

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

25 Novembre 2003

Problema 1. Un cristallo unidimensionale é costituito da una catena lineare di $N + 1$ atomi puntiformi identici di massa M , le cui posizioni di equilibrio corrispondono alle coordinate $Z_n^{(0)} \equiv na$, $n = 0, 1, \dots, N$, dove a é il passo reticolare, in modo tale che la lunghezza a riposo della porzione di cristallo unidimensionale sia $L = Na$. Se indichiamo con Z_n la coordinata di Lagrange dello spostamento dalla posizione di equilibrio dell' n -esimo atomo della catena, allora il potenziale interatomico si scrive

$$V(Z_0, \dots, Z_N) = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^N C_m (Z_n - Z_{n+m})^2, \quad C_m \geq 0,$$

dove abbiamo assunto che

$$Z_0(t) \equiv Z_N(t) \quad \Longleftrightarrow \quad Z_n(t) = Z_{n+N}(t), \quad \forall n = 0, 1, \dots, N.$$

Eliminiamo dalle soluzioni delle equazioni del moto del sistema quella corrispondente ad una traslazione della catena: imponiamo, cioè, che il baricentro della catena sia fisso

$$\sum_{n=1}^N Z_n(t) = 0.$$

- (i) Si mostri che la dinamica del cristallo unidimensionale é equivalente a quella di un insieme di $N - 1$ oscillatori armonici unidimensionali reali e disaccoppiati, dotato di uno spettro discreto di frequenze con $(N - 1)/2$ valori propri indipendenti, supponendo per semplicitá che N sia dispari.
- (ii) Nell'approssimazione di Debye, calcolare: l'energia libera di Helmholtz, l'entropia, l'energia interna e la capacitá termica a lunghezza costante del cristallo.
- (iii) Calcolare il numero medio di fononi presenti nel cristallo quando $T \ll \Theta$, dove Θ é la temperatura di Debye.

Soluzione

- (i) Cerchiamo un sistema completo di modi elastici che soddisfino il requisito $Z_n = Z_{n+N}$, sulla base dei quali si possano sviluppare gli spostamenti dalla posizione di equilibrio degli atomi del cristallo unidimensionale. Introduciamo i vettori d'onda del cosiddetto reticolo inverso $K_r \equiv 2\pi r/L$, $r \in \mathbf{Z}$ e poniamo

$$U_n(K) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\{inaK\} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left\{2\pi i \frac{nr}{N}\right\}, \quad r \in \mathbf{Z},$$

in modo tale che

$$U_n(K) = U_{n+N}(K), \quad \forall n = 1, 2, \dots, N.$$

Avremo allora per $r \neq r'$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N U_n(K) U_n^*(K') &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \exp\left\{2\pi i \frac{n}{N}(r - r')\right\} \\ &= \frac{1}{N} \exp\{2\pi i(r - r')/N\} \sum_{n=1}^N (\exp\{2\pi i(r - r')/N\})^{n-1} \\ &= \frac{1}{N} \exp\{2\pi i(r - r')/N\} \frac{\exp\{2\pi i(r - r')\} - 1}{\exp\{2\pi i(r - r')/N\} - 1} \\ &= 0, \quad r \neq r'. \end{aligned}$$

Di conseguenza risulta

$$\sum_{n=1}^N U_n(K) U_n^*(K') = \begin{cases} 1, & \text{se } r = r'; \\ 0, & \text{se } r \neq r'. \end{cases}$$

Osserviamo inoltre che si ha

$$U_n(K) = U_n(K \pm 2\pi/a), \quad \forall n = 1, 2, \dots, N.$$

Pertanto, supponendo N dispari e ponendo $\nu = (N - 1)/2 \in \mathbf{N}$, otteniamo che gli N vettori d'onda $K_r = 2\pi r/L$, $r = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \nu$ costituiscono la zona di Brillouin \mathcal{B} del cristallo lineare periodico. Si noti che i vettori d'onda \mathbf{K} della zona di Brillouin sono tali che $|\mathbf{K}| \leq K_{\max}$ in cui

$$K_{\max} = \frac{\pi}{a} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \simeq \frac{\pi}{a}.$$

