frac{JYm^2N}{2} - \frac{N}{\beta} \log 2 - \frac{N}{\beta} \left[ \frac{(\beta h)^2 + 2(\beta h)(\beta m JY) + (\beta m JY)^2}{2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(\beta h)^4 + 4(\beta h)^3(\beta m JY) + 6(\beta h)^2(\beta m JY)^2 + 4(\beta h)(\beta m JY)^3 + (\beta m JY)^4}{12} \right] = \\ &= \frac{JYm^2N}{2} - \frac{N}{\beta} \log 2 - \left[ \frac{N}{2\beta} \beta^2 \right] h^2 - \left[ \frac{N}{2\beta} 2(\beta)(\beta JY) \right] hm - \left[ \frac{N}{2\beta} (\beta JY)^2 \right] m^2 + \\ &\quad + \left[ \frac{N}{12\beta} \beta^4 \right] h^4 + \left[ \frac{N}{12\beta} 4(\beta^3)(\beta JY) \right] h^3 m + \left[ \frac{N}{12\beta} 6(\beta)^2(\beta JY)^2 \right] h^2 m^2 + \\ &\quad + \left[ \frac{N}{12\beta} 4(\beta)(\beta JY)^3 \right] hm^3 + \left[ \frac{N}{12\beta} (\beta JY)^4 \right] m^4 \approx \\ &\approx \frac{JYm^2N}{2} - \frac{N}{\beta} \log 2 - \left[ \frac{N}{2\beta} 2(\beta)(\beta JY) \right] hm - \left[ \frac{N}{2\beta} (\beta JY)^2 \right] m^2 + \left[ \frac{N}{12\beta} (\beta JY)^4 \right] m^4 = \\ &= -Nk_B T \log 2 + \frac{1}{2} [JYN - N\beta(JY)^2] m^2 + \frac{1}{24} [2N\beta^3(JY)^4] m^4 - (N\beta JY) hm = \\ &= -Nk_B T \log 2 + \frac{1}{2} \left[ \frac{NJY}{k_B T} (k_B T - JY) \right] m^2 + \frac{1}{4!} \left[ 2Nk_B T \left( \frac{JY}{k_B T} \right)^4 \right] m^4 - \left( \frac{NJY}{k_B T} \right) hm \end{aligned}$$

ovvero

$$\boxed{F \simeq F_0 + \frac{a}{2} m^2 + \frac{b}{4!} m^4 - \lambda hm + \dots} \quad (4.17)$$

$$F_0 - Nk_B T \log 2 \quad a = \frac{NJY}{k_B T} (k_B T - JY) \quad b = 2Nk_B T \left( \frac{JY}{k_B T} \right)^4 > 0 \quad \lambda = \frac{NJY}{k_B T} > 0 \quad (4.18)$$

si noti che

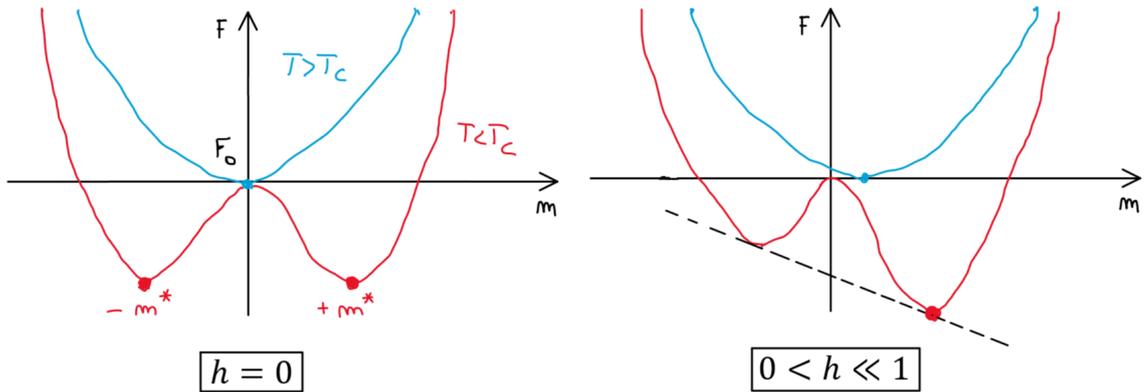
$$\begin{aligned} T_c = \frac{JY}{k_B}, \quad a = \frac{NJY}{k_B T} (k_B T - JY) &\implies \boxed{a \sim (T - T_c)} \\ \implies F \simeq F_0 + \alpha(T - T_c) m^2 + \frac{b}{4!} m^4 - \lambda hm + \dots &\quad (4.19) \end{aligned}$$

*Osservazione 17.* Da questo modello nasce il modello di Landau-Ginzburg per la trattazione delle transizioni di fase.

A partire dalla  $F$  si possono ricavare le grandezze termodinamiche che vicino al punto critico si comportano come Van der Waals

$$\left. \frac{\partial F}{\partial m} \right|_{m_0} = 0 \implies am_0 + \frac{b}{6} m_0^3 + \lambda h = 0$$





(a)  $F$  è pari in  $m$  e si hanno 2 minimi.

(b) Il campo  $h$  ( $\neq 0$ , piccolo) rompe la simmetria e per questo si ha 1 minimo assoluto.

(i)  $h = 0$

$$am_0 + \frac{b}{6}m_0^3 = 0 \rightarrow m_0 \left(1 + \frac{b}{6}m_0^2\right) = 0 \rightarrow m_0 = \sqrt{-\frac{6a}{b}} \quad (T < T_c)$$

$$\Rightarrow \boxed{m_0 \sim -t^\beta \quad (\beta = 1/2)}$$

(ii)  $h$  piccolo

$$T \geq T_c \quad m_0 \simeq \frac{h}{a} \quad \Rightarrow \chi = \left. \frac{\partial m_0}{\partial h} \right|_{h=0} \simeq \frac{1}{a} \sim |t|^{-\gamma} \quad (\gamma = 1)$$

$$T < T_c \quad m_0^2 = 3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \frac{(T_c - T)}{T} \quad \Rightarrow \chi \simeq \frac{1}{a} \sim |t|^{-\gamma} \quad (\gamma = 1)$$

$$\Rightarrow \boxed{\chi \sim |t|^{-\gamma} \quad (\gamma = 1)}$$

(iii)  $T = T_c$

$$a = 0 : \quad \frac{b}{6}m_0^3 - \lambda h = 0 \Rightarrow \boxed{m_0 \sim h^{1/\delta} \quad (\delta = 3)}$$

(iv) calore specifico

$$C = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\text{punto critico}} = -T_c \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{\substack{h=0 \\ T=T_c}} =$$

$$= \begin{cases} -T_c \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} & T \geq T_c \\ -T_c \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} + T_c \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[ \frac{3}{4} N k_B \frac{(T_c - T)^2}{T^2} T \right] & T < T_c \end{cases} = \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ \frac{3}{2} N k_B & T < T_c \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{C \sim |t|^\alpha \quad (\alpha = 0)}$$

$$\begin{cases} S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = k_B \log 2 & \text{continua} \\ C = -T_c \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{\substack{h=0 \\ T=T_c}} & \text{discontinua} \end{cases} \Rightarrow \text{transizione continua}$$



In definitiva abbiamo trovato gli stessi esponenti critici  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  del gas di Van der Waals.

*Osservazione 18.* L'approssimazione di Weiss è tremenda perché si buttano via le fluttuazioni, si assume campo medio e spin tutti uguali. Se vogliamo capire cosa fanno le cose che abbiamo escluso bisogna introdurre una teoria di campo: nel nostro caso si useranno le trasformazioni di Hubbard-Stratonovich.

### 4.3 Teoria di Ginzburg-Landau

Si consideri il seguente modello di Ising ( $J > 0$  accoppiamento ferromagnetico,  $J < 0$  anti-ferromagnetico)

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} S_i \tilde{J}_{ij} S_j \quad (4.20)$$

dove  $\tilde{J}_{ij}$  rappresenta la **matrice di connessione** (simmetrica, reale) e il fattore  $1/2$  è stato inserito per evitare il doppio conteggio.

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i,j} S_i \tilde{J}_{ij} S_j} = \sum_{\{S_i\}} e^{\frac{1}{2} \sum_{i,j} S_i J_{ij} S_j} \quad (4.21)$$

dove si ridefinita la matrice di connessione come

$$J_{ij} \equiv -\beta \tilde{J}_{ij} \quad (\text{contiene la dipendenza dalla } T) \quad (4.22)$$

Riscrivo la  $Z$  sfruttando i risultati sugli integrali gaussiani multidimensionali (A.6):

$$\int d^N x e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} X_i A_{ij} X_j + \sum_i B_i X_i} = \sqrt{\frac{(2\pi)^N}{\det A}} e^{\frac{1}{2} \sum_{i,j} B_i (A^{-1})_{ij} B_j}$$

stessa forma di  $Z$

siano (ricordando che  $\det(J^{-1}) = 1/\det J$ )

$$B_i = S_i \quad A = J^{-1} \quad x \rightarrow \psi \quad Z_0 = 2^N \sqrt{\frac{(\det J)^{-1}}{(2\pi)^N}} \quad (4.23)$$

*Osservazione 19.* Se  $J$  non è definita positiva, basta fare uno shift delle energie inserendo un termine diagonale  $J_{ii}$  e ridefinire l'energia del ground-state.

$$Z = Z_0 \frac{1}{2^N} \int d^N \psi \sum_{\{S_i\}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j + \sum_i S_i \psi_i}$$

**trasformazione di Hubbard-Stratonovich** (4.24)

La funzione di partizione  $Z$  così scritta descrive un set di spin  $\{S_i\}$  non interagenti in presenza di un campo esterno  $\psi_i$ , le cui configurazioni sono "pesate" da un fattore gaussiano.

*Osservazione 20.* La difficoltà iniziale della somma sulle configurazioni  $\sum_{\{S_i\}}$  è stata trasferita sugli integrali  $\int d^N \psi$ .

$$\sum_{\{S_i\}} e^{\sum_i S_i \psi_i} = \prod_i \left( \sum_{S_i=\pm 1} e^{S_i \psi_i} \right) = \prod_i (e^{\psi_i} + e^{-\psi_i}) = \prod_i 2 \cosh \psi_i = 2^N e^{\sum_i \log(\cosh \psi_i)}$$

$$\implies Z = Z_0 \int d^N \psi e^{-f[\psi]} \quad \text{con } f[\psi] \equiv \frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j - \sum_i \log(\cosh \psi_i) \quad (4.25)$$



Si può generalizzare introducendo un campo esterno

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i \quad (4.26)$$

definendo  $\tilde{h}_i \equiv \beta h_i$ , si può scrivere

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 \int d^N \psi e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j + \sum_i \log [\cosh (\psi_i + \tilde{h}_i)]} = \\ &= Z_0 \int d^N \psi e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij} (\psi_i - \tilde{h}_i) (J^{-1})_{ij} (\psi_j - \tilde{h}_j) + \sum_i \log (\cosh \psi)} \end{aligned}$$

$$\langle S_i \rangle = \left. \frac{\partial F}{\partial h_i} \right|_{\tilde{h}=0} = \left. \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h_i} \right|_{\tilde{h}=0} = \dots = \sum_j (J^{-1})_{ij} \langle \psi_j \rangle \implies \langle S \rangle \propto \langle \psi \rangle$$

Adesso utilizzo l'approssimazione di punto sella:

$$Z \sim \int d^N \psi e^{-f[\psi]} \quad \longrightarrow \quad \left. \frac{\partial f}{\partial \psi_i} \right|_{h=0} = 0$$

sviluppando i calcoli si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_j (J^{-1})_{ij} \psi_j &= \tanh \psi_i \\ \text{definisco: } \sum_j (J^{-1})_{ij} &\equiv \frac{1}{\beta \mathcal{K}_i} \\ \frac{1}{\beta \mathcal{K}_i} \psi_j &= \tanh \psi_i \end{aligned}$$

suppongo che

$$\begin{aligned} \psi &= \beta \mathcal{K} \langle s \rangle \\ \mathcal{K} &= Y J \\ \mathcal{K}_i &= \mathcal{K} \quad \text{se il sistema è uniforme (o invariante per traslazioni)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta \mathcal{K}} \psi &= \tanh \psi \\ \langle s \rangle &= \tanh (\beta \mathcal{K} \langle s \rangle) \\ \langle s \rangle &= \tanh (\beta Y J \langle s \rangle) \end{aligned}$$

ovvero ritrovo l'approssimazione di Weiss per il modello di Ising.

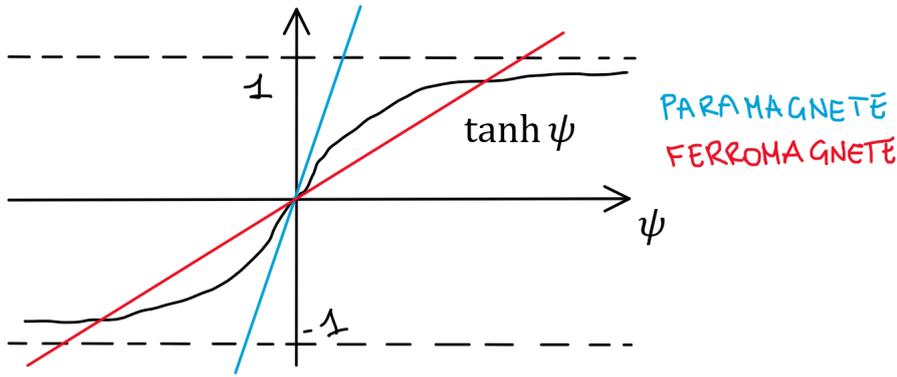
$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta \mathcal{K}} > 1 &: \quad \text{paramagnetico} \quad \blacksquare \\ \frac{1}{\beta \mathcal{K}} < 1 &: \quad \text{ferromagnetico} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

$$\text{temperatura critica: } \beta_c = \frac{1}{\mathcal{K}} \quad (4.27)$$

Adesso si vuole manipolare l'espressione (4.25) di  $f[\psi]$  per  $\psi \rightarrow 0$  (vicino al punto critico):

$$f[\psi] = \frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j - \sum_i \log (\cosh \psi_i) \quad (4.28)$$





ricordando il calcolo (4.16):

$$\log(\cosh \varepsilon) \simeq \frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{\varepsilon^4}{12}$$

si ottiene

$$f[\psi] \simeq \frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j - \frac{1}{2} \sum_i \psi_i^2 + \frac{1}{12} \sum_i \psi_i^4$$

effettuo una trasformata di Fourier PBC<sup>6</sup>

$$g(\vec{r}_i) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} g(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}$$

$$3D \quad \vec{q} = \frac{2\pi}{N} (n_x, n_y, n_z) \quad n_\alpha = 0, \dots, N_\alpha - 1 \quad N = \prod_{\alpha=x,y,z} N_\alpha = N_x N_y N_z$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} (J^{-1})_{ij} \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}'} \psi_{\vec{q}'} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}_j} = \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \psi_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}'} \sum_{ij} (J^{-1})_{ij} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_i + \vec{q}' \cdot \vec{r}_j)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{r}_j} = \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \psi_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}'} \sum_{ij} (J^{-1})_{ij} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{i(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \vec{r}_j} \end{aligned}$$

Si può notare che, per INVARIANZA TRASLAZIONALE, il termine  $(J^{-1})_{ij} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$  dipende solamente dalla distanza  $|i - j| = d$ , quindi, quando facciamo la somma  $\sum_{ij}$ , si può fissare  $j = j_0$  e variare  $i$ .

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \psi_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}'} \sum_{ij} (J^{-1})_{ij} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{i(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \vec{r}_j} &= \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \psi_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}'} \sum_i (J^{-1})_{ij_0} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} \sum_j e^{i(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \vec{r}_j} = \\ &= \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \psi_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}'} \sum_i (J^{-1})_{ij_0} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} N \delta_{\vec{q}, -\vec{q}'} \end{aligned}$$

<sup>6</sup>Condizioni periodiche al bordo



quindi

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j &= \frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \psi_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}'} \sum_i (J^{-1})_{ij_0} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} N \delta_{\vec{q}, -\vec{q}'} = \\ &= \frac{1}{2N} \sum_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}} \psi_{-\vec{q}} \sum_i (J^{-1})_{ij_0} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} = \\ &= \frac{1}{2N} \sum_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}} \psi_{-\vec{q}} J^{-1}(\vec{q}) \\ \text{dove } J^{-1}(\vec{q}) &\equiv \sum_i (J^{-1})_{ij_0} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} \end{aligned}$$

Al fine di esplicitare  $J^{-1}(\vec{q})$ , risulta utile mostrare la rappresentazione di  $J_{ij}$  nello spazio di Fourier:

$$\begin{aligned} J(\vec{q}, \vec{q}') &= \frac{1}{N^2} \sum_{ij} J_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{r}_j} = \sum_{ij} J_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{r}_j} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{r}_j} = \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{ij} J_{ij} \underbrace{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}}_{\text{invarianza traslazionale}} e^{-i(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \vec{r}_j} = \sum_i J_{ij_0} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} \sum_j e^{-i(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \vec{r}_j} = \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_i J_{ij_0} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} N \delta_{\vec{q}, -\vec{q}'} \end{aligned}$$

$$\implies \boxed{J(\vec{q}) \equiv \frac{1}{N} \sum_i J_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \delta_{\vec{q}, -\vec{q}}} \quad (4.29)$$

$J(\vec{q})$  è diagonale nello spazio delle  $\vec{q}$ .

Adesso inserisco la definizione di  $J_{ij}$  per il modello di Ising:

$$\begin{aligned} \beta J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j &= \frac{1}{2} \sum_{ij} S_i J_{ij} S_j \\ \text{dove } J_{ij} &= \beta J (\delta_{i, j+\hat{x}} + \delta_{i, j-\hat{x}} + \delta_{i, j+\hat{y}} + \delta_{i, j-\hat{y}} + \delta_{i, j+\hat{z}} + \delta_{i, j-\hat{z}}) \end{aligned}$$

Sia  $a$  il passo reticolare (si supponga essere omogeneo nello spazio 3-dimensionale):

$$\begin{aligned} J(\vec{q}) &= \frac{\beta J}{N} \sum_i (\delta_{i, j+\hat{x}} + \delta_{i, j_0-\hat{x}} + \delta_{i, j_0+\hat{y}} + \delta_{i, j_0-\hat{y}} + \delta_{i, j_0+\hat{z}} + \delta_{i, j_0-\hat{z}}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} = \\ &= \frac{\beta J}{N} \sum_i \sum_{\hat{k}=\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}} (\delta_{i, j_0+\hat{k}} + \delta_{i, j_0-\hat{k}}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0})} = \beta J \sum_{\hat{k}} (e^{iq_k a} + e^{-iq_k a}) = \\ &= \frac{2\beta J}{N} \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a) \end{aligned}$$

$$\implies J^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{J(\vec{q})} = \frac{N}{2\beta J \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a)}$$

Dunque sostituendo

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j &= \frac{1}{2N} \sum_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}} \psi_{-\vec{q}} \frac{N}{2\beta J \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a)} = \\ &= \frac{1}{2(2\beta J)} \sum_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}} \frac{1}{\sum_{\hat{k}} \cos(q_k a)} \psi_{-\vec{q}} \end{aligned}$$



approssimo introducendo la dimensionalità  $d$  del sistema

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sum_{\hat{k}} \cos(q_k a)} &= \frac{1}{d - [d - \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a)]} = \left(\frac{1}{d}\right) \frac{1}{1 - [1 - \frac{1}{d} \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a)]} \simeq \\ &\simeq \frac{1}{d} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{1}{d} \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a) \right) \right] = \frac{1}{d} \left[ 1 + \frac{1}{d} \left( d - \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a) \right) \right] \end{aligned}$$

quindi

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2d)\beta J} \sum_{\bar{q}} \psi_{\bar{q}} \left[ 1 + \frac{1}{d} \left( d - \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a) \right) \right] \psi_{-\bar{q}} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{Y\beta J} \sum_{\bar{q}} \psi_{\bar{q}} \left[ 1 + \frac{1}{d} \left( d - \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a) \right) \right] \psi_{-\bar{q}} \end{aligned}$$

dove  $Y$  è il numero di coordinazione. Si può osservare che, rispetto all'approssimazione di Weiss, è presente un nuovo termine:

$$\begin{aligned} \sum_{\bar{q}} \psi_{\bar{q}} \left[ d - \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a) \right] \psi_{-\bar{q}} &\stackrel{(F.T.)}{=} \frac{1}{N} \sum_{\bar{q}} \sum_{ij} e^{-i\bar{q}\cdot\vec{r}_i} \psi_i \left[ d - \sum_{\hat{k}} \cos(q_k a) \right] e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}_j} \psi_j = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\bar{q}} \sum_{ij} e^{-i\bar{q}\cdot\vec{r}_i} \psi_i \left[ d - \frac{1}{2} \sum_{\hat{k}} (e^{iq_k a} + e^{-iq_k a}) \right] e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}_j} \psi_j = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\bar{q}} \sum_{ij} e^{-i\bar{q}\cdot\vec{r}_i} \psi_i \left[ d - \frac{1}{2} (e^{i\bar{q}\cdot\vec{a}} + e^{-i\bar{q}\cdot\vec{a}}) \right] e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}_j} \psi_j = \\ &= \frac{d}{N} \sum_{\bar{q}} \sum_{ij} e^{-i\bar{q}\cdot\vec{r}_i} \psi_i e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}_j} \psi_j - \frac{1}{2N} \sum_{\bar{q}} \sum_{ij} e^{-i\bar{q}\cdot\vec{r}_i} \psi_i e^{i\bar{q}\cdot\vec{a}} e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}_j} \psi_j - \\ &\quad - \frac{1}{2N} \sum_{\bar{q}} \sum_{ij} e^{-i\bar{q}\cdot\vec{r}_i} \psi_i e^{-i\bar{q}\cdot\vec{a}} e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}_j} \psi_j = \\ &= d \sum_i \psi_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i \psi_i \psi_{i+\vec{a}} - \frac{1}{2} \sum_i \psi_i \psi_{i-\vec{a}} = \\ &= \frac{1}{2} \left[ 2d \sum_i \psi_i^2 - \sum_i \sum_{\hat{k}} (\psi_i \psi_{i+a\hat{k}} - \psi_i \psi_{i-a\hat{k}}) \right] \approx \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (\psi_i - \psi_j)^2 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j \approx \frac{1}{2} \frac{1}{Y\beta J} \sum_i \psi_i^2 + \frac{1}{4Y\beta J} \sum_{\langle i,j \rangle} (\psi_i - \psi_j)^2 \approx \frac{1}{2} \frac{1}{Y\beta J} \sum_i \psi_i^2 + \frac{C}{\beta J} \sum_{\langle i,j \rangle} (\psi_i - \psi_j)^2$$

In conclusione, il funzionale

$$f[\psi] \simeq \frac{1}{2} \sum_{ij} \psi_i (J^{-1})_{ij} \psi_j - \frac{1}{2} \sum_i \psi_i^2 + \frac{1}{12} \sum_i \psi_i^4 \quad (4.30)$$

può essere scritto come

$$f[\psi] \stackrel{\psi \rightarrow 0}{\simeq} \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{1}{Y\beta J} - 1 \right) \psi_i^2 + \frac{C}{\beta J} \sum_{\langle i,j \rangle} (\psi_i - \psi_j)^2 + \frac{1}{12} \sum_i \psi_i^4 - \lambda \sum_i \psi_i \quad (4.31)$$

$\psi \rightarrow 0$	vicino alla transizione (unica approssimazione)
$\sum_{\langle i,j \rangle} (\psi_i - \psi_j)^2$	responsabile della disomogeneità (in più rispetto a Weiss)
$-\lambda \sum_i \psi_i$	eventuale campo esterno



Passaggio al continuo:  $\psi \rightarrow \psi(x)$

$$f[\psi] \simeq \frac{1}{2} \int d^d x \left[ \left( \frac{1}{Y\beta J} - 1 \right) \psi^2(x) + c |\vec{\nabla} \psi(x)|^2 + \frac{1}{12} \psi^4(x) \right] \quad (4.32)$$

energia libera  $F = F_0 + \frac{1}{\beta} f$

*Osservazione 21.* Sono presenti solamente termini pari. Se, invece, considero anche un campo esterno allora saranno presenti anche termini dispari.

$\psi$  viene detto **parametro d'ordine** (vedi ad esempio  $\langle s \rangle$ ):

$\psi = 0$  il sistema presenta una certa simmetria (per Ising  $Z_2$ , cioè inversione della direzione degli spin)

$\psi \neq 0$  rottura di simmetria

### 4.3.1 Simmetria di Ising

$T > T_c$ : magnetizzazione nulla, sistema invariante sotto scambi dell'orientamento degli spin

$T < T_c$ : magnetizzazione  $\rightarrow$  rompe la simmetria di inversione e si polarizza lungo una direzione

Se ad  $H_{\text{Ising}}$  aggiungo un campo magnetico  $h$ , il sistema rompe la simmetria  $Z_2$  poiché il campo mi definisce una direzione privilegiata. Se mando il campo  $h \rightarrow 0$  è naturale pensare che la simmetria si ristabilisca, ma bisogna prestare attenzione:

$$Z = \sum_{\{h\}} e^{-\beta(H_{\text{Ising}} - h \sum_i S_i)} \quad (h \text{ rompe la simmetria di inversione degli spin})$$

$\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{h \rightarrow 0} Z$	simmetria
$\lim_{h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow 0} Z$	no simmetria se $T < T_c$

### 4.3.2 Modello $O(n)$

Il modello  $O(n)$  è una generalizzazione del modello di Ising.

Modello Ising	$S_i = \pm 1$	$\psi(x)$
Modello $O(n)$	$\vec{S}_i = (S_i^{(1)}, S_i^{(2)}, \dots, S_i^{(n)})$	$\vec{\psi}(x)$

$O(2) \rightarrow$  piano  $O(3) \rightarrow$  spazio

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i \quad (4.33)$$

L'unica cosa diversa dei modelli  $O(n)$  rispetto a Ising è il tipo di simmetria rotta, per il resto sono simili.

Per i modelli  $O(n)$  si possono rompere simmetrie continue, non per forza di tipo  $Z_2$  (discreta): quindi si ha a che fare con transizioni continue. In generale le variabili di spin sono oggetti (vettori) che ruotano.

- Modello  $O(2)$

$$\vec{S}_i = (\cos \theta_i, \sin \theta_i) \quad \vec{h} = (h, 0) \quad H_2 = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) - h \sum_i \cos \theta_i \quad (4.34)$$

si introducono dei campi ausiliari

$$\vec{\psi}(\vec{x}) = (\psi_1(\vec{x}), \psi_2(\vec{x}))$$

cioè campi con  $n$  componenti, dove  $n$  è il numero delle direzioni dove vive lo spin (in questo caso è la magnetizzazione):  $\psi \rightarrow n, \vec{x} \rightarrow D$ .



- Modello  $O(n)$

$$f[\vec{\psi}] = \int d^d \vec{x} \left[ \frac{1}{2} a |\vec{\psi}(\vec{x})|^2 + \frac{1}{2} c |\vec{\nabla} \vec{\psi}(\vec{x})|^2 + u |\vec{\psi}(\vec{x})|^4 - \vec{h} \cdot \vec{\psi}(\vec{x}) \right] \quad (4.35)$$

dove

$$|\vec{\psi}(\vec{x})|^2 = \sum_{\alpha=1}^n \psi_{\alpha}^2(\vec{x}) \quad |\vec{\nabla} \vec{\psi}(\vec{x})|^2 = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\mu=1}^d \left[ \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} \psi_{\alpha}(x_1, \dots, x_d) \right]^2 \quad \begin{array}{l} n: \text{componenti di } S_i \\ d: \text{dimensione reticolo} \end{array}$$

$T < T_c$ : simmetria passa da  $O(n)$  a  $O(n-1)$ .

### 4.3.3 Funzione di correlazione e suscettività

$$\chi = \frac{1}{N} \frac{\partial M}{\partial h} \Big|_{h=0} \quad H = H_0 - h \sum_i S_i \quad \langle A \rangle_0 = \frac{\sum_{\{S_i\}} A e^{-\beta H_0}}{\sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H_0}}$$

$$\begin{aligned} M &= \sum_i \langle S_i \rangle = \sum_i \frac{\sum_{\{S_i\}} S_i e^{-\beta H}}{\sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H}} = \sum_i \frac{\sum_{\{S_i\}} S_i e^{-\beta(H_0 - h \sum_j S_j)}}{\sum_{\{S_i\}} e^{-\beta(H_0 - h \sum_j S_j)}} \stackrel{(h \rightarrow 0)}{\simeq} \\ &\simeq \sum_i \frac{\sum_{\{S_i\}} S_i e^{-\beta H_0} (1 + \beta h \sum_j S_j)}{\sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H_0} (1 + \beta h \sum_j S_j)} \frac{1/\sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H_0}}{1/\sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H_0}} = \\ &= \sum_i \frac{\langle S_i \rangle_0 + \beta h \sum_j \langle S_i S_j \rangle_0}{1 + \beta h \sum_j \langle S_j \rangle_0} = \\ &= \frac{\sum_i \langle S_i \rangle_0 + \beta h \sum_{ij} \langle S_i S_j \rangle_0}{1 + \beta h \sum_j \langle S_j \rangle_0} \stackrel{(h \rightarrow 0)}{\simeq} \\ &\simeq \left( \sum_i \langle S_i \rangle_0 + \beta h \sum_{ij} \langle S_i S_j \rangle_0 \right) \left( 1 - \beta h \sum_j \langle S_j \rangle_0 \right) = \\ &= \sum_i \langle S_i \rangle_0 + \beta h \sum_{ij} \langle S_i S_j \rangle_0 - \beta h \sum_i \langle S_i \rangle_0 \sum_j \langle S_j \rangle_0 - \underbrace{(\beta h)^2 \sum_{ij} \langle S_i S_j \rangle_0 \sum_j \langle S_j \rangle_0}_{\approx 0} \simeq \\ &\simeq \beta h \left[ \sum_{ij} \langle S_i S_j \rangle_0 - \sum_i \langle S_i \rangle_0 \sum_j \langle S_j \rangle_0 \right] + \sum_i \langle S_i \rangle_0 \\ &\implies \chi = \frac{1}{N} \frac{\partial H}{\partial h} \Big|_{h=0} \sim \frac{1}{N} \left( \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) = \frac{\text{Var}(M)}{N} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Se non ci fossero le fluttuazioni:  $\langle S_i S_j \rangle_0 = \langle S_i \rangle_0 \langle S_j \rangle_0 \implies \chi = 0$

*Osservazione 22.* Una divergenza di  $\chi$  implica che le correlazioni tra gli spin diventano long-range. Purtroppo la teoria di campo medio non è in grado di calcolare le funzioni di correlazione.

Si consideri l'energia libera di Ginzburg-Landau per sistemi non omogenei

$$F[\psi] = F_0 + \int d^d \vec{x} \left[ \frac{1}{2} a \psi^2(\vec{x}) + \frac{1}{2} c |\vec{\nabla} \psi(\vec{x})|^2 + u \psi^4(\vec{x}) - \lambda \psi(\vec{x}) \delta(\vec{x}) \right] \quad (4.37)$$

- $a \sim (T - T_c)$  termine dominante
- $c > 0$  per evitare instabilità legate alle fluttuazioni
- $u > 0$  stabilità
- $\lambda$  perturbazione di un campo locale agente al punto  $\vec{x} = 0$



Osservazione 23.  $\psi(\vec{x}) \propto m(\vec{x})$

Osservazione 24. Se  $u < 0$  allora aumentando  $\psi$  (magnetizzazione), l'energia libera diminuirebbe. Dovrei, in questo modo, mandare  $\psi \rightarrow \infty$  ma così avrei instabilità.

Studio la risposta di  $\psi(\vec{x})$  al campo  $\lambda$  attraverso la suscettività, quindi posso scrivere in generale

$$\psi(\vec{x}) = \int d^d \vec{x}' \underbrace{\Gamma(\vec{x} - \vec{x}')}_x \lambda(\vec{x}') \quad (4.38)$$

Per semplicità si assume<sup>7</sup> che  $T \gtrsim T_c$ :  $\psi$  è vicino a zero,  $a > 0 \implies \psi^4$  trascurabile.

$$F[\psi] \simeq F_0 + \int d^d \vec{x} \left[ \frac{1}{2} a \psi^2(\vec{x}) + \frac{1}{2} c |\vec{\nabla} \psi(\vec{x})|^2 - \lambda \psi(\vec{x}) \delta(\vec{x}) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{Trasformata di Fourier} \quad \psi(\vec{q}) &= \int d^d \vec{x} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{x}) & \psi(\vec{x}) &= \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{q}) \\ \vec{\nabla} \psi(\vec{x}) &= \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{x} i\vec{q} e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{q}) & \delta(\vec{x}) &= \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} \end{aligned}$$

segue che

$$F[\psi(\vec{q})] \simeq F_0 + C \int d^d \vec{q} \left[ \frac{1}{2} a \psi^2(\vec{q}) + \frac{1}{2} c |\vec{q}|^2 \psi^2(\vec{q}) - \lambda \psi(\vec{q}) \right]$$

Assumo che i diversi  $\vec{q}$  siano indipendenti l'uno con l'altro. Minimizzo  $F$  per al campo  $\psi$  affinché sia indipendente dal punto in cui valuto  $\psi$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \psi(\vec{q})} &= 0 \\ a\psi(\vec{q}) + cq^2\psi(\vec{q}) - \lambda &= 0 \\ \psi(\vec{q}) &= \frac{\lambda}{a + cq^2} \end{aligned}$$

Dalla (4.38):

$$\psi(\vec{q}) = \lambda \Gamma(\vec{q}) \implies \Gamma(\vec{q}) = \frac{1}{a + cq^2}$$

attraverso una trasformata di Fourier passo dallo spazio dei momenti a quello reale

$$\Gamma(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}}}{a + cq^2}$$

∴ facendo calcoli

$$\boxed{\Gamma(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2}}} \quad \text{Forma di Ornstein-Zernike}$$

dove<sup>8</sup>

$$\xi^2 = \frac{c}{a} \sim |T - T_c|^{-1} \quad \text{lunghezza di correlazione} \quad r = |\vec{x}|$$

In una forma più generale si ha

$$\begin{aligned} \Gamma(r) &= \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}} & \xi &\sim |t|^{-\nu} & \nu, \eta &\text{esponenti critici} \\ \text{nel nostro caso:} & & \nu &= \frac{1}{2} & \eta &= 0 \end{aligned}$$

campo medio ( $\nu = 1/2, \eta = 0$ )  $\longleftrightarrow$  punto sella

<sup>7</sup>Se  $T < T_c$  il ragionamento è simile, ma un pò più complicato.

<sup>8</sup>Per il calcolo osservare che  $\propto \int_0^\infty du \int d^d \vec{q} e^{-u(a+cq^2)+i\vec{q}\cdot\vec{x}}$ , gli integrali in  $\int d^d \vec{q}$  sono gaussiani:  $\sim e^{-r/\xi}$  per  $r \gg \xi$ ,  $\sim e^{2-d}$  per  $r \ll \xi$ .



### 4.3.4 Esponenti critici e criterio di Ginzburg

Abbiamo visto il modello di Ising mediante una trattazione di punto sella trovando che

$$\begin{aligned} c_V &\sim |t|^{-\alpha} \quad (\alpha = 0) & \psi &\sim |t|^\beta \quad (\beta = 1/2) \text{ se } T < T_c \\ \chi &\sim |t|^{-\gamma} \quad (\gamma = 1) & \psi &\sim e^{1/\delta} \quad (\delta = 3) \text{ se } T = T_c \\ \Gamma &\sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}} \text{ con } \xi \sim |t|^{-\nu} \quad (\nu = 1/2, \eta = 0) \end{aligned}$$

*Osservazione 25.* Per Weiss, la relazione  $\chi \sim |t|^{-\gamma}$  con  $\gamma = 1$  è inconsistente perché deve includere le fluttuazioni:  $\chi$  diverge come  $t^{-\gamma}$ , ma calcolando microscopicamente mi darebbe  $\chi = 0$ .

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu, \eta$  sono gli esponenti critici di una transizione di fase e caratterizzano la classe di universalità. Si può dimostrare che gli esponenti critici trovati in campo medio per Ising sono quelli "giusti" (nel senso di saper calcolare  $Z$  di Ising) se  $d > 4$ . In realtà anche se  $d = 4$  Ising ha gli stessi esponenti.

$$d = 4 \quad \text{dimensione critica superiore}$$

Infatti, per Ising:

$d = 1$  non c'è transizione

$d = 2$  gli esponenti sono diversi (soluzione analitica di Onsager)

$d = 3$  numericamente (di solito Monte-Carlo) si vede che tali esponenti sono diversi (un pò si avvicinano)

Dimostrazione euristica per spiegare  $d > 4$ : **criterio di Ginzburg** (qualitativo).