I modi elastici

$$U_n(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left\{2\pi i \frac{nr}{N}\right\} \quad n = 1, 2, \dots, N \quad r = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \nu$$

costituiscono un sistema ortonormale completo di movimenti del cristallo tali che

$$\sum_{n=1}^N U_n(r) U_n^*(s) = \delta_{rs} , \quad r, s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \nu ,$$

$$\sum_{r=-\nu}^{+\nu} U_m(r) U_n^*(r) = \delta_{mn} , \quad m, n = 0, 1, 2, \dots, N .$$

Poiché una qualunque funzione periodica $f(n) = f(n + N)$ definita sul cristallo lineare può sempre essere sviluppata sulla base ortonormale e completa dei modi elastici $U_n(r)$, potremo scrivere

$$\begin{aligned} Z_n(t) &= \sum_{r=-\nu}^{+\nu} Q_r(t) U_n(r) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{r=-\nu}^{+\nu} Q_r(t) \exp \left\{ 2\pi i \frac{nr}{N} \right\} \\ &= \frac{Q_0(t)}{\sqrt{N}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{K \in \mathcal{B}} Q_K(t) \exp \{ inaK \} . \end{aligned}$$

Poiché la funzione di Lagrange del cristallo lineare e periodico recita

$$L = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^N \dot{Z}_n^2 - \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^N C_m (Z_n - Z_{n+m})^2 ,$$

le equazioni di Eulero-Lagrange risultano

$$M \ddot{Z}_n = \sum_{m=0}^N C_m (2Z_n - Z_{n+m} - Z_{n-m}) .$$

Sviluppando sui modi elastici $U_n(r)$ ricaviamo

$$\sum_{r=-\nu}^{+\nu} U_n(r) \left[M \ddot{Q}_r + 2Q_r \sum_{m=0}^N C_m \sin^2(\pi mr/N) \right] = 0$$

e tenendo conto della completezza dei modi normali elastici otteniamo

$$\ddot{Q}_r + \omega_r^2 Q_r = 0 ,$$

ove

$$\omega_r^2 \equiv \frac{2}{M} \sum_{m=1}^N C_m \sin^2 \left(\frac{\pi mr}{N} \right) , \quad r = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \nu$$

sono le frequenze principali dei modi normali elastici del cristallo lineare con

$$\omega_r^2 = \omega_{-r}^2, \quad \Leftrightarrow \quad \omega^2(K) = \omega^2(-K),$$

in cui

$$\omega^2(K) \equiv \frac{2}{M} \sum_{m=1}^N C_m \sin^2 \left(\frac{maK}{2N} \right), \quad K \in \mathcal{B}.$$

Dalla condizione che il baricentro sia fisso segue che dobbiamo escludere il modo nullo $Q_0(t)$: infatti,

$$\sum_{n=1}^N \exp \left\{ 2\pi i \frac{nr}{N} \right\} = 0, \quad r \neq 0.$$

Pertanto potremo scrivere in definitiva

$$Z_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{K \in \mathcal{B}} Q_K(t) \exp \{ inaK \}.$$

Il requisito che gli spostamenti degli atomi dalle posizioni di equilibrio siano quantità reali porta alla condizione di realtà

$$Q_K(t) = Q_{-K}^*(t).$$

La soluzione piú generale delle equazioni di moto per le ampiezze dei modi normali elastici del cristallo periodico unidimensionale si scrive pertanto

$$\begin{aligned} Q_K(t) &= Q_-(K) \exp \{-i\omega(K)t\} + Q_+(K) \exp \{+i\omega(K)t\} \\ &= Q_-^*(-K) \exp \{+i\omega(-K)t\} + Q_+^*(-K) \exp \{-i\omega(-K)t\} \\ &= Q_-^*(-K) \exp \{+i\omega(K)t\} + Q_+^*(-K) \exp \{-i\omega(K)t\} \end{aligned}$$

ove

$$\omega(K) \equiv \sqrt{\frac{2}{M} \sum_{n=1}^N C_n \sin^2 \left(\frac{naK}{2N} \right)},$$

da cui si evincono le condizioni di realtà per le ampiezze $Q_{\pm}(K)$ dei modi normali

$$Q_-(K) = Q_+^*(-K), \quad Q_+(K) = Q_-^*(-K).$$

In definitiva possiamo scrivere

$$Z_n(t) = \sum_{K \in \mathcal{B}} \left[Q_-(K) \exp \{-i\omega(K)t\} + Q_-^*(-K) \exp \{+i\omega(-K)t\} \right] \frac{\exp \{ inaK \}}{\sqrt{N}}.$$

Tenendo conto del fatto che la zona di Brillouin é invariante per parità rispetto ai vettori d'onda K e definendo $Q_K \equiv Q_-(K)$ ne segue

$$Z_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{K \in \mathcal{B}} \left[Q_K \exp \{-i\omega(K)t + inaK\} + Q_K^* \exp \{i\omega(K)t - inaK\} \right].$$

Questa formula mostra che la dinamica del cristallo unidimensionale periodico con un numero dispari N di atomi puntiformi a baricentro fissato é equivalente a quella di un insieme di $N - 1$ oscillatori armonici unidimensionali reali e disaccoppiati, dotato di uno spettro discreto di frequenze con $(N - 1)/2$ valori propri indipendenti.

(ii) Per $N \gg 1$ e ponendo $\omega(K) = v|K|$, dalla relazione

$$N \approx \frac{L}{2\pi} \int_{-2\pi\nu/a}^{+2\pi\nu/a} dK = \frac{L}{\pi v} \int_0^{k\Theta/\hbar} d\omega = \frac{k\Theta L}{\pi v \hbar},$$

segue l'energia libera nell'approssimazione di Debye

$$F_{\Theta}(T, L) = -kT \ln Z_{\Theta}(T, L) = U_0 + \frac{kTL}{\pi v} \int_0^{k\Theta/\hbar} d\omega \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

dove $U_0 = Nk\Theta/2$ rappresenta la cosiddetta energia di punto zero del cristallo. Dall'espressione per l'energia libera seguono quelle per l'entropia, l'energia interna, la capacità termica a lunghezza costante e la pressione

$$F_{\Theta}(T, L) = U_0 + NkT \ln(1 - e^{-1/\xi}) - NkT\Delta(\xi),$$

$$S_{\Theta}(T, L) = 2Nk\Delta(\xi) - Nk \ln(1 - e^{-1/\xi}),$$

$$U(\xi) = U_0 + Nk\Theta \xi \Delta(\xi),$$

$$C_L(\xi) = Nk [\Delta(\xi) + \xi \Delta'(\xi)],$$

$$P \equiv - \left(\frac{\partial F_{\Theta}}{\partial L} \right)_T = \frac{U_0 - F_{\Theta}}{L},$$

$$\Delta(\xi) \equiv \xi \int_0^{1/\xi} dx \frac{x}{e^x - 1}, \quad \xi \equiv (T/\Theta).$$

Dagli andamenti della funzione di Debye del cristallo unidimensionale

$$\Delta(\xi) \stackrel{\xi \downarrow 0}{\sim} \frac{\pi^2}{6} \xi, \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} \Delta(\xi) = 1,$$

segue che

$$C_L(T) \stackrel{T \ll \Theta}{\sim} \frac{N\pi^2}{3\Theta} T, \quad C_L(T) \stackrel{T \gg \Theta}{\sim} Nk.$$

(iii) Nell'approssimazione di Debye, il numero medio dei fononi del cristallo lineare é

$$\langle N_{\text{fononi}} \rangle \approx \frac{L}{\pi v} \int_0^{k\Theta/\hbar} \frac{d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \stackrel{T \ll \Theta}{\sim} \frac{L}{\pi v} \int_0^{k\Theta/\hbar} d\omega e^{-\beta\hbar\omega} \approx N \frac{T}{\Theta}.$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

26 Settembre 2003

Problema 1. Si consideri in meccanica classica un gas ideale di N particelle puntiformi di massa m in tre dimensioni spaziali, immerse in un potenziale del tipo trappola armonica di costante elastica $\kappa \geq 0$ tale che

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{\kappa}{2} \mathbf{r}_i^2, \quad i = 1, \dots, N.$$

Il sistema é isolato con energia totale E e si trova all'equilibrio termodinamico. Si calcoli l'entropia del sistema supponendo che N sia molto grande e si verifichino esplicitamente i teoremi del viriale e di equipartizione dell'energia cinetica.