Voglio che le fluttuazioni di  $\psi$  siano piccole (sulla scala della lunghezza  $\xi$ )<sup>9</sup>

$$\langle \delta S_i \delta S_j \rangle \ll m^2$$

osservo che

$$\begin{aligned} m^2 &\sim \psi^2 \sim |t|^{2\beta} \\ \langle \delta S_i \delta S_j \rangle &\sim \Gamma(\vec{r}_i - \vec{r}_j = \vec{r}) \sim \Gamma(r = \xi) \sim \frac{e^{-\xi/\xi}}{\xi^{d-2+\eta}} = \frac{1}{\xi^{d-2+\eta}} \end{aligned}$$

dunque

$$\begin{aligned} \frac{\langle \delta S_i \delta S_j \rangle}{m^2} \ll 1 &\implies \frac{1/\xi^{d-2+\eta}}{|t|^{2\beta}} \ll 1 \implies \frac{1}{|t|^{-\nu(d-2+\eta)} |t|^{2\beta}} \ll 1 \\ &\implies |t|^{\nu(d-2+\eta)-2\beta} \ll 1 \end{aligned}$$

ovvero per  $t \rightarrow 0$  ( $T \rightarrow T_c$ ):

$$\begin{aligned} \nu(d-2+\eta) - 2\beta &> 0 \\ d &> \frac{2\beta}{\nu} + 2 - \eta \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{1}{2} = \nu, \eta = 0 : \quad \frac{2(1/2)}{1/2} + 2 - 0 = 4 \implies d < 4$$

<sup>9</sup>Si scoprirà che è l'unica scala che conta.  $\xi$  diminuisce allontanandoci dal punto di transizione (critico), cioè  $\xi$  mi definisce una regione.



### 4.4 Modello di Ising oltre il campo medio

La presenza o meno di magnetizzazione spontanea nel modello di Ising è intimamente legato alla dimensione del sistema (e al range di interazione).

**Argomento di Peierls:** in 1D non è possibile avere una magnetizzazione spontanea finita, ma a dimensioni più alte la situazione cambierà.

Si consideri un modello di Ising generalizzato in cui l'accoppiamento di spin non è necessariamente tra primi vicini.

$$1D \quad H = - \sum_{i,j=1}^N \frac{J}{|i-j|^\gamma} S_i S_j \quad \text{modello di Ising a range variabile} \quad (4.39)$$

dove  $N$  è il numero di particelle,  $J$  la costante di accoppiamento ferromagnetica.

- $\gamma \rightarrow +\infty$  :            Modello di Ising (1D)
- $\gamma \rightarrow 0$  :                spin accoppiati uniformemente, indipendentemente dalla distanza

*Osservazione 26.* Per  $\gamma \rightarrow +\infty$  deve essere  $|i-j|=1$  altrimenti tende a zero.

*Osservazione 27.* Nel caso  $\gamma \rightarrow 0$  non ha senso dire che è un modello 1D perché è come se accoppiassi tutti con tutti ed è come se avessi un reticolo completamente connesso.

Peierls: per  $\gamma$  sufficientemente piccolo il sistema potrebbe transire da una fase ferromagnetica ad una paramagnetica nello stesso modo visto nella teoria di Ginzburg-Landau.

Se  $\gamma > \gamma_{soglia}$  allora l'argomento di Peierls non predice la presenza di una transizione di fase, ma predirà che il sistema tenderà ad essere sempre nella fase paramagnetica. In particolare per  $\gamma \rightarrow +\infty$  non si ha possibilità di transizione di fase e il sistema rimarrà paramagnetico.



Figura 4.5: Configurazione ferromagnetica (I).

Ipotizzo di creare un *domain wall*<sup>10</sup>, cioè un "muro" che le regioni.

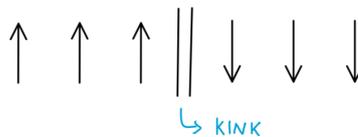


Figura 4.6: Configurazione con domain wall (II).

*Osservazione 28.* Peierls stimò come varia l'energia libera del sistema quando parto da uno stato ferromagnetico e comincio a creare domain wall

*Osservazione 29.* I kinks possono essere inseriti dove si vuole, non per forza al centro della catena.

Domanda: quale tra queste configurazioni è favorita ?

$$\boxed{\gamma \rightarrow +\infty} : H = -J \sum_j S_j S_{j+1}$$

- Energia:                     $\delta E = E_{II} - E_I = 2J$
- Entropia:                    $\delta S = S_{II} - S_I = k_B \log(\text{n. possibili domini}) = k_B \log(N - 1)$

<sup>10</sup>Regioni ferromagnetiche dove gli spin puntano in direzioni diverse.



$$\delta F_{\text{wall}} = \delta E - T\delta S = 2J - k_B T \log N \xrightarrow{N \rightarrow +\infty, T > 0} \delta F < 0$$

Quindi, per qualsiasi  $T > 0$  e  $N \rightarrow +\infty$ , si ha  $F_{II} < F_I \implies$  la creazione dei domain walls è favorita  $\implies$  orientamento degli spin casuale, ovvero non c'è magnetizzazione spontanea.

Si può concludere che per  $\gamma \rightarrow +\infty$  il sistema tende ad essere paramagnetico.

$\boxed{\gamma < +\infty}$  L'incremento di energia di un domain wall è dato da:

$$\delta E = 2J \sum_{n=-N/2}^a \sum_{n'=1}^{N/2-1} \frac{1}{|n-n'|^\gamma}$$

dove si sono etichettati i siti da  $-N/2$  a  $N/2$  e si è posto il domain wall tra  $a$  e  $a+1$ .

Per  $N \rightarrow +\infty$  la posizione di un wall è irrilevante e la si può porre a 0.

- $\gamma < 1$

$$\begin{aligned} \delta E &= 2J \sum_{n=-N/2}^0 \sum_{n'=1}^{N/2-1} \frac{1}{|n-n'|^\gamma} \sim 2J \int_{-\infty}^0 dn \int_0^{+\infty} dn' \frac{1}{|n-n'|^\gamma} \quad (\gamma \neq 1) \\ &= 2J \int_{-\infty}^0 dn \frac{1}{-\gamma+1} (n'-n)^{-\gamma+1} \Big|_{n'=0}^{n'=+\infty} \\ &\quad -\gamma+1 > 0 \rightarrow \gamma < 1 \implies \delta E \rightarrow +\infty \quad (\sim \text{polinomio}) \end{aligned}$$

- $\gamma = 1$

$$\begin{aligned} \delta E &\sim 2J \int_{-\infty}^0 dn \int_0^{+\infty} dn' \frac{1}{|n-n'|} = 2J \int_{-\infty}^0 dn \log(n'-n) \Big|_{n'=0}^{n'=+\infty} \\ \gamma = 1 &\implies \delta E \rightarrow +\infty \quad (\sim \text{polinomio}) \end{aligned}$$

- $\gamma > 1$

$$\begin{aligned} \delta E &\sim \frac{2J}{1-\gamma} \int_{-\infty}^0 dm m^{-\gamma+1} = \frac{2J}{1-\gamma} \frac{1}{2-\gamma} m^{2-\gamma} \Big|_{-\infty}^0 \\ 2-\gamma < 0 &\implies \gamma > 2 & \delta E < 0 \\ 2-\gamma > 0 &\implies \gamma < 2 & \delta E \sim N^{2-\gamma} \rightarrow +\infty \quad (\sim \text{polinomio}) \\ 2-\gamma = 0 &\implies \gamma = 2 & \delta E = -2J \log m \Big|_0^{+\infty} \quad (\sim \log) \end{aligned}$$

In definitiva

$$\delta F_{(II)-(I)} = \delta E - \underbrace{T\delta S}_{\sim \mathcal{O}(\log N)}$$

- Se  $\delta F > 0$  il sistema tende a rimanere in (I), cioè ha un comportamento ferromagnetico;
- se  $\delta F < 0$  il sistema va in (II).

$\gamma < 2$ :	possibile stabilizzazione di un ferromagnete	creazione di walls sfavorita
$\gamma > 2$ :	paramagnete: no transizione di fase	creazione di walls favorita
$\gamma = 2$ :	divergenza logaritmica	non so come trattare il comportamento

L'argomento di Peierls supporta la stabilizzazione di una magnetizzazione spontanea (i.e. no domain walls) solo in presenza di interazioni long-range  $\gamma < 2$ .



4.4.1 Caso 1-dimensionale (soluzione esatta)

$$H = -J \sum_j S_j S_{j+1} - h \sum_j S_j$$

$$Z = \sum_{\{S_j\}} \exp \left\{ \beta \sum_j S_j S_{j+1} + \beta h \sum_j S_j \right\} = \sum_{\{S_j\}} \exp \left\{ \beta \sum_j \left[ J S_j S_{j+1} + \overbrace{\frac{1}{2} h (S_j + S_{j+1})}^{\text{simmetrizzazione}} \right] \right\}$$

definisco una **matrice**<sup>11</sup> **di trasferimento**  $T \in \mathcal{M}_{2 \times 2}$

$$T \equiv \langle s | T | s' \rangle = \exp \left\{ \beta \left[ J s s' + \frac{1}{2} h (s + s') \right] \right\} \quad (s, s' = \pm 1)$$

$$|s\rangle : \quad |s = +1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |s = -1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\langle s = +1| \equiv (1 \quad 0) \quad \langle s = -1| \equiv (0 \quad 1)$$

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

Assumendo condizioni al bordo periodiche (PBC)

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \langle S_1 | T | S_2 \rangle \langle S_2 | T | S_3 \rangle \langle S_3 | T | S_4 \rangle \dots \langle S_N | T | S_1 \rangle =$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \langle S_1 | T \left\{ \underbrace{\sum_{S_2} |S_2\rangle \langle S_2|}_{\mathbb{1}_2} \right\} T \left\{ \underbrace{\sum_{S_3} |S_3\rangle \langle S_3|}_{\mathbb{1}_2} \right\} \dots \left\{ \underbrace{\sum_{S_N} |S_N\rangle \langle S_N|}_{\mathbb{1}_2} \right\} T | S_1 \rangle =$$

$$\sum_{S_2} |S_2\rangle \langle S_2| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes (1 \quad 0) + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes (0 \quad 1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbb{1}_2$$

$$= \sum_{S_1} \langle S_1 | \underbrace{T \cdot T \cdot \dots \cdot T}_{N \text{ volte}} | S_1 \rangle = \sum_{S_1} \langle S_1 | T^N | S_1 \rangle$$

ovvero

$$Z = \sum_{S_1} \langle S_1 | T^N | S_1 \rangle = \text{Tr} \{ T^N \} = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

dove  $\lambda_{\pm}$  sono gli autovalori di  $T$ , quindi per  $N \rightarrow +\infty$  conta solo l'autovalore più grande:

$$\text{se } \lambda_+ > \lambda_- \implies Z \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} \lambda_+^N$$

$$\det\{T - \lambda \mathbb{1}\} = 0 \implies \lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[ \cosh(\beta h) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right]$$

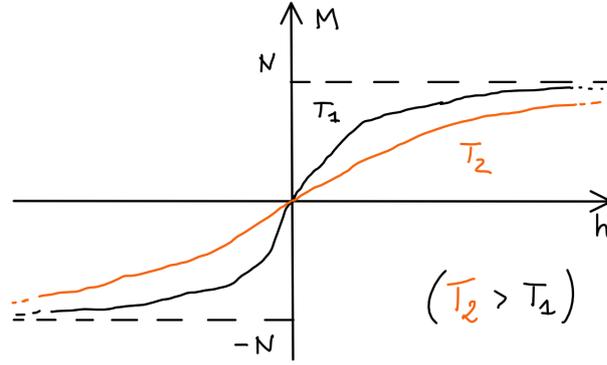
$$F = -k_B T \log Z \simeq -k_B T N \log \lambda_+ = -k_B T N \left\{ \beta J + \log \left[ \cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right] \right\}$$

$$m = -\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{N \sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}$$

$\lim_{h \rightarrow 0} m(h) = 0$  non c'è magnetizzazione se  $h = 0$ : no rottura di simmetria  $\rightarrow$  no transizione di fase continua

<sup>11</sup>Ragionamento applicabile anche ad altri modelli 1D





**Funzione di correlazione**

$$\begin{aligned} \langle S_n S_{n+r} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\{S_j\}} \left[ e^{\beta J(S_1 S_2 + \frac{\beta h}{2}(S_1 + S_2))} \right] \cdot \left[ e^{\beta J(S_2 S_3 + \frac{\beta h}{2}(S_2 + S_3))} \right] \cdot \dots \cdot \left[ e^{\beta J(S_{n-1} S_n + \frac{\beta h}{2}(S_{n-1} + S_n))} \right] \\ &\cdot S_n \cdot \left[ e^{\beta J(S_n S_{n+1} + \frac{\beta h}{2}(S_n + S_{n+1}))} \right] \cdot \dots \cdot S_{n+r} \cdot \dots = \\ &(T_{1 \rightarrow 2}) \cdot \dots \cdot (T_{n-1 \rightarrow n}) \cdot S_n \cdot (T_{n-1 \rightarrow n}) \cdot \dots \cdot (T_{n+r-1 \rightarrow n+r}) \cdot S_{n+r} \cdot (T_{n+r \rightarrow n+r+1}) \cdot \dots \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ \underbrace{TT \dots T}_{n-1} \underbrace{O}_{n} \underbrace{TT \dots T}_{r} \underbrace{O}_{n+r} \underbrace{TT \dots T}_{N-(n-1+r)} \right] = \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr} [OT^r OT^{N-r}] \end{aligned}$$

dove  $O$  è la matrice associata ad  $S$

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

diagonalizzo la matrice  $T$  (simmetrica):  $T = UDU^{-1}$

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta J} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J} \end{pmatrix} \implies U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad D = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}, \quad \lambda_{\pm} = e^{\beta J} (1 \pm e^{-2\beta J})$$

segue che

$$\begin{aligned} \langle S_n S_{n+r} \rangle &= \frac{1}{Z} \text{Tr} [O(UD^r U^{-1}) O(UD^{N-r} U^{-1})] = \frac{1}{Z} \text{Tr} [(U^{-1} O U) D^r (U^{-1} O U) D^{N-r}] = \\ &UD^r U^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+^r & 0 \\ 0 & \lambda_-^r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+^{N-r} & 0 \\ 0 & \lambda_-^{N-r} \end{pmatrix} \right] = \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} \lambda_-^r & 0 \\ 0 & \lambda_+^r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+^{N-r} & 0 \\ 0 & \lambda_-^{N-r} \end{pmatrix} \right] = \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} \lambda_-^r \lambda_+^{N-r} & 0 \\ 0 & \lambda_+^r \lambda_-^{N-r} \end{pmatrix} \right] = \frac{\lambda_-^r \lambda_+^{N-r} + \lambda_+^r \lambda_-^{N-r}}{Z} = \\ &= \frac{\lambda_-^r \lambda_+^{N-r} + \lambda_+^r \lambda_-^{N-r}}{\lambda_+^N + \lambda_-^N} \end{aligned}$$

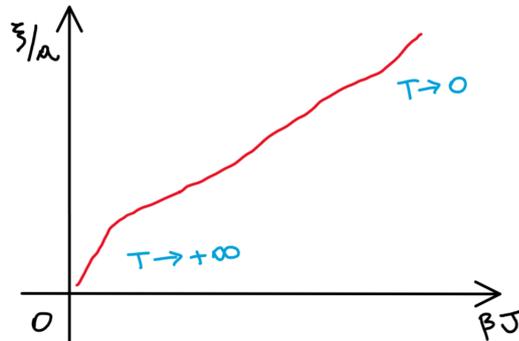
$$\begin{aligned} N \rightarrow +\infty : \quad \langle S_n S_{n+r} \rangle &\approx \frac{\lambda_-^r \lambda_+^{N-r}}{\lambda_+^N} = \lambda_-^r \lambda_+^{-r} = \left( \frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^r = \left[ \frac{e^{\beta J} (1 - e^{-2\beta J})}{e^{\beta J} (1 + e^{-2\beta J})} \right]^r = \\ &= \left( \frac{1 - e^{-2\beta J}}{1 + e^{-2\beta J}} \cdot \frac{e^{\beta J}}{e^{\beta J}} \right)^r = [\tanh(\beta J)]^r = \\ &= e^{\log[\tanh(\beta J)]^r} = e^{r \log[\tanh(\beta J)]} \end{aligned}$$



ovvero

$$\langle S_n S_{n+r} \rangle \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} e^{-ar/\xi} \quad \text{dove } \xi = -\frac{a}{\log[\tanh(\beta J)]}$$

Osservazione 30. Il decadimento esponenziale è generale in 1D



Osservazione 31. Dal punto di vista dei fenomeni critici la fisica in 1D è banale: no transizioni, sistema paramagnetico, correlazioni che decadono exp.

**Magnetizzazione** Si consideri un modello di Ising 2D quadrato

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j$$

la soluzione analitica, dovuta ad Onsager, mostra che il sistema, per  $T < T_c$ , acquista una magnetizzazione spontanea ( $h \rightarrow 0$ , prevalenza spin up o down).

Si consideri un reticolo  $N \times N$  e si supponga che al bordo gli spin siano tutti  $\uparrow$  (per simulare la presenza di un campo esterno, nel limite  $N \rightarrow +\infty$  la loro presenza diventa irrilevante). Questo fa sì che anche all'interno si preferisce avere  $\uparrow$  piuttosto che  $\downarrow$ .

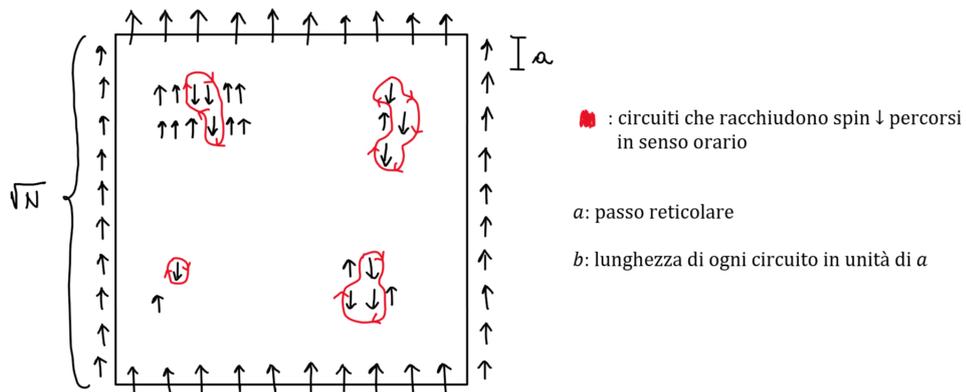


Figura 4.7: Ciascun domain wall è identificato da  $b$  ( $\geq 4$ , pari) e da un indice  $i \in \mathbb{N}$  (per un fissato  $b$ ).

**Argomento di Peierls:** è possibile mostrare che il numero di spin  $\downarrow < N/2$ , nel limite termodinamico  $N \rightarrow +\infty$  e per  $T < T_c \implies$  rottura spontanea di simmetria per  $T < T_c$ .

Possiamo contare il numero di spin  $\downarrow$  come

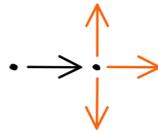
$$N_- = \sum_{b,i} A(b,i) \chi(b,i) \quad b = 4, 6, 8, \dots \quad i = 1, 2, 3, \dots$$



- $A(b, i) \leq b^2/16$  rappresenta l'area di un circuito (domain wall) di lunghezza  $b$  indicizzato da  $i$  (si tratta di un circuito qualsiasi, non solamente quelli in rosso);
- $\chi(b, i)$  è una funzione caratteristica

$$\chi(b, i) = \begin{cases} 1 & \text{se } \downarrow, \text{ ovvero se si tratta di un circuito rosso} \\ 0 & \text{altrimenti, ovvero qualsiasi altro tipo di circuito} \end{cases}$$

$$\# \text{ circuiti possibili: } n(b) \leq \underbrace{N}_{\substack{\# \text{ possibili} \\ \text{scelte iniziali}}} \cdot \underbrace{3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot \dots}_{b-1} = N 3^{b-1}$$



*Osservazione 32.* La maggiorazione è dovuta al fatto che non tutti i circuiti sono chiusi. La quantità che si vuole calcolare è la media termica:

$$\langle N_- \rangle = \sum_{b,i} A(b, i) \langle \chi(b, i) \rangle$$

Definisco i seguenti oggetti:

- $\sum_s^*$  la somma su tutti gli spin  $\downarrow$ ;
- $\mathcal{C}$  una configurazione in  $*$  (ovvero tutti gli spin  $\downarrow$ );
- $\tilde{\mathcal{C}}$  una nuova configurazione generata girando gli spin nel circuito (vado a distruggere i kinks);
- $E_C = E_{\tilde{\mathcal{C}}} + 2Jb$ , il surplus di energia  $2Jb$  si riferisce alle  $b$  coppie di spin vicini che sono al bordo di  $\mathcal{C}$  che sono state flipate in  $\tilde{\mathcal{C}}$

$$[\mathcal{C}] \quad \uparrow \mid \downarrow \implies \uparrow \mid \uparrow \quad [\tilde{\mathcal{C}}]$$

$$\begin{aligned} \langle \chi(b, i) \rangle &= \frac{\sum_s^* e^{-\beta E(\{s\})}}{\sum_s e^{-\beta E(\{s\})}} \leq \frac{\sum^* e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{\sum^* [e^{-\beta E(\mathcal{C})} + e^{-\beta E(\tilde{\mathcal{C}})}]} = \frac{\sum^* e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{\sum^* [e^{-\beta E(\mathcal{C})} + e^{-\beta E(\mathcal{C})} e^{\beta(2Jb)}]} = \\ &= \frac{\sum^* e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{\sum^* e^{-\beta E(\mathcal{C})} (1 + e^{2Jb\beta})} = \frac{1}{1 + e^{2Jb\beta}} \leq e^{-2Jb\beta} \end{aligned}$$

dunque

$$\langle N_- \rangle = \sum_{b,i} A(b, i) \langle \chi(b, i) \rangle \leq \sum_b \left(\frac{b}{4}\right)^2 \sum_i \langle \chi(b, i) \rangle = \sum_{b=4,6,8,\dots} \frac{b^2}{16} \sum_{i=1}^{n(b)} e^{-2Jb\beta}$$

sviluppando i calcoli (tenendo in mente che  $n(b) \leq N 3^{b-1}$  e le serie geometriche), si ottiene che

$$\frac{\langle N_- \rangle}{N} \leq \frac{4y^2}{12(1-y)^3} \left(1 - \frac{3}{4}y + \frac{1}{4}t^2\right) \quad \text{con } y = 9e^{-4\beta J}$$

segue che<sup>12</sup>

$$\beta \rightarrow +\infty (T \rightarrow 0) : \quad y \rightarrow 0 \implies \frac{\langle N_- \rangle}{N} \leq \frac{1}{2}$$

ovvero il sistema ha magnetizzazione non nulla (rottura spontanea di simmetria).

<sup>12</sup>  $\frac{4y^2}{12(1-y)^3} \left(1 - \frac{3}{4}y + \frac{1}{4}t^2\right) \approx \frac{1}{3} \frac{y^2}{1-3y+\frac{3}{2}y^2} \approx \frac{1}{3} \frac{y^2}{3y^2} = \frac{1}{9}$



## 4.5 Teoria del gruppo di rinormalizzazione

### 4.5.1 Leggi di scala

Si ricordino i risultati ottenuti per il modello di Ising :

$$\begin{aligned}
 c_V &\sim |t|^{-\alpha} & \psi &\sim -t^\beta \quad (T < T_c) & \chi &\sim |t|^{-\gamma} \\
 \psi &\sim h^{1/\delta} \quad (T = T_c) & \Gamma = \langle \psi(0)\psi(r) \rangle &\sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}} & \xi &\sim |t|^{-\nu} \text{ lunghezza di correlazione}
 \end{aligned}$$

dove  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu, \eta$  costituiscono una classe di esponenti critici.

*Osservazione 33.* RG viene introdotta per andare oltre l'approssimazione di campo medio.

Questi esponenti critici sono indipendenti tra loro ? No. A livello dell'approssimazione di campo medio non lo si riesce a vedere (non si è nemmeno risolto analiticamente, ma bensì utilizzando l'approssimazione del punto di sella), ci si sarebbe accorti se avessimo risolto Ising 2D con Onsager oppure Ising 3D tramite metodi Monte-Carlo.

Si può dimostrare che valgono le seguenti **leggi di scala** ( $d$  rappresenta la dimensionalità del sistema)

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 \alpha + 2\beta + \gamma = 2 & \text{uguaglianza di } \mathbf{Rushbrooke} \\
 \beta\delta = \beta + \gamma & \text{uguaglianza di } \mathbf{Widom} \\
 \gamma = \nu(2 - \eta) & \text{uguaglianza di } \mathbf{Fisher} \\
 2 - \alpha = \nu d & \text{uguaglianza di } \mathbf{Josephson}
 \end{array} \right. \quad (4.40)$$

Per ricavare tali leggi di scala si possono seguire 2 metodi:

- **Ipotesi di scala:** vicino al punto critico, la lunghezza di correlazione  $\xi$  è l'unica lunghezza caratteristica del sistema.

*Osservazione 34.* Il fatto che  $\xi$  diverga al punto critico, mi dice che è invariante per scala, ovvero ha un comportamento *self-similare* (come per i frattali).

$$[\text{lunghezza}]^{-D} \propto \xi^{-D}$$

1.  $F = -Nk_B T \log Z \implies F/k_B T$  è adimensionale

$$\left[ \frac{F}{k_B T} \frac{1}{V} \right] \sim \frac{1}{\xi^d}$$

2. dalla forma di Ornstein-Zernike

$$[\langle \psi \psi \rangle] \sim \xi^{-(d-2+\eta)} = \xi^{2-d-\eta} \implies [\psi] \sim \xi^{(2-d-\eta)/2}$$

3. dalla definizione di  $\chi \sim \int d^d x \langle \psi \psi \rangle$

$$[\chi] \sim \xi^d \xi^{2-d-\eta} \sim \xi^{2-\eta}$$

4. sfruttando la definizione di  $\chi = d\psi/dh$

$$[h] \sim \left[ \frac{\psi}{\chi} \right] \sim \xi^{(2-d-\eta)/2} \xi^{-(2-\eta)} \sim \xi^{(\eta-d-2)/2}$$

Adesso, sfruttando il fatto che al punto critico  $\xi \sim |t|^{-\nu}$ , ricavo le leggi di scala

1.  $F/V \sim \xi^{-d} \sim |t|^{\nu d}$ ,  $F/V \sim |t|^{2-\alpha}$  (deriva da  $c_V \sim |t|^{-\alpha}$ )

$$\nu d = 2 - \alpha \quad (\text{Josephson})$$



2.  $\psi \sim \xi^{(2-d-\eta)/2}$ ,  $\psi \sim -t^\beta$

$$-t^\beta \sim \xi^{(2-d-\eta)/2} \sim |t|^{-\nu(2-d-\eta)/2}$$

$$\beta = -\frac{\nu}{2}(2-d-\eta) \implies 2\beta = \nu d + \nu\eta - 2\nu$$

3.  $\chi \sim \xi^{2-\eta}$ ,  $\chi \sim |t|^{-\nu}$

$$\xi^{2-\eta} \sim |t|^{-\nu} \implies |t|^{-\nu(2-\eta)} \sim |t|^{-\nu} \implies \nu = \nu(2-\eta) \quad (\text{Fisher})$$

4.  $h \sim \xi^{(\eta-d-2)/2}$ ,  $h \sim \psi^\delta \sim -t^{\beta\delta}$

$$2\beta\delta = \eta - d - 2$$

Combinando opportunamente si ottengono le leggi scala. Il sistema al punto critico si comporta in maniera self-similare.

- Argomenti di Rushbrooke, Widom, Fisher, Josephson ciascuno dei quali, per ottenere la propria uguaglianza, sfrutta ragionamenti legati all'omogeneità di funzioni multivariate.

Si consideri l'argomento di Widom: noi sappiamo che ( $t = T - T_c$ ,  $h = 0$ )

$$\psi \sim \begin{cases} |t|^\beta & t < 0 \\ 0 & t > 0 \end{cases} \quad (4.41)$$

$$\psi \sim h^{1/\delta} \quad t = 0 \quad (4.42)$$

Ipotesi di scala (di Widom) (nel limite  $|t|, h \ll 1$ )<sup>13</sup>

$$\psi(t, h) = \begin{cases} t^\beta F^+(h/t^\Delta) & t > 0 \\ (-t)^\beta F^-(h/t^\Delta) & t < 0 \end{cases}$$

1. la (4.41) implica che

$$F^+ = 0 \qquad F^-(h = 0) = \text{costante}$$

risulta ragionevole assumere che

$$F^\pm(x) \sim x^\lambda \quad \text{se } x \rightarrow +\infty \text{ (ovvero } t \rightarrow 0)$$

2. la (4.42) implica che  $\psi \sim h^{1/\delta}$

Combinando queste due implicazioni si ottiene che

$$\begin{aligned} \psi \sim h^{1/\delta} &\sim |t|^\beta \left(\frac{h}{t^\Delta}\right)^\lambda = |t|^{\beta-\lambda\Delta} h^\lambda \\ \implies \begin{cases} \frac{1}{\delta} = \lambda & \text{potenza di } h \\ 0 = \beta - \lambda\Delta & \text{potenze di } t \end{cases} \end{aligned}$$

Inoltre si può osservare che

$$\begin{aligned} \chi &= \left. \frac{\partial \psi}{\partial h} \right|_{h=0} \sim \frac{|t|^\beta}{|t|^\Delta} (F')^\pm(h=0) = |t|^{\beta-\Delta} (F')^\pm(h=0) \\ \chi &\sim |t|^{-\gamma} \\ \implies -\gamma &= \beta - \Delta \end{aligned}$$

Segue che

$$\beta = \lambda\Delta \rightarrow \beta\delta = \Delta \rightarrow \beta\delta = \beta + \gamma \quad (\text{Widom})$$

Analogamente per le altre uguaglianze.

<sup>13</sup>Questo modo di lavorare, in matematica, è parente all'omogeneità delle funzioni multivariate.



L'invarianza di scala è legata al fatto che  $\xi$  diverge alla transizione: la fisica a grandi distanze domina le proprietà vicino al punto critico.

Cosa è nascosto all'interno dell'ipotesi di scala? Ipotesi di omogeneità di funzioni multivariate:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3, \dots) = \lambda^p f(x_1, x_2, x_3, \dots)$$

se prendo 2 variabili  $x_1, x_2$  che chiamo  $x, y$  si ha che

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y)$$

pongo  $\lambda = 1/x$

$$f\left(1, \frac{y}{x}\right) = x^{-p} f(x, y) \implies f(x, y) = x^p f\left(1, \frac{y}{x}\right)$$

Più in generale  $f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda^p f(x, y)$

$$\lambda = \frac{1}{x^a} \implies f\left(1, \frac{y}{x^{ab}}\right) = x^{-p/a} f(x, y) \implies f(x, y) \sim x^{p/a} f\left(1, \frac{y}{x^{ab}}\right)$$

Imponendo un'ipotesi di scaling generalizzata

$$f \sim |t|^{2-\alpha} F^\pm\left(\frac{h}{|t|^{\beta\delta}}, \frac{J_1}{|t|^{\Delta_1}}, \frac{J_2}{|t|^{\Delta_2}}, \dots\right)$$

si ottengono tutte le leggi di scala.

### 4.5.2 Gruppo di rinormalizzazione (RG)

Si vuole studiare il sistema vicino al punto critico, oppure, idealmente, al punto critico. Si consideri un reticolo di spin (Ising 2D) e si applichi una procedura di rinormalizzazione: si raggruppano alcuni siti del reticolo in modo tale da costruire un nuovo reticolo con meno siti di quello di partenza, ma che tenga conto delle proprietà del reticolo precedente, ovvero il nuovo reticolo è self-similare a quello di partenza.

Kadanoff (1966): vicino al punto critico si può effettuare una trasformazione del tipo *block spin* (modello di Ising) e trovare che i gradi di libertà importanti sono le quantità mediate del blocco, piuttosto che le proprietà individuali di ciascuno spin. Questa procedura è detta di **coarse greining**.

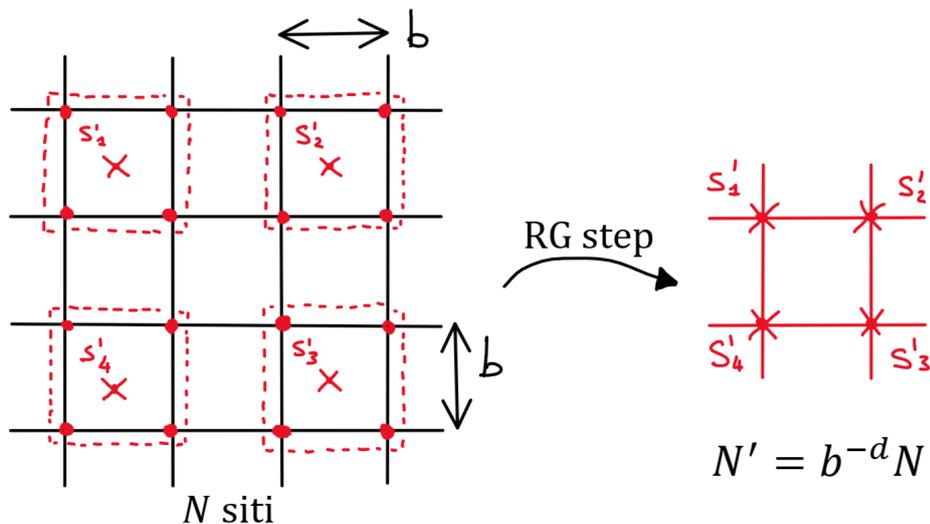


Figura 4.8: RG step: rinormalizzare i gradi di libertà.

Ogni 4 siti del reticolo nero avviene un raggruppamento e si crea un *super-sito*, ma possiamo raggruppare come si vuole (non per forza con 4 siti).

- $d$  = dimensionalità del sistema
- $b$  = lunghezza lineare del blocco di spin da rinormalizzare
- $S'$  = variabili di spin del nuovo reticolo =  $\pm 1$
- $S$  = variabili di spin del vecchio reticolo =  $\pm 1$

Si è diviso un reticolo in blocchi di taglia  $b^d$  e si è assegnata una variabile di spin  $S' = \pm 1$  a ciascuno di essi, seguendo la seguente *legge di maggioranza*  $S \rightarrow S'$ :

$$S' = \begin{cases} +1 & \text{se } \sum_{i \in \square} S_i > 0 \\ -1 & \text{se } \sum_{i \in \square} S_i < 0 \\ S_1 & \text{se } \sum_{i \in \square} S_i = 0 \end{cases}$$

Si supponga di avere un modello di Ising

$$H(\{S_i\}) = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \qquad Z = e^{-Nf} = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H(\{S_i\})}$$

Kadanoff: dopo la rinormalizzazione sto descrivendo lo stesso sistema  $\rightarrow$  invarianza per RG

$$Z = e^{-Nf} = e^{-N'f'} = \sum_{\{S'_i\}} e^{-\beta H'(\{S'_i\})}$$

$$H'(\{S'_i\}) = -J' \sum_{\langle ij \rangle} S'_i S'_j - h' \sum_i S'_i$$

l'Hamiltoniana è la stessa a patto di modificare le costanti di accoppiamento e i campi ( $J \rightarrow J'$ ,  $h \rightarrow h'$ ).

Questo implica che

$$b^{-d} f(J', h') = f(J, h)$$

con  $J' = b^A J$ ,  $h' = b^B h \implies$  ritroviamo la proprietà di omogeneità<sup>14</sup> per  $f$ .

Si può iterare il raggruppamento degli spin, cioè si prendono 4 vertici di  $S'$  e si crea un nuovo reticolo  $S''$  e così via. Dato che si ha un comportamento self-similare, si ritrovano gli stessi oggetti ma con costanti di accoppiamento diversi.

Il gruppo di rinormalizzazione è una mappa e, quindi, si possono studiare i punti fissi e altre proprietà. I punti fissi descrivono le transizioni di fase.

$$(J, h) \xrightarrow{\text{RG step}} (J', h') \xrightarrow{\text{RG step}} (J'', h'') \xrightarrow{\text{RG step}} \dots$$

se  $(J', h') = (J, h) \implies$  punto fisso  $\implies$  transizione di fase

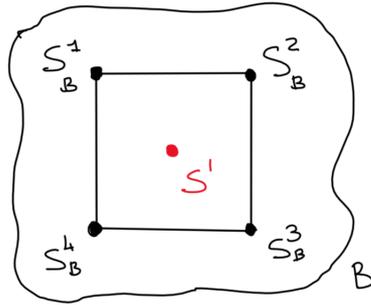
**Generalizzazione** Il procedimento di Kadanoff essere applicato anche a sistemi diversi da Ising<sup>15</sup>

$$H(\{S_i\}) = \sum_{\alpha} K_{\alpha} S_{\alpha} \qquad \text{modello di spin interagenti generalizzato} \qquad (4.43)$$

dove  $K_{\alpha}$  sono le costanti di accoppiamento,  $S_{\alpha} = \prod_{i \in I_{\alpha}} S_i$  con  $I_{\alpha}$  opportuno insieme di siti.

$$\sum_{\{S_i\}} H(\{S_i\}) = 0 \qquad (4.44)$$





RG step:  $S'_B = f(S_B)$ , dove  $f$  può essere definita da una regola di maggioranza.

Definisco

$$P_B(\{S_B\}) = \delta(S', f(S_B)) = \begin{cases} 1 & \text{se la configurazione } \{S_B\} \text{ ci dà } S' \\ 0 & \text{se la configurazione } \{S_B\} \text{ non ci dà } S' \end{cases}$$

$$P(\{S'\}, \{S\}) = \prod_B P_B = \begin{cases} 1 & \text{se } \{S\} \text{ dà luogo a } \{S'\} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

con

$$\begin{cases} P(\{S'\}, \{S\}) \geq 0 \\ \sum_{\{S'\}} P(\{S'\}, \{S\}) = 1 \end{cases}$$

allora (si noti che  $\beta$  è stato riassorbito in  $H$ )

$$Z = \sum_{\{S\}} e^{-H(\{S\})} = \sum_{\{S'\}} \sum_{\{S\}} P(\{S'\}, \{S\}) e^{-H(\{S\})}$$

poniamo

$$Z \equiv e^{-N\mu} \sum_{\{S'\}} e^{-H'(\{S'\})} \tag{4.45}$$

dove  $\mu$  è un moltiplicatore di Lagrange. La nuova Hamiltoniana è definita da

$$e^{-H'(\{S'\})} \equiv e^{N\mu} \sum_{\{S\}} P(\{S'\}, \{S\}) e^{-H(\{S\})}$$

dove  $\mu$  si può trovare imponendo:  $\sum_{\{S'\}} H'(\{S'\}) = 0$ .

Per Kadanoff  $H'$  deve assumere la forma

$$H'(\{S'\}) = \sum_{\alpha} K'_{\alpha} S'_{\alpha}$$

nel limite termodinamico  $\{S\}$  e  $\{S'\}$  sono gli stessi,  $S_{\alpha} = S'_{\alpha}$ , dunque solamente la costante di accoppiamento  $K_{\alpha}$  cambia.

Mappa (trasformazione) RG:  $\boxed{\vec{K}' = R(\vec{K})}$

$$\begin{aligned} Z &= e^{-N'f(\vec{k}')} = \sum_{\{S'\}} e^{-H'(\{S'\})} = \sum_{\{S'\}} e^{N\mu} \sum_{\{S\}} P(\{S'\}, \{S\}) e^{-H(\{S\})} = \\ &= e^{N\mu} \sum_{\{S\}} \underbrace{\sum_{\{S'\}} P(\{S'\}, \{S\})}_{=1} e^{-H(\{S\})} = e^{N\mu} \sum_{\{S\}} e^{-H(\{S\})} = e^{N\mu} e^{-Nf(\vec{k})} \end{aligned}$$

<sup>14</sup> Simile a quello fatto per Widom

<sup>15</sup> Ad esempio  $H = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + J_2 \sum_{\langle ijk \rangle} S_i S_j S_k + \dots$



quindi, ricordando che  $N' = b^{-d}N$ , si ottiene che:

$$-b^{-d}Nf(\vec{k}') = N\mu - Nf(\vec{k})$$

$$\boxed{f(\vec{k}) = \mu(\vec{k}) + b^{-d}f(\vec{k}')} \quad (4.45)$$

Adesso si introduce il concetto di **punti fissi**

$$\boxed{\vec{K}^* = R(\vec{K}^*)} \quad (4.46)$$

in cui il sistema è invariante sotto un cambio di scala di lunghezze:  $\xi = 0$  (banale) o  $\xi = +\infty$  (possibile transizione di fase, punto critico).

Quello che si fa è prendere questa trasformazione  $R$  e linearizzarla vicino al punto fisso per studiare i modi normali.

$$\begin{cases} \vec{K}^{(n+1)} = R(\vec{K}^{(n)}) \\ \vec{K}^* = R(\vec{K}^*) \end{cases}$$

$$\vec{K}^{(n+1)} - \vec{K}^* = R(\vec{K}^{(n)}) - R(\vec{K}^*)$$

linearizzo intorno al punto fisso

$$R(\vec{K}^{(n)}) \simeq R(\vec{K}^*) + W(\vec{K}^{(n)} - \vec{K}^*)$$

$$\text{dove } W_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial R_{\alpha}(\vec{K})}{\partial K_{\beta}} \right|_{\vec{K}=\vec{K}^*}$$

segue che

$$\vec{K}^{(n+1)} - \vec{K}^* \simeq W(\vec{K}^{(n)} - \vec{K}^*)$$

diagonalizzo  $W$

$$\phi W = \lambda \phi$$

dove  $\{\phi_j\}$  sono gli autovettori sinistri di  $W$  con autovalori  $\lambda_j$ , adesso posso introdurre

$$\begin{aligned} v_j^{(n)} &= \sum_{\alpha} \phi_{j,\alpha} (\vec{K}^{(n)} - \vec{K}^*)_{\alpha} \\ v_j^{(n+1)} &= \sum_{\alpha} \phi_{j,\alpha} (\vec{K}^{(n+1)} - \vec{K}^*)_{\alpha} = \sum_{\alpha\beta} \phi_{j,\alpha} W_{\alpha\beta} (\vec{K}^{(n+1)} - \vec{K}^*)_{\beta} = \\ &= \lambda_j \sum_{\beta} \phi_{j,\beta} (\vec{K}^{(n)} - \vec{K}^*)_{\beta} = \lambda_j v_j^{(n)} \end{aligned}$$

$$\boxed{v_j^{(n+1)} = \lambda_j v_j^{(n)} \Leftrightarrow v' = \lambda v} \quad (4.47)$$

dove  $v$  sono i **campi di scaling**, cioè dei campi che prendono un  $\lambda$  per ogni scaling.<sup>16</sup>

Invece di usare  $\vec{k}$  si utilizzano i  $\vec{v}$

$$\boxed{f(v_1, v_2, \dots) = \mu(v_1, v_2, \dots) + b^{-d}f(\lambda_1 v_1, \lambda_2 v_2, \dots)} \quad (4.48)$$

$\lambda_j$  viene anche detto **fattore di scala** per il campo  $v_j$

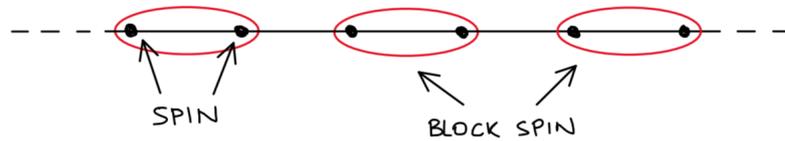
$$\begin{cases} \lambda_j < 1 : & \text{campo irrilevante} \\ \lambda_j > 1 : & \text{campo rilevante} \\ \lambda_j = 1 : & \text{campo marginale} \end{cases}$$

<sup>16</sup>Ogni volta che si rinormalizza vengono moltiplicati per  $\lambda$ .



4.5.3 RG su Ising 1D

$$H = -J \sum_i S_i S_{i+1} - h \sum_i S_i$$



Si divide il reticolo in blocchi di taglia  $b = 2$

matrice di trasferimento:  $T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-h)} \end{pmatrix}$

si introducono le seguenti variabili

$$u = e^{-\beta J} \qquad v = e^{-\beta h} \qquad 0 \leq u, v \leq 1$$

ottenendo

$$T = \begin{pmatrix} \frac{1}{uv} & u \\ u & \frac{v}{u} \end{pmatrix}$$

Quando raggruppiamo insieme 2 spin, risulta necessario calcolare

$$T' \equiv T^2 = T \cdot T = \begin{pmatrix} u^2 + \frac{1}{u^2 v^2} & v + \frac{1}{v} \\ v + \frac{1}{v} & u^2 + \frac{v^2}{u^2} \end{pmatrix}$$

richiediamo che la nuova matrice di trasferimento abbia la stessa struttura di  $T$

$$T' = C \begin{pmatrix} \frac{1}{u'v'} & u' \\ u' & \frac{v'}{u'} \end{pmatrix}$$

*Osservazione 35.* La costante  $C$  è irrilevante poiché, quando si considera la nuova matrice di trasferimento  $T'$  per calcolare  $Z'$ , essa apparirà come un termine  $C^{N/b}$ . L'energia libera  $F'$  acquisterà una costante additiva del tipo  $-(Nk_B T/b) \log C$ .

confrontando

$$\begin{cases} C \frac{1}{u'v'} = u^2 + \frac{1}{u^2 v^2} \\ u' = v + \frac{1}{v} \\ C \frac{v'}{u'} = u^2 + \frac{v^2}{u^2} \end{cases} \xrightarrow{\text{calcoli}} \begin{cases} x' = x \frac{(1+y)^2}{(x+y)(1+xy)} \\ y' = y \frac{x+y}{1+xy} \end{cases} \quad \text{dove } x = u^4, y = v^2$$

L'Hamiltoniana del nuovo sistema a blocchi di spin

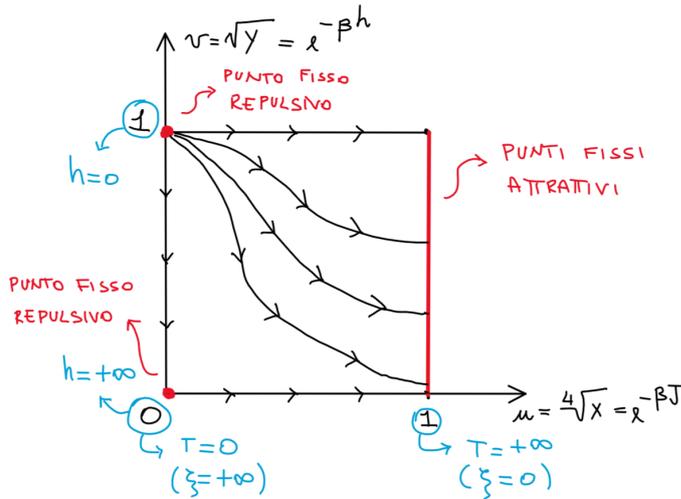
- è definita a temperatura, campo magnetico e accoppiamento diversi (dati da  $u', v'$ );
- descrive le fluttuazioni sulle scale di lunghezza che sono raddoppiate rispetto al sistema originale.

Il risultato della trasformazione del block spin può essere rappresentato da una mappa discreta (RG map):

$$\begin{pmatrix} u' \\ v' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1(u, v) \\ f_2(u, v) \end{pmatrix} \equiv \vec{f}(u, v)$$

Si può costruire un diagramma che mostra le sequenze di punti generati da differenti condizioni iniziali tramite l'applicazione ripetuta di questa mappa (RG trajectories):





- la linea  $(x = 1, y)$ , ovvero  $\beta = 0$ , corrisponde agli stati con il massimo disordine<sup>17</sup> termico ( $T = +\infty$ ,  $\xi = 0$ ), sono punti fissi attrattivi;
- per  $\xi = +\infty$  si hanno i seguenti punti fissi repulsivi:
  - $(x = 0, y = 1)$ , ovvero  $T = 0$  e  $h = 0$ ;
  - $(x = 0, y = 0)$ , ovvero  $T = 0$  e  $h = +\infty$
- i punti, evolvendo, si muovono verso i punti attrattivi.

Punti fissi 
$$\begin{pmatrix} x^* \\ y^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1(u^*, v^*) \\ f_2(u^*, v^*) \end{pmatrix}$$

risolvendo

$$\begin{aligned} x^* &= 1 & \text{qualsiasi } y^* &\in [0, 1] \\ x^* &= 0 & y^* &= 0, 1 \end{aligned}$$

I punti fissi rappresentano le caratteristiche strutturali più importanti di una analisi RG, poiché organizzano lo spazio del "flusso" delle costanti di accoppiamento in sezioni che possiedono comportamenti qualitativamente differenti.

I punti fissi presentano  $\xi = 0$  o  $\xi = +\infty$  poiché:

- tutte le caratteristiche del modello rimangono invarianti (incluso  $\xi$ );
- ciascun RG step raddoppia le scale di lunghezza.

Le traiettorie RG giungono asintoticamente verso i punti fissi attrattivi, qui è presente una linea a  $T = +\infty$ . Non importa quanto bassa sia la  $T$ , il flusso RG guiderà sempre il sistema verso un regime di  $T$  effettivamente più alta (o, in altre parole, di minore ordine).

La temperatura fisica non cambia sotto la rinormalizzazione, infatti il blocco di spin si comporta come un nuovo modello di Ising con una  $T$  più alta.

Per essere più quantitativi per quanto riguarda il comportamento a bassa  $T$ , si linearizza la RG map vicino al punto fisso  $(u^*, v^*) = (0, 1)$ , o equivalentemente  $(x^* = 0, y^* = 1)$ .

$$\vec{X}^* + \Delta\vec{X}' = f(\vec{X}^* + \Delta\vec{X}) \simeq \vec{f}(\vec{X}^*) + \partial_{\vec{X}^*} \vec{f} \Big|_{\vec{X}^*} \Delta\vec{X} + \mathcal{O}(\Delta\vec{X}^2)$$

<sup>17</sup>Qui non riusciamo a dire nulla.



dove

$$\begin{aligned} \vec{X} &= \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \quad \vec{X}^* = \begin{pmatrix} x^* \\ y^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \vec{f}(\vec{X}) &= \begin{pmatrix} f_1(x, y) \\ f_2(x, y) \end{pmatrix} \quad f_1(x, y) = x \frac{(1+y)^2}{(x+y)(1+xy)}, \quad f_2(x, y) = y \frac{x+y}{1+xy} \\ f(\vec{X}^*) &= \vec{X}^* \\ \partial_{\vec{X}^*} \vec{f} \Big|_{\vec{X}^*} &= \begin{pmatrix} \partial_x f_1 & \partial_y f_1 \\ \partial_x f_2 & \partial_y f_2 \end{pmatrix} \Big|_{\vec{X}^*} = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

*Osservazione 36.* La matrice è già diagonale, in caso contrario si sarebbe dovuta diagonalizzare.

$$\begin{pmatrix} \Delta x' \\ \Delta y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{pmatrix}$$

generalizzando<sup>18</sup>

$$\begin{pmatrix} \Delta x' \\ \Delta y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b^2 & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{pmatrix}$$

Per capire il suo significato, calcoliamo l'energia libera ridotta  $f = F/Nk_B T$

$$f(\Delta x, \Delta y) = -\frac{1}{N} \log Z_N(\Delta x, \Delta y) = -\frac{1}{N/b} \log Z'_{N'}(\Delta x', \Delta y') = \frac{1}{b} f(b^2 \Delta x, b \Delta y)$$

$b$  è un parametro arbitrario senza nessun significato intrinseco, imposta solamente la scala di osservazione, quindi si può imporre che

$$b^2 \Delta x = 1 \implies b = \Delta x^{-1/2}$$

$$f(\Delta x, \Delta y) = \Delta x^{1/2} f\left(1, \frac{\Delta y}{\Delta x^{1/2}}\right) \equiv \Delta x^{1/2} \mathcal{F}\left(\frac{\Delta y}{\Delta x^{1/2}}\right)$$

dove si è definita una funzione  $\mathcal{F}$  adimensionale ad 1-parametro.

$$\begin{cases} \Delta x = x - 0 = u^4 = e^{-4\beta J} \\ \Delta y = y - 1 = v^2 - 1 = e^{-2\beta h} - 1 \simeq -2\beta h \end{cases} \implies f = e^{-2\beta J} \mathcal{F}(e^{2\beta J} \beta h)$$

Dunque, la dipendenza a priori dell'energia libera dai 2 parametri indipendenti  $\beta J$  e  $\beta h$  è stata ridotta ad una funzione ad 1-parametro moltiplicata per un prefattore overall.

Ci aspettiamo che

$$f \sim \frac{1}{\xi}$$

poiché non ci sono motivi per cui  $\mathcal{F}$  diverga, è ragionevole assumere che la divergenza di  $\xi$  sia portata dal prefattore:

$$\xi \sim e^{2\beta J}$$

da cui segue che

$$f \sim \xi^{-1} \mathcal{F}(\xi \beta h)$$

Questo è consistente con la soluzione esatta trovata

$$\xi = -\frac{a}{\log[\tanh(\beta J)]} \quad \beta J \rightarrow 0$$

<sup>18</sup>Una trasformazione con  $b = 4$  siti è equivalente ad applicare 2 volte una trasformazione con  $b = 2$  e così via. Questo vale anche per  $b$  più grandi.





## Capitolo 5

# Meccanica statistica quantistica di equilibrio

### 5.1 Principi base

A ciascun sistema fisico è associato uno spazio di Hilbert  $\mathcal{H}$ , lo stato del sistema è rappresentato da un vettore  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  che evolve secondo l'equazione di Schrödinger

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

dove  $\hat{H}$  rappresenta l'operatore Hamiltoniano.

Ogni osservabile è descritto da un operatore autoaggiunto  $\hat{O}$ , il cui valore di aspettazione

$$O = \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle$$

rappresenta il risultato medio di un grande numero di misurazioni sullo stesso stato  $|\psi(t)\rangle$ .

Al fine di descrivere un ensemble statistico, si ha prima di tutto bisogno di un insieme di stati  $\{|\psi_\lambda\rangle\}_\lambda$  ed una distribuzione di probabilità  $\{p_\lambda\}$  associata ad ognuna di essi, ovvero il sistema è rappresentato dallo stato  $|\psi_\lambda\rangle$  con probabilità  $p_\lambda \in \mathbb{R}^+$

$$\rho = \sum_\lambda p_\lambda |\psi_\lambda\rangle \langle \psi_\lambda| \quad \text{matrice densità}$$

$$\text{con } p_\lambda \geq 0 \quad \forall \lambda \quad \sum_\lambda p_\lambda = 1$$

Il valore di aspettazione per un dato osservabile adesso è dato da:

$$O = \sum_\lambda p_\lambda \langle \psi_\lambda | \hat{O} | \psi_\lambda \rangle \implies \boxed{O = \text{Tr}\{\rho \hat{O}\}} \quad (5.1)$$

Proprietà di  $\rho$  :

- è un operatore autoaggiunto;
- possiede tutti gli autovalori positivi,  $p_\lambda \geq 0$ ;
- $\text{Tr}\{\rho\} = 1$  poiché  $\sum_\lambda p_\lambda = 1$ ;
- stato puro  $\iff \rho^2 = \rho$

L'evoluzione temporale della matrice densità  $\rho$  per un sistema, descritto da una Hamiltoniana  $\hat{H}$ , è governata dall'equazione di **Liouville-von Neumann**:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}, \rho] \quad (5.2)$$

$$\text{stato stazionario: } [\hat{H}, \rho_{\text{eq}}] = 0 \quad (5.3)$$



Si introduca una base composta dagli autovettori  $\{|\phi_n\rangle\}$  dell'energia:  $\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$

(i) **Postulato di uguale probabilità a priori:** si supponga di avere ad un certo istante  $t$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle \quad (5.4)$$

il fattore  $c_n(t)$  mediato nel tempo è dato da

$$|c_n(t)|^2 = \begin{cases} \text{costante} & \text{se } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (5.5)$$

con  $E$  energia del sistema e  $\Delta$  incertezza associata ad  $E$ .

(ii) **Postulato delle fasi casuali:** effettuando una media sul tempo

$$c_n(t) c_m(t) = 0 \quad \text{per } n \neq m \quad (5.6)$$

ovvero le fasi sono scorrelate.

$\implies$  Il sistema dovrà avere una sovrapposizione uniforme ed incoerente di stati aventi energia  $E_n \simeq E$

• **Ensemble microcanonico**

$$\rho_{\text{micro}} = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_{E < E_n < E + \Delta} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad \text{dove } \Gamma(E) = \text{Tr}\{\rho\} \quad (5.7)$$

La definizione dell'entropia

$$S(E, V) = k_B \log \Gamma(E) \quad (5.8)$$

stabilisce una connessione con la termodinamica. Il paradosso di Gibbs non emergerà perché è stato già imposto automaticamente il conteggio corretto.

**3<sup>a</sup> legge della termodinamica:** a  $T = 0$  il sistema si trova nel proprio ground state

$$S_{(T=0)} = k_B \log g_0 \quad (5.9)$$

dove  $g_0$  è l'indice di degenerazione dello stato fondamentale (per livelli discreti di energia).

$$\text{se ground state non degenere} \implies g_0 = 1 \implies S_{(T=0)} = 0$$

Per sistemi con uno spettro continuo, si deve studiare il comportamento della densità di stati

$$\omega(E) = \frac{1}{\Delta} \Gamma(E) \quad (5.10)$$

• **Ensemble canonico:** la derivazione usata nell'ambito classico rimanere inalterata con la seguente sostituzione (banale):

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} \longrightarrow \sum_n \quad (\text{somma su tutti gli stati del sistema})$$

$$\rho_{\text{can}} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \hat{H}} \quad \text{dove } Z_N = \text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\} \quad (5.11)$$

La termodinamica viene ricava in maniera analoga al caso classico

$$Z_N = e^{-\beta F(T, V)} \implies F(T, V) = -\frac{1}{\beta} \log Z_N \quad (5.12)$$



- **Ensemble grancanonico:** il fatto che il numero di particelle non è fissato comporta che lo spazio di Hilbert adesso è una somma diretta di spazi con  $n$  particelle arbitrarie.

$$\rho_{g.c.} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \quad \text{dove } \mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{+\infty} z^n Z_n(T, V) \quad (5.13)$$

$$z = e^{\beta\mu} \quad \text{fugacità}$$

$$Z_n \quad \text{funzione di partizione canonica per } n \text{ particelle}$$

La vera novità risiede nella presenza di una *statistica* per le particelle quantistiche.

## 5.2 Gas ideali

Si consideri un gas quantistico di  $N$  particelle non interagenti e spinless

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{p}_i^2 \quad (\hat{p}_i = -i\hbar\vec{\nabla}_i)$$

1. sistema **bosonico:**  $|\psi\rangle$  simmetriche se scambiamo gli indici di 2 particelle, particelle indistinguibili;
2. sistema **fermionico:**  $|\psi\rangle$  antisimmetriche, particelle indistinguibili;
3. sistema di **Boltzmann:** non si hanno vincoli di simmetria/antisimmetria, particelle distinguibili (attenzione al fattore  $1/N!$  da inserire);

Il sistema di Boltzmann non è realistico in natura, ma utile per descrivere la fisica classica. Si può far vedere che ad alte  $T$  (basse densità) i sistemi bosonici/fermionici si comportano come quelli di Boltzmann.

Ogni autovalore dell'energia di un sistema non interagente è pari alla somma delle energie di singola particella:

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m} \quad \text{per una particella in una box di volume } L^3$$

$$u_{\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}} \quad \text{dove } \vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}\vec{m} \quad \text{con } m \in \mathbb{Z}^3$$

$$\sum_{\vec{p}} \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} \frac{V}{h^3} \int d\vec{p}$$

Uno stato è così specificato da un insieme di numeri di occupazione  $\{n_{\vec{p}}\}$

$$E = \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \quad \text{energia totale}$$

$$N = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \quad \text{numero totale di particelle}$$

$$n_{\vec{p}} = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \dots & \text{bosoni} \\ 0, 1 & \text{fermioni} \end{cases}$$

Per un gas di Boltzmann  $n_{\vec{p}} = 0, 1, 2, 3, \dots$ , ma adesso  $\{n_{\vec{p}}\}$  specifica tanti possibili stati in quanto si tratta di particelle distinguibili: quanti sono ?

$$\#\text{stati differenti} = \frac{N!}{\prod_{\vec{p}} n_{\vec{p}}!}$$

In altre parole uno scambio dei momenti di 2 particelle porta ad un nuovo stato, ma lascia  $\{n_{\vec{p}}\}$  invariato.



Osservazione 37. Si può utilizzare il formalismo microcanonico

$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}}^* W(\{n_i\}) \quad \text{dove } * = \begin{cases} \sum_i n_i = N \\ \sum_i n_i \varepsilon_i = E \end{cases}$$

$W$  sono i possibili stati corrispondenti alle occupazioni  $\{n_i\}$ . Non si utilizzerà questo formalismo perché calcoli lunghi e complessi.

Considero il formalismo grancanonico

$$Z_N(T, V) = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}}^* g(\{n_{\vec{p}}\}) e^{-\beta E(\{n_{\vec{p}}\})}$$

dove

$g(\{n_{\vec{p}}\}) =$  indice di degenerazione

$$* : \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} = N$$

$$E(\{n_{\vec{p}}\}) = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}}$$

Gas di Bose	$g(\{n_{\vec{p}}\}) = 1$	$n_{\vec{p}} = 0, 1, 2, 3, \dots$
Gas di Fermi	$g(\{n_{\vec{p}}\}) = 1$	$n_{\vec{p}} = 0, 1$
Gas di Boltzmann	$g(\{n_{\vec{p}}\}) = \frac{1}{N!} \left( \frac{N!}{\prod_{\vec{p}} n_{\vec{p}}!} \right) = \frac{1}{\prod_{\vec{p}} n_{\vec{p}}!}$	$n_{\vec{p}} = 0, 1, 2, 3, \dots$

Considero il gas di Boltzmann<sup>1</sup>

$$Z_N = \sum_{n_0, n_1, \dots}^* \left( \frac{e^{-\beta \varepsilon_0 p_0}}{n_0!} \cdot \frac{e^{-\beta \varepsilon_1 p_1}}{n_1!} \cdot \dots \right) = \frac{1}{N!} (e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_1} + \dots)^N = \frac{1}{N!} \left( \sum_{\vec{p}} e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}} \right)^N$$

$$(x_1 + x_2 + \dots + x_m)^N = \sum_{k_1 + \dots + k_m = N} \left( \frac{N!}{k_1! k_2! \dots k_m!} \right) \prod_{j=1}^m x_j^{k_j} \quad \text{teorema multinomiale}$$

$$\sum_{\vec{p}} e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}} \longrightarrow \frac{V}{h^3} \int d\vec{p} e^{-\beta p^2/2m} = \frac{V}{h^3} \left( \pi \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

$$\implies Z_N = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (5.14)$$

da cui segue la termodinamica di un gas ideale classico.

Per quanto riguarda i gas di Bose e Fermi la situazione è più complicata a causa del vincolo \*:

$$Z_N = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}}^* e^{-\beta E(\{n_{\vec{p}}\})} \quad * : \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} = N$$

questo vincolo può essere tolto passando all'ensemble grancanonico

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(z, T, V) &= \sum_{N=0}^{+\infty} z^N Z_N(T, V) = \sum_{N=0}^{+\infty} \sum_{\{n_{\vec{p}}\}}^* z^{\sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}}} = \\ &= \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} z^{\sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}}} = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} \prod_{\vec{p}} z^{n_{\vec{p}}} e^{-\beta n_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}}} \end{aligned}$$

<sup>1</sup>1/N! conteggio di Boltzmann, N! numero totale di permutazioni,  $\prod_{\vec{p}} n_{\vec{p}}!$  numero di permutazioni ad energia fissata (momento).



$$\mathcal{Z}(z, T, V) = \prod_{\vec{p}} \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} (z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}})^{n_{\vec{p}}} \quad (5.15)$$

5.2.1 Bosoni

serie geometrica  $\sum_{n=0}^{+\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad |x| < 1$

$$n_{\vec{p}} = 0, 1, 2, \dots \implies \mathcal{Z}(z, T, V) = \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}} \quad \text{con } |z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}| < 1 \quad (5.16)$$

Il termine  $\vec{p} = 0$  diverge se  $z \rightarrow 1 \implies$  serie non convergente<sup>2</sup>

Per adesso trascuro il termine  $\vec{p} = 0$

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &= \log \left( \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}} \right) = - \sum_{\vec{p}} \log(1 - z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}) \\ N &= z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = -z \sum_{\vec{p}} \frac{-e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}}{1 - z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}} = \sum_{\vec{p}} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\vec{p}}} - 1} \\ N &= \sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\vec{p}}} - 1} \quad \text{statistica di Bose-Einstein} \quad (5.17)$$

Per  $V \rightarrow +\infty$  si ottiene

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &\simeq -\frac{V}{h^3} \int d\vec{p} \log(1 - z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}) = \left( \log(1 - \epsilon) = - \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\epsilon^n}{n} \right) \\ &= \frac{V}{h^3} \int d\vec{p} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n} (z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}})^n = \frac{V}{h^3} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n} \int d\vec{p} e^{-\beta n p^2 / 2m} = \frac{V}{h^3} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n} \left( 2 \frac{\pi m}{\beta n} \right)^{3/2} = \\ &= \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}} \end{aligned}$$

dove  $\lambda_T$  è la lunghezza termica:  $\lambda_T = h / \sqrt{2\pi m k_B T}$

$$g_\alpha(z) \equiv \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n^\alpha}$$

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &= \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \\ N &= z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = \frac{V}{\lambda_T^3} z \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n z^{n-1}}{n^{5/2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \end{aligned}$$

<sup>2</sup>Questo fatto è connesso alla condensazione di Bose-Einstein, come si vedrà.



Adesso, invece, ricavo i contributi del termine  $\vec{p} = 0$

$$\log \mathcal{Z} = - \sum_{\vec{p}} \log(1 - z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}) \Big|_{\vec{p}=0} = -\log(1 - z)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = -z \frac{\partial}{\partial z} \log(1 - z) = -z \frac{-1}{1 - z} = \frac{z}{1 - z}$$

$\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1 - z}$

sommando i contributi si ottiene

$$\log \bar{\mathcal{Z}} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \log(1 - z)$$

$$N = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1 - z}$$

Gran potenziale:  $\Omega = -pV = -k_B T \log \bar{\mathcal{Z}}$

$$\begin{cases} \frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \log(1 - z) & \text{con } 0 \leq z \leq 1 \\ \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} \end{cases} \quad (5.18)$$

### 5.2.2 Fermioni

$n_{\vec{p}} = 0, 1 \implies \mathcal{Z}(z, T, V) = \prod_{\vec{p}} (1 + z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}})$

(5.19)

$$\log \mathcal{Z} = \log \left[ \prod_{\vec{p}} (1 + z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}) \right] = \sum_{\vec{p}} \log(1 + z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}})$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = z \sum_{\vec{p}} \frac{e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}}{1 + z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}} = \sum_{\vec{p}} \frac{1}{z^{-1} e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}} + 1}$$

$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}} + 1}$

(5.20)

**statistica di Fermi-Dirac**

Per  $V \rightarrow +\infty$  si ottiene

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &\simeq \frac{V}{h^3} \int d\vec{p} \log(1 + z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}) = \left( \log(1 + \varepsilon) = \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{\varepsilon^n}{n} \right) \\ &= \frac{V}{h^3} \int d\vec{p} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{(z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}})^n}{n} = \frac{V}{h^3} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \int d\vec{p} e^{-\beta n p^2/2m} = \\ &= \frac{V}{h^3} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \left( \pi \frac{2m}{\beta n} \right)^{3/2} = V \frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{h^3} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} = \\ &= \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} \end{aligned}$$

$f_{\alpha}(z) \equiv \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{\alpha}}$



$$\log \mathcal{Z} = \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{3/2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z)$$

Gran potenziale:  $\Omega = -pV = -k_B T \log \mathcal{Z}$

$$\begin{cases} \frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) & \text{con } z \geq 0 \\ \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) \end{cases} \quad (5.21)$$

In questo caso non ci sono questioni per gli stati popolati macroscopicamente (principio di Pauli).

### 5.2.3 Energia interna

Calcolo l'energia interna per entrambi i tipi di gas (si trascura il termine  $\vec{p} = 0$  per i bosoni):

$$\begin{aligned} E(z, T, V) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{V}{\lambda_T^3} [f/g_{5/2}(z)] = -V [f/g_{5/2}(z)] \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 = \\ &= -\frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} [f/g_{5/2}(z)] \frac{\partial}{\partial \beta} \beta^{-3/2} = -\frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} [f/g_{5/2}(z)] \left( -\frac{3}{2} \right) \beta^{-5/2} = \\ &= \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} V \left( \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 [f/g_{5/2}(z)] = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \frac{V}{\lambda_T^3} [f/g_{5/2}(z)] = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \log \mathcal{Z} \end{aligned}$$

$$\implies \boxed{E(z, T, V) = \frac{3}{2} pV} \quad (5.22)$$

Questo risultato è valido sia per gas di Bose (escludendo il termine  $\vec{p} = 0$ ), sia per gas di Fermi che per quello di Boltzmann.

### Summary

Bosoni

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}}} - 1}$$

$$g_{\alpha}(z) \equiv \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n^{\alpha}}$$

$$\begin{cases} \frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \log(1-z) & \text{con } 0 \leq z \leq 1 \\ \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \end{cases}$$

Fermioni

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}}} + 1}$$

$$f_{\alpha}(z) \equiv \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{\alpha}}$$

$$\begin{cases} \frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) & \text{con } z \geq 0 \\ \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) \end{cases}$$

*Osservazione 38.* Entrambe le espressioni valgono nel limite del continuo e per gas ideali.

Trovo  $z = z(v)$  dall'equazione di  $v$ , elimino  $z$  dall'equazione  $p/k_B T \implies$  ottengo l'equazione di stato



### 5.3 Limite classico delle statistiche quantistiche

Senza perdere di generalità, si considerino  $N$  particelle quantistiche identiche spinless

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{K} + \hat{\Omega} \\ \hat{K} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \hat{\nabla}_i^2 \quad \text{energia cinetica} \\ \hat{\Omega}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \sum_{i < j} \hat{v}_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad \text{energia potenziale} \end{aligned}$$

dove  $\hat{v}_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  è un potenziale di interazione a 2-corpi. Sia  $\{|\phi_n\rangle\}$  una base per lo spazio di Hilbert  $\mathcal{H}$ .

$$Z_N = \text{Tr}\left\{e^{-\beta \hat{H}}\right\} = \sum_n \underbrace{\langle \phi_n | e^{-\beta \hat{H}} | \phi_n \rangle}_{\int d^N \vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) e^{-\beta \hat{H}} \phi_n(\vec{r})}$$

limite classico:  $Z_N \xrightarrow{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^N \vec{q} d^N \vec{p} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \quad H_{(\text{classica})} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Omega(\vec{r})$

- Particelle libere:  $\hat{\Omega} = 0 \implies \hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{p}_i^2 / 2m$

Autostati di singola particella in una box di volume  $V = L^3$  con condizioni al bordo periodiche:

$$u_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad \text{con } \vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{n} \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3$$

Autostati a molti corpi (1<sup>a</sup> quantizzazione):

$$\psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \delta_{\pi} [u_{\vec{p}_1}(\pi \vec{r}_1) \cdot u_{\vec{p}_2}(\pi \vec{r}_2) \cdot \dots \cdot u_{\vec{p}_N}(\pi \vec{r}_N)]$$

dove

$$\begin{aligned} \sum_{\pi} &: \text{ somma su tutte le permutazioni} \\ \delta_{\pi} &= \begin{cases} +1 & \text{bosoni} \\ \pm 1 & \text{fermioni (+1 perm. pari, -1 perm. dispari)} \implies \text{determinante di Slater} \end{cases} \\ (\pi \vec{r}_1, \dots, \pi \vec{r}_N) &: \text{ permutazioni delle posizioni } (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

- Per i fermioni gli indici in  $(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$  devono essere tutti distinti (Pauli)

$$\langle \psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} | \psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} \rangle = 1$$

Le funzioni d'onda sono, quindi, normalizzate.