Problema 2. Si consideri un oscillatore quantistico tridimensionale isotropo di massa m e di frequenza angolare ω .

- (i) Determinare gli autovalori dell'energia e la loro degenerazione.
- (ii) Si considerino, trascurando gli effetti dovuti alle proprietà di simmetria delle funzioni d'onda, un gas ideale di N degli oscillatori quantistici tridimensionali isotropi sopra menzionati ed un altro gas ideale di $3N$ oscillatori quantistici unidimensionali con frequenza angolare ω . Ciascuno dei due gas si trova all'equilibrio termico a contatto con un termostato a temperatura assoluta T . Si chiede se e come é possibile distinguere i due sistemi dal punto di vista termodinamico.

Soluzione

1. Indicando come al solito con $\vartheta(x)$ la distribuzione a gradino di Heaviside, l'estensione in fase del sistema si scrive

$$\Omega_N(E; \kappa) = \mathcal{C}_N \int d^{3N}p \int d^{3N}r \vartheta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} \mathbf{r}_i^2 \right) \right] .$$

Dalla rappresentazione integrale di Laplace della distribuzione di Heaviside [vedi I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series, and Products*, A. Jeffrey Ed., Fifth Edition, Academic Press, San Diego (1994), 17.13* Table of Laplace transform pairs, pag. 1178]

$$\vartheta(x - a) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} \frac{ds}{s} \exp\{s(x - a)\} , \quad a \geq 0 , \quad \gamma > 0 ,$$

otteniamo

$$\begin{aligned} \Omega_N(E; \kappa) &= \frac{\mathcal{C}_N}{2\pi i} \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} \frac{ds}{s} \exp\{sE\} \left(\frac{2\pi}{s} \sqrt{\frac{m}{\kappa}} \right)^{3N} \\ &= \frac{\mathcal{C}_N}{\Gamma(1 + 3N)} \left[2\pi E \sqrt{\frac{m}{\kappa}} \right]^{3N} . \end{aligned}$$

Se si pone $\mathcal{C}_N = (2\pi\hbar)^{-3N}$ mentre $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ l'estensione in fase del sistema assume la forma particolarmente semplice

$$\Omega_N(E; \omega) = \frac{(E/\hbar\omega)^{3N}}{(3N)!} .$$

Dalla formula di Boltzmann si ricava subito l'entropia

$$S(E; \omega) = k \ln \Omega_N(E; \kappa) \stackrel{N \gg 1}{\approx} 3Nk \left[1 + \ln \left(\frac{E}{3N\hbar\omega} \right) \right] ,$$

che risulta manifestamente additiva come deve essere. Dalla definizione di temperatura microcanonica

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) = \frac{3Nk}{E} ,$$

si verificano immediatamente i teoremi del viriale e di equipartizione dell'energia cinetica.

2. Gli autovalori dell'oscillatore armonico isotropo d -dimensionale di frequenza angolare ω e massa m sono dati da

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{d}{2} \right) , \quad n + 1 \in \mathbf{N} .$$

Un semplice conteggio [si veda per esempio R.K. Pathria: *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1972), § **3.7** pag. 78] mostra che la dimensione D_n^d dell' n -esimo sottospazio degenerare dell'oscillatore armonico isotropo d -dimensionale é

$$D_n^d = \frac{(n + d - 1)!}{n!(d - 1)!} .$$

Nel limite in cui si possono trascurare gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria delle funzioni d'onda, la funzione di partizione canonica quantistica di un gas ideale di oscillatori armonici isotropi tridimensionali risulta

$$Z_N(T; \omega) = \left[8 \sinh^3 \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]^{-N} ,$$

che risulta identica a quella di un gas ideale di $3N$ oscillatori armonici unidimensionali con la stessa frequenza angolare:

$$Z_{3N}(T; \omega) = \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]^{-3N} .$$