- Per i bosoni gli indici in  $(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$  non sono necessariamente distinti

$$\langle \psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} | \psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} \rangle = \prod_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}!)$$

dove  $n_{\vec{p}}$  rappresenta il numero di occupazione di una singola particella nel livello  $\vec{p}$ .

$$\tilde{\psi}_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} = \frac{\psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N}}{\sqrt{\prod_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}!)}} \quad \text{normalizzata}$$



Si indichi con  $\sum^*$  la sommatoria su insiemi distinti dei  $\vec{p}_j$

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\hat{O}\} &= \sum_{\{\vec{p}_j\}}^* \langle \tilde{\psi}_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} | O | \tilde{\psi}_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} \rangle = \sum_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} \frac{\prod_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}!) }{N!} \langle \tilde{\psi}_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} | O | \tilde{\psi}_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} \rangle = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} \langle \psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} | O | \psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} \rangle \quad (\text{cioè non normalizzato}) \end{aligned}$$

Adesso calcolo la funzione di partizione

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{Tr}\{e^{\beta \hat{H}}\} = \frac{1}{N!} \sum_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N} \int d^N \vec{r} |\psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m} \stackrel{V \rightarrow +\infty}{\approx} \\ &\approx \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^N \vec{p} \int d^N \vec{r} \frac{1}{N!} \sum_{\pi} \sum_{\theta} \delta_{\pi} \delta_{\theta} [u_{\vec{p}_1}^*(\pi \vec{r}_1) u_{\vec{p}_1}(\theta \vec{r}_1)] \dots \\ &\quad \dots [u_{\vec{p}_N}^*(\pi \vec{r}_N) u_{\vec{p}_N}(\theta \vec{r}_N)] e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m} = \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \iint d^N \vec{p} d^N \vec{r} \frac{1}{N!} \sum_{\pi} \delta_{\pi} N! [u_{\vec{p}_1}^*(\pi \vec{r}_1) u_{\vec{p}_1}(\vec{r}_1)] \dots \\ &\quad \dots [u_{\vec{p}_N}^*(\pi \vec{r}_N) u_{\vec{p}_N}(\vec{r}_N)] e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m} = \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \iint d^N \vec{p} d^N \vec{r} \sum_{\pi} \delta_{\pi} [e^{i\vec{p}_1 \cdot (\pi \vec{r}_1 - \vec{r}_1) / \hbar} \dots e^{i\vec{p}_N \cdot (\pi \vec{r}_N - \vec{r}_N) / \hbar}] e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m} \end{aligned}$$

adesso è utile introdurre il seguente integrale gaussiano

$$\begin{aligned} f(\vec{z}) &= \frac{\int d\vec{p} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2 + \frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{z}\right\}}{\int d\vec{p} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2\right\}} = \frac{\int d\vec{p} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \left(\vec{p}^2 - \frac{im}{2\beta\hbar} \vec{z}\right)^2\right\} \exp\left\{-\frac{m}{2\beta\hbar^2} \vec{z}^2\right\}}{\int d\vec{p} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2\right\}} = \\ &= \exp\left\{-\frac{m}{2\beta\hbar^2} \vec{z}^2\right\} = \exp\left\{-\frac{\pi}{\lambda_T^2} \vec{z}^2\right\} \end{aligned}$$

si osservi che

$$\int d\vec{p} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2\right\} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{h^3}{\lambda_T^3}$$

quindi

$$\int d\vec{p} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2 + \frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{z}\right\} = f(\vec{z}) \int d\vec{p} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2\right\} = f(\vec{z}) \frac{h^3}{\lambda_T^3}$$

segue che

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{h^{3N}}{\lambda_T^{3N}} \sum_{\pi} \delta_{\pi} \int d^N \vec{r} f(\pi \vec{r}_1 - \vec{r}_1) f(\pi \vec{r}_2 - \vec{r}_2) \dots f(\pi \vec{r}_N - \vec{r}_N) = \\ &= \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \sum_{\pi} \delta_{\pi} \int d^N \vec{r} f(\pi \vec{r}_1 - \vec{r}_1) f(\pi \vec{r}_2 - \vec{r}_2) \dots f(\pi \vec{r}_N - \vec{r}_N) \end{aligned}$$

Classicamente  $\lambda_T \ll 1$  ( $\hbar \rightarrow 0$ ,  $T \rightarrow +\infty$ )  $\implies f(\vec{z}) = e^{-\pi \vec{z}^2 / \lambda_T^2} \neq 0$  solo vicino a  $\vec{z} = 0$  e  $f(0) = 1$ .

Il termine dominante nella serie  $\sum_{\pi}$  è, quindi, quello corrispondente alla permutazione identità:

$$\pi = \mathbb{1} \implies \pi \vec{r}_i = \vec{r}_i \quad \forall i = 1, \dots, N$$

Si ottiene così la funzione di partizione classica del gas ideale di Boltzmann

$$Z_N \simeq \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \vec{r} \underbrace{f(0) \dots f(0)}_{=1} = \frac{V}{N! \lambda_T^{3N}}$$



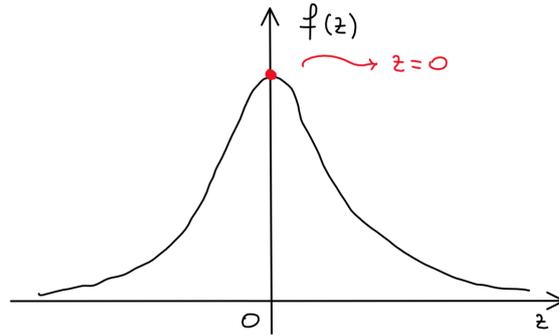


Figura 5.1:  $f(z) = \exp\{-\pi z^2/\lambda_T^2\}$   $T \rightarrow +\infty \implies \lambda_T^2 \rightarrow 0$

• Correzione quantistica al 1° ordine

Si supponga che solamente una coppia di coordinate viene scambiata per permutazione

$$1, \dots, i, \dots, j, \dots, N \xrightarrow{\pi} 1, \dots, j, \dots, i, \dots, N$$

$$f(\pi \vec{r}_1 - \vec{r}_1) \cdot \dots \cdot f(\pi \vec{r}_N - \vec{r}_N) = f(\pi \vec{r}_i - \vec{r}_i) \cdot f(\pi \vec{r}_j - \vec{r}_j) = f(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot f(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

segue che

$$Z_N = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \vec{r} \left[ 1 \pm \sum_{i < j} f(\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \right] = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \vec{r} \left[ 1 \pm \sum_{i < j} f_{ij}^2 \right]$$

dove 1 è la permutazione identità,  $\sum_{i < j} f(\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2$  tutte le possibili permutazioni ad 1-coppia e si è usata la notazione  $f(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \equiv f_{ij}$ .

$$\text{dato che } f_{ij} \simeq 1 + \varepsilon \implies 1 \pm \sum_{i < j} f_{ij}^2 \simeq \prod_{i < j} (1 \pm f_{ij}^2)$$

$$Z_N \simeq \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \vec{r} \prod_{i < j} (1 \pm f_{ij}^2) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \vec{r} e^{\log \prod_{i < j} (1 \pm f_{ij}^2)} =$$

$$= \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \vec{r} e^{\sum_{i < j} \log(1 \pm f_{ij}^2)}$$

si definisce un **potenziale effettivo** della forma

$$\boxed{\tilde{v}_{ij} = -\frac{1}{\beta} \log(1 \pm e^{-2\pi|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2/\lambda_T^2})} \quad (5.23)$$

Bosoni	+	$\tilde{v}_{ij} < 0$	potenziale effettivo attrattivo	Formazione di cluster
Fermioni	-	$\tilde{v}_{ij} > 0$	potenziale effettivo repulsivo	Principio di Pauli

$\tilde{v}_{ij}$  dipende dalla temperatura, quindi, è un cosiddetto **pseudo-potenziale** (potenziale fittizio).

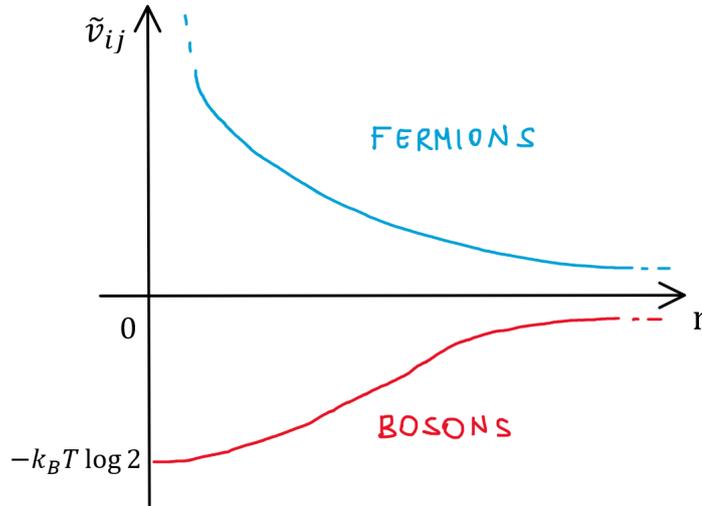
Adesso si considerino particelle interagenti:  $\hat{H} = \hat{K} + \hat{\Omega}$

$$\text{In generale:} \quad [\hat{K}, \hat{\Omega}] \neq 0 \quad e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta(\hat{K} + \hat{\Omega})} \neq e^{-\beta \hat{K}} e^{-\beta \hat{\Omega}}$$

Nel limite  $T \gg 1$  è possibile effettuare un'approssimazione mediante l'applicazione della formula di Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{Z}} \quad \hat{Z} = \hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{12} \left( [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] \right) + \dots \quad (5.24)$$





nel nostro caso

$$e^{-\beta(\hat{K}+\hat{\Omega})} = e^{-\beta\hat{K}} e^{-\beta\hat{\Omega}} e^{-\frac{1}{2}\beta^2[\hat{K},\hat{\Omega}]} + \mathcal{O}(\beta^3)$$

dunque approssimando al 1° ordine

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{Tr}\{e^{-\beta(\hat{K}+\hat{\Omega})}\} \simeq \text{Tr}\{e^{-\beta\hat{K}} e^{-\beta\hat{\Omega}}\} \simeq \\ &\simeq \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^N \vec{p} \int d^N \vec{r} |\psi_{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)|^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m} e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}} \end{aligned}$$

seguendo il medesimo procedimento

$$Z_N \simeq \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \sum_{\pi} \delta_{\pi} \int d^N \vec{r} f(\pi \vec{r}_1 - \vec{r}_1) \cdot \dots \cdot f(\pi \vec{r}_N - \vec{r}_N) e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}}$$

ovvero

$$\boxed{Z_N \simeq \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \vec{r} e^{\sum_{i<j} \log(1 \pm f_{ij}^2)} e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}} + \mathcal{O}(\beta^2)} \quad (5.25)$$

$e^{\sum_{i<j} \log(1 \pm f_{ij}^2)}$	pseudo-potenziale quantistico
$e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}}$	potenziale vero
$\mathcal{O}(\beta^2)$	ordine della correzione

A livello formale questi integrali possono essere trattati con tecniche di espansione in cluster (come visto per il caso classico).

## 5.4 Bosoni non interagenti

### 5.4.1 Corpo nero

Si vogliono studiare le proprietà di equilibrio di una radiazione elettromagnetica in un volume  $V$  alla temperatura  $T$ . Il volume  $V$  rappresenta una cavità in un qualsiasi materiale che viene riscaldata ad una data temperatura. Gli atomi delle pareti emettono ed assorbono radiazione in modo tale che il sistema sia in equilibrio termodinamico.

L'Hamiltoniana di un campo elettromagnetico libero è data dalla somma di oscillatori armonici di frequenza  $\omega$  ed energia  $(n + 1/2)\hbar\omega$  con  $n = 0, 1, 2, \dots$



Il **fotone** è un quanto del campo elettromagnetico ed è un bosone a massa nulla di spin  $\hbar$  e velocità  $c$  nel vuoto. Esso può avere spin con 2 orientazioni indipendenti. Qui scegliamo di prendere le polarizzazioni lineari. Un fotone di frequenza  $\omega$  possiede:

- energia  $\varepsilon = \hbar\omega$ ;
- momento  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  con  $|\vec{k}| = \omega/c$ ;
- vettore di polarizzazione  $\vec{\varepsilon}$  tale che  $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{k} = 0$  con  $|\vec{k}| = 1$ .

Si può associare ad un fotone un'onda piana di radiazione elettromagnetica con campo elettrico

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{\varepsilon} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

dove  $\vec{\varepsilon}$  ci dà la direzione di  $\vec{E}$  (che è  $\perp \vec{k}$ ).

Si consideri una cavità cubica  $V = L^3$  con condizioni al bordo periodiche (all'equilibrio termodinamico sono tutte condizioni irrilevanti)

$$\begin{aligned} \vec{k} &= \frac{2\pi}{L} \vec{n} \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3 \\ \sum_{\vec{k}} &\xrightarrow{V \rightarrow +\infty} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \\ \# \text{ di valori del momento tra } |\vec{k}| \text{ e } |\vec{k}| + |d\vec{k}| &= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \end{aligned}$$

Dato che il numero di fotoni in una cavità è indefinito, si può scrivere la funzione di partizione come

$$Z = \sum_{\{n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}\}} e^{-\beta E(\{n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}\})} \quad \text{con } E(\{n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}\}) = \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \hbar\omega n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \quad (5.26)$$

dove  $n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}$  è il numero di fotoni con momento  $\vec{k}$  e polarizzazione  $\vec{\varepsilon}$ . La sommatoria non è vincolata ad un numero di massimo di fotoni<sup>3</sup>  $\implies \boxed{\mu = 0}$

$$Z = \sum_{\{n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \hbar\omega n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}} = \prod_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \hbar\omega n} = \prod_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \quad (5.27)$$

$$\log Z = - \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \log(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) = -2 \sum_{\vec{k}} \log(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) \quad (5.28)$$

dove il fattore 2 deriva dal fatto che ci sono 2 stati di polarizzazioni indipendenti.

*Osservazione 39.*  $\omega = |\vec{k}|c \implies \omega = \omega(k)$

- Numero medio di occupazione

$$\begin{aligned} \langle n_{\vec{k}} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\{n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}\}} n_{\vec{k}} e^{-\beta \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \hbar\omega n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}\}} \left[ -\frac{\partial}{\partial(\beta \hbar\omega_k)} e^{-\beta \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \hbar\omega n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}} \right] = \\ &= \frac{1}{Z} (-) \frac{\partial}{\partial(\beta \hbar\omega_k)} \sum_{\{n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \hbar\omega n_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta \hbar\omega_k)} = -\frac{\partial \log Z}{\partial(\beta \hbar\omega_k)} = \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial(\hbar\omega_k)} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial(\hbar\omega_k)} \left[ -2 \sum_{\vec{k}} \log(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) \right] = \frac{2}{\beta} \frac{(-\beta)(-e^{-\beta \hbar\omega_k})}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_k}} \\ &\implies \boxed{\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{2}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}} \quad \text{statistica di Bose-Einstein } (\mu = 0) \quad (5.29) \end{aligned}$$

<sup>3</sup>Ensemble canonico = grancanonico



- Energia interna

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{Z} \sum_{\{n_{\vec{k},\varepsilon}\}} \hbar\omega n_{\vec{k}} e^{-\beta \sum_{\vec{k},\varepsilon} \hbar\omega n_{\vec{k},\varepsilon}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{n_{\vec{k},\varepsilon}\}} \left[ -\frac{\partial}{\partial\beta} e^{-\beta \sum_{\vec{k},\varepsilon} \hbar\omega n_{\vec{k},\varepsilon}} \right] = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z = \\
 &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \left[ -2 \sum_{\vec{k}} \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right] = 2 \sum_{\vec{k}} \frac{(-\hbar\omega)(-e^{-\beta\hbar\omega})}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\
 &\implies \boxed{E = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega \langle n_{\vec{k}} \rangle} \tag{5.30}
 \end{aligned}$$

- Pressione

$$\begin{aligned}
 \omega &= |\vec{k}|c = \frac{2\pi c}{L} |\vec{n}| = 2\pi c V^{-1/3} |\vec{n}| \\
 p &= -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[ -2 \sum_{\vec{k}} \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right] = \\
 &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[ -2 \sum_{\vec{k}} \log(1 - e^{-\beta\hbar 2\pi c V^{-1/3} |\vec{n}|}) \right] = \\
 &= \frac{-2}{\beta} \sum_{\vec{k}} \frac{-\beta\hbar 2\pi c |\vec{n}| (-1/3 V^{-1/3-1})}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} (-e^{-\beta\hbar\omega}) = \\
 &= \sum_{\vec{k}} \frac{2\hbar\omega (V^{-1/3})}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{3V} \sum_{\vec{k}} \hbar\omega \langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{3V} E \\
 &\implies \boxed{pV = \frac{1}{3} E} \quad \text{equazione di stato} \tag{5.31}
 \end{aligned}$$

Adesso si calcola l'energia interna nel limite  $V \rightarrow +\infty$ :

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{\vec{k}} \hbar\omega \langle n_{\vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{k}} \hbar(ck) \frac{2}{e^{\beta\hbar(ck)} - 1} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \frac{2\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1} = \frac{2V(4\pi)}{(2\pi)^3} \int_0^{+\infty} dk \frac{\hbar ck^3}{e^{\beta\hbar ck} - 1} = \\
 &= \frac{V}{\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{c} \frac{\hbar\omega^3/c^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\
 \frac{E}{V} &= \int_0^{+\infty} d\omega e(\omega, T) \quad \text{dove } e(\omega, T) \equiv \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}
 \end{aligned}$$

sviluppando i calcoli

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V}{\beta^4 \hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} d(\beta\hbar\omega) \frac{(\beta\hbar\omega)^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V}{\beta^4 \hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \\
 &= \frac{V}{\beta^4 \hbar^3 \pi^2 c^3} \zeta(4)\Gamma(4) = \frac{V}{\beta^4 \hbar^3 \pi^2 c^3} \frac{\pi^4}{90} 6 = \frac{V}{\beta^4 \hbar^3 \pi^2 c^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{V}{\beta^4 \hbar^3 c^3} \frac{\pi^2}{15}
 \end{aligned}$$

$$\boxed{E = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 (\hbar c)^3} V} \implies E \propto T^4 \quad \text{Legge di Stefan-Boltzmann} \tag{5.32}$$

Calore specifico:

$$c_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{4\pi^2 k_B^4 T^3}{15 (\hbar c)^3} V \xrightarrow{T \rightarrow +\infty} +\infty \quad \text{poiché il numero di fotoni è arbitrario} \tag{5.33}$$

*Osservazione 40.* Un gas di fotoni non condensa al diminuire di  $T$  poiché  $\mu = 0$ , ovvero il numero di fotoni non si conserva: vengono assorbiti dalle pareti.



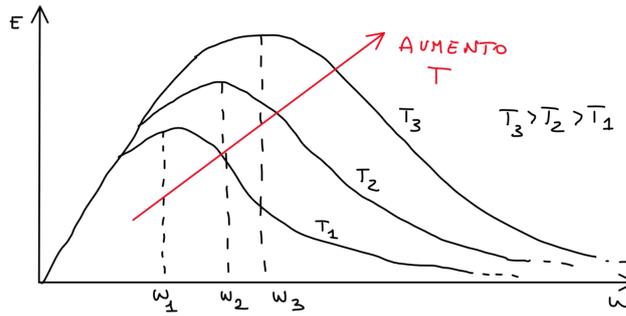


Figura 5.2: Spettro della radiazione emessa da un corpo nero a temperatura  $T$ .

### 5.4.2 Fononi nei solidi

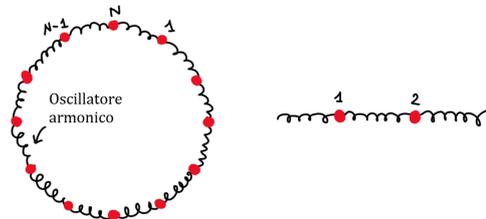
A  $T$  sufficientemente basse, un solido cristallino assume una forma regolare e si può supporre che le forze tra i vari atomi (disposti in un reticolo cristallino) siano armoniche. Per eccitazioni a bassa energia, l'Hamiltoniana è approssimativamente data dalla somma di oscillatori armonici, ciascuno corrispondente ad una interazione atomo-atomo. I modi normali del problema possono essere visti classicamente come onde sonore, rappresentanti una distorsione dei piani cristallini, e sono chiamati **fononi**<sup>4</sup>

Si considerino  $N$  particelle classiche su un anello

$$H = \sum_{\mu=1}^N \frac{m}{2} [\dot{q}_{\mu}^2 + \omega_0^2 (q_{\mu} - q_{\mu+1})^2] \tag{5.34}$$

$$\{q_{\mu}\} \text{ spostamenti dalle posizioni di equilibrio} \tag{5.35}$$

$$V(x) = \frac{1}{2}x^2 + \underbrace{\frac{\alpha}{2}x^3 + \frac{\beta}{3}x^4}_{\text{non armonici}} \text{ problema di Fermi-Pasta-Ulam} \tag{5.36}$$



Considero il problema linearizzato,  $\alpha = \beta = 0$ , tramite una trasformata di Fourier diagonalizzo l'Hamiltoniana e si trovano oscillatori armonici indipendenti con una frequenza di dispersione non banale:

$$H = \sum_{\nu=1}^N \frac{m}{2} (\dot{\eta}_{\nu}^2 + \omega_{\nu}^2 \eta_{\nu}^2) \quad \{\eta_{\nu}, \dot{\eta}_{\nu}\} \text{ modi normali} \quad \omega_{\nu} = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{\pi\nu}{N}\right) \right| \tag{5.37}$$

La frequenza dello spettro  $\omega_{\nu}$  è lineare a basse frequenze  $\omega_{\nu} \sim \nu$  e così il mezzo diventa omogeneo ( $\omega_k \propto ck$ ).

Quando questo sistema viene quantizzato, un fonone è un quanto dei precedenti oscillatori armonici disaccoppiati che viene rappresentato da un'onda sonora della forma

$$\vec{\epsilon} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad |\vec{k}| = \frac{\omega}{c^*} \tag{5.38}$$

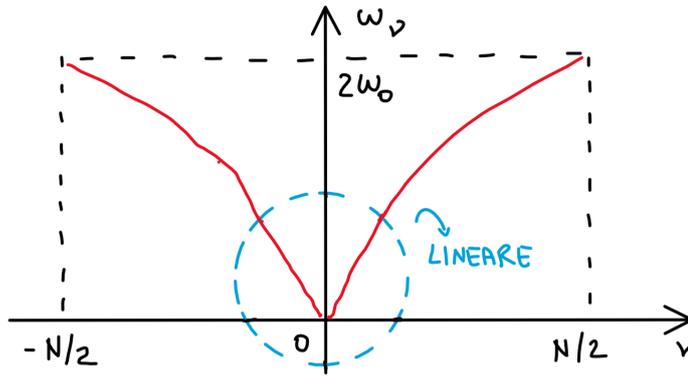
$c^*$  velocità del suono

$\vec{\epsilon}$  vettore di polarizzazione  $\rightarrow$  3 direzioni indipendenti: 1 longitudinale, 2 trasversale

Per  $N$  atomi ci sono  $3N$  modi normali:  $\{\omega_k\}_{k=1,\dots,3N}$

<sup>4</sup>Il fonone è una quasiparticella (eccitazione collettiva) che descrive un quanto di vibrazione in un reticolo cristallino rigido.





Debye (~ 1912) assume che un cristallo può essere approssimato come un continuo, fatto di un materiale elastico, di volume  $V$ . Le frequenze  $\{\omega_k\}$  devono essere prese come le  $3N$  frequenze normali più basse. Per semplicità si supponga  $V = L^3$  e condizioni al bordo periodiche:

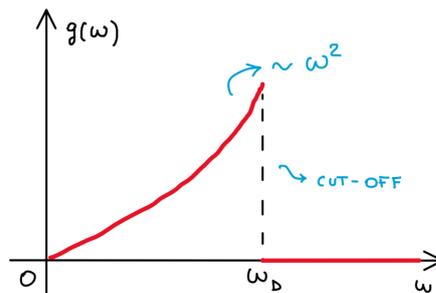
$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n} \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3 \qquad d^3\vec{n} \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \qquad (5.39)$$

dove 3 è il numero delle direzioni di polarizzazione delle onde sonore. Utilizzando la relazione  $\omega = ck$ , si ottiene la seguente densità di frequenze:

$$g(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 c^*3} \omega^2 d\omega \qquad (5.40)$$

Deve esistere una frequenza massima  $\omega_D$  (**frequenza di Debye**) tale che  $g(\omega > \omega_D) = 0$ :

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \qquad (5.41)$$



$$3N = \frac{3V}{2\pi^2 c^*3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 c^*3} \frac{\omega_D^3}{3} \qquad (5.42)$$

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 c^*3 N}{V} \implies \boxed{\omega_D = c^* \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{v}}} \quad \text{con } v = \frac{V}{N} \qquad (5.43)$$

Per il calcolo delle proprietà di equilibrio si prosegue allo stesso modo di quanto fatto per il gas di fotoni in una cavità di corpo nero:

$$E = \frac{3}{2} \frac{V\hbar}{\pi^2 c^*3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \qquad (5.44)$$



il fattore 3/2 deriva dal fatto che per i fononi si hanno 3 stati polarizzazioni indipendenti, mentre per fotoni se ne avevano 2.

$$E = \frac{3}{2} \frac{V\hbar}{\pi^2 c^*{}^3 (\beta\hbar)^4} \int_0^{\omega_D} d(\beta\hbar\omega) \frac{(\beta\hbar\omega)^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{3}{2} \frac{6NV\hbar}{\omega_D^3 (\beta\hbar)^4} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (5.45)$$

$$\frac{E}{N} = \frac{9(k_B T)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (x = \beta\hbar\omega) \quad (5.46)$$

$$k_B T_D = \hbar\omega_D \implies \beta\hbar\omega_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{k_B T_D}{k_B T} = \frac{T_D}{T} \quad (5.47)$$

$$\frac{E}{N} = 9k_B \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (5.48)$$

•  $T_D/T \gg 1 \implies \boxed{T \ll T_D}$

$$\frac{E}{N} \simeq 9k_B \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = 9k_B \frac{T^4}{T_D^3} \zeta(4)\Gamma(4) = 9k_B \frac{T^4}{T_D^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{3\pi^4}{5} k_B \frac{T^4}{T_D^3} \quad (5.49)$$

$$c_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{12\pi^4}{5} k_B N \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \sim T^3 \quad (5.50)$$

In accordo con il 3° principio della termodinamica:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_V dT}{T} \implies S(T=0) = 0 \implies c_V(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

•  $T_D/T \ll 1 \implies \boxed{T \gg T_D}$

$$\frac{x^3}{e^x - 1} \simeq \frac{x^3}{1 + x + x^2/2 + x^3/6 + \dots - 1} \sim \frac{x^2}{1 + x/2 + x^2/6} \sim x^2 \quad (5.51)$$

$$\int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \simeq \int_0^{T_D/T} dx x^2 = \frac{1}{3} \left( \frac{T_D}{T} \right)^3 \quad (5.52)$$

$$E \simeq 9Nk_B \frac{T^4}{T_D^3} \frac{1}{3} \left( \frac{T_D}{T} \right)^3 = 3k_B T \quad \text{teorema di equipartizione dell'energia} \quad (5.53)$$

$$c_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = 3Nk_B = \text{costante} \quad \text{legge di Dulong-Petit} \quad (5.54)$$

Si è ritrovata la legge di Dulong-Petit, ovvero il limite classico per gli oscillatori armonici a temperatura ambiente  $T \gg T_D$ , in cui ad alte  $T$  il calore specifico  $c_V \sim \text{costante}$ .

Il modello di Debye stima il contributo dei fononi al calore specifico in un solido. Tale modello tratta le vibrazioni di un reticolo cristallino come fononi in una scatola, in contrasto con il modello di Einstein, che tratta il solido come degli oscillatori isolati non interagenti con la stessa frequenza di risonanza.

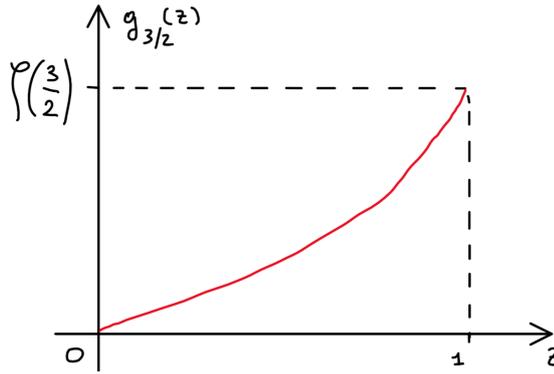
Il modello di Debye predice correttamente la dipendenza a  $T \ll 1$  del calore specifico ( $\sim T^3$ ) e coincide a  $T \gg 1$  con il modello classico di Dulong-Petit ( $\sim \text{costante}$ ). A temperatura intermedia, a causa delle ipotesi semplicistiche sulla distribuzione dei fononi, non rispetta perfettamente i risultati sperimentali.

### 5.4.3 Condensazione di Bose-Einstein

#### Caso 3D

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \log(1-z) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \end{cases} \quad \boxed{0 \leq z \leq 1} \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}} \quad (5.55)$$





$g_{3/2}(z)$  è una funzione limitata, positiva e monotona crescente in  $z \in [0, 1]$

$$g_{3/2}(z) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} \quad g_{3/2}(1) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \simeq 2.61 \dots \quad g_{3/2}(0) = 0$$

$$g'_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^{n-1}}{n^{\alpha-1}} \quad g'_\alpha(1) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^{\alpha-1}} \rightarrow \infty \quad \forall \alpha \leq 2$$

Riscrivo (5.86):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$$

$$\frac{\lambda_T^3}{v} = g_{3/2}(z) + \frac{\lambda_T^3}{V} \langle n_0 \rangle$$

$$\lambda_T^3 \frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \frac{\lambda_T^3}{v} - g_{3/2}(z)$$

Questo implica che  $\langle n_0 \rangle / V > 0$  quando  $T$  e  $v$  sono tali che

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{V} > 0 \iff \frac{\lambda_T^3}{v} - g_{3/2}(z) > 0 \iff \frac{\lambda_T^3}{v} > g_{3/2}(1)$$

ciò significa che una frazione finita di particelle occupa il livello  $\vec{p} = 0$ . Questo fenomeno è noto come **condensazione di Bose-Einstein** (BEC). La condizione

$$\frac{\lambda_T^3}{v} > g_{3/2}(1) \tag{5.56}$$

definisce un sottospazio dello spazio termodinamico  $P - v - T$  del gas di Bose ideale, corrispondente alla regione di transizione della BEC. Come si vedrà, in questa regione (detta *regione di condensazione*) il sistema può venire considerato come una miscela di due fasi termodinamiche, una composta di particelle con  $\vec{p} = 0$  e l'altra di particelle con  $\vec{p} \neq 0$ .

La regione di condensazione è separata dal resto dello spazio  $P - v - T$  dalla superficie 2-dimensionale:

$$\frac{\lambda_T^3}{v} = g_{3/2}(1) \tag{5.57}$$

per un dato volume specifico  $v$  si definisce una *temperatura critica*  $T_c$ :

$$\lambda_T^3 = v g_{3/2}(1) \implies \frac{h^3}{(2\pi m k_B T_c)^{3/2}} = v g_{3/2}(1) \implies k_B T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{m [v g_{3/2}(1)]^{2/3}} \tag{5.58}$$

$T_c$  è la temperatura a cui la lunghezza d'onda termica  $\lambda_T$  è dello stesso ordine di grandezza della distanza media fra le particelle. Analogamente per una data temperatura  $T$ , si definisce un *volume critico*  $v_c$ :

$$v_c = \frac{\lambda_T^3}{g_{3/2}(1)} \tag{5.59}$$

Per risolvere (5.86) e trovare  $z = z(T)$  bisogna distinguere 2 casi:



(i) Se  $\lambda_T^3/v \geq g_{3/2}(1)$ , ovvero

$$\frac{1}{v} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \geq g_{3/2}(1) \implies \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \geq [v g_{3/2}(1)]^{2/3} \implies \frac{1}{k_B T} \geq \frac{m [v g_{3/2}(1)]^{2/3}}{2\pi \hbar^2} = \frac{1}{k_B T_c}$$

$$\implies T \leq T_c \quad \text{oppure} \quad v \leq v_c$$

$$T \leq T_c : \quad z = 1 \quad \text{per } V \rightarrow +\infty \implies \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{\langle n_0 \rangle}{V} \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} < \infty$$

(ii) Se  $\lambda_T^3/v \leq g_{3/2}(1) \implies T > T_c$  oppure  $v \geq v_c$

$$T > T_c : \quad \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{\langle n_0 \rangle}{V} \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} 0$$

$z$  si trova risolvendo l'equazione

$$\frac{\lambda_T^3}{v} = g_{3/2}(z)$$

*Osservazione 41.* Per  $T > T_c$  ci sta una sola  $z = z(T)$  come mostrato nel precedente grafico.

$$z = \begin{cases} 1 & \text{se } T \leq T_c \\ \text{soluzione di } \frac{\lambda_T^3}{v} = g_{3/2}(z) & \text{se } T > T_c \end{cases} \quad \frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \begin{cases} = 0 & \text{se } z < 1 \\ \neq 0 & \text{se } z = 1 \end{cases}$$

(i)  $T \leq T_c \implies z = 1$

$$(5.86) : \quad \frac{1}{v} = \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1) + \frac{\langle n_0 \rangle}{V} \tag{5.60}$$

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - v \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda_T^3} = 1 - v g_{3/2}(1) \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} = \tag{5.61}$$

$$= 1 - \frac{h^3}{(2\pi m k_B T_c)^{3/2}} \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \tag{5.62}$$

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \neq 0 \implies \exists \text{ condensato di Bose-Einstein (BEC) sullo stato } \vec{p} = 0 \tag{5.63}$$

Per  $T < T_c$  (o equivalentemente  $v < v_c$ , cioè alta densità) una frazione macroscopica di bosoni occupa il livello  $\vec{p} = 0$ . In particolare se  $T \rightarrow 0$  **tutti** i bosoni vanno sullo stato  $\vec{p} = 0$ .

(ii)  $T > T_c \implies z < 1$

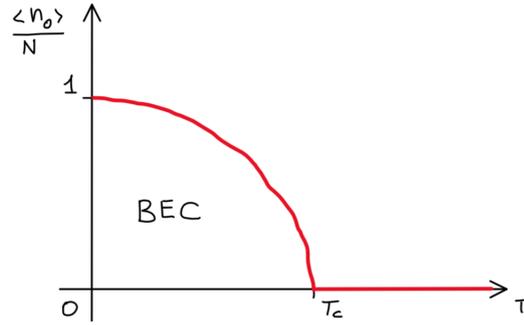
$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 0 \implies \nexists \text{ BEC} \tag{5.64}$$

In conclusione

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & T \leq T_c \implies \text{BEC} \\ 0 & T > T_c \end{cases} \tag{5.65}$$

Cosa succede alle occupazioni macroscopiche di  $\vec{p} \neq 0$ ? Si verifica che non è possibile avere momento  $\vec{p} \neq 0$  tale che  $\langle n_{\vec{p} \neq 0} \rangle / V$  sia finito nel limite  $V \rightarrow +\infty \implies$  bosoni liberi possono condensare solo per  $\vec{p} = 0$





Infatti

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} &= \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3} + \frac{\langle n_0 \rangle}{V} + \underbrace{\frac{\langle n_1 \rangle}{V} + \frac{\langle n_2 \rangle}{V} + \dots}_{\text{vediamo se servono}} \\ \frac{\langle n_{\vec{p}} \rangle}{V} &= \frac{1}{V} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}}} - 1} \leq \frac{1}{V} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}}} - 1} \simeq \frac{1}{V} \frac{1}{\beta \varepsilon_{\vec{p}}} \\ \varepsilon_{\vec{p}} &= \frac{1}{2m} \vec{p}^2 = \frac{1}{2m} \left( \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{n} \right)^2 \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3 \\ \frac{\langle n_{\vec{p}} \rangle}{V} &\leq \frac{1}{L^3} \frac{2m}{\beta} \left( \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{n} \right)^{-2} \sim \frac{L^2}{L^3} \sim \frac{1}{L} \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} 0 \end{aligned}$$

In conclusione, si è visto da un lato che quando  $T < T_c$  una frazione finita di particelle del sistema occupa il singolo livello  $\vec{p} = 0$ , mentre dall'altro lato  $\langle n_{\vec{p} \neq 0} \rangle / N \neq 0$  per  $\vec{p} \neq 0$ .

Abbiamo, quindi, la seguente situazione:

- per  $T \geq T_c$  nessun singolo livello è occupato da una frazione finita di tutte le particelle, cioè le particelle si distribuiscono "finemente" su tutti i livelli;
- per  $T < T_c$  una frazione finita  $1 - (T/T_c)^{3/2}$  occupa il livello  $\vec{p} = 0$ , mentre il resto di esse si distribuisce "finemente" sui livelli  $\vec{p} \neq 0$ ;
- per  $T = 0$  tutte le particelle occupano il livello  $\vec{p} = 0$ .

*Osservazione 42.* La BEC è, a volte, descritta come una "condensazione nello spazio degli impulsi" per enfatizzare il fatto che è un fenomeno che segue dalla simmetria della funzione d'onda e non da un particolare tipo di interazione fra le particelle.

*Osservazione 43.* Le manifestazioni termodinamiche della BEC sono quelle di una transizione di fase del primo ordine. Esaminando solamente l'equazione di stato, non notiamo nessuna differenza tra la BEC e una normale condensazione gas-liquido.

**Caso 2D**

$$\int_{\Sigma} d\vec{p} = \int_0^{2\pi} d\theta \int p dp \quad \sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{L^2}{h^2} \int_{\Sigma} d\vec{p} \quad \vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{m} \quad \text{con } \vec{m} \in \mathbb{Z}^2$$

Seguendo lo stesso procedimento del caso 3D

$$\log \mathcal{Z} \stackrel{\Sigma \rightarrow +\infty}{\simeq} -\frac{L^2}{h^2} \int_{\Sigma} d\vec{p} \log(1 - z e^{-\beta p^2/2m}) = \frac{L^2}{h^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n} \int_{\Sigma} d\vec{p} e^{-\beta n p^2/2m} = \tag{5.66}$$

$$= \frac{L^2}{h^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n} \left( 2 \frac{\pi m}{\beta n} \right) = L^2 \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n^2} = \frac{L^2}{\lambda_T^2} g_2(z) \tag{5.67}$$

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = \frac{L^2}{\lambda_T^2} z \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n z^{n-1}}{n^2} = \frac{L^2}{\lambda_T^2} g_1(z) \tag{5.68}$$



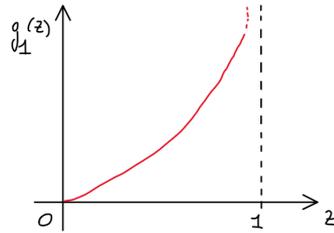
definendo  $a \equiv L^2 / \langle N \rangle$ , si ottiene

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{\lambda_T^2} g_1(z) + \frac{1}{L^2} \langle n_0 \rangle \quad (5.69)$$

Il termine  $\langle n_0 \rangle / L^2$  deve essere trattato separatamente poiché il termine  $\vec{p} = 0$  in  $\mathcal{Z}$  diverge. Adesso, dato che  $g_1(z)$  diverge per  $z \rightarrow 1$ , ci sarà sempre una soluzione per l'equazione

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{\lambda_T^2} g_1(z) \quad \forall \frac{\lambda_T^2}{a} \quad (5.70)$$

Se poi viene preso il limite termodinamico,  $L^2 \rightarrow +\infty$ , il termine  $\langle n_0 \rangle / L^2$  non gioca alcun ruolo in quanto  $z < 1$  sempre.



**Caso 1D** Analogamente

$$\log \mathcal{Z} = \frac{L}{\lambda_T} g_1(z) \quad \frac{1}{\ell} = \frac{1}{\lambda_T} g_0(z) + \frac{1}{L} \langle n_0 \rangle \quad \ell = \frac{L}{\langle N \rangle} \quad (5.71)$$

si giungono alle medesime conclusioni poiché  $g_0(z)$  non è limitata in  $z \in (0, 1)$ .

**Funzioni termodinamiche**

- Equazione di stato

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \log(1-z)$$

–  $T \leq T_c : z = 1$

$$\frac{1}{V} \log(1-z) \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} 0 \quad \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1)$$

$P$  è indipendente da  $v$  ( $v \leq v_c$ )

–  $T > T_c : \lambda_T^3 / v = g_{3/2}(z), z < 1$

$$\frac{1}{V} \log(1-z) \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} 0 \quad \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & T \leq T_c \\ \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & T > T_c \end{cases} \quad (5.72)$$

- Isoterme

*Osservazione 44.* Come si è detto in precedenza, si tratta di una pseudo transizione di fase non indotta dalle interazioni, ma bensì una rottura quantistica delle particelle.



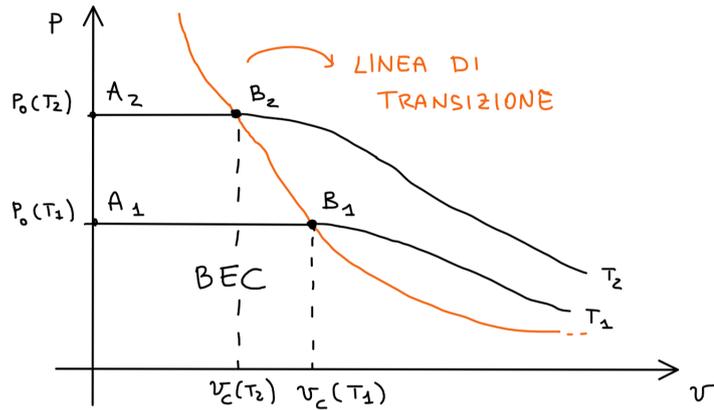


Figura 5.3: Isoterme di un gas di Bose ideale.

*Osservazione 45.* Queste curve ricordano la costruzione di Maxwell per il gas di Van der Waals.

Linea di transizione  $T = T_c$ :

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T_c} &= \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) = \frac{1}{v g_{3/2}(1)} g_{5/2}(1) \\ P &= k_B T_c \frac{1}{v g_{3/2}(1)} g_{5/2}(1) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{1}{[v g_{3/2}(1)]^{2/3}} \frac{1}{v g_{3/2}(1)} g_{5/2}(1) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{1}{v^{5/3}} \frac{g_{5/2}(1)}{[g_{3/2}(1)]^{5/3}} \\ \implies P v^{5/3} &= \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{g_{5/2}(1)}{[g_{3/2}(1)]^{5/3}} \end{aligned} \quad (5.73)$$

Possiamo interpretare la parte orizzontale delle isoterme  $AB$  come la regione nella quale il sistema è una miscela delle 2 fasi, analogamente al caso della condensazione gas-liquido.

$A$  : fase condensata                       $B$  : fase gassosa                       $AB$  : coesistenza fasi

$$\text{Tensione di vapore} \quad P_0(T) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) \quad (5.74)$$

differenziando si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{dP_0(T)}{dT} &= \frac{d}{dT} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) = \frac{d}{dT} k_B T \left( \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{5/2}(1) = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{5/2}(1) k_B \frac{dT^{5/2}}{dT} = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{5/2}(1) k_B \frac{5}{2} T^{3/2} = \\ &= \left( \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{5}{2} k_B g_{5/2}(1) = \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) = \frac{5}{2} \frac{k_B}{v_c g_{3/2}(1)} g_{5/2}(1) = \\ &= \frac{1}{T} \left[ \frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right] \end{aligned}$$

il risultato ha la forma dell'equazione di Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP(T)}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} \quad \text{dove } \Delta v = v_B - v_A, \quad L \text{ calore latente} \quad (5.75)$$

quando le 2 fasi coesistono la fase gassosa ha volume specifico  $v_c$ , mentre la fase condensata ha volume specifico nullo:

$$\Delta v = v_B - v_A = v_c - 0 = v_c \quad (5.76)$$



Il calore latente di transizione per particella, quindi, è pari a

$$L = \frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \quad (5.77)$$

per cui la **BEC è una transizione fase del primo ordine.**

*Osservazione 46.* L'equazione di Clausius-Clapeyron vale per transizioni della I specie

$$G = F + pV \implies dG = Vdp - SdT \quad \text{dove} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S$$

$$dG_A = dG_B \implies V_A dp - S_A dT = V_B dp - S_B dT \implies \frac{dp}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} \equiv \frac{L}{T \Delta V}$$

- Energia interna

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} P v = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{k_B T v}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & T \leq T_c \\ \frac{3}{2} \frac{k_B T v}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & T > T_c \end{cases} \quad (5.78)$$

- Energia libera di Helmholtz

$$-\frac{F}{N k_B T} = \begin{cases} \frac{v}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & T \leq T_c \\ \frac{v}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \log z & T > T_c \end{cases} \quad (5.79)$$

- Energia libera di Gibbs

$$\frac{G}{N k_B T} = \begin{cases} 0 & T \leq T_c \\ \log z & T > T_c \end{cases} \quad (5.80)$$

- Entropia

$$\frac{S}{N k_B} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & T \leq T_c \\ \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \log z & T > T_c \end{cases} \quad (5.81)$$

$$z \rightarrow 1 : \quad \frac{S}{N} \simeq \frac{5}{2} k_B \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = \frac{L}{T} \quad (5.82)$$

da cui segue che (ricorda che per la fase condensata A si ha che  $v = 0$ )

$$S(T = 0) = 0 \quad \text{in accordo con la 3}^a \text{ legge della termodinamica}$$

Questo significa che la fase condensata (che è quella che si ha per  $T = 0$ ) non ha entropia. Ad ogni temperatura finita l'entropia totale è interamente dovuta alla fase gassosa.

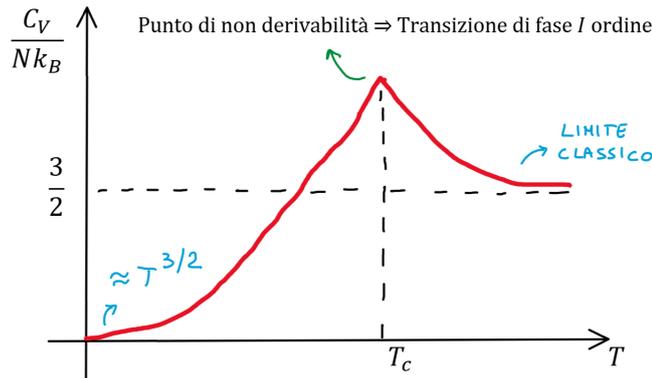
- Calore specifico

$$\frac{C_V}{N k_B} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & T \leq T_c \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & T > T_c \end{cases} \quad (5.83)$$

$$\boxed{C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} \sim T^{3/2}}$$

$$\boxed{C_V \xrightarrow{T \rightarrow +\infty} \frac{3}{2} N k_B \quad (\text{limite classico})}$$





Questo andamento va confrontato con quello di un gas di fotoni o fononi in cui

$$C_V(\text{fotoni}) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \sim T^3$$

Il motivo di questa differenza sta nella diversità fra gli spettri

$$\text{particella: } \epsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m} \qquad \text{fotone/fonone: } \epsilon_{\vec{p}} = cp$$

a parità di energia lo spettro della particella ha una densità di stati maggiore di quello dello spettro del fotone/fonone, di conseguenza la particella può accedere ad un numero più grande di modi di eccitazione e, quindi, il calore specifico è maggiore.

La BEC può avvenire solo quando il numero di particelle è conservato. Ad esempio, i fotoni non condensano avendo l'alternativa più semplice di scomparire nel vuoto.

### 5.5 Fermioni non interagenti

La caratteristica dominante comune dei sistemi di fermioni è l'esistenza della superficie di Fermi che è una diretta conseguenza del principio di esclusione di Pauli.

$$\begin{cases} \frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) \end{cases} \quad \boxed{z \geq 0} \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T}} \quad (5.84)$$

dove

$$f_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^\alpha}$$

Riscrivo  $f_\alpha$  in forma integrale<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &= \frac{\lambda_T^3}{V} \log \mathcal{Z} \simeq \frac{\lambda_T^3}{V} \frac{V}{h^3} \int d\vec{p} \log(1 + z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}) = \frac{\lambda_T^3}{h^3} \int_0^{+\infty} 4\pi^2 p^2 dp \log(1 + z e^{-\beta p^2/2m}) = \\ & y^2 = \frac{\beta}{2m} p^2 \rightarrow y = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p, \quad 2y dy = \frac{\beta}{m} p dp \implies p^2 dp = p p dp = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} y \frac{2m}{\beta} y dy = (2m k_B T)^{3/2} y^2 dy \\ & = \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \frac{4\pi^2}{h^3} (2m k_B T)^{3/2} \int_0^{+\infty} dy y^2 \log(1 + z e^{-y^2}) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy y^2 \log(1 + z e^{-y^2}) \\ f_{3/2}(z) &= z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) = z \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy y^2 \frac{e^{-y^2}}{1 + z e^{-y^2}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^2}{z^{-1} e^{y^2} + 1} \end{aligned}$$

<sup>5</sup>Senza utilizzare questa volta l'espansione  $\log(1 + \epsilon) = \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{\epsilon^n}{n}$  (vedi il calcolo per il gas ideale fermionico).



$$\boxed{f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy y^2 \log(1 + z e^{-y^2})} \quad \boxed{f_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^2}{z^{-1}e^{y^2} + 1} \quad \begin{matrix} \text{monotona} \\ \text{crescente} \\ \text{in } z \end{matrix}} \quad (5.85)$$

- Limite classico:  $\boxed{z \rightarrow 0} \implies \lambda_T^3/v \ll 1$  (alta  $T$ , bassa densità)<sup>6</sup>

$$f_{3/2}(z) = \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{3/2}} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \frac{z^4}{4^{3/2}} + \dots$$

$$f_{5/2}(z) = \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} = z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} - \frac{z^4}{4^{5/2}} + \dots$$

$$\frac{\lambda_T^3}{v} = f_{3/2}(z) \simeq z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots$$

$$z \simeq \frac{\lambda_T^3}{v} + \frac{1}{2^{3/2}} z^2 + \dots \simeq \frac{\lambda_T^3}{v} + \frac{1}{2^{3/2}} \left( \frac{\lambda_T^3}{v} \right)^2 + \dots = \frac{\lambda_T^3}{v} \left( 1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda_T^3}{v} + \dots \right)$$

il numero di occupazione medio si riduce alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$\langle n_{\bar{p}} \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta \varepsilon_{\bar{p}}}} \simeq z e^{-\beta \varepsilon_{\bar{p}}} = \frac{\lambda_T^3}{v} e^{-\beta \varepsilon_{\bar{p}}} \quad (5.86)$$

inoltre

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \frac{1}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) = \frac{1}{\lambda_T^3} \left( z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right) \simeq \frac{1}{\lambda_T^3} \left( z - \frac{z^2}{2^{5/2}} \right) \simeq \frac{1}{\lambda_T^3} \left( \frac{\lambda_T^3}{v} + \frac{z^2}{2^{5/2}} - \frac{z^2}{2^{5/2}} \right) \simeq \\ &\simeq \frac{1}{v} + \frac{1}{\lambda_T^3} \frac{z^2}{2^{5/2}} \simeq \frac{1}{v} + \frac{1}{\lambda_T^3} \frac{1}{2^{5/2}} \left( \frac{\lambda_T^3}{v} \right)^2 = \frac{1}{v} + \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} v^2} \end{aligned}$$

$$\frac{pv}{k_B T} \simeq 1 + \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} v} + \dots \implies \frac{pV}{N k_B T} \simeq 1 + \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}} \frac{N}{V} \quad (5.87)$$

ovvero possiede la forma di un'espansione del viriale

$$\frac{pV}{\langle N \rangle k_B T} = \sum_{\ell=1}^{+\infty} B_{\ell}(T) \left( \frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{\ell-1}$$

$$\ell = 1 : \quad B_1(T) = 1 \implies \frac{pV}{N k_B T} = 1 \implies pV = N k_B T \quad (5.88)$$

$$\ell = 2 : \quad B_2(T) = \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi \hbar^2}{m k_B T} \right)^{3/2} \quad (5.89)$$

$B_2(T) > 0 \implies$  potenziale efficace (pseudo-potenziale) **repulsivo**<sup>7</sup>

Le correzioni al gas ideale classico non sono dovute alle interazioni molecolari, ma ad effetti quantistici. Tutte le altre funzioni termodinamiche si riducono a quelle di un gas ideale classico più piccole correzioni.

- Limite quantistico:  $\boxed{z \rightarrow +\infty} \implies \lambda_T^3/v \gg 1$  (bassa  $T$ , alta densità)<sup>8</sup>

Per  $z \gg 1$  si può ottenere uno sviluppo asintotico mediante la cosiddetta **espansione di Sommerfeld**:

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dp \frac{y^2}{z^{-1}e^{y^2} + 1}$$

<sup>6</sup>La distanza media tra le particelle è molto più grande della lunghezza d'onda termica

<sup>7</sup>In accordo con quanto visto in 5.3.

<sup>8</sup>La lunghezza d'onda media delle particelle è molto maggiore della loro distanza media, pertanto, gli effetti quantistici (in particolare il principio di esclusione di Pauli) diventano importanti.



ricordando che  $z = e^{\beta\mu}$ , definisco  $\nu \equiv \beta\mu$

$$\begin{aligned}
 f_{3/2}(z) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^2}{e^{-\beta\mu} e^{y^2} + 1} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^2}{e^{y^2-\nu} + 1} = \\
 & \quad t = y^2 \rightarrow y = \sqrt{t} \implies 2y dy = dt \rightarrow dy = \frac{dt}{2y} = \frac{dt}{2\sqrt{t}} \\
 &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{dt}{2\sqrt{t}} \frac{t}{e^{t-\nu} + 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt \frac{\sqrt{t}}{e^{t-\nu} + 1} = \quad (\text{integrazione per parti}) \\
 &= \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \frac{t^{3/2}}{e^{t-\nu} + 1} \Big|_0^{+\infty}}_{=0} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} dt \frac{t^{3/2}(-e^{-t-\nu})}{(e^{t-\nu} + 1)^2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt \frac{t^{3/2} e^{-t-\nu}}{(e^{t-\nu} + 1)^2} = \\
 & \quad u = t - \nu \quad (t = 0 : u = -\nu) \implies du = dt \\
 &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\nu}^{+\infty} du \frac{t^{3/2} e^u}{(e^u + 1)^2}
 \end{aligned}$$

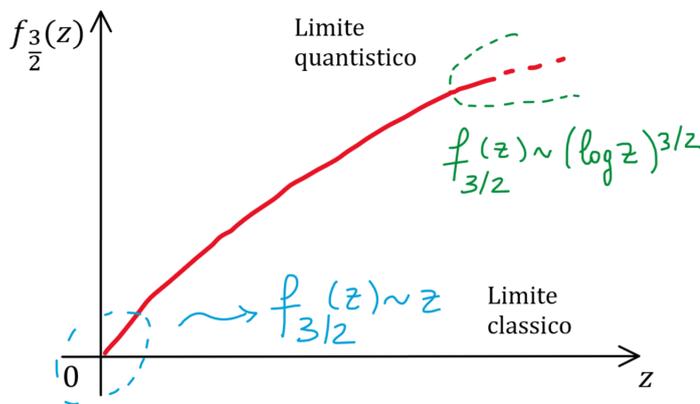
- $\frac{e^u}{(e^u + 1)^2} = (e^u + 1)^{-1}(e^{-u} + 1)^{-1} \neq 0$  solo vicino a  $u = 0 \implies \int_{-\nu}^{+\infty} \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty}$
- $(u + \nu)^{3/2} \simeq \nu^{3/2} + \frac{3}{2}\nu^{1/2}u + \frac{3}{8}\nu^{-1/2}u^2 + \dots$

$$\begin{aligned}
 \implies f_{3/2}(z) &\simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} du \frac{e^u}{(e^u + 1)^2} \left( \nu^{3/2} + \frac{3}{2}\nu^{1/2}u + \frac{3}{8}\nu^{-1/2}u^2 + \dots \right) \simeq \\
 &\simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( I_0 \nu^{3/2} + \frac{3}{2} I_1 \nu^{1/2} + \frac{3}{8} I_2 \nu^{-1/2} + \dots \right)
 \end{aligned}$$

dove si è definito<sup>9</sup>

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} du \frac{u^n e^u}{(e^u + 1)^2} \tag{5.90}$$

$$I_0 = 1 \quad I_{2n+1} = 0 \quad I_{2n} = (2n - 1)! 4n (1 - 2^{1-2n}) \zeta(2n) \tag{5.91}$$



sostituendo

$$f_{3/2}(z) \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( I_0 \nu^{3/2} + \frac{3}{8} I_2 \nu^{-1/2} + \dots \right) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( \nu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \nu^{-1/2} + \dots \right)$$

<sup>9</sup>  $I_2 = \frac{\pi^2}{3}$ ,  $I_4 = \frac{7\pi^4}{15}$ , ...



per definizione  $z = e^{\beta\mu} = e^\nu \implies \nu = \log z$

$$f_{3/2}(z) \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[ (\log z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-1/2} + \dots \right] \quad (5.92)$$

Adesso si vuole studiare la situazione in cui  $T \rightarrow 0$

$$f_{3/2}(z) \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \implies \frac{\lambda_T^3}{v} \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \implies \frac{1}{v} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2}$$

ricordando che  $z = e^{\beta\mu_0}$ , si ottiene la seguente espressione per il potenziale chimico

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} &\simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\mu_0)^{3/2} \\ \mu_0^{3/2} &\simeq \frac{3\sqrt{\pi}}{4\beta^{3/2}} \frac{1}{v} \left( \frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{3/2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4v} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \\ \mu_0 &\simeq \left( \frac{3\sqrt{\pi}}{4v} \right)^{2/3} \frac{2\pi\hbar^2}{m} = \left( \frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_F \equiv \mu_0 = \left( \frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad \text{energia di Fermi} \quad (5.93)$$

Per capirne il significato fisico si studia  $\langle n_{\vec{p}} \rangle$  per  $T \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow +\infty$ )

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle \simeq \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu_0)} + 1}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{p}} - \mu_0 < 0 \implies \varepsilon_{\vec{p}} < \mu_0 : & \quad e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu_0)} \xrightarrow{\beta \rightarrow +\infty} 0 & \quad \langle n_{\vec{p}} \rangle \xrightarrow{T \rightarrow 0} 1 \\ \varepsilon_{\vec{p}} - \mu_0 > 0 \implies \varepsilon_{\vec{p}} > \mu_0 : & \quad e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu_0)} \xrightarrow{\beta \rightarrow +\infty} \infty & \quad \langle n_{\vec{p}} \rangle \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle_{T=0} = \begin{cases} 1 & \varepsilon_{\vec{p}} < \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon_{\vec{p}} > \varepsilon_F \end{cases} \quad (5.94)$$

Questa è una conseguenza del principio di Pauli: non ci possono essere 2 particelle nello stesso stato, per cui nel ground state del sistema le particelle occupano i livelli più bassi e li riempiono fino al livello di energia finita  $\varepsilon_F$ . Quindi  $\varepsilon_F$  è semplicemente il livello energetico di singola particella sotto il quale ci sono esattamente  $N$  stati. Nello spazio dei momenti le particelle riempiono una *sfera* di raggio  $p_F$ , la cui superficie è detta **superficie di Fermi**.

Per mezzo di questa interpretazione, si calcola ora l'energia di Fermi in maniera indipendente sotto condizioni più generali. Si supponga che tutti i livelli energetici di singola particella siano  $g$  volte degenerati

$$g = 2s + 1$$

La condizione che determina  $\varepsilon_F$  è allora

$$g \sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle_{T=0} = N \quad (5.95)$$



la quale afferma che ci sono  $N$  stati con energia più bassa di  $\varepsilon_F$ .

$$N = g \sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle_{T=0} = g \sum_{|\vec{p}| \leq |\vec{p}_F|} 1 \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} g \frac{V}{h^3} \int_{|\vec{p}| \leq |\vec{p}_F|} d\vec{p} = g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = g \frac{4\pi V}{3h^3} p_F^3$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 \implies p_F = 2\pi\hbar \left( \frac{3}{4\pi g v} \right)^{1/3}$$

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2m} (2\pi\hbar)^2 \left( \frac{3}{4\pi g v} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 2^3 \pi^3 \frac{3}{4\pi g v} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{g v} \right)^{2/3}$$

$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{g v} \right)^{2/3}} \quad (5.96)$$

Per  $g = 1$  troviamo la precedente espressione di  $\varepsilon_F$ .

**Funzioni termodinamiche**

$$f_{3/2}(z) = \frac{\lambda_T^3}{v} \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[ (\log z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\log z)^{-1/2} + \dots \right]$$

$$z = e^{\beta\mu} \rightarrow \log z = \beta\mu$$

$$\implies 1 \simeq \frac{v}{\lambda_T^3} \left[ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\mu)^{3/2} + \frac{\pi^{3/2}}{6} (\beta\mu)^{-1/2} + \dots \right]$$

ricordando che

$$f_{3/2}(z) \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \implies \frac{\lambda_T^3}{v} \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\mu_0)^{3/2} \implies \frac{v}{\lambda_T^3} \simeq \frac{3\sqrt{\pi}}{4} (\beta\mu_0)^{-3/2}$$

sostituendo

$$1 \simeq \frac{3\sqrt{\pi}}{4} (\beta\mu_0)^{-3/2} \left[ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\mu)^{3/2} + \frac{\pi^{3/2}}{6} (\beta\mu)^{-1/2} + \dots \right]$$

$$1 \simeq \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \left[ \beta^2 \mu_0^2 \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{1/2} \right]^{-1} + \dots$$

Adesso si supponga che  $\mu$  possa essere espansione in potenze pari di  $T$

$$\mu = \mu_0 + c \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \implies \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \tilde{c} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \quad \text{con } \tilde{c} = \frac{c}{\mu_0}$$

sostituendo

$$1 \simeq \left[ 1 + \tilde{c} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \left\{ \beta^2 \mu_0^2 \left[ 1 + \tilde{c} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-1}$$

$$1 \simeq \left[ 1 + \tilde{c} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \left[ 1 + \tilde{c} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

sviluppando e confrontando termini con lo stesso ordine, si ottiene

$$0 \simeq \frac{3}{2} \tilde{c} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \implies \frac{3}{2} \tilde{c} + \frac{\pi^2}{8} = 0 \implies c = \tilde{c} \mu_0 = -\frac{\pi^2}{12} \mu_0$$

Segue che

$$\mu \simeq \mu_0 - \frac{\pi^2}{12} \mu_0 \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \mathcal{O} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^4$$



si definisce la **temperatura di Fermi**

$$T_F \equiv \frac{\varepsilon_F}{k_B} \quad (5.97)$$

dato che  $\mu_0 = \varepsilon_F$ , si può concludere che

$$\mu \simeq \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.98)$$

sostituendo in

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z)$$

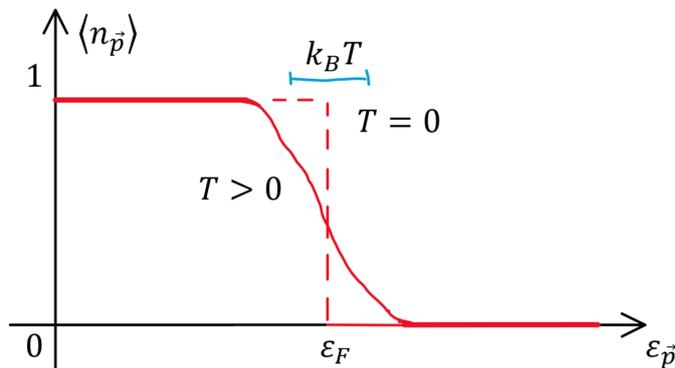
si può ottenere l'equazione di stato.

Dire di essere a basse temperature ed alte densità significa  $T \ll T_F$ . In questa regione il gas è detto **degenere** perché le particelle tendono ad andare ai più bassi livelli energetici possibili. Per questo motivo  $T_F$  è anche detta **temperatura di degenerazione**.

Il numero di occupazione medio è

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} + 1} \quad (5.99)$$

dove  $\mu$  è quello appena ricavato. Dato che  $\varepsilon_{\vec{p}} = p^2/2m$ ,  $n_{\vec{p}}$  dipende da  $\vec{p}$  solo attraverso  $p^2$ .



Si può ottenere l'equazione di stato attraverso un metodo alternativo facendo il calcolo esplicito dell'energia interna

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle \simeq \frac{V}{h^3} \int d\vec{p} \frac{p^2}{2m} \frac{1}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} + 1} = \frac{4\pi V}{2m\hbar} \int_0^{+\infty} dp \frac{p^4}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} + 1} = \\ &\nu = \beta\mu, \quad t = \frac{\beta}{2m} p^2 \implies dp = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \frac{dt}{2\sqrt{t}}, \quad p^4 = \left( \frac{2m}{\beta} \right)^2 t^2 \\ &= \frac{4\pi V}{2m\hbar^3} (2mk_B T)^{5/2} \int_0^{+\infty} dt \frac{t^{3/2}}{e^{t-\nu} + 1} \frac{1}{2} \end{aligned}$$

questo integrale può essere trattato in maniera analoga all'espansione di Sommerfeld per  $f_{3/2}(z)$  e si ottiene:

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (5.100)$$

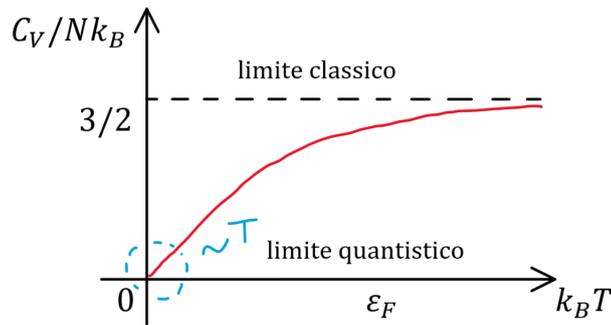


Il primo termine è l'energia del ground state alla densità data, come si può verificare dimostrando che

$$T = 0: \quad U_{\text{g.s.}} = \sum_{|\vec{p}| < \vec{p}_F} \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (5.101)$$

Il calore specifico a volume costante è dato da<sup>10</sup>

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \simeq \frac{3}{5} N \varepsilon_F \frac{5\pi^2}{12} 2 \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) \frac{k_B}{\varepsilon_F} \implies \frac{C_V}{N k_B} \simeq \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \implies \boxed{C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} \sim T} \quad (5.102)$$



Combinando i seguenti risultati

$$U = \frac{3}{2} P V \quad (\text{valido sia per fermioni che bosoni})$$

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

si ottiene l'equazione di stato

$$\boxed{P = \frac{2U}{3V} = \frac{2\varepsilon_F}{5v} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]} \quad (5.103)$$

$$P_{T=0} = \frac{2\varepsilon_F}{5v} \quad \text{pressione di degenerazione} \quad (5.104)$$

Si dimostra così che, anche a  $T = 0$ , è necessario contenere il gas di Fermi ideale con pareti esternamente fissate poiché la pressione non si annulla. Questa è una manifestazione del principio di esclusione di Pauli che permette ad una sola particella di avere impulso nullo, mentre tutte le altre lo hanno finito e danno origine ad una pressione di punto zero.

*Osservazione 47.* Al fine di ottenere le funzioni termodinamiche a valori arbitrari di  $\lambda_T^3/v$ , si devono utilizzare metodi numerici per calcolare le funzioni  $f_{3/2}(z)$  e  $f_{5/2}(z)$ .

## 5.6 Proprietà magnetiche dei fermioni non interagenti

Si vogliono studiare le proprietà magnetiche dei fermioni di un gas di elettroni liberi in un campo magnetico esterno  $B$ , in particolar modo analizzare la **suscettività magnetica** (per unità di volume)

$$\boxed{\chi \equiv \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0}} \quad (5.105)$$

<sup>10</sup> Interpretazione: ad una  $T > 0$ ,  $\langle n_{\vec{p}} \rangle$  differisce dal suo valore a  $T = 0$  perché un certo numero di particelle sono state eccitate a livelli energetici  $\varepsilon_{\vec{p}} > \varepsilon_F$ . In maniera grossolana si può dire che particelle con energie di ordine  $k_B T$  più basse di  $\varepsilon_F$  sono state eccitate ad energie di ordine  $k_B T$  maggiori di  $\varepsilon_F$ . Il numero di particelle eccitate è, pertanto, dell'ordine di  $(k_B T / \varepsilon_F) N$  da cui segue che l'energia totale di eccitazione sopra lo stato fondamentale è

$$\Delta U \approx \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) N k_B T \implies C_V \approx \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) N k_B$$



dove  $m$  è il momento magnetico indotto per unità di volume lungo la direzione di  $B$

$$m \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial H}{\partial B} \right|_T = \frac{1}{V} \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial}{\partial B} \log Z_N(T, B) \right|_T \quad (5.106)$$

$\chi > 0$  **paramagnetismo** (dovuto ai gradi di libertà di spin)  $\rightarrow$  parallelo a  $B$   
 $\chi < 0$  **diagnetismo** (dovuto al moto orbitale)  $\rightarrow$  anti-parallelo a  $B$

Si consideri la seguente Hamiltoniana che descrive un insieme di  $N$  elettroni non relativistici e non interagenti in un campo magnetico  $\vec{B}$

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} \left( \vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \mu_0 \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B} \right] \quad (5.107)$$

$\vec{A}$  potenziale vettore,  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$

$\vec{\sigma}_i$  variabile di spin,  $S_i = \pm 1$  componenti dello spin lungo la direzione di  $\vec{B}$

$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$  magnetone di Bohr

$q = -e$  ( $e > 0$ ) carica

$\vec{A} \iff$  diamagnetismo

$\vec{\sigma} \cdot \vec{B} \iff$  paramagnetismo

Le proprietà magnetiche di una sostanza fisica sono principalmente dovute agli elettroni in essa contenuti, i quali possono essere sia legati agli atomi che sia praticamente liberi. In presenza di un campo magnetico esterno ci sono 2 effetti importanti per quel che riguarda le proprietà magnetiche della sostanza:

- (i) gli elettroni, liberi o legati, si muovono in orbite quantizzate nel campo magnetico;
- (ii) gli spin degli elettroni tendono ad allinearsi parallelamente al campo magnetico.

I nuclei atomici contribuiscono poco alle proprietà magnetiche, se non per come influenzano le funzioni d'onda degli elettroni (possiedono una massa troppo grande per avere un momento magnetico orbitale significativo).

L'allineamento dello spin dell'elettrone col campo magnetico esterno dà origine al paramagnetismo, mentre il moto orbitale degli elettroni dà origine al diamagnetismo. In una sostanza fisica questi 2 effetti concorrono.

### 5.6.1 Paramagnetismo

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \mu_0 \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B} \quad (5.108)$$

Gli autovalori di  $\vec{\sigma}_i \cdot \vec{B}$  sono  $s_i B$  con  $s_i = \pm 1$ , quindi si può scrivere

$$E = \sum_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}^+ + n_{\vec{p}}^-) \frac{p^2}{2m} - \sum_{\vec{p}} \mu_0 (n_{\vec{p}}^+ + n_{\vec{p}}^-) B$$

$n_{\vec{p}}^+$  : # di elettroni con momento  $\vec{p}$  e spin +1

$n_{\vec{p}}^-$  : # di elettroni con momento  $\vec{p}$  e spin -1



impongo il seguente vincolo

$$* : \quad N^+ \equiv \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}^+ \quad N^- \equiv \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}^- \quad N = N^+ + N^- = \sum_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}^+ + n_{\vec{p}}^-)$$

segue che

$$\begin{aligned} Z_N(T, B) &= \sum_{\{n_{\vec{p}}^+, n_{\vec{p}}^-\}} * \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}^+ + n_{\vec{p}}^-) \varepsilon_{\vec{p}} - \mu_0 B \sum_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}^+ - n_{\vec{p}}^-) \right] \right\} = \\ &= \sum_{N^+=0}^N \sum_{\{n_{\vec{p}}^+, n_{\vec{p}}^-\}} * \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_{\vec{p}} (n_{\vec{p}}^+ + n_{\vec{p}}^-) \varepsilon_{\vec{p}} - \mu_0 B (2N^+ - N) \right] \right\} = \\ &= \sum_{N^+=0}^N e^{\beta \mu_0 B (2N^+ - N)} \sum_{\{n_{\vec{p}}^+\}} * e^{-\beta \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}}^+} \sum_{\{n_{\vec{p}}^-\}} * e^{-\beta \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}}^-} = \\ &= \sum_{N^+=0}^N e^{\beta \mu_0 B (2N^+ - N)} Z_{N^+}^{(0)} Z_{N-N^+}^{(0)} \\ &\implies Z_N(T, B) = \sum_{N^+=0}^N e^{\beta \mu_0 B (2N^+ - N)} Z_{N^+}^{(0)} Z_{N-N^+}^{(0)} \end{aligned} \quad (5.109)$$

dove  $Z_N^{(0)}$  è la funzione di partizione per un gas di Fermi libero *spinless* con  $N$  particelle. Adesso, ricordando che l'energia libera di Helmholtz è pari a

$$F_N^{(0)} = -\frac{1}{\beta} \log Z_N^{(0)}(T, V)$$

si ottiene

$$Z_N(T, B) = \sum_{N^+=0}^N e^{\beta \mu_0 B (2N^+ - N) - \beta [F_{N^+}^{(0)}(T, V) + F_{N-N^+}^{(0)}(T, V)]} \equiv \sum_{N^+=0}^N e^{\beta f(N^+)} \quad (5.110)$$

Sia  $\overline{N^+}$  il fattore che massimizza  $e^{\beta f(N^+)}$

$$e^{\beta f(\overline{N^+})} \leq Z_N(T, B) \leq N e^{\beta f(\overline{N^+})} \implies f(\overline{N^+}) = \max_{N^+} f(N^+) \simeq \frac{1}{\beta} \log Z_N$$

per stimare  $\overline{N^+}$  calcolo la derivata

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f}{\partial N^+} \right|_{N^+=\overline{N^+}} = 0 &\implies \left. \frac{\partial}{\partial N^+} \left\{ \mu_0 B (2N^+ - N) - [F_{N^+}^{(0)}(T, V) + F_{N-N^+}^{(0)}(T, V)] \right\} \right|_{N^+=\overline{N^+}} = 0 \\ 2\mu_0 B - \left. \frac{\partial F^{(0)}}{\partial N} \right|_{N=\overline{N^+}} - (-) \left. \frac{\partial F^{(0)}}{\partial N} \right|_{N=N-\overline{N^+}} &= 0 \\ 2\mu_0 B - \mu^{(0)}(\overline{N^+}, T, V) + \mu^{(0)}(N - \overline{N^+}, T, V) &= 0 \\ \implies \boxed{\mu^{(0)}(\overline{N^+}) - \mu^{(0)}(N - \overline{N^+}) = 2\mu_0 B} & \quad (5.111) \end{aligned}$$

ovvero il potenziale chimico delle particelle spin-up è più grande di quello delle particelle spin-down di una quantità  $2\mu_0 B$ . Il membro di sinistra è trattato come se fossero fermioni liberi *spinless*.<sup>11</sup>

<sup>11</sup> Sistema fittizio



Una volta risolta l'equazione del potenziale e ricavato  $\overline{N^+}$ , si ottiene la magnetizzazione  $m$  tramite

$$m = \mu_0 \frac{\overline{N^+} - \overline{N^-}}{V} = \mu_0 \frac{2\overline{N^+} - N}{V} = \frac{\mu_0}{v} \left( \frac{2\overline{N^+}}{N} - 1 \right)$$

introduco il seguente parametro

$$r \equiv \frac{2\overline{N^+}}{N} - 1 \quad (5.112)$$

segue che

$$m = \mu_0 \frac{\overline{N^+} - \overline{N^-}}{V} = \frac{\mu_0}{v} r \implies \chi = \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} \quad (5.113)$$

- $z \rightarrow 0$  (limite classico)

$$\frac{\lambda_T^3}{v} = f_{3/2}(z) \simeq z \xrightarrow{z=e^{\beta\mu^{(0)}}} \mu^{(0)} \simeq \frac{1}{\beta} \log\left(\frac{\lambda_T^3}{v}\right) = \frac{1}{\beta} \log\left(\frac{\lambda_T^3}{V} N\right)$$

sostituendo nell'equazione del potenziale chimico

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta} \log\left(\frac{\lambda_T^3}{V} \overline{N^+}\right) - \frac{1}{\beta} \log\left(\frac{\lambda_T^3}{V} (N - \overline{N^+})\right) &= 2\mu_0 B \\ \log\left(\frac{\overline{N^+}}{N - \overline{N^+}}\right) &= 2\beta\mu_0 B \end{aligned}$$

ricordando che

$$r \equiv \frac{2\overline{N^+}}{N} - 1 \implies \overline{N^+} = \frac{N}{2}(r+1), \quad N - \overline{N^+} = \frac{N}{2}(1-r) \quad (5.114)$$

da cui

$$\begin{aligned} \log\left(\frac{1+r}{1-r}\right) &= 2\beta\mu_0 B \equiv 2\mathcal{K} \\ \frac{1+r}{1-r} = e^{2\mathcal{K}} \rightarrow r(1+e^{2\mathcal{K}}) &= e^{2\mathcal{K}} - 1 \rightarrow r = \frac{e^{2\mathcal{K}} - 1}{e^{2\mathcal{K}} + 1} = \frac{e^{\mathcal{K}}(e^{\mathcal{K}} - e^{-\mathcal{K}})}{e^{\mathcal{K}}(e^{\mathcal{K}} + e^{-\mathcal{K}})} = \frac{e^{\mathcal{K}} - e^{-\mathcal{K}}}{e^{\mathcal{K}} + e^{-\mathcal{K}}} \end{aligned}$$

$$r = \tanh(\beta\mu_0 B) \stackrel{\beta \rightarrow 0}{\simeq} \beta\mu_0 B \quad (5.115)$$

segue che

$$m = \mu_0 \frac{2\overline{N^+} - N}{V} = \mu_0 \frac{Nr}{V} \simeq \beta \frac{\mu_0^2}{v} B \quad (5.116)$$

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} \simeq \beta \frac{\mu_0^2}{v} = \frac{\mu_0^2}{v} \frac{1}{k_B T} \quad (> 0 \text{ paramagnetico}) \quad (5.117)$$

La presenza di  $\mu_0^2$  indica che il fenomeno non dipende dal segno della carica.