I due gas risultano pertanto distinguibili, dal punto di vista termodinamico, per quanto riguarda le quantità intensive o specifiche, cioè per unità di massa. L'energia libera di Helmholtz risulta infatti la stessa per i due gas, vale a dire

$$F(N, T; \omega) = 3NkT \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]$$

da cui si ricavano immediatamente le quantità termodinamiche estensive

$$S(N, T; \omega) = 3Nk \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] , \quad x \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} ,$$

$$U(N, T; \omega) = 3N \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^x - 1} \right] ,$$

$$C_P(N, T; \omega) = C_V(N, T; \omega) = 3Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} .$$

Risulta pertanto evidente che le quantità specifiche relative al gas di N oscillatori armonici isotropi tridimensionali risultano triple di quelle relative al gas ideale di $3N$ oscillatori armonici unidimensionali.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

2 Settembre 2003

Problema 1. Si consideri un sistema composto da un gas ideale di N particelle puntiformi di massa m racchiuse entro un cilindro di raggio R ed altezza a con asse diretto lungo la verticale, immerse in un campo gravitazionale uniforme con accelerazione di gravità g . Il sistema é isolato con energia totale E e si trova all'equilibrio termodinamico. Si calcolino le diverse componenti della pressione sulle pareti interne del cilindro e l'entropia del sistema nel limite di N molto grande.

Suggerimento: si faccia uso di formule di ricorrenza.

Soluzione

1. Indicando con $\mathbf{r}_i = (\varrho_i, \phi_i, z_i)$ le coordinate cilindriche della i -esima molecola, l'estensione in fase del sistema é data da

$$\begin{aligned}\Omega_N(E, R, a, b; g) &= \mathcal{C}_N \int d^{3N} p \int d^{3N} r \vartheta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + mgz_i \right) \right] \\ &= \mathcal{C}_N \pi^N R^{2N} \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 3N/2)} \\ &\quad \times \int_a^b dz_1 \dots \int_a^b dz_N (E - mgz_1 - \dots - mgz_N)^{3N/2} .\end{aligned}$$

Eseguendo iterativamente uno ad uno gli integrali si arriva alla formula

$$\begin{aligned}\Omega_N(E, R, a, b; g) &= \\ \mathcal{C}_N \left(\frac{2\pi R^2}{mg} \right)^N &\frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 3N/2)} \frac{(3N)!!}{(5N)!!} \times \\ \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} &[E - (N - n)mgb - nmga]^{5N/2} = \\ \mathcal{C}_N \left(\frac{\pi R^2}{mg} \right)^N &\frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 5N/2)} E^{5N/2} \times \\ \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} &\left[1 - (N - n) \frac{mgb}{E} - n \frac{mga}{E} \right]^{5N/2} ,\end{aligned}$$

dove, ovviamente, si richiede che $b \geq a$. Di conseguenza, la misura invariante della superficie ergodica risulta

$$\begin{aligned}\omega_N(E, R, a, b; g) &\equiv \frac{\partial \Omega_N}{\partial E}(E, R, a, b; g) = \\ \mathcal{C}_N \left(\frac{\pi R^2}{mg} \right)^N &\frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(5N/2)} \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [E - (N - n)mgb - nmga]^{5N/2-1} ,\end{aligned}$$

per cui la pressione sulla superficie laterale del cilindro é data da

$$P_R = \frac{(\partial/\partial R)\Omega_N(E, R, a, b; g)}{2\pi R(b - a)\omega_N(E, R, a, b; g)} = \frac{N}{V} \frac{\Omega_N(E, R, a, b; g)}{\omega_N(E, R, a, b; g)} .$$