- $z \rightarrow +\infty$  (limite quantistico)

$$\begin{aligned} \mu &\simeq \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \\ \varepsilon_F(N) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{gv} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{2} \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \end{aligned}$$



dove  $g = 2s + 1 = 2$ , sostituisco in

$$\mu^{(0)}(\overline{N^+}) - \mu^{(0)}(N - \overline{N^+}) = 2\mu_0 B$$

ottenendo

$$\begin{aligned} \varepsilon_F(\overline{N^+}) - \varepsilon_F(N - \overline{N^+}) \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F(\overline{N^+})} \right)^2 - \varepsilon_F(N - \overline{N^+}) + \varepsilon_F(N - \overline{N^+}) \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F(N - \overline{N^+})} \right)^2 &\simeq 2\mu_0 B \\ \varepsilon_F(2\overline{N^+}) - \varepsilon_F(2N - 2\overline{N^+}) \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F(2\overline{N^+})} \right)^2 - \varepsilon_F(2N - 2\overline{N^+}) + \varepsilon_F(2N - 2\overline{N^+}) \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F(2N - 2\overline{N^+})} \right)^2 &\simeq 2\mu_0 B \\ \varepsilon_F(2\overline{N^+}) - \varepsilon_F(2N - 2\overline{N^+}) - \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \left[ \frac{1}{\varepsilon_F(2\overline{N^+})} - \frac{1}{\varepsilon_F(2N - 2\overline{N^+})} \right] &\simeq 2\mu_0 B \end{aligned}$$

ricordando che

$$r = \frac{2\overline{N^+}}{N} - 1$$

si ha che

$$\begin{aligned} \varepsilon_F(2\overline{N^+}) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2}{V} 2\overline{N^+} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \frac{2\overline{N^+}}{N} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{3\pi^2 N}{V} (r+1) \right]^{2/3} = \varepsilon_F(N) (1+r)^{2/3} \\ \varepsilon_F(2N - 2\overline{N^+}) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2}{V} 2N - \frac{3\pi^2}{2m} 2\overline{N^+} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{3\pi^2 N}{V} [2 - (1+r)] \right\}^{2/3} = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} (1-r)^{2/3} = \varepsilon_F(N) (1-r)^{2/3} \end{aligned}$$

sostituendo

$$(1+r)^{2/3} - (1-r)^{2/3} - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F(N)} \right)^2 [(1+r)^{-2/3} - (1-r)^{-2/3}] \simeq \frac{2\mu_0 B}{\varepsilon_F(N)} \quad (5.118)$$

questa equazione va risolta numericamente per ricavare  $r$ , da cui  $m$  e  $\chi$ .

Per  $T = 0$  può essere risolta graficamente

$$(1+r)^{2/3} - (1-r)^{2/3} \simeq \frac{2\mu_0 B}{\varepsilon_F(N)}$$

per  $r \ll 1$

$$\begin{aligned} \left( 1 + \frac{2}{3}r \right) - \left( 1 - \frac{2}{3}r \right) &\simeq \frac{2\mu_0 B}{\varepsilon_F(N)} \implies \frac{4}{3}r \simeq \frac{2\mu_0 B}{\varepsilon_F(N)} \implies r \simeq \frac{3\mu_0 B}{2\varepsilon_F(N)} \\ \overline{N^+} &= \frac{N}{2}(1+r) \simeq \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{3\mu_0 B}{2\varepsilon_F(N)} \right) \\ m &= \frac{\mu_0}{v} r = \frac{\mu_0}{v} \frac{3\mu_0 B}{2\varepsilon_F(N)} = \frac{3\mu_0^2 B}{2v\varepsilon_F(N)} \\ \chi &= \frac{\partial m}{\partial B} = \frac{3\mu_0^2}{2v\varepsilon_F(N)} \end{aligned}$$

Per  $B = 0$  metà delle particelle hanno spin up e l'altra metà spin down, per  $B > 0$  l'equilibrio si sposta in favore dello spin up.

Si può ottenere un risultato più preciso per  $0 < T \ll T_F$

$$\chi \simeq \frac{3\mu_0^2}{2v\varepsilon_F(N)} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F(N)} \right)^2 \right] \quad (> 0 \text{ paramagnetico}) \quad (5.119)$$

La presenza di  $\mu_0^2$  indica che il fenomeno non dipende dal segno della carica.



### 5.6.2 Diamagnetismo

Il teorema di Van Leeuwen afferma che il fenomeno del diamagnetismo è assente in meccanica statistica classica. Landau (1930) è stato il primo a mostrare come il diamagnetismo origini dalla quantizzazione delle orbite delle particelle cariche in un campo magnetico. Il diamagnetismo è un effetto puramente quantistico.

Trascurando lo spin, l'Hamiltoniana assume la forma<sup>12</sup>

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \quad (5.120)$$

Si supponga che  $\vec{B} = B \hat{z}$  sia un campo magnetico costante lungo l'asse  $\hat{z}$  e si utilizzi la gauge<sup>13</sup> di Landau per il potenziale vettore  $\vec{A}$

$$\vec{A} = (-By, 0, 0)$$

segue che

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} \left( p_{i,x} - \frac{e}{c} By \right)^2 + \frac{p_{i,y}^2}{2m} + \frac{p_{i,z}^2}{2m} \right] \quad (5.121)$$

Per semplicità considero singola particella ( $N = 1$ ) e, al fine di risolvere l'equazione di Schrödinger, si assume che la funzione d'onda sia della forma

$$\psi(x, y, z) = e^{i(p_x x + p_z z)/\hbar} f(y)$$

infatti

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{1}{2m} \left( p_x - \frac{e}{c} By \right)^2 + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \right] e^{i(p_x x + p_z z)/\hbar} f(y) = \varepsilon e^{i(p_x x + p_z z)/\hbar} f(y) \\ & \left[ \frac{1}{2m} \left( p_x - \frac{e}{c} By \right)^2 + \frac{p_y^2}{2m} \right] f(y) = \left( \varepsilon - \frac{p_z^2}{2m} \right) f(y) \\ & \left[ \frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2m} \frac{e^2 B^2}{c^2} \left( y - \frac{c}{eB} p_x \right)^2 \right] f(y) = \tilde{\varepsilon} f(y) \\ & \left[ \frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \left( \frac{eB}{mc} \right)^2 \left( y - \frac{c p_x}{eB} \right)^2 \right] f(y) = \tilde{\varepsilon} f(y) \\ & \left[ \frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (y - y_0)^2 \right] f(y) = \tilde{\varepsilon} f(y) \\ & \text{dove } \omega_c = \frac{eB}{mc}, \quad y_0 = \frac{c p_x}{eB}, \quad \tilde{\varepsilon} = \varepsilon - \frac{p_z^2}{2m} \end{aligned}$$

ovvero  $f(y)$  soddisfa l'equazione per l'oscillatore armonico<sup>14</sup>. La sua frequenza naturale  $\omega_c$  è la *frequenza di ciclotrone* di una carica classica che si muove su un'orbita circolare normale ad un campo magnetico uniforme. Gli autovalori dell'energia sono, pertanto,

$$\varepsilon(p_z, j) = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar \omega_c \left( j + \frac{1}{2} \right) \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (5.122)$$

detti **livelli energetici di Landau**. Siccome  $\varepsilon(p_z, j)$  sono indipendenti da  $p_x$ , si ha una degenerazione pari al numero di valori permessi di  $p_x$  che sono quelli per cui  $y_0$  cade all'interno del contenitore del sistema.

<sup>12</sup> Accoppiamento minimale per  $\vec{A}$

<sup>13</sup>  $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B}$

<sup>14</sup>  $f(y)$  autofunzioni dell'oscillatore armonico: polinomi di Hermite.



Posto il sistema in un volume  $V = L^3$  ed imposte condizioni al contorno periodiche, i valori permessi di  $p_x$  sono

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$0 \leq y_0 \leq L \implies 0 \leq \frac{c}{eB} \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \leq L \implies \boxed{0 \leq n_x \leq \frac{eB}{2\pi\hbar c} L^2 \equiv g} \quad (5.123)$$

$g$  è la **degenerazione del livello di Landau**.

- $g \propto L^2$ : riflette il fatto che la proiezione dell'orbita dell'elettrone sul piano  $xy$  può essere centrata ovunque nel piano senza cambiare l'energia;
- $g \propto B$ : lo spettro energetico passa da continuo a discreto, la distanza tra i livelli e la loro degenerazione cresce con  $B$ .

Una volta noti  $\varepsilon(p_z, j)$  e  $g$ , è facile calcolare la funzione di partizione.

*Osservazione 48.* Se avessimo fatto il calcolo classicamente, il potenziale vettore  $\vec{A}$  sarebbe stato facilmente rimosso tramite un cambio di variabile.

Facciamo il calcolo esplicito della funzione di partizione gran canonica, assumendo di avere i livelli energetici  $\varepsilon(p_z, j)$  con degenerazione  $g$

$$\mathcal{Z} = \prod_{\lambda} (1 + z e^{-\beta\varepsilon_{\lambda}}) \quad \text{con } \varepsilon_{\lambda} = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left( j + \frac{1}{2} \right)$$

dove  $\lambda$  sta per l'insieme dei numeri quantici  $\{p_z, j, \alpha\}$  con  $\alpha = 1, \dots, g$  (indice di degenerazione)

*Osservazione 49.* Si è utilizzata la base delle autofunzioni  $f(y)$  per il problema di Landau

$$\text{Tr } e^{-\beta H} \equiv \sum_{\lambda} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda}}$$

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &= \log \left[ \prod_{\lambda} (1 + z e^{-\beta\varepsilon_{\lambda}}) \right] = \sum_{\lambda} \log \left( 1 + z e^{-\beta\varepsilon(p_z, j)} \right) = \\ &= \sum_{\alpha=1}^g \sum_{j=0}^{+\infty} \sum_{p_z} \log \left( 1 + z e^{-\beta\varepsilon(p_z, j)} \right) = g \sum_{j=0}^{+\infty} \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \log \left( 1 + z e^{-\beta\varepsilon(p_z, j)} \right) = \\ &= 2g \frac{L}{h} \sum_{j=0}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dp_z \log \left( 1 + z e^{-\beta\varepsilon(p_z, j)} \right) \\ N &= \sum_{\lambda} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon_{\lambda}} + 1} = 2g \frac{L}{h} \sum_{j=0}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dp_z \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon_{\lambda}} + 1} \end{aligned}$$

- $\boxed{z \rightarrow 0}$  (limite classico)

$$\log(1 + z e^{-\beta\varepsilon}) \simeq z e^{-\beta\varepsilon}$$

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &\simeq \frac{2gL}{h} \sum_{j=0}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dp_z z e^{-\beta\varepsilon(p, j)} = \frac{2gLz}{h} \sum_{j=0}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dp e^{-\beta[p^2/2m + \hbar\omega_c(j+1/2)]} = \\ &= \frac{2gLz}{h} \int_0^{+\infty} dp e^{-\beta p^2/2m} \sum_{j=0}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega_c(j+1/2)} = \frac{2gLz}{h} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} e^{-\beta\hbar\omega_c/2} \sum_{j=0}^{+\infty} e^{-2(\beta\hbar\omega_c/2)j} = \end{aligned}$$

definisco  $x \equiv \beta\omega_c/2$

$$= gLz \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2\beta}} e^{-x} \sum_{j=0}^{+\infty} e^{-2xj} = gLz \sqrt{\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}} e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-2x}} = \frac{zgL}{\lambda_T} \frac{e^{-x}}{1 - e^{-2x}}$$



Dato che siamo in una situazione di alte temperature  $T \gg 1 \implies \beta \ll 1 \implies x \ll 1$

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &\simeq \frac{zgL}{\lambda_T} \frac{e^{-x}}{1 - e^{-2x}} = \frac{zgL}{\lambda_T} \frac{1}{e^x - e^{-x}} = \frac{zgL}{\lambda_T} \frac{1}{2 \sinh x} = \frac{zgL}{\lambda_T} \frac{1}{2} (\sinh x)^{-1} \simeq \\ &\simeq \frac{zgL}{\lambda_T} \frac{1}{2} \left(x + \frac{x^3}{3!}\right)^{-1} = \frac{zgL}{\lambda_T} \frac{1}{2x} \left(1 + \frac{x^2}{6}\right)^{-1} \simeq \frac{zgL}{\lambda_T} \frac{1}{2x} \left(1 - \frac{x^2}{6}\right) \end{aligned}$$

si noti che

$$\frac{zgL}{\lambda_T} \frac{1}{2x} = \frac{zL}{\lambda_T} \underbrace{\frac{eBL^2}{2\pi\hbar c}}_{=g} \frac{1}{2} \underbrace{\frac{2k_B T}{\hbar\omega_c}}_{=1/x} = \frac{zV}{\lambda_T} \frac{eB}{c} \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \underbrace{\frac{mc}{eB}}_{1/\omega_c} = \frac{zV}{\lambda_T} \frac{1}{\lambda_T^3 m} m = \frac{zV}{\lambda_T^3}$$

sostituendo

$$\log \mathcal{Z} \simeq \frac{zV}{\lambda_T^3} \left[ 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{\hbar\omega_c}{k_B T} \right)^2 \right] \tag{5.124}$$

sviluppando i calcoli e ricordandosi che  $z \simeq \lambda_T^3/v$ , si ottiene

$$\chi = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial}{\partial B} \log \mathcal{Z} \Big|_T \simeq -\frac{1}{3k_B T v} \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \quad (< 0 \text{ diamagnetico}) \tag{5.125}$$

- la presenza di  $e^2$  indica che il fenomeno non dipende dal segno della carica;
- in accordo con la legge di Curie:  $\chi \propto 1/T$

L'energia più bassa del singolo elettrone è pari a

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar\omega_c}{2} = \frac{\hbar eB}{2mc} = \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right) B = \mu_0 B$$

quindi, il momento magnetico dell'orbita più piccola è proprio il magnetone di Bohr  $\mu_0$ .

- $z \rightarrow +\infty$  (limite quantistico)

Per  $T \ll 1$  gli elettroni tendono ad occupare i livelli più bassi disponibili. Al diminuire di  $B$ , ogni livello di Landau è in grado di ospitare un numero sempre più piccolo di elettroni perché la degenerazione ( $g \propto B$ ) diminuisce e, di conseguenza, alcuni elettroni sono costretti a saltare su livelli più alti (per il principio di Pauli). Questo è all'origine dell'**effetto De Haas-Van Alphen**, cioè l'oscillazione della  $\chi$  alle basse  $T$  al diminuire del  $B$ .<sup>15</sup>

In generale il calcolo è molto complesso, per semplicità si suppone che

- (i)  $T = 0$  ( $k_B T \ll \hbar\omega_c$ );
- (ii) si trascura il moto lungo  $z$ , ovvero  $p_z$  congelato.

Il nostro problema consiste nel calcolare l'energia dello stato fondamentale di un sistema 2D di elettroni di area totale  $L^2$  in un campo magnetico uniforme  $B$ .

$$\begin{aligned} \varepsilon_j &= \hbar\omega_c \left( j + \frac{1}{2} \right) = 2\mu_0 B \left( j + \frac{1}{2} \right) & \omega_c &= \frac{eB}{mc}, \quad \mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc} \\ g &= \frac{eBL^2}{hc} = N \frac{B}{B_0} & B_0 &= \frac{hc}{e} \frac{N}{L^2} = \frac{n\hbar c}{e}, \quad n = \frac{N}{L^2} \end{aligned}$$

$B_0$  è il valore di  $B$  sopra il quale il livello di Landau è in grado di contenere tutte le  $N$  particelle.

<sup>15</sup> Ovvero prevede delle oscillazioni nella suscettività magnetica  $\chi$  che sono periodiche con  $1/B$ . In un grafico  $1/B$ , la frequenza è costante.



– Se  $B > B_0$  allora tutte le particelle possono essere accolte nel più basso livello di Landau

energia ground state per particella :  $\frac{E_0}{N} = \mu_0 B$

– Se  $B < B_0$  allora alcune particelle dovranno andare ad occupare livelli superiori. Supponiamo che  $B$  sia tale per cui i  $j$  livello di Landau più bassi siano completamente pieni, il livello  $(j+1)$ -esimo sia pieno solo parzialmente e tutti i livelli superiori siano vuoti, ovvero

$$(j+1)g < N < (j+2)g \iff \frac{1}{j+2} < \frac{B}{B_0} < \frac{1}{j+1}$$

Per  $B$  in questo intervallo si ha che l'energia dello stato fondamentale è pari a

$$\frac{E_0}{N} = g \underbrace{\sum_{k=0}^j \varepsilon_k}_{\text{livelli pieni fino a } j} + \underbrace{[N - (j+1)g] \varepsilon_{j+1}}_{\text{livello } j+1} = \dots = -\mu_0 \left(\frac{B}{B_0}\right) \left[2j+3 - (j+1)(j+2)\left(\frac{B}{B_0}\right)\right]$$

Introducendo il parametro

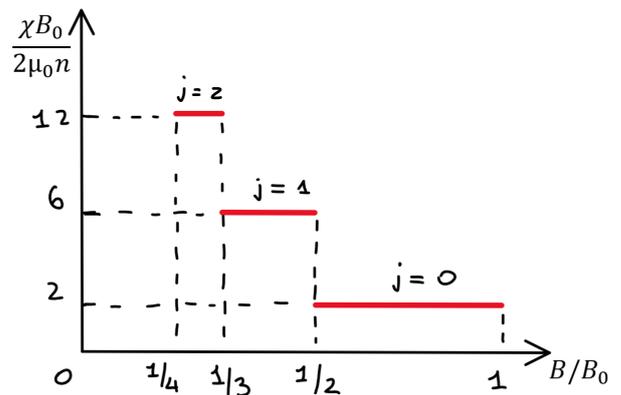
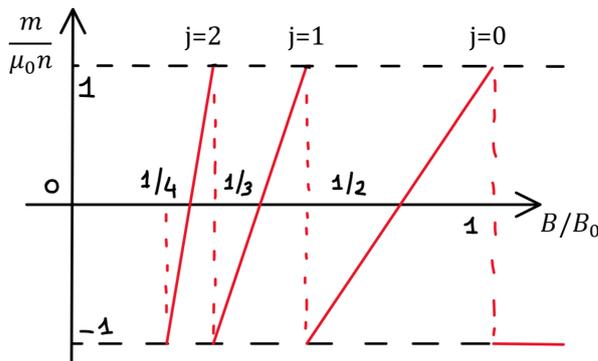
$$x \equiv \frac{B}{B_0}$$

si possono riassumere i risultati nel seguente modo

$$\frac{E_0}{N} = \begin{cases} \mu_0 B_0 x & x > 1 \\ \mu_0 B_0 x [(2j+3) - (j+1)(j+2)x] & \frac{1}{j+2} < x < \frac{1}{j+1} \end{cases}$$

$$m = \begin{cases} -\mu_0 n & x > 1 \\ \mu n [2(j+1)(j+2)x - (2j+3)] & \frac{1}{j+2} < x < \frac{1}{j+1} \end{cases}$$

$$\chi = \begin{cases} 0 & x > 1 \\ \frac{2\mu_0 n}{B_0} (j+1)(j+2) & \frac{1}{j+2} < x < \frac{1}{j+1} \end{cases}$$





## Capitolo 6

# Sistemi quantistici interagenti

### 6.1 Seconda quantizzazione

Fino ad ora si è lavorato con particelle quantistiche non interagenti, per le quali la forma esplicita della funzione d'onda a molti corpi non era veramente cruciale: infatti l'aspetto importante era la statistica quantistica. Nel caso di particelle interagenti, invece, la forma esplicita di  $\psi_{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  diventa importante insieme alle proprietà di simmetria.

$$\psi_{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \delta_{\pi} [u_{\vec{p}_1}(\pi\vec{r}_1) \cdots u_{\vec{p}_N}(\pi\vec{r}_N)] \quad (1^a \text{ quantizzazione}) \quad (6.1)$$

$\pi$  : permutazione di  $N$  indici

$$\delta_{\pi} = \begin{cases} +1 & \text{per permutazioni pari: bosoni} \\ -1 & \text{per permutazioni dispari: fermioni} \end{cases}$$

$u_{\vec{p}}(\vec{r})$  : autostato di singola particella dell'Hamiltoniana libera

Si intende superare la 1<sup>a</sup> quantizzazione per adottare un nuovo formalismo, più comodo per trattare i sistemi interagenti, noto sotto il nome di "2<sup>a</sup> quantizzazione".

Scrivo l'equazione agli autovalori di singola particella mediante la notazione di Dirac

$$H |\lambda\rangle = \varepsilon_{\lambda} |\lambda\rangle$$

dove  $\{|\lambda\rangle\}$  sono una base ortonormale, la corrispondente autofunzione in rappresentazione delle coordinate è data da

$$\psi_{\lambda}(x) = \langle x | \lambda \rangle$$

Per molte particelle, quindi, possiamo scrivere

$$|\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \delta_{\pi} |\pi\lambda_1\rangle \otimes \dots \otimes |\pi\lambda_N\rangle$$

$$\text{spazio di Hilbert} \quad \mathcal{H}^N = \underbrace{\mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}}_{N\text{-volte}}$$

$\mathcal{H}^N$  è lo spazio di Hilbert di  $N$  copie identiche di uno spazio di Hilbert  $\mathcal{H}$  di singola particella.

Bosoni  $\in S(\mathcal{H}^N)$

stati totalmente simmetrici

Fermioni  $\in A(\mathcal{H}^N)$

stati totalmente antisimmetrici



Da adesso in poi non ci preoccuperemo più di avere stati simmetrici o antisimmetrici poiché, con l'introduzione dei seguenti operatori, le simmetrie verranno automaticamente rispettate.

$$\text{operatore di creazione} \quad \hat{a}_\lambda^\dagger : \mathcal{F}_N \rightarrow \mathcal{F}_{N+1} \quad \text{dove } \mathcal{F}_N = \begin{cases} S(\mathcal{H}^N) & \text{bosoni} \\ A(\mathcal{H}^N) & \text{fermioni} \end{cases}$$

Dato che l'operatore di creazione di una particella  $\hat{a}_\lambda^\dagger$  cambia il numero totale di particelle, è utile introdurre uno spazio di Hilbert che non specifichi tale numero:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 \oplus \mathcal{F}_1 \oplus \mathcal{F}_2 \oplus \dots = \bigoplus_{N=0}^{+\infty} \mathcal{F}_N \quad \text{spazio di Fock}$$

dove  $\mathcal{F}_0$  contiene solo lo stato di vuoto  $|0\rangle$  tale che  $\hat{a}_\lambda^\dagger |0\rangle = |\lambda\rangle$ .

Definisco una base che utilizza il numero di occupazione su ciascun livello (o posizione)  $\{n_\lambda\}_{\lambda=0,1,2,\dots}$

$$n_\lambda = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{bosoni} \\ 0, 1 & \text{fermioni} \end{cases} \quad N = \sum_\lambda n_\lambda \quad (\text{numero totale di particelle})$$

$$\boxed{a_j^\dagger \underbrace{|n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle}_{\in \mathcal{F}_N} = \zeta^{S_j} \sqrt{n_j + 1} \underbrace{|n_1, n_2, \dots, n_j + 1, \dots\rangle}_{\in \mathcal{F}_{N+1}}}$$

dove  $\zeta^{S_j}$  è la cosiddetta **stringa di Jordan-Wigner**

$$\zeta = \begin{cases} +1 & \text{bosoni} \\ -1 & \text{fermioni} \end{cases} \quad S_j = \sum_{k=1}^{j-1} n_k$$

$$\Rightarrow \boxed{|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{(\hat{a}_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{(\hat{a}_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \dots |0\rangle = \prod_j \frac{(\hat{a}_j^\dagger)^{n_j}}{\sqrt{n_j!}} |0\rangle} \quad \text{stati di Fock}$$

Lo stato di Fock  $\{|n_1, n_2, \dots\rangle\}$  costituisce una base unica per lo spazio di Fock  $\mathcal{F}$ .

Prendendo l'operatore aggiunto di  $\hat{a}_j^\dagger$ , si ottiene l'operatore di **distruzione**  $\hat{a}_j : \mathcal{F}_N \rightarrow \mathcal{F}_{N-1}$

$$\boxed{a_j \underbrace{|n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle}_{\in \mathcal{F}_N} = \zeta^{S_j} \sqrt{n_j} \underbrace{|n_1, n_2, \dots, n_j - 1, \dots\rangle}_{\in \mathcal{F}_{N-1}}} \quad \hat{a}_j |0\rangle = 0$$

### 6.1.1 Regole di commutazione

<p>Bosoni</p> $[\hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger] = \delta_{jk}$ $[\hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger] = [\hat{a}_j^\dagger, \hat{a}_k^\dagger] = 0$	<p>Fermioni</p> $\{\hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger\} = \delta_{jk}$ $\{\hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger\} = \{\hat{a}_j^\dagger, \hat{a}_k^\dagger\} = 0$
--	--

dove

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= [\hat{A}, \hat{B}]_- = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} && \text{commutatore} \\ \{\hat{A}, \hat{B}\} &= [\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} && \text{anticommutatore} \end{aligned}$$

Queste relazioni emergono direttamente dalle definizioni degli operatori  $\hat{a}_j, \hat{a}_j^\dagger$ .

*Osservazione 50.* Si ricordi che, mentre per i bosoni ciascun  $n_j$  può assumere qualsiasi valore intero non-negativo, per i fermioni, invece,  $n_j$  può assumere solo 0 o 1 a causa del principio di Pauli. Infatti le relazioni di anticommutazione implicano che

$$(\hat{a}_j^\dagger)^2 = (\hat{a}_j)^2 = 0 \quad \forall j$$



### 6.1.2 Cambiamenti di base

Sia  $\mathcal{H}$  lo spazio di Hilbert di singola particella e  $\{|\lambda\rangle\}$ ,  $\{|\lambda'\rangle\}$  due sue basi. Dalla relazione di completezza

$$\sum_{\lambda} |\lambda\rangle \langle \lambda| = \mathbb{1}$$

si ottiene che

$$|\lambda'\rangle = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle \langle \lambda|\lambda'\rangle$$

dalla caratterizzazione del vuoto

$$\hat{a}_{\lambda}^{\dagger} |0\rangle = |\lambda\rangle$$

si ricava

$$a_{\lambda'}^{\dagger} = \sum_{\lambda} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \langle \lambda|\lambda'\rangle \qquad \hat{a}_{\lambda'} = \sum_{\lambda} \langle \lambda'|\lambda\rangle \hat{a}_{\lambda}$$

si può dimostrare che per i bosoni (analogamente per i fermioni) vale

$$[\hat{a}_{\lambda'}, \hat{a}_{\mu'}^{\dagger}] = \sum_{\lambda\mu} \langle \lambda'|\lambda\rangle \langle \mu|\mu'\rangle [\hat{a}_{\lambda}, \hat{a}_{\mu}^{\dagger}] = \sum_{\lambda\mu} \langle \lambda'|\lambda\rangle \langle \mu|\mu'\rangle \delta_{\lambda\mu} = \sum_{\lambda} \langle \lambda'|\lambda\rangle \langle \lambda|\mu'\rangle = \langle \lambda'|\mu'\rangle = \delta_{\lambda'\mu'}$$

Dato che regole di anti/commutazione sono preservate, la trasformazione  $\hat{a}_{\lambda}^{(\dagger)} \rightarrow \hat{a}_{\lambda'}^{(\dagger)}$  viene detta **canonica**.

Si possono generalizzare tali relazioni passando al continuo (numeri quantistici continui), ovvero preso

$$\psi_{\lambda}(x) \equiv \langle x|\lambda\rangle$$

si possono definire gli **operatori campo**<sup>1</sup>

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{\psi}(x) &= \sum_{\lambda} \hat{a}_{\lambda} \psi_{\lambda}(x) = \sum_{\lambda} \langle x|\lambda\rangle \hat{a}_{\lambda} \\ \hat{\psi}^{\dagger}(x) &= \sum_{\lambda} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \psi_{\lambda}^*(x) = \sum_{\lambda} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \langle \lambda|x\rangle \end{aligned}} \quad (6.2)$$

viceversa

$$\hat{a}_{\lambda} = \int dx \langle \lambda|x\rangle \hat{\psi}(x) \qquad \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} = \int dx \langle x|\lambda\rangle \hat{\psi}^{\dagger}(x)$$

Gli operatori campo soddisfano le solite regole di anti/commutazione:

$$\left[ \hat{\psi}(x), \hat{\psi}^{\dagger}(x') \right]_{\pm} = \delta(x - x') \qquad \left[ \hat{\psi}(x), \hat{\psi}(x') \right]_{\pm} = \left[ \hat{\psi}^{\dagger}(x), \hat{\psi}^{\dagger}(x') \right]_{\pm} = 0$$

### 6.1.3 Operatori a 1-corpo

In 1<sup>a</sup> quantizzazione, sono della forma

$$\hat{O}_N = \sum_{i=1}^N \hat{O}_1(i)$$

dove  $\hat{O}(i)$  è l'operatore di singola particella che agisce sulla particella  $i$ -esima. Ad esempio:

$$\text{energia cinetica} \quad \hat{T}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} \qquad \text{potenziale di singola particella} \quad \hat{U}_N = \sum_{i=1}^N \hat{U}_1(i)$$

<sup>1</sup>Stiamo sostanzialmente andando nella rappresentazioni delle coordinate degli stati  $|\lambda\rangle$ .



In 2<sup>a</sup> quantizzazione, assumono una forma naturale nella base di singola particella dove l'operatore è diagonale. Sia  $\{|\alpha\rangle\}$  una base di singola particella tale che  $\hat{O}_1 |\alpha\rangle = O_{1,\alpha} |\alpha\rangle$  (base di autovettori)

$$\hat{O}_N = \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{O}_1 | \alpha \rangle \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha} = \sum_{\alpha} O_{1,\alpha} \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha} = \sum_{\alpha} O_{1,\alpha} \hat{n}_{\alpha} \quad \text{con } \boxed{\hat{n}_{\alpha} \equiv \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha}}$$

$\hat{n}_{\alpha}$  è l'operatore numero associato all'occupazione dello stato  $|\alpha\rangle$

$$\hat{n}_j |\dots n_j \dots\rangle = n_j |\dots n_j \dots\rangle$$

Effettuo un generico cambio di base<sup>2</sup>

$$\hat{O}_N = \sum_{\lambda, \mu} \langle \mu | \hat{O}_1 | \lambda \rangle \hat{a}_{\mu}^{\dagger} \hat{a}_{\lambda}$$

**Esempio 4.**

$$\hat{H} = \sum_n \frac{\hat{p}_n^2}{2m} + \hat{U}_n(\vec{r})$$

utilizzando la base  $\{|\vec{r}\rangle\}$  degli autovalori di  $\hat{U}$ , si può riscrivere come

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \int d\vec{r} d\vec{r}' \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \vec{r} | \nabla^2 | \vec{r}' \rangle \hat{\psi}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}') \right] + \int d\vec{r} U(\vec{r}) \hat{\psi}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) = \\ &= \int d\vec{r} d\vec{r}' \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\psi}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}') \right] + \int d\vec{r} U(\vec{r}) \hat{\psi}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \\ &\Rightarrow \boxed{\hat{H} = \int d\vec{r} \hat{\psi}^{\dagger}(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \hat{\psi}(\vec{r})} \end{aligned} \quad (6.3)$$

*Osservazione 51.* Utilizzando gli operatori campo  $H$  a molti corpi non interagenti in rappresentazione del numero di occupazione è stata convertita nella stessa forma di una  $H$  di singola particella.

### 6.1.4 Operatori a 2-corpi

In 1<sup>a</sup> quantizzazione, sono della forma

$$\hat{O}_N = \sum_{m < n} \hat{O}_2(m, n) = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \hat{O}_2(m, n)$$

dove  $\hat{O}(m, n)$  è un operatore a 2-corpi agente sulle particelle  $m$ -esima ed  $n$ -esima.

$$\text{interazione standard a 2-corpi} \quad \hat{V}_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_2(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

In 2<sup>a</sup> quantizzazione, sia  $\{|\alpha\gamma\rangle\}$  una base in cui l'operatore a 2-corpi è diagonale

$$\hat{O}_2 |\alpha\gamma\rangle = O_{2,\alpha\gamma} |\alpha\gamma\rangle$$

da cui

$$\hat{O}_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma} O_{2,\alpha\gamma} \hat{P}_{\alpha\gamma}$$

<sup>2</sup>Per ricavare tale risultati si sfrutti:  $\hat{a}_{\lambda'} = \sum_{\lambda} \langle \lambda' | \lambda \rangle a_{\lambda}$ .



$$O_{2,\alpha\gamma} = \langle \alpha\gamma | \hat{O}_2 | \alpha\gamma \rangle$$

$\hat{P}_{\alpha\gamma}$  conta il numero delle coppie di particelle che stanno negli stati  $|\alpha\rangle$  e  $|\gamma\rangle$

$$\begin{cases} \text{Se } |\alpha\rangle = |\gamma\rangle : & \# \text{coppie} = n_\alpha(n_\alpha - 1) \\ \text{Se } |\alpha\rangle \neq |\gamma\rangle : & \# \text{coppie} = n_\alpha n_\gamma \end{cases} \implies \hat{P}_{\alpha\gamma} = \hat{n}_\alpha \hat{n}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{n}_\alpha$$

L'espressione di  $\hat{P}_{\alpha\gamma}$  può essere semplificata utilizzando le regole di anti/commutazione:

$$\begin{aligned} \text{Bosoni: } \hat{P}_{\alpha\gamma} &= \hat{n}_\alpha \hat{n}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{n}_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger (\hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\alpha + \delta_{\alpha\gamma}) \hat{a}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha = \\ &= \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\alpha \hat{a}_\gamma + \delta_{\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\alpha \hat{a}_\gamma = \\ &= \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\gamma \hat{a}_\alpha \\ \text{Fermioni: } \hat{P}_{\alpha\gamma} &= \hat{n}_\alpha \hat{n}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{n}_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger (-\hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\alpha + \delta_{\alpha\gamma}) \hat{a}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha = \\ &= -\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\alpha \hat{a}_\gamma + \delta_{\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha = -\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\alpha \hat{a}_\gamma = \\ &= \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\gamma \hat{a}_\alpha \end{aligned}$$

Quindi, in entrambi i casi, si ha (l'ordine deve essere rispettato)

$$\hat{O}_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} O_{2,\alpha\gamma} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\gamma \hat{a}_\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \langle \alpha\gamma | \hat{O}_2 | \alpha\gamma \rangle \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\gamma \hat{a}_\alpha$$

effettuando un cambio di base<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} \hat{O}_N &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_{\lambda\mu\rho\nu} \langle \lambda | \alpha \rangle \langle \mu | \gamma \rangle \langle \alpha\gamma | \hat{O}_2 | \alpha\gamma \rangle \langle \alpha | \rho \rangle \langle \gamma | \nu \rangle \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu \hat{a}_\rho = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu\rho\nu} \langle \lambda\mu | \hat{O}_2 | \rho\nu \rangle \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu \hat{a}_\rho \end{aligned}$$

Di conseguenza posso scrivere l'interazione a 2-corpi come

$$\hat{V}_N = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') V_2(|\vec{r} - \vec{r}'|) \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) \quad (6.4)$$

In conclusione, la forma generale di una Hamiltoniana quantistica per interazioni centrali a 2-corpi si può scrivere, in 2<sup>a</sup> quantizzazione, come

$$\hat{H} = \int d\vec{r} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \hat{\psi}(\vec{r}) + \int d\vec{r} U(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') V_2(|\vec{r} - \vec{r}'|) \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r})$$

## 6.2 Gas di Bose debolmente interagenti

Il gas ideale di Bose presenta alcune problematiche che possono essere risolte solamente passando ad un modello più realistico dove sono presenti delle interazioni.

*Osservazione 52.* Infatti, sappiamo che

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \quad T < T_c$$

in particolare la pressione non dipende dal volume, quindi la compressibilità isoterma

$$k_T^{-1} = -v \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T = 0 \implies k_T \rightarrow \infty$$

La natura divergente della compressibilità scompare se consideriamo le interazioni tra i corpi.

<sup>3</sup>Sfruttando come al solito  $\hat{a}_{\lambda'} = \sum_\lambda \langle \lambda' | \lambda \rangle a_\lambda$ .



### 6.2.1 BEC

Si introduce la **one-body density matrix** (matrice di densità ad 1-corpo)<sup>4</sup>

$$n^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \langle \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}') \rangle \quad (6.5)$$

che è hermitiana e contiene sulla diagonale l'informazione riguardante la densità del sistema:

$$n^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}) \equiv \langle \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle \equiv n(\vec{r})$$

$$N = \int d\vec{r} n^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}) \quad \text{numero totale di particelle}$$

Questo determina anche la distribuzione del momento

$$n(\vec{p}) = \langle \hat{\psi}^\dagger(\vec{p}) \hat{\psi}(\vec{p}) \rangle \quad (6.6)$$

poiché

$$\hat{\psi}(\vec{p}) = \int d\vec{r} \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \hat{\psi}(\vec{r}) \stackrel{\text{Fourier}}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\vec{r} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \hat{\psi}(\vec{r})$$

definendo:  $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}')$ ,  $\vec{S} = \vec{r} - \vec{r}'$

$$n(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\vec{R} d\vec{S} e^{i\vec{p}\cdot\vec{S}/\hbar} n^{(1)}\left(\vec{R} + \frac{\vec{S}}{2}, \vec{R} - \frac{\vec{S}}{2}\right)$$

Per un sistema uniforme e isotropo di  $N$  particelle in un volume  $V$  ( $n = N/V$  densità)

$$n^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = n^{(1)}(\vec{S} = \vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V} \int d\vec{p} n(\vec{p}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{S}/\hbar}$$

- In un sistema normale (non condensato),  $n(\vec{p})$  è smooth per piccoli  $\vec{p}$ , quindi

$$n^{(1)}(\vec{S}) \xrightarrow{S \rightarrow +\infty} 0$$

- Se il sistema presenta una condensazione (occupazione macroscopica dello stato  $\vec{p} = 0$ )

$$n(\vec{p}) = N_0 \delta(\vec{p}) + \tilde{n}(\vec{p})$$

$N_0 \delta(\vec{p})$ : frazione condensata  $N_0/N$  a  $\vec{p} = 0$  (singolarità)

$\tilde{n}(\vec{p})$ : tutto il resto a  $\vec{p} \neq 0$ , porzione non condensata

in questo caso si ha che

$$n^{(1)}(\vec{S}) \xrightarrow{S \rightarrow +\infty} \frac{N_0}{V} = n_0 \quad \text{(off-diagonal) long range order}$$

Quindi, con una BEC, le componenti fuori diagonale della one-body density sono non nulle, anche a grandi distanze.

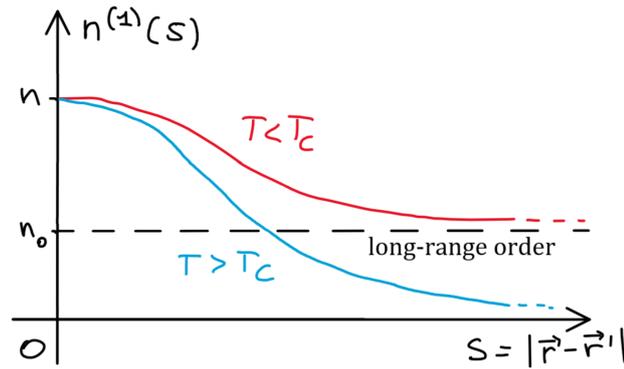
Riscrivo nella base  $\{\varphi_i(\vec{r})\}_i$  della autofunzioni di  $n^{(1)}$ :

$$\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \varphi(\vec{r}) \hat{a}_i = \varphi_0(\vec{r}) \hat{a}_0 + \sum_{i \neq 0} \varphi(\vec{r}) \hat{a}_i$$

con  $\langle \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i \rangle = \delta_{ij} n_i$ ,  $\varphi_i(\vec{r}) = \langle \vec{r} | i \rangle$

<sup>4</sup>Descrive la probabilità di distruggere una particella in punto e crearne un'altra in un altro punto.





In prima approssimazione si può ignorare la non-commutatività degli operatori  $\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger$  e sostituirli con un c-numero  $\sqrt{N_0}$ .

⇒ **Approssimazione di Bogoliubov:** per  $N_0 = \langle \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 \rangle \gg 1$  si può assumere che

$$\hat{\psi}(\vec{r}) \simeq \psi_0(\vec{r}) + \delta\hat{\psi}(\vec{r}) \tag{6.7}$$

$\psi_0(\vec{r})$  campo classico (c-numero) che descrive il condensato ( $i = 0$ )

$\delta\hat{\psi}(\vec{r})$  fluttuazione quantistica: descrive tutto ciò che non è condensato

L'intero sistema si comporta classicamente se  $\delta\hat{\psi}(\vec{r})$  è trascurato.

- $[\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] = 1, N_0 \gg 1 \implies [\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] \simeq 0$  quindi posso sostituire gli operatori con un c-numero

$$\hat{a}_0 \rightarrow \sqrt{N_0} \qquad \hat{a}_0^\dagger \rightarrow \sqrt{N_0}$$

- L'approssimazione di Bogoliubov può essere interpretata come

$$\langle \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle \equiv \psi_0(\vec{r}) \neq 0$$

ed è possibile solo se gli stati di "sinistra" possiedono una particella in meno degli stati di "destra", infatti

$$[\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] = 1 \implies \langle \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle = \langle \varphi | \hat{a} | \varphi \rangle = 0$$

perché  $\hat{a} | \varphi \rangle$  ha un numero di particelle diverse da  $| \varphi \rangle$

Questo effetto di "rottura di simmetria" significa che la BEC è una sorta di serbatoio: se  $N_0 \gg 1$  aggiungere o rimuovere una particella dalla BEC, non la cambia.

$$\begin{cases} |N+1\rangle \simeq \hat{a}_0^\dagger |N\rangle \\ |N-1\rangle \simeq \hat{a}_0 |N\rangle \end{cases} \qquad \text{sono stati fisicamente equivalenti}$$

$$\implies \psi_0(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) \hat{a}_0 \simeq \varphi_0(\vec{r}) \sqrt{N_0}$$

$\langle \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle$  viene anche detto **parametro d'ordine della BEC** poiché ci dice quando è possibile fare l'approssimazione di Bogoliubov, ovvero se è presente uno stato macroscopicamente occupato  $\langle \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle \neq 0$ , altrimenti  $\langle \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle = 0$  in quanto gli operatori non commutano.



### 6.2.2 Modello interagente

Si consideri il campo Hamiltoniano della seguente forma generica

$$\hat{H} = \int \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \hat{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}'$$

per un gas contenuto una scatola di volume  $V = L^3$ , si ha

$$\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_{\vec{p}} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \hat{a}_{\vec{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{p}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad \text{con } \vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{n}, \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3$$

sostituendo in  $\hat{H}$  si ottiene

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hbar^2}{2mV} \sum_{\vec{p}, \vec{q}} \int \left( -\frac{i\vec{p}}{\hbar} \right) \left( \frac{i\vec{q}}{\hbar} \right) e^{i(\vec{q}-\vec{p})\cdot\vec{r}/\hbar} \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}} d\vec{r} + \\ &+ \frac{1}{2V^2} \sum_{\vec{u}, \vec{v}, \vec{p}_1, \vec{p}_2} \int e^{i(-\vec{u}\cdot\vec{r} - \vec{v}\cdot\vec{r}' + \vec{p}_1\cdot\vec{r} + \vec{p}_2\cdot\vec{r}')/\hbar} V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \hat{a}_{\vec{u}}^\dagger \hat{a}_{\vec{v}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}_1} \hat{a}_{\vec{p}_2} d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned}$$

sfruttando

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int d\vec{r} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} &= \delta(\vec{p}) \\ \vec{r} = \vec{R} + \frac{\vec{S}}{2}, \quad \vec{r}' = \vec{R} - \frac{\vec{S}}{2} &\text{ per il termine interagente} \\ V(\vec{q}) &= \int V(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}/\hbar} d\vec{r} \end{aligned}$$

si ottiene che

$$\hat{H} = \sum_{\vec{p}} \frac{p^2}{2m} \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{q}} V(\vec{q}) \hat{a}_{\vec{p}_1 + \vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}_2 - \vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}_1} \hat{a}_{\vec{p}_2}$$

L'espressione di  $\hat{H}$  è *esatta* per un gas uniforme, adesso effettuo alcune approssimazioni.

- (i) Approssimazione di **gas diluito**: il range delle forze interatomiche è molto minore della distanza media:

$$r_0 \ll n^{-1/3} \quad (n = N/V)$$

I valori rilevanti del momento sono tali che

$$\frac{|\vec{p}| r_0}{\hbar} \ll 1$$

e il potenziale a 2-corpi si comporta come<sup>5</sup>

$$V(\vec{r}) \simeq g \delta(\vec{r})$$

quindi solamente il contributo  $\vec{q} = 0$  è importante per  $V(\vec{q})$ .

$$\hat{H} = \sum_{\vec{p}} \frac{p^2}{2m} \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} + \frac{g}{2V} \sum_{\vec{p}_1, \vec{p}_2} \hat{a}_{\vec{p}_1 + \vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}_2 - \vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}_1} \hat{a}_{\vec{p}_2}$$

- (ii) I numeri di occupazione con  $\vec{p} \neq 0$  sono finiti, ma piccoli.

<sup>5</sup> $V(\vec{q}) \approx \text{costante}$



(iii) Approssimazione di **Bogoliubov**: sostituisco con l'operatore  $\hat{a}, \hat{a}^\dagger \sim \sqrt{N_0}$

Bogoliubov distingue i termini con  $\vec{p} = 0$  (c-neri) da quelli con  $\vec{p} \neq 0$ , in particolare di quest'ultimi tiene solamente quelli con 2 operatori e trascura tutti gli altri.

*Osservazione 53.* I termini contenenti solamente 1 operatore con  $\vec{p} \neq 0$  non contribuiscono a causa della conservazione del momento, piú generale non contribuiscono quelli con un numero dispari di operatori perché, appunto, non viene conservato il numero di eccitazioni. Dunque, in generale, si possono tenere solamente un numero pari di operatori. Bogoliubov sceglie di tenere quelli a 2.

Sviluppando i calcoli, si ottiene la cosiddetta **Hamiltoniana di Bogoliubov**

$$\hat{H}_B = \sum_{\vec{p}} \frac{p^2}{2m} \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} + \frac{g}{2V} \left[ N_0^2 + 2N_0 \sum_{\vec{p} \neq 0} (\hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} + \hat{a}_{-\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}}) + N_0 \sum_{\vec{p} \neq 0} (\hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}} + \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}}) \right] \quad (6.8)$$

Si può riscrivere utilizzando la seguente espressione

$$N = N_0 - \frac{1}{2} \sum_{\vec{p} \neq 0} (\hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}} + \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}})$$

sviluppando i calcoli e ricordando che  $n = N/V$ , si ottiene

$$\hat{H}_B = \underbrace{\frac{gn^2V}{2}}_{\text{costante}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{p} \neq 0} \left[ \left( \frac{p^2}{2m} + gn \right) \underbrace{(\hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} + \hat{a}_{-\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}})}_{\text{"diagonale"}} + gn \underbrace{(\hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}} + \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}})}_{\text{"non diagonale"}} \right]$$

adesso  $\hat{H}_B$  è quadratica in  $\hat{a}_{\vec{p}}, \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger$  e, quindi, può essere diagonalizzata mediante le seguenti trasformazioni lineari dette **trasformazioni di Bogoliubov** (simmetriche sfericamente):

$$\begin{cases} \hat{a}_{\vec{p}} = u_{\vec{p}} \hat{b}_{\vec{p}} + v_{\vec{p}} \hat{b}_{-\vec{p}}^\dagger \\ \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger = u_{\vec{p}} \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger + v_{\vec{p}} \hat{b}_{-\vec{p}} \end{cases} \quad u_{\vec{p}}, v_{\vec{p}} \in \mathbb{R} \quad (6.9)$$

Questi nuovi operatori  $\{\hat{b}_{\vec{p}}, \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger\}$ , detti **operatori di Bogoliubov**, definiscono un insieme di **quasi-particelle** che sono in grado di ridurre  $\hat{H}_B$  in una forma diagonale.<sup>6</sup>

Si può far vedere che se

$$u_{\vec{p}}^2 - v_{\vec{p}}^2 = 1 \quad \forall \vec{p}$$

allora  $\{\hat{b}_{\vec{p}}, \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger\}$  sono degli operatori bosonici, ovvero soddisfano le corrispondenti regole di commutazione

$$\left[ \hat{b}_{\vec{p}}, \hat{b}_{\vec{p}'}^\dagger \right] = \delta_{\vec{p}, \vec{p}'} \quad \left[ \hat{b}_{\vec{p}}, \hat{b}_{\vec{p}'} \right] = \left[ \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger, \hat{b}_{\vec{p}'}^\dagger \right] = 0$$

$\{\hat{b}_{\vec{p}}, \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger\}$  sono combinazioni lineari degli operatori di creazione/distruzione bosonici  $\{\hat{a}_{\vec{p}}, \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger\}$ .

Scrivo nel seguente

$$\begin{cases} u_{\vec{p}} = \cosh \alpha_{\vec{p}} \\ v_{\vec{p}} = \sinh \alpha_{\vec{p}} \end{cases} \quad (6.10)$$

si vuole scrivere  $\hat{H}_B$  in termini di  $\hat{b}_{\vec{p}}, \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger$  e, poi, trovare  $\alpha_{\vec{p}}$  in modo tale da cancellare i termini del tipo  $\hat{b}_{\vec{p}}^\dagger, \hat{b}_{-\vec{p}}$ , ovvero i termini non diagonali. Questa richiesta viene soddisfatta se

$$\frac{gn}{2} (u_{\vec{p}}^2 + v_{\vec{p}}^2) + \left( \frac{p^2}{2m} + gn \right) u_{\vec{p}} v_{\vec{p}} = 0$$

<sup>6</sup>Si vuole eliminare la parte non diagonale di  $\hat{H}_B$ .



che si risolve per

$$\coth(2\alpha_{\vec{p}}) = -\left(\frac{p^2}{2m} + gn\right) \frac{1}{gn}$$

segue che

$$u_{\vec{p}} = \sqrt{\frac{p^2/2m + gn}{2\varepsilon(p)} + \frac{1}{2}} \quad v_{\vec{p}} = -\sqrt{\frac{p^2/2m + gn}{2\varepsilon(p)} - \frac{1}{2}} \quad (6.11)$$

dove

$$\boxed{\varepsilon(p) = \sqrt{\left(\frac{p^2}{2m}\right)^2 + \frac{gn}{m} p^2}} \quad \text{relazione di dispersione (per le quasi-particelle)} \quad (6.12)$$

Di conseguenza, sostituendo quanto ricavato, in  $\hat{H}_B$  si ottiene la seguente forma diagonale<sup>7</sup>

$$\boxed{\hat{H}_B = E_0 + \sum_{\vec{p}} \varepsilon(p) \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger \hat{b}_{\vec{p}}} \quad (6.13)$$

dove  $\hat{b}_{\vec{p}}^\dagger \hat{b}_{\vec{p}}$  è l'operatore numero che conta le quasi-particelle di Bogoliubov e

$$E_0 = g \frac{n^2 V}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{p} \neq 0} \left[ \varepsilon(p) - gn - \frac{p^2}{2m} + \frac{m(gn)^2}{p^2} \right] \quad (6.14)$$

$\hat{H}_B$  descrive una teoria non interagente rispetto alle quasi-particelle di Bogoliubov.<sup>8</sup>

**Ground state** Il ground state (minima energia) per il sistema interagente corrisponde allo stato di vuoto delle quasi-particelle:

$$\hat{b}_{\vec{p}} |\psi_{g.s.}\rangle = 0 \quad \forall \vec{p}$$

Questo non significa che lo stato  $|\psi_{g.s.}\rangle$  sia lo stato di vuoto delle particelle bosoniche vere.

$$\text{energia} \quad E_0 \simeq \frac{1}{2} g n^2 V = \frac{1}{2} g \frac{N^2}{V} \quad (6.15)$$

$$\text{pressione} \quad p = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = -\frac{1}{2} g N^2 \frac{(-1)}{V^2} = \frac{1}{2} g n^2 \quad (6.16)$$

$$\text{compressibilità isoterma} \quad k_T^{-1} = -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T = -v \frac{g}{2} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{1}{v^2} \right) = v g \frac{1}{v^3} = g n^2 \quad (6.17)$$

Adesso  $k_T$  possiede un valore finito, a meno che non si studia il limite non interagente  $g \rightarrow 0$  (in cui, appunto, diverge).

**Termodinamica** La termodinamica di un gas di Bose diluito può essere ottenuta dalla relazione di dispersione  $\varepsilon(p)$ , poiché si può effettivamente trattare le quasi-particelle di Bogoliubov come un gas di bosoni non interagenti con una forma speciale della loro energia:

$$N_{\vec{p}} = \langle \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger \hat{b}_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta[\varepsilon(p) - \mu]} - 1} \simeq \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(p)} - 1} \quad (6.18)$$

dove si è posto il potenziale chimico  $\mu \simeq 0$  (valido per basse  $T$ ).<sup>9</sup>

$$\begin{aligned} n_{\vec{p}} &= \langle \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} \rangle = |v_{\vec{p}}|^2 + |u_{\vec{p}}|^2 \langle \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger \hat{b}_{\vec{p}} \rangle + |v_{\vec{p}}|^2 \langle \hat{b}_{-\vec{p}}^\dagger \hat{b}_{-\vec{p}} \rangle = \\ &= |v_{\vec{p}}|^2 + |u_{\vec{p}}|^2 N_{\vec{p}} + |v_{\vec{p}}|^2 N_{-\vec{p}} \end{aligned}$$

<sup>7</sup>  $\hat{H}_B$  è diagonale rispetto alle quasi-particelle di Bogoliubov.

<sup>8</sup> Il sistema originale era costituito da particelle interagenti, mentre adesso si lavora con quasi-particelle non interagenti.

<sup>9</sup> Nel calcolo viene sfruttato il fatto che  $\langle \hat{b}_{\vec{p}} \hat{b}_{-\vec{p}} \rangle = \langle \hat{b}_{\vec{p}}^\dagger \hat{b}_{-\vec{p}}^\dagger \rangle = 0$ .



Ricordando la relazione di dispersione

$$\varepsilon(p) = \sqrt{\left(\frac{p^2}{2m}\right)^2 + \frac{gn}{m} p^2}$$

$p \rightarrow 0$	$\varepsilon(p) \sim \sqrt{\frac{gn}{m}} p$	dispersione lineare	$\sim$ fononi
$p \rightarrow +\infty$	$\varepsilon(p) \sim \frac{p^2}{2m} + gn = \frac{p^2}{2m} + \mu$	dispersione libera	$\sim$ quasi-particelle libere

dove il potenziale chimico si è ricavato da

$$\mu = \left. \frac{\partial E_{g.s.}}{\partial N} \right|_v = \frac{1}{2} g \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{N^2}{V^2} V \right) = \frac{1}{2} \frac{g}{V} 2N = \frac{gN}{V} = gn$$

La transizione tra questi due regimi (regime intermedio) avviene per valori del momento

$$p \sim \sqrt{2mgn}$$

corrispondenti alla lunghezza di scala

$$\xi = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{2mgn}} \quad \text{healing length}$$

$\tilde{\xi} < \xi$  : il sistema si comporta come se non ci fossero interazioni

$\tilde{\xi} > \xi$  : emergono proprietà collettive legate alle interazioni

### 6.3 Sistemi fermionici

Si consideri un sistema reticolare con ioni statici che creano un potenziale periodico per gli elettroni che si muovono all'interno del cristallo<sup>10</sup>:

$$\hat{V}_{\text{reticolo}} = \sum_{\vec{R}} \hat{V}_{\text{ione}}^{\vec{R}}(\vec{r}) \tag{6.19}$$

$\vec{R}$  denota i siti del reticolo

$\hat{V}_{\text{ione}}^{\vec{R}}(\vec{r}) = \hat{V}_{\text{ione}}(\vec{r} - \vec{R})$  potenziali dello ione in posizione  $\vec{R}$

Se gli ioni sono infinitamente lontani tra di loro, allora si possono considerare indipendenti:

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}_{\text{ione}}^{\vec{R}}(\vec{r}) \right] \phi_n^{\vec{R}}(\vec{r}) = \varepsilon_n^{\vec{R}} \phi_n^{\vec{R}}(\vec{r}) \quad \psi = \text{Slater} \{ \phi_{n_i}^{\vec{R}_i} \}_{i=1, \dots, N}$$

$\phi_n^{\vec{R}}(\vec{r}) \equiv \phi_n(\vec{r} - \vec{R})$  autostato dell'orbitale  $n$ -esimo dello ione in  $\vec{R}$  con energia  $\varepsilon_n^{\vec{R}}$

$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i}^{\vec{R}_i}$  energia totale per  $N$  elettroni

Avvicinando gli ioni, accade che:

- ciascun sito nelle posizioni  $\vec{R}$  comincia a sentire il potenziale dovuto agli altri nelle posizioni  $\vec{R}' \neq \vec{R}$

$$\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} V_{\text{ione}}^{\vec{R}'}(\vec{r}) \quad \text{correzione al potenziale di singolo ione}$$

<sup>10</sup> Il reticolo non si deforma



- le funzioni d'onda corrispondenti a ioni diversi (ovvero un elettrone in  $\vec{R}$  o in  $\vec{R}'$ ) iniziano a sovrapporsi

$$\langle \phi_{n'}^{\vec{R}'} | \phi_n^{\vec{R}} \rangle \neq 0$$

Questo produce un **tunneling** degli elettroni tra siti e orbitali

$$t_{n,n'}^{\vec{R},\vec{R}'} = - \langle \phi_n^{\vec{R}} | \Delta V_{\vec{R}} | \phi_{n'}^{\vec{R}'} \rangle \quad (6.20)$$

*Osservazione 54.* Si è trascurato lo spin elettronico poiché  $\hat{V}_{\text{reticolo}}$  non ci dipende. In ogni caso è semplice aggiungerlo come un indice diagonale  $\sigma = \pm 1/2$ .

Passando alla 2<sup>a</sup> quantizzazione si definisce

$$\hat{c}_{\vec{R},n,\sigma}^\dagger = \int d\vec{r} \phi_{\vec{R},n,\sigma}(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \quad \hat{c}_{\vec{R},n,\sigma} = \int d\vec{r} \phi_{\vec{R},n,\sigma}^*(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \quad (6.21)$$

$\vec{R}$  indice di posizione,  $n$  indice orbitale,  $\sigma$  indice di spin, gli operatori  $\hat{c}/\hat{c}^\dagger$  soddisfano le relazioni di anticommutazione.

$$\phi_{\vec{R},n,\sigma} = \langle x | \vec{R}, n, \sigma \rangle \quad \text{autofunzione associata ai numeri quantici } (\vec{R}, n, \sigma)$$

Si può vedere che l'Hamiltoniana

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}_{\text{reticolo}}(\vec{r})$$

assume la seguente forma<sup>11</sup>

$$\hat{H} = \sum_{\vec{R},n,\sigma} \varepsilon_{\vec{R},n} \hat{c}_{\vec{R},n,\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{R},n,\sigma} - \sum_{\vec{R},\vec{R}'} \sum_{n,n'} \sum_{\sigma} (t_{n,n'}^{\vec{R},\vec{R}'} \hat{c}_{\vec{R},n,\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{R}',n',\sigma} + h.c.) \quad (6.22)$$

Impongono le seguenti condizioni di **tight-binding**:

- si consideri un solo orbitale per ione (quindi viene trascurato l'indice  $n$ );
- dato che  $t_{n,n'}^{\vec{R},\vec{R}'}$  tipicamente decade esponenzialmente come  $\sim e^{-|\vec{R}-\vec{R}'|}$  allora verranno considerati solamente i contributi tra primi vicini che indicheremo con  $(\vec{R}, \vec{R}')$ ;
- assumiamo che tutti gli ioni sono identici  $\implies \varepsilon_{\vec{R}} \equiv \mu, \quad t^{(\vec{R},\vec{R}')} \equiv t$

Senza perdere in generalità, considero il caso 1-dimensionale:  $\langle i, j \rangle \implies j = i \pm 1$

$$\hat{H} = \mu \sum_{j,\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} - t \sum_{j,\sigma} (c_{j,\sigma}^\dagger c_{j+1,\sigma} + c_{j+1,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}) \quad \text{modello di tight-binding (1D)} \quad (6.23)$$

$$\mu \sum_{j,\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} \quad \text{termine di potenziale chimico}$$

$$t \sum_{j,\sigma} (c_{j,\sigma}^\dagger c_{j+1,\sigma} + c_{j+1,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}) \quad \text{termine di tight-binding hopping}$$

Se  $N$  è fissato (come succede di solito), il termine di potenziale chimico è semplicemente una costante e può essere omissa.

<sup>11</sup>  $\hat{H}$  è ancora non interagente.



Per risolvere il modello di tight-binding, è sufficiente effettuare una trasformazione di Fourier discreta:

$$\hat{c}_{k,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-ikx_j} \hat{c}_{j,\sigma} \qquad \hat{c}_{k,\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikx_j} \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger$$

$$k = \frac{2\pi}{L} n \qquad x_j = m a \quad \text{con } m \in \mathbb{Z}$$

$L = N a$     taglia del sistema                       $N$  numero di siti,  $a$  passo reticolare

Dato che  $\hat{c}_{k+2\pi/a,\sigma}^{(\dagger)} = \hat{c}_{k,\sigma}^{(\dagger)}$  è sufficiente considerare solamente

$$k \in \left[ -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right) \qquad \mathbf{1^a \text{ zona di Brillouin}} \qquad k - \text{spazio di periodo } \frac{2\pi}{a}$$

Sostituendo

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -t \sum_{j\sigma} (c_{j,\sigma}^\dagger c_{j+1,\sigma} + c_{j+1,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}) = -\frac{t}{N} \sum_{j\sigma} \sum_{kq} \left[ e^{ikx_j} \hat{c}_{k\sigma}^\dagger e^{-iq(x_j+a)} \hat{c}_{q\sigma} + e^{i(k-q)x_j} \hat{c}_{k\sigma}^\dagger e^{-iqx_j} \hat{c}_{q\sigma} \right] = \\ &= -\frac{t}{N} \sum_{j\sigma} \sum_{kq} \left[ e^{i(k-q)x_j} e^{-iqa} \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{q\sigma} + e^{i(k-q)x_j} e^{ika} \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{q\sigma} \right] = \\ &= -\frac{t}{N} \sum_{j\sigma} \sum_{kq} \left[ e^{i(k-q)x_j} (e^{-iqa} + e^{ika}) \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{q\sigma} \right] = -t \sum_{\sigma} \sum_{kq} \left[ \delta(k-q) (e^{-iqa} + e^{ika}) \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{q\sigma} \right] = \\ &= -t \sum_{\sigma} \sum_k (e^{-ika} + e^{ika}) \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} = \sum_{k\sigma} [-2t \cos(ka)] \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} \end{aligned}$$

definendo l'operatore numero

$$\hat{n}_{k\sigma} \equiv \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma}$$

si ottiene

$$\boxed{\hat{H} = \sum_{k\sigma} [-2t \cos(ka)] \hat{n}_{k\sigma}} \qquad (6.24)$$

$$k = \frac{2\pi}{L} n = \frac{2\pi}{Na} n \in \left[ -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right) \implies n = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} - 1$$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{Na} \quad \text{spaziatura tra due stati possibili (momenti adiacenti)}$$

$$k_{\max} - k_{\min} = \frac{2\pi}{a}$$

$$\# \text{ stati totali} = 2 \frac{k_{\max} - k_{\min}}{\Delta k} = 2N \quad (\# \text{ massimo di elettroni})$$

$\implies$  possono essere presenti al massimo  $2N$  elettroni

dove il 2 indica il numero di stati di spin possibili (degenerazione).

### 6.3.1 Conduttore

In condizione di **half-filling** (ovvero 1 elettrone per sito), il ground state possiede gli  $N$  stati più bassi occupati. Il sistema è *gapless*: può essere eccitato da una aggiunta infinitesimale di energia. In questo caso si parla di **stato metallico/conduttore**.

*Osservazione 55.* Per eccitare il ground state posso aggiungere/spostare una "pallina" (vedi pallina  $N+1$  del grafico). Lo stato eccitato presenta un'energia poco più alta rispetto a quello fondamentale, in particolare nel limite termodinamico non mi costa nulla eccitare in quanto le "palline" si trovano vicinissime al bordo del mare di Fermi generato (si parla di eccitazioni gapless).



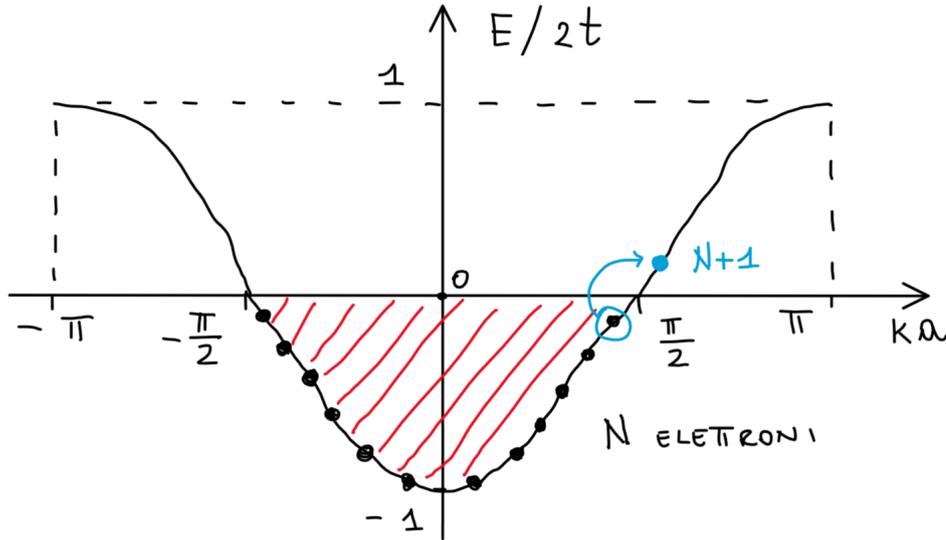
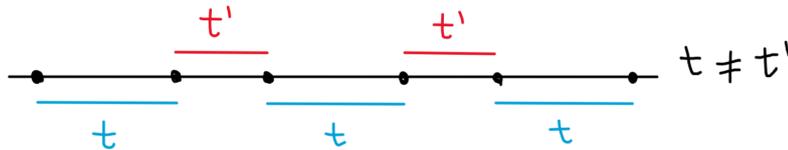


Figura 6.1: Half-filling: stati occupati nella 1<sup>a</sup> zona di Brillouin.

### 6.3.2 Isolante

Per formare un gap si hanno 2 possibilità

1. Sistema non interagente, ma creiamo disomogeneità  $\implies$  **Dimerizzazione del reticolo**



Si consideri una dimerizzazione del reticolo tale che i siti siano leggermente spostati della loro posizione

$$t_{j,j+1} = t [1 + \Delta(-1)^j] \quad \text{con } \Delta \text{ parametro di dimerizzazione}$$

La simmetria di traslazione di  $a$  è rotta e si deve definire una cella unitaria con 2 ioni di taglia  $2a$ .

Si introducono 2 operatori distinti

$$\hat{c}_{j,\sigma}^{(\dagger)} \text{ operatori sui siti dispari} \quad \hat{d}_{j,\sigma}^{(\dagger)} \text{ operatori sui siti pari}$$

$$\hat{H}_d = -t(1 - \Delta) \sum_{j,\sigma} (\hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{d}_{j,\sigma} + \hat{d}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}) - t(1 + \Delta) \sum_{j,\sigma} (\hat{c}_{j+1,\sigma}^\dagger \hat{d}_{j,\sigma} + \hat{d}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j+1,\sigma})$$

definisco

$$t' = t(1 - \Delta) \quad \tilde{t} = t(1 + \Delta)$$

adesso si passa allo spazio dei momenti usando due trasformazioni di Fourier distinte: una per i siti pari, un'altra per quelli, ciascuno dei quali con  $N/2$  celle unitarie. Sviluppando i calcoli si ottiene:

$$\hat{H}_d = \sum_{k,\sigma} \hat{C}_{k,\sigma}^\dagger \hat{H}_{d,k} \hat{C}_{k,\sigma} \quad \hat{C}_{k,\sigma} = \begin{pmatrix} \hat{c}_{k,\sigma} \\ \hat{d}_{k,\sigma} \end{pmatrix} \quad \mathbb{H}_{d,k} = \begin{pmatrix} 0 & A_k - iB_k \\ A_k + iB_k & 0 \end{pmatrix}$$

con

$$A_k = -t' - \tilde{t} \cos(2ka) \quad B_k = -\tilde{t} \sin(2ka)$$



gli autovalori sono

$$\lambda_k^\pm = \pm 2t \sqrt{1 - (1 - \Delta^2) \sin^2(ka)}$$

quindi  $\hat{H}_d$  può essere scritta nella seguente forma

$$\hat{H}_d = \sum_{k,\sigma} \hat{D}_{k,\sigma}^\dagger \begin{pmatrix} |\lambda_k| & 0 \\ 0 & -|\lambda_k| \end{pmatrix} \hat{D}_{k,\sigma}$$

Queste sono ora 2 bande corrispondenti a 2 siti in cella unitaria e sono separate da un gap. In una situazione di half-filling la banda più bassa è piena, mentre quella superiore è vuota. Si parla di **isolante di banda** poiché il gap è dovuto alla struttura delle bande del sistema.

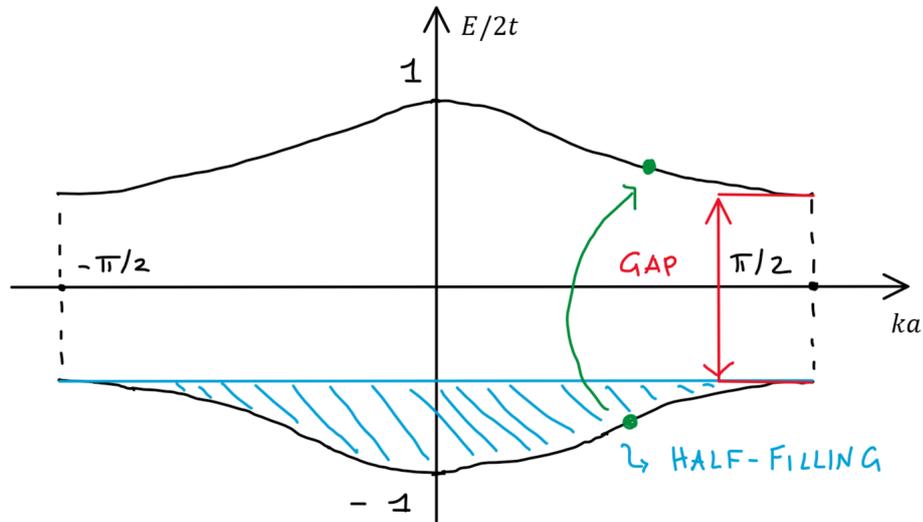


Figura 6.2: Isolante di banda. Andamento  $\sim \cos$ . Portare una particella ad uno stato eccitato costa energia (vedi pallina in verde).