Dal teorema di equipartizione dell'energia cinetica segue la definizione di temperatura assoluta microcanonica, cioé $\Omega_N(E, R, a, b; g)/\omega_N(E, R, a, b; g) = kT$ da cui si ottiene che la pressione sulle pareti laterali é quella di un gas perfetto come evidente

intuitivamente. In maniera del tutto analoga si ottengono le pressioni sulle faccie inferiore ed superiore del cilindro. Ponendo per semplicitá $a \downarrow 0$ otteniamo

$$\begin{aligned}
P_{\downarrow} &= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{(\partial/\partial a)\Omega_N(E, R, a, b; g)}{\pi R^2 \omega_N(E, R, a, b; g)} \\
&= -\frac{mg}{\pi R^2} \frac{\sum_{n=0}^N n (-1)^n \binom{N}{n} [1 - (N-n)mg b/E]^{5N/2-1}}{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [1 - (N-n)mg b/E]^{5N/2-1}} \leq 0, \\
P_{\uparrow} &= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{(\partial/\partial b)\Omega_N(E, R, a, b; g)}{\pi R^2 \omega_N(E, R, a, b; g)} \\
&= \frac{mg}{\pi R^2} \frac{\sum_{n=0}^N (n-N) (-1)^n \binom{N}{n} [1 - (N-n)mg b/E]^{5N/2-1}}{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [1 - (N-n)mg b/E]^{5N/2-1}} \\
&= |P_{\downarrow}| - N \frac{mg}{\pi R^2},
\end{aligned}$$

da cui appare peraltro evidente che $P_{\uparrow} < |P_{\downarrow}|$ come ci si aspetta intuitivamente. Per vedere manifestamente che la componente della pressione sulla base inferiore é diretta verso il basso, cioé negativa, basta scriverla come

$$\begin{aligned}
P_{\downarrow} &= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{(\partial/\partial a)\Omega_N(E, R, a, b; g)}{\pi R^2 \omega_N(E, R, a, b; g)} \\
&= -\frac{2}{3\pi R^2} \frac{\int_0^b dz_2 \dots \int_0^b dz_N (E - mgz_2 - \dots - mgz_N)^{3N/2}}{\int_0^b dz_1 \dots \int_0^b dz_N (E - mgz_1 - \dots - mgz_N)^{3N/2-1}} \leq 0,
\end{aligned}$$

in quanto evidentemente $E \geq Nmg b$. Infine, nel limite di $N \gg 1$ e ponendo $\mathcal{C}_N = 1/N!(2\pi\hbar)^{3N}$, l'entropia microcanonica di Boltzmann si scrive, utilizzando la formula di Stirling,

$$\begin{aligned}
S &= k \ln \Omega_N(E, R, b; g) \\
&\stackrel{N \gg 1}{\approx} kN \left\{ \ln v + \frac{5}{2} \ln \left(\frac{2E}{5N} \right) + \frac{7}{2} - \ln(mgb) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \right\},
\end{aligned}$$

dove $v \equiv \pi R^2 b/N$ é il volume specifico. Si osservi che l'espressione sopra ricavata risulta manifestamente additiva.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

13 Giugno 2003

Problema Si consideri un gas ideale relativistico costituito di N molecole monoatomiche di massa m , tali cioè che la Hamiltoniana sia data da

$$H_N = \sum_{j=1}^N \sqrt{\mathbf{p}_j^2 c^2 + m^2 c^4} ,$$

dove c è la velocità della luce. Il gas è racchiuso entro un recipiente di volume V , all'equilibrio termico a temperatura assoluta T e si suppongano completamente trascurabili gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda. Posto $\sigma \equiv \beta m c^2$, si determinino:

- (i) l'energia interna e i suoi valori approssimati per σ molto grande (limite non relativistico) e molto piccolo (limite ultrarelativistico);
- (ii) l'energia libera di Helmholtz, l'equazione di stato e il potenziale chimico del gas.
- (iii) Si consideri la reazione $e^+ + e^- \rightleftharpoons \gamma$ che avviene all'interno delle stelle e che determina le densità di elettroni, positroni e fotoni all'equilibrio termico. Assumendo di trovarsi nelle condizioni in cui elettroni e positroni costituiscano gas ideali relativistici tali che gli effetti quantistici siano trascurabili, si trovi la condizione di equilibrio e si commenti eventualmente il risultato.