La dimerizzazione del reticolo è sempre energeticamente favorita in sistemi 1D in half-filling: quando il gap si apre, gli stati vicino al centro del gap riducono la loro energia. Tipicamente il reticolo romperà spontaneamente la simmetria traslazionale  $a \rightarrow 2a$ . Dunque, emergerà un isolante piuttosto che un metallo (si parla di **transizione di Peierls**).

$$E_{g.s.}(\text{dimerizzato}) < E_{g.s.}(\text{uniforme})$$

Il sistema tende a dimerizzare in assenza di interazioni.

2. Sistema interagente  $\implies$  **Isolante di Mott**

Aggiungo delle interazioni:<sup>12</sup>

$$\begin{aligned} \hat{V}_{e-e} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d\vec{r} d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}') \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) = \\ &= \sum_{\vec{R}} U_{\vec{R},\vec{R}} \hat{n}_{\vec{R},\uparrow} \hat{n}_{\vec{R},\downarrow} + \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} U_{\vec{R},\vec{R}'} \hat{n}_{\vec{R}} \hat{n}_{\vec{R}'} + \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} \sum_{\sigma,\sigma'} J_{\vec{R},\vec{R}}^F \hat{c}_{\vec{R},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{R}',\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\vec{R},\sigma} \hat{c}_{\vec{R}',\sigma'} \end{aligned}$$

<sup>12</sup> $\hat{V}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$  può essere, ad esempio, una repulsione coulombiana.



dove

$$\begin{aligned} \hat{n}_{\vec{R}} &= \sum_{\sigma} \hat{n}_{\vec{R},\sigma} \\ U_{\vec{R},\vec{R}'} &= \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) |\phi_{\vec{R}}(\vec{r})|^2 |\phi_{\vec{R}'}(\vec{r}')|^2 \quad \text{termini diretti} \\ J_{\vec{R},\vec{R}'}^F &= \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \phi_{\vec{R}'}^*(\vec{r}) \phi_{\vec{R}'}(\vec{r}') \phi_{\vec{R}}^*(\vec{r}') \quad \text{termini di scambio} \end{aligned}$$

Tipicamente  $|J_{\vec{R},\vec{R}'}^F| \ll |U_{\vec{R},\vec{R}'}|$  poiché descrive 2 integrali di sovrapposizione tra funzioni d'onda centrate attorno siti differenti. Inoltre  $|U_{\vec{R},\vec{R}'}| \gg |U_{\vec{R},\vec{R}'}|$ , quindi, tenendo conto solo del 1° contributo, si trova che

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = -t \underbrace{\sum_{\langle \vec{R}, \vec{R}' \rangle} \sum_{\sigma} (\hat{c}_{\vec{R},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\vec{R}',\sigma} + \hat{c}_{\vec{R}',\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\vec{R},\sigma})}_{\text{termine di hopping}} + U \underbrace{\sum_{\vec{R}} \hat{n}_{\vec{R},\uparrow} \hat{n}_{\vec{R},\downarrow}}_{\text{termine di interazione}} \quad (6.25)$$

si è assunto  $U \equiv U_{\vec{R},\vec{R}}$  uguale per tutti gli  $\vec{R}$ . Questo rappresenta il cosiddetto **modello di Hubbard**. Studio il limite di interazioni forti  $U \gg t$ . In half-filling, il sistema passa dall'essere un metallo ad essere un isolante poiché per spostare un elettrone su un sito già occupato costa un'energia  $U \gg t$ . Si parla di **isolante di Mott**.

In altre parole, il termine di interazione ci dice che se mettiamo 2 elettroni nello stesso sito, in cui devono avere uno spin  $\uparrow$  e l'altro  $\downarrow$ , bisogna pagare un ammontare di energia pari a  $U$ . Ogni qualvolta mettiamo 2 elettroni, questi tendono a respingersi perché non vogliono stare sullo stesso sito. Se domina il termine di interazione e stiamo in una situazione di half-filling, significa che gli elettroni non vogliono spostarsi da dove si trovano. Questo è un isolante perché, perturbando il sistema nel suo ground state, in cui mettiamo 1 elettrone su 1 sito, paghiamo un'energia che è grande in generale. Di conseguenza si ha un isolante determinato dalle interazioni (e non dalla banda dovuta alla dimerizzazione).



## Capitolo 7

# Transizioni di fase quantistiche

Si consideri il modello di **Ising quantistico** in un campo magnetico trasverso<sup>12</sup>

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z - g \sum_j \hat{\sigma}_j^x \quad (7.1)$$

$J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z$	interazione tra spin vicini (interazione di tipo Ising)
$g \sum_j \hat{\sigma}_j^x$	campo magnetico esterno trasverso (alle interazioni)
$J > 0$	accoppiamento ferromagnetico
$g > 0$	tende a distruggere l'ordinamento magnetico indotto dall'accoppiamento
$\hat{\sigma}^x, \hat{\sigma}^z$	matrici di Pauli

$$\hat{\sigma}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [\hat{\sigma}_i^\alpha, \hat{\sigma}_j^\beta] = 2 \delta_{ij} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\sigma}_j^\gamma$$

Come si può vedere, questi 2 termini sono in competizione tra loro.

Adesso studio le proprietà del ground-state nelle seguenti condizioni limite:

- $g \gg J$

$$|\psi_{\text{gs}}\rangle \simeq \prod_j |\leftarrow\rangle_j \equiv |\leftarrow, \leftarrow, \dots, \leftarrow\rangle$$

orientazione di tutti gli spin lungo l'asse  $x$ , in particolare ciascuno spin punto verso sinistra

$$\hat{\sigma}^x |\leftarrow\rangle = + |\leftarrow\rangle \quad |\leftarrow\rangle = \frac{|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}$$

dove  $\uparrow, \downarrow$  indicano l'orientazione lungo  $z$

$$\hat{\sigma}^z |\uparrow\rangle = + |\uparrow\rangle \quad \hat{\sigma}^z |\downarrow\rangle = - |\downarrow\rangle$$

Se  $g/J \rightarrow +\infty$ :

$$\langle \psi_{\text{gs}} | \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z | \psi_{\text{gs}} \rangle \simeq \delta_{ij} \implies \text{i valori di } \hat{\sigma}_j^z \text{ sono totalmente scorrelati}$$

<sup>1</sup>Esistono forti somiglianze con il suo analogo classico in  $d + 1$  dimensioni.

<sup>2</sup>Su ogni sito abbiamo un sistema quantistico a 2 livello, detto anche *qbit*.



ovvero  $|\psi_{gs}\rangle$  è completamente scorrelata lungo  $z$ . Invece, cosa succede se  $g \gg J$ , ma non  $\infty$ ? Teoria delle perturbazioni  $\implies$  correlazioni a corto raggio

$$\langle \psi_{gs} | \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z | \psi_{gs} \rangle \sim e^{-|x_i - x_j|/\xi} \quad |x_i - x_j| \gg 1$$

dove  $x_i$  indica la posizione dell' $i$ -esimo spin,  $\xi$  la lunghezza di correlazione

- $g \ll J$

$$|\psi_{gs,1}\rangle \simeq \prod_j |\uparrow\rangle_j \quad \text{oppure} \quad |\psi_{gs,2}\rangle \simeq \prod_j |\downarrow\rangle_j$$

se  $J/g \rightarrow +\infty$  ho una degenerazione  $\{|\psi_{gs,1}\rangle, |\psi_{gs,2}\rangle\}$

$$\langle \psi_{gs,1-2} | \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z | \psi_{gs,1-2} \rangle = m_0^2 \quad \text{con } m_0 \simeq 1$$

dove  $m_0$  è la magnetizzazione spontanea del ground state. Se, invece,  $J/g$  è finito allora avrò sempre la degenerazione, ma con  $0 < m_0 < 1$  (deriva dal calcolo perturbativo).

La degenerazione è dovuto ad una simmetria di  $\hat{H}$  di tipo  $\mathbb{Z}^2$  (discreta) che viene descritta dall'operatore<sup>3</sup> di parità  $\hat{P}$  che commuta con  $\hat{H}$ :

$$\hat{P} \equiv \prod_j \hat{\sigma}_j^x \quad [\hat{P}, \hat{H}] = 0 \iff \hat{P} \hat{H} \hat{P}^\dagger = \hat{H}$$

ovvero  $\hat{\sigma}_j^z \xrightarrow{\hat{P}} -\hat{\sigma}_j^z$ ,  $\hat{\sigma}_j^x \xrightarrow{\hat{P}} \hat{\sigma}_j^x$ .  $\hat{P}$  possiede autovalori  $+1$  (parità pari) e  $-1$  (parità dispari)

$$\hat{P} |\psi_{gs,1}\rangle = |\psi_{gs,2}\rangle \quad \hat{P} |\psi_{gs,2}\rangle = |\psi_{gs,1}\rangle \quad \text{non sono autostati di } \hat{P}, \text{ rompono la parità}$$

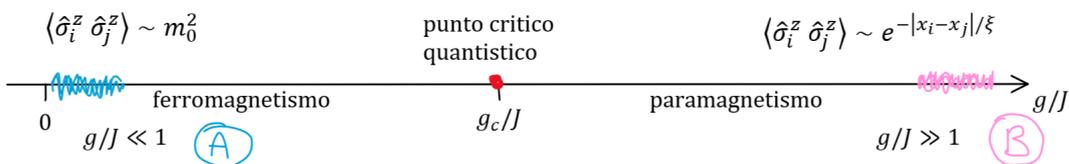
Se, invece, prendessi

$$|\tilde{\psi}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_{gs,1}\rangle \pm |\psi_{gs,2}\rangle) \implies \hat{P} |\tilde{\psi}\rangle = \pm |\tilde{\psi}\rangle$$

ovvero sarebbero autovettori simultanei di  $\hat{P}$  e  $\hat{H}$  (con  $J/g \rightarrow +\infty$ ).

Inoltre, si ottengono i seguenti risultati:

$$\langle \tilde{\psi}_{gs} | \hat{\sigma}_j^z | \tilde{\psi}_{gs} \rangle = 0 \quad \langle \psi_{gs,1} | \hat{\sigma}_j^z | \psi_{gs,2} \rangle = +1 \quad \langle \psi_{gs,2} | \hat{\sigma}_j^z | \psi_{gs,1} \rangle = -1$$



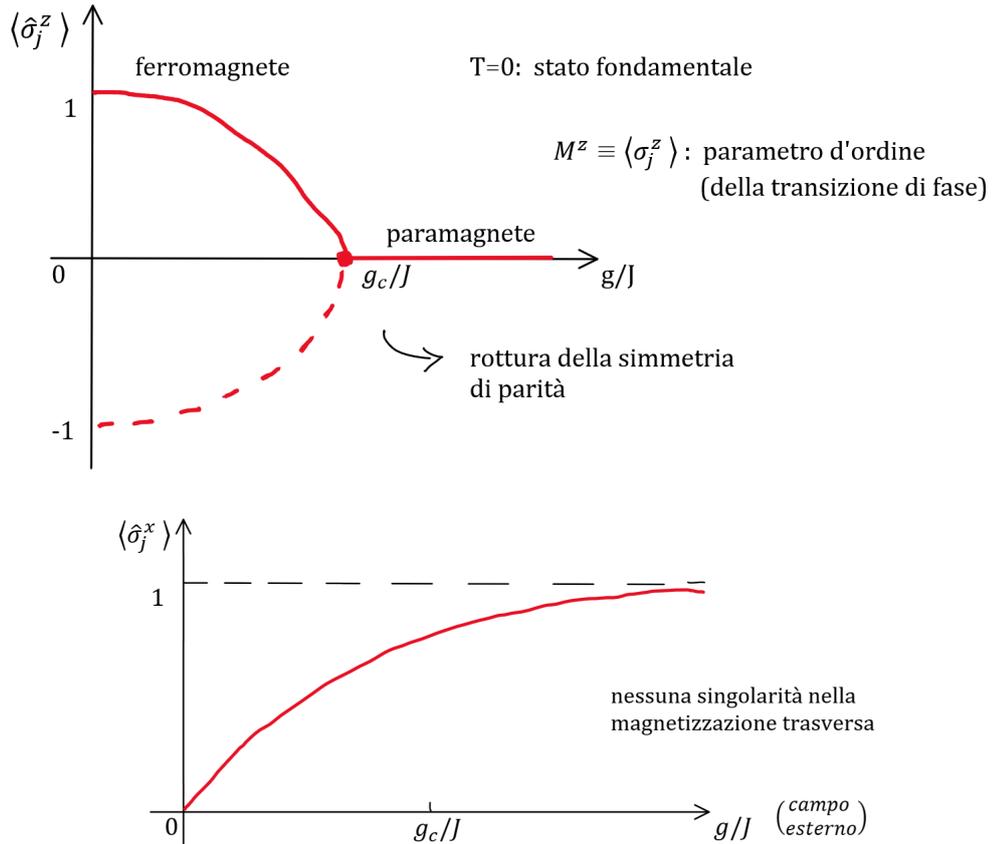
Non esiste un modo per "prolungare" analiticamente una soluzione di tipo A con una di tipo B. In mezzo emerge una transizione di fase identificata da un punto critico  $g_c/J$ .

Adesso studio la magnetizzazione nel limite termodinamico ( $L \rightarrow +\infty$ )

*Osservazione 56.* Le fluttuazioni statistiche comportano le transizioni quantistiche, mentre le fluttuazioni termiche sono "dannose" poiché provocano le transizioni classiche.

*Osservazione 57.* Si può vedere che gli esponenti critici per il modello di Ising 2D classico (soluzione di Onsager) è lo stesso della catena di spin 1D quantistica. Questo deriva dal cosiddetto "*quantum-classical mapping*" che descrive l'equivalenza di un sistema classico (D+1)-dimensionale con quello quantistico D-dimensionale.





A livello analitico occorre effettuare un mapping da un modello magnetico a spin-1/2 ad uno di fermioni spinless: **trasformazioni di Jordan-Wigner (J-W)**.

Spin (commutano)  $\iff$  Fermioni (anti-commutano)

$$\begin{array}{lll} |\downarrow\rangle \xleftrightarrow{\text{associa}} |0\rangle & \text{stato vuoto} & \hat{c}^\dagger |0\rangle = |\uparrow\rangle \\ |\uparrow\rangle \xleftrightarrow{\text{associa}} |1\rangle & \text{stato pieno} & \hat{c} |1\rangle = |0\rangle \end{array}$$

Si vorrebbe mappare (associare)

$$\begin{array}{ll} \hat{c} \longleftrightarrow \hat{\sigma}^- \equiv \frac{1}{2}(\hat{\sigma}^x - i\hat{\sigma}^y) & \hat{c}^\dagger \longleftrightarrow \hat{\sigma}^+ \equiv \frac{1}{2}(\hat{\sigma}^x + i\hat{\sigma}^y) \\ \text{infatti} \quad \hat{\sigma}^- |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle & \hat{\sigma}^+ |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \end{array}$$

sul singolo sito questo funziona, ma su stati differenti non più poiché gli operatori di spin commutano mentre quelli fermionici anticommutano. Il problema fu risolto da Jordan e Wigner mediante l'introduzione della **stringa di Jordan-Wigner**

$$\prod_{i < j} (1 - 2\hat{n}_i) \quad \text{stringa J-W} \quad \text{con } \hat{n}_j = \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j \quad (7.2)$$

quindi le trasformazioni di J-W sono della forma<sup>4</sup>

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_j^- = \prod_{i < j} (1 - 2\hat{n}_i) \hat{c}_j \\ \hat{\sigma}_j^+ = \prod_{i < j} (1 - 2\hat{n}_i) \hat{c}_j^\dagger \end{cases} \quad (7.3)$$

<sup>3</sup> Determina quanti spin  $\uparrow$  possiedo rispetto a quelli  $\downarrow$ .  
<sup>4</sup> In  $D = 1$  va bene, ma per  $D > 1$  di solito non si usano.



La stringa può assumere valori  $\pm 1$  se il numero totale dei fermioni sulla sinistra del sito  $j$ -esimo è pari/dispari: questo mi definisce un ordinamento dei siti.

Si può dimostrare che se  $\hat{\sigma}_j^\alpha$  hanno le regole di commutazioni di Pauli

$$[\hat{\sigma}_i^\alpha, \hat{\sigma}_j^\beta] = 2 \delta_{ij} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\sigma}_j^\gamma$$

allora i fermioni definiti da Jordan-Wigner anticommutano, ovvero sono dei veri fermioni.

Dalle regole di commutazione di Pauli si possono ricavare i seguenti risultati

$$\hat{\sigma}^x = \hat{\sigma}^+ + \hat{\sigma}^- \qquad \hat{\sigma}^z = 2\hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- - \hat{1}$$

che aggiunti alle trasformazioni J-W, ci permettono di scrivere

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_j^x = \prod_{i < j} (1 - 2\hat{n}_i) (\hat{c}_j^\dagger + \hat{c}_j) \\ \hat{\sigma}_j^z = 2\hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j - 1 \end{cases}$$

—vedi bene—

Adesso considero il modello di Ising 1D e, per semplicità, ruoto attorno all'asse  $y$  di  $\pi/2$  in modo tale che  $x \leftrightarrow z$  (si scambiano).

$$\hat{H}_{\text{Ising}} = -J \sum_j \hat{\sigma}_j^x \hat{\sigma}_{j+1}^x - g \sum_j \hat{\sigma}_j^z$$

applicando la trasformazione di J-W

$$\hat{H}_f = -J \sum_j (\hat{c}_j^\dagger \hat{c}_{j+1} + \hat{c}_{j+1}^\dagger \hat{c}_j + \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_{j+1}^\dagger + \hat{c}_{j+1} \hat{c}_j) - g \sum_j (2\hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j - 1)$$

$\hat{H}_f$  rappresenta una Hamiltoniana fermionica quadratica in  $\hat{c}, \hat{c}^\dagger$  e, quindi, si può diagonalizzare come una forma quadratica<sup>5</sup>. Per prima cosa effettuo una trasformata di Fourier discreta (il sistema è invariante per traslazione)

$$\hat{c}_k = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j \hat{c}_j e^{-ikx_j}$$

che preserva le regole di anticommute

$$\{\hat{c}_k, \hat{c}_q^\dagger\} = \delta_{kq}$$

Procedendo in maniera analoga a quanto fatto per il modello tight-binding, si ottiene

$$\hat{H}_f = \sum_k \hat{H}'_{f,k} = \sum_k \left\{ -2[J \cos(ka) + g] \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k - iJ \sin(ka) (\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_{-k}^\dagger - \hat{c}_{-k} \hat{c}_k) \right\} \quad (7.4)$$

dove  $a \equiv x_{j+1} - x_j$  rappresenta il passo reticolare.  $\hat{H}_f$  si è scomposta in una somma di termini indipendenti che agiscono su uno spazio 4-dimensionale di Hilbert generato da  $k$  e  $-k$ . Definendo

$$f_k \equiv -2[J \cos(ka) + g] \qquad g_k \equiv 2J \sin(ka)$$

si può scrivere

$$\hat{H}_f = \sum_{k>0} \hat{H}_{f,k} = \sum_{k>0} \left[ f_k (\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k - \hat{c}_{-k} \hat{c}_{-k}^\dagger) - ig_k (\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_{-k}^\dagger - \hat{c}_k \hat{c}_k) \right]$$

<sup>5</sup>Bogoliubov, quasi particelle, ...



ovvero

$$\hat{H}_{f,k} = \begin{pmatrix} \hat{c}_k^\dagger & \hat{c}_{-k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_k & -ig_k \\ ig_k & -f_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{c}_k \\ \hat{c}_{-k}^\dagger \end{pmatrix} \equiv \hat{\Psi}_k^\dagger \hat{H}_k \hat{\Psi}_k$$

dove

$$\hat{\Psi}_k = \begin{pmatrix} \hat{c}_k \\ \hat{c}_{-k}^\dagger \end{pmatrix} \quad \hat{H}_k = f_k \hat{\sigma}^z + g_k \hat{\sigma}^y$$

Risulta così sufficiente per diagonalizzare la matrice  $\hat{H}_k$   $2 \times 2$  effettuare una rotazione  $\hat{R}_x(\theta_k)$  attorno all'asse  $x$  di un angolo  $\theta_k = \arctan(g_k/f_k)$ :

$$\hat{R}_x(\theta_k) = e^{i\theta_k \hat{\sigma}^x/2} = \cos(\theta_k/2) \mathbb{1} + i \sin(\theta_k/2) \hat{\sigma}^x = \begin{pmatrix} \cos(\theta_k/2) & i \sin(\theta_k/2) \\ i \sin(\theta_k/2) & \cos(\theta_k/2) \end{pmatrix}$$

che viene detta **rotazione di Bogoliubov**. Gli autovalori corrispondenti sono

$$\varepsilon_k^\pm = \pm \sqrt{f_k^2 + g_k^2} = 2J \sqrt{1 + \left(\frac{g}{J}\right)^2} + \frac{2g}{J} \cos(ka)$$

gli autovettori definiscono le quasiparticelle di Bogoliubov che mettono  $\hat{H}_{f,k}$  in forma diagonale

$$\hat{\Phi}_k = \hat{R}_x^\dagger \hat{\Psi}_k = \begin{pmatrix} \cos(\theta_k/2) & -i \sin(\theta_k/2) \\ -i \sin(\theta_k/2) & \cos(\theta_k/2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{c}_k \\ \hat{c}_{-k}^\dagger \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_k \\ \hat{\gamma}_{-k}^\dagger \end{pmatrix}$$

definisco

$$u_k \equiv \cos(\theta_k/2) \quad v_k \equiv \sin(\theta_k/2)$$

in questo modo la trasformazione può essere riscritta come

$$\begin{cases} \hat{\gamma}_k = u_k \hat{c}_k - iv_k \hat{c}_{-k}^\dagger \\ \hat{\gamma}_{-k}^\dagger = -iv_k \hat{c}_k + u_k \hat{c}_{-k}^\dagger \end{cases}$$

ovvero definisce le quasiparticelle ruotate di Bogoliubov che sono ancora fermioniche  $\{\hat{\gamma}_k, \hat{\gamma}_k^\dagger\} = 1$ .

$$\begin{aligned} \hat{H}_{f,k} &= \hat{\Psi}_k^\dagger \hat{H}_k \hat{\Psi}_k = \left[ \hat{\Psi}_k^\dagger \hat{R}_x(\theta_k) \right] \left[ \hat{R}_x^\dagger(\theta_k) \hat{H}_k \hat{R}_x(\theta_k) \right] \left[ \hat{R}_x(\theta_k) \hat{\Psi}_k \right] = \hat{\Phi}_k^\dagger \hat{D}_k \hat{\Phi}_k = \\ &= \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_k^\dagger & \hat{\gamma}_{-k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_k^\dagger & 0 \\ 0 & \varepsilon_k^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_k \\ \hat{\gamma}_{-k}^\dagger \end{pmatrix} \\ &\implies \hat{H}_f = \sum_{k>0} |\varepsilon_k| (\hat{\gamma}_k^\dagger \hat{\gamma}_k + \hat{\gamma}_{-k}^\dagger \hat{\gamma}_{-k} - 1) \end{aligned} \tag{7.5}$$

Questo ci dà la struttura del ground state che è definito come il *vuoto* per le quasiparticelle di Bogoliubov di cui sopra:

$$\hat{\gamma}_k |\psi_{\text{gs}}\rangle = 0 \quad \forall k$$

*Osservazione 58.* Si è fatto un mapping su un modello fermionico non interagente: le quasiparticelle  $\hat{\gamma}_k$  sono "libere".

Ponendo  $J = a = 1$  si ottiene la seguente **relazione di dispersione energetica**:

$$|\varepsilon_k| = 2 \sqrt{1 + g^2 - 2g \cos(k)}$$

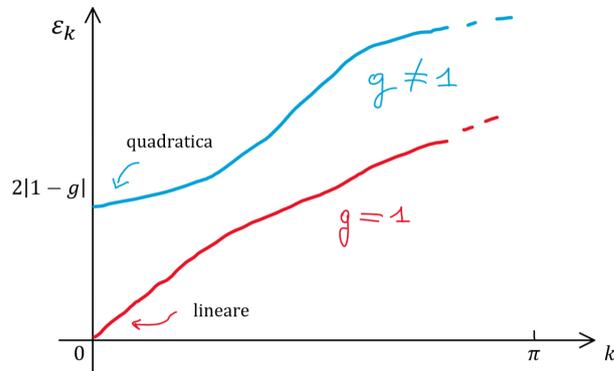
da cui si deduce che se  $g \neq 1$  le eccitazioni a bassa energia sono non nulle  $\forall k$ : l'energia di eccitazione minima è sempre a  $k = 0$  ed è pari a  $\Delta = 2|1 - g|$ .

$g \neq 1$	fase gappata	$\Delta > 0$	non critica
$g = 1$	fase gapless	$\Delta = 0$	critica

Dunque, nel limite termodinamico il gap tra ground state e primo eccitato è pari a  $\Delta$ :



- $\Delta > 0$  se  $g \neq 1$ ;
- $\Delta = 0$  se  $g = 1$  (punto gapless)  $\implies$  transizione di fase quantistica



**Mapping quantistico-classico** Il modello di Ising classico di dimensione  $D > 1$  è in una certa misura equivalente ad un modello di Ising quantistico di dimensione  $D - 1$ . Questo fatto può essere generalizzato per modelli diversi e porta al cosiddetto **quantum-classical mapping**.

## Appendice A

### Note di matematica

#### A.1 Funzione Gamma di Eulero

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad (\text{A.1})$$

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad \Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$$

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\zeta(x)\Gamma(x) = \int_0^{\infty} dt \frac{t^{x-1}}{e^t - 1} \quad \text{con } x > 1 \quad \text{dove } \zeta(x) \text{ è la funzione zeta di Riemann}$$

$$\int_0^{\infty} dt \frac{t^{x-1}}{e^t + 1} = (1 - 2^{1-x})\zeta(x)\Gamma(x) \quad \text{con } x > 0$$

#### A.2 Funzione delta di Dirac

$$\delta(x) = \begin{cases} +\infty & x = 0 \\ 0 & x \neq 0 \end{cases} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1 \quad (\text{A.2})$$

Proprietà

- $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x-x_0) dx = f(x_0)$
- Se  $f$  è derivabile e  $x_i$  sono zeri semplici  $f'(x_i) \neq 0$ , allora

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{|f'(x_i)|}$$

- $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$
- $\delta(-x) = \delta(x)$
- $f(x)\delta(x-x_0) = f(x_0)\delta(x-x_0)$
- Funzione a gradino di Heaviside

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad \frac{d}{dx}\theta(x) = \delta(x) \quad \theta(x) = \int_{-\infty}^x \delta(t) dt \quad (\text{A.3})$$

- Trasformata di Fourier

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikt} \quad \mathcal{F}^{-1}[\delta(t)] = 1$$



### A.3 Risultati utili

- Integrale comune

$$\int \frac{d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} = \frac{1}{\beta} \log(1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}) \quad (\text{A.4})$$

- Sviluppi di Taylor

$$e^x \simeq 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (\text{A.5})$$

$$\log(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \quad (\text{A.6})$$

$$\sin x \simeq x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots \quad (\text{A.7})$$

$$\cos x \simeq 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots \quad (\text{A.8})$$

$$\tan x \simeq x + \frac{1}{3}x^3 + \dots \quad (\text{A.9})$$

- Cambiamento di coordinate  $\phi \in [0, \pi]$ ,  $\theta \in [0, 2\pi]$

$$\text{sferiche} \quad r^2 \sin \phi \, dr \, d\theta \, d\phi \quad (\text{A.10})$$

$$\text{cilindriche} \quad r \, d\theta \, dr \, dz \quad (\text{A.11})$$

$$\text{polari} \quad r \, d\theta \, dr \quad (\text{A.12})$$

- Approssimazione di Stirling  $N \gg 1$

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad \log N! = N \log N - N + \mathcal{O}(\log N) \quad (\text{A.13})$$

### A.4 Volume di una sfera in uno spazio $D$ -dimensionale

$V_D(R)$  = volume di una sfera di raggio  $R$  in uno spazio di dimensione  $D$ .

$$V_D(R) = \int_{|x|^2 = \sum_i x_i^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_D = C_D R^D \quad C_D \text{ costante} \quad (\text{A.14})$$

Si consideri il seguente integrale

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_D e^{-\sum_i x_i^2} = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i e^{-x_i^2} \right)^D = \left( \sqrt{\frac{2\pi}{2}} \right)^D = \pi^{D/2} \quad (\text{A.15})$$

Calcolo nuovamente tale integrale inserendo adesso una  $\delta$  tramite l'identità

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots dx_D e^{-\sum_i x_i^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dR \delta(R - (\sum_i x_i^2)^{1/2}) = \\ &= \int_0^{+\infty} dR e^{-R^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_D \frac{d}{dR} \theta(R - (\sum_i x_i^2)^{1/2}) = \\ &= \int_0^{+\infty} dR e^{-R^2} \frac{d}{dR} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_D \theta(R - (\sum_i x_i^2)^{1/2}) = \\ &= \int_0^{+\infty} dR e^{-R^2} \frac{d}{dR} \int_{\sum_i x_i^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_D = \int_0^{+\infty} dR e^{-R^2} \frac{d}{dR} (C_D R^D) = \\ &= C_D D \int_0^{+\infty} dR e^{-R^2} R^{D-1} = [t = R^2 \longrightarrow dt = 2RdR] = C_D D \int_0^{+\infty} \frac{dt}{2R} e^{-t} t^{D/2} R^{-1} = \\ &= \frac{C_D D}{2} \int_0^{+\infty} \frac{dt}{t} e^{-t} t^{D/2} = C_D D \int_0^{+\infty} \frac{dt}{2} e^{-t} t^{D/2-1} = \frac{C_D D}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{confrontando: } \pi^{D/2} &= \frac{C_D D}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) \rightarrow C_D = \frac{\pi^{D/2}}{\frac{D}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right)} = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right)} \\ \Rightarrow \boxed{V_D(R)} &= \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right)} R^D \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

### A.5 Metodo del punto sella (Laplace)

$$I = \int_a^b dx e^{Nf(x)} \quad N \gg 1 \quad f(x) \text{ ha un massimo in } x_0 \in [a, b]$$

sviluppo intorno al massimo  $f'(x_0) = 0$

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + \frac{1}{2} f''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots = f(x_0) - \frac{1}{2} |f''(x_0)|(x - x_0)^2 + \dots \\ \Rightarrow I &= \int_a^b dx e^{N[f(x_0) - \frac{1}{2} |f''(x_0)|(x - x_0)^2 + \dots]} = e^{Nf(x_0)} \int_a^b dx e^{-\frac{1}{2} |f''(x_0)|(x - x_0)^2 + \dots} \end{aligned}$$

Si noti che possiede una forma gaussiana  $\exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right\}$ , quindi man mano che  $N$  cresce,  $\sigma$  diminuisce: gaussiana  $\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \delta_{\text{Dirac}} \Rightarrow$  contributi esterni a  $x_0$  sono trascurabili  $\int_a^b \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty}$

$$\boxed{I \simeq e^{Nf(x_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{|f''(x_0)|N}}} \quad (\text{A.17})$$

### A.6 Integrale gaussiano

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/4a} \quad (\text{A.18})$$

$$\int_0^{+\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} = -\frac{d}{d\alpha} \int_0^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} \quad \text{analogamente per altri casi} \quad (\text{A.19})$$

Generalizzando: siano  $A_{ij}$  una matrice definita positiva,  $B_i$  vettore

$$\boxed{\int d^N x e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij} X_i A_{ij} X_j + \sum_i B_i X_i} = \sqrt{\frac{(2\pi)^N}{\det A}} e^{\frac{1}{2} \sum_{i,j} B_i (A^{-1})_{ij} B_j}} \quad (\text{A.20})$$





# Indice analitico

- Approssimazione
  - di Bogoliubov, 139
  - di campo medio, 41
  - di gas diluito, 40
  - di Kirkwood, 54
  - di Weiss (campo medio o molecolare), 64
- Argomento di Peierls, 79, 83
- Campo efficace, 65
- Classificazione
  - di Ehrenfest, 55
  - di Ginzburg-Landau, 55
- Compressibilità isoterma, 12, 137
- Condensato di Bose-Einstein (BEC), 111, 112
- Conduttore, 145
- Conteggio corretto di Boltzmann, 24
- Costruzione di Maxwell, 44
- Criterio di Ginzburg, 78
- Degenerazione del livello di Landau, 129
- Densità degli stati, 17
- Diamagnetismo, 124, 128
- Dimensione critica, 64, 65
- Dimensione critica superiore, 78
- Distribuzione
  - canonica, 26
  - di Maxwell-Boltzmann, 29
  - grancanonica, 31
  - microcanonica, 17
- Domain wall, 79
- Effetto De Haas-Van Alphen, 130
- Energia
  - di Fermi, 120
- Energia libera
  - di Gibbs, 10
  - di Helmholtz, 10, 26
- Entalpia, 10
- Entropia, 8, 17
- Equazione
  - di Born-Green, 53
  - di Clausius-Clapeyron, 115, 116
  - di Eulero, 9
  - di Liouville-von Neumann, 95
  - di Sackur-Tetrode, 24
  - di Van der Waals, 42
- Espansione
  - del viriale, 47
  - in cumulanti, 46, 105
- Espansione di Sommerfeld, 118
- Esponenti critici, 63
- Fononi, 108
- Forma di Ornstein-Zernike, 77
- Formula BCH, 104
- Forza di Ornstein-Zernike, 85
- Fotone, 106
- Frequenza di ciclotrone, 128
- Frequenza di Debye, 109
- Fugacità, 31
- Funzione
  - di cluster, 46
  - di correlazione, 51
  - di Mayer, 45
  - di partizione, 25
  - di partizione grancanonica, 32
- Gas
  - degenere, 122
  - di Van der Waals, 39, 56, 61, 115
- Gerarchia BBGKY, 54
- Granpotenziale, 33
- Gruppo di rinormalizzazione
  - Campo di scaling, 90
  - Coarse greining, 87
  - Fattore di scala, 90
  - Ising 1D, 91
  - Punti fissi, 90
- Hamiltoniana di Bogoliubov, 141
- Healing length, 143
- Interazione a 2 corpi, 40
- Ipotesi ergodica, 16
- Isolante
  - di Mott, 147
  - dimerizzazione del reticolo, 146
- Legge



- $3^a$  della termodinamica, 96, 110, 116  
 degli stati corrispondenti, 44  
 di scala, 85  
 di Stefan-Boltzmann, 107  
 Livelli energetici di Landau, 128  
 Long range order, 138  
 Lunghezza d'onda di de Broglie, 28, 45  
 Lunghezza di correlazione, 77  
 Magnetone di Bohr, 124  
 Mapping quantum-classical, 154  
 Matrice di connessione, 70  
 Matrice di trasferimento, 81  
 Media  
   di ensemble, 16  
   temporale, 16  
 Modello  
    $O(n)$ , 75  
   di Hubbard, 148  
   di Ising 1D, 81  
   di Ising a range variabile, 79  
   di Ising quantistico, 149  
 Numero di coordinazione, 65  
 Operatori di Bogoliubov, 141  
 Paradosso di Gibbs, 23  
 Paramagnetismo, 124  
 Parametro d'ordine, 75  
 Parametro d'ordine della BEC, 139  
 Postulato  
   delle fasi casuali, 96  
   di uguale probabilità a priori, 17, 96  
 Potenziale di Lennard-Jones, 57  
 Pressione di degenerazione, 123  
 Principio di Le Chatelier, 12  
 Quadrato di Born, 11  
 Quasi-particelle, 141  
 Relazioni  
   di Gibbs-Duhem, 10  
   di Gibbs-Helmholtz, 11  
   di Maxwell, 11  
 Rotazione di Bogoliubov, 153  
 Self-similarità, 85  
 Statistica  
   di Bose-Einstein, 99  
   di Fermi-Dirac, 100  
 Stringa di Jordan-Wigner, 134, 151  
 Superficie di Fermi, 120  
 Suscettività magnetica, 123  
 Temperatura di Fermi (o di degenerazione), 122  
 Teorema  
   del cerchio di Lee-Yang, 60  
   del viriale, 21  
   di equipartizione, 21  
   di equipartizione dell'energia, 22  
   di Lee-Yang 1, 58  
   di Lee-Yang 2, 58  
   di Liouville, 17  
 Teoria  
   di Ginzburg-Landau, 70  
   di Yang-Lee, 56  
 Tight-binding, 144  
 Trasformazione  
   di Bogoliubov, 141  
   di Hubbard-Stratonovich, 70  
   di Jordan-Wigner, 151  
 Tunneling, 144  
 Uguaglianza di  
   Fisher, 85  
   Josephson, 85  
   Rushbrooke, 85  
   Widom, 85  
 Zona di Brillouin, 145