Suggerimento : la funzione cilindrica di Hankel di primo tipo e di ordine due è definita da

$$H_2^{(1)}(z) = \frac{z}{\pi} \int_0^\infty dt \sqrt{t} \exp \{ iz \sqrt{1+t} \} , \quad \Im m z > 0 ,$$

e valgono gli andamenti

$$H_2^{(1)}(z) \underset{|z| \ll 1}{\sim} \frac{z^2}{2} - \frac{4i}{\pi z^2} , \quad H_2^{(1)}(z) \underset{|z| \gg 1}{\sim} - \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \exp \left\{ iz - \frac{i\pi}{4} \right\} .$$

Soluzione

(i) La funzione di partizione canonica di singola molecola nel caso relativistico risulta

$$Z_1^{(\text{relativistica})}(T, V) = V \frac{kT}{4\pi i} \frac{m^2 c}{\hbar^3} H_2^{(1)} \left(i \frac{mc^2}{kT} \right),$$

per cui la funzione di partizione canonica relativistica del gas si scrive, trascurando gli effetti quantistici,

$$Z_N(\beta, V) = \frac{V^N}{N! (4\pi i \sigma)^N} \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^{3N} \left[H_2^{(1)}(i\sigma) \right]^N, \quad \sigma \equiv \beta mc^2.$$

Da questa espressione segue subito l'energia interna

$$U_N(\beta, V) \equiv - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta, V) = NkT \left[1 - i\sigma \frac{H_2'^{(1)}(i\sigma)}{H_2^{(1)}(i\sigma)} \right].$$

Nel limite non relativistico, tenendo conto dell'andamento asintotico della funzione cilindrica di Hankel, si ricava subito

$$U_N(\beta, V) \overset{\sigma \gg 1}{\approx} NkT \left(\sigma + \frac{3}{2} \right) = Nmc^2 + \frac{3}{2} NkT,$$

in accordo con il teorema di equipartizione. Si osservi che nel caso degli elettroni e dei positroni $mc^2/k = T_* \approx 6 \times 10^9 \text{ }^\circ\text{K}$ per cui il gas di e^+e^- risulta non relativistico anche alle temperature molto alte corrispondenti ai nuclei di stelle come il sole. Nel limite ultrarelativistico otteniamo invece

$$U_N(\beta, V) \overset{\sigma \ll 1}{\approx} 3NkT.$$

(ii) L'energia libera di Helmholtz si ricava subito dalla funzione di partizione canonica

$$F_N(T, V) \overset{N \gg 1}{\approx} -NkT \left[1 - \frac{i\pi}{2} + \ln \left(\frac{vm^2c}{4\pi\beta\hbar^3} \right) + \ln H_2^{(1)}(i\sigma) \right],$$

dove v é il volume specifico, da cui si ottiene l'equazione di stato del gas perfetto anche nel caso relativistico

$$PV = NkT.$$

Il potenziale chimico del gas relativistico é definito dalla termodinamica come

$$\mu(T, v) \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V},$$

per cui

$$\mu(T, v) = kT \left[\frac{i\pi}{2} - \ln \left(\frac{vm^2c}{4\pi\beta\hbar^3} \right) - \ln H_2^{(1)}(i\sigma) \right] .$$

(iii) La funzione di partizione grancanonica di un gas ideale relativistico risulta

$$\mathcal{Z}(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) = \exp \left\{ z \frac{Vm^3c^3}{4\pi i\sigma\hbar^3} H_2^{(1)}(i\sigma) \right\} , \quad z \equiv e^{\beta\mu} ,$$

mentre per il numero medio delle particelle otteniamo

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}(\mu, T, V) = z \frac{Vm^3c^3}{4\pi i\sigma\hbar^3} H_2^{(1)}(i\sigma) .$$

La condizione termodinamica, che regola l'equilibrio tra le coppie e^+e^- e la radiazione γ a temperatura e volume fissati, non é altro che la condizione di minimo per l'energia libera di Helmholtz totale del sistema e cioé

$$\delta F = \mu_+ \delta \langle N_+ \rangle + \mu_- \delta \langle N_- \rangle = 0 ,$$

dove μ_+ , N_+ e μ_- , N_- denotano il potenziale chimico ed il numero medio di positroni ed elettroni rispettivamente, mentre si é tenuto in conto del fatto che il potenziale chimico della radiazione é nullo. D'altra parte, la conservazione della carica elettrica totale implica che

$$\delta Q = |e| (\delta \langle N_+ \rangle - \delta \langle N_- \rangle) = 0 ,$$

dove e é la carica elettrica dell'elettrone, per cui all'equilibrio $\delta \langle N_+ \rangle = \delta \langle N_- \rangle$ e quindi $\mu_+ + \mu_- = 0$, cioé

$$z_+ z_- = 1 ,$$

dove z_+ e z_- indicano rispettivamente le fugacitá dei positroni e degli elettroni. Indicando poi con n_- ed n_+ le densitá di elettroni e positroni rispettivamente, la condizione di equilibrio puó essere posta nella forma

$$n_- n_+ = - \frac{m^6 c^6}{16\pi^2 \sigma^2 \hbar^6} \left[H_2^{(1)}(i\sigma) \right]^2 \equiv \mathcal{K}(T) ,$$

che corrisponde alla *legge dell'azione di massa* per la reazione $e^+ + e^- \rightleftharpoons \gamma$. Abbiamo

$$\frac{d}{dT} \ln \mathcal{K}(T) = \frac{2}{T} \left[1 - i\sigma \frac{H_2^{(1)'}(i\sigma)}{H_2^{(1)}(i\sigma)} \right] = \frac{\mathcal{H}}{kT^2} > 0 ,$$

dove \mathcal{H} é il *calore di reazione* della reazione di annichilazione (da sinistra a destra $e^+ + e^- \rightarrow \gamma$) che risulta evidentemente positivo in quanto il sistema cede calore – l'annichilazione é *esotermica*. Si osservi che, come naturale,

$$\mathcal{H} = \frac{U_+}{N_+} + \frac{U_-}{N_-} = 2 \frac{U}{N} .$$

Poiché $\mathcal{K}(T)$ é una funzione monotona crescente della temperatura, un aumento di quest'ultima sposta la reazione verso sinistra – creazione di coppie – ciò che comporta un assorbimento di calore da parte del sistema e, quindi, si oppone all'innalzamento della temperatura medesima (*principio di Le Chatelier*). Nel limite non relativistico otteniamo

$$\mathcal{H} \approx 2\sigma kT = 2mc^2 \approx 10^{-6} \text{ erg} .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

30 Maggio 2003

Problema I Quando due metalli diversi, ad esempio rame (Cu) e zinco (Zn), in equilibrio termico alla stessa temperatura, vengono posti in contatto elettrico, si osserva una differenza di potenziale che non dipende né dalla forma dei due conduttori, né dall'area della superficie di contatto ed è praticamente indipendente dalla temperatura di equilibrio in un ampio intervallo di valori che va da 0°K fino a $\sim 350^\circ\text{K}$ (*effetto Volta*). Nel caso citato, si osserva sperimentalmente un potenziale di contatto, cioè una differenza tra i potenziali di estrazione di rame e zinco, pari a

$$\Delta W = W_{\text{Zn}} - W_{\text{Cu}} = +1 \text{ Volt} .$$

Sperimentalmente, misurando i lavori di estrazione dei due metalli mediante l'effetto fotoelettrico, si trova che il potenziale di contatto è uguale alla differenza delle energie di Fermi dei due metalli

$$\Delta W = \epsilon_F^{(\text{Zn})} - \epsilon_F^{(\text{Cu})} .$$

Si deduca questa legge studiando il problema, per semplicità, nel limite $T \sim 0^\circ\text{K}$ in quanto, come sopra osservato, la temperatura influisce pochissimo sullo stabilirsi del potenziale di contatto.

Problema II Si consideri un gas ideale di N molecole diatomiche a manubrio rigido, costituite da due atomi puntiformi di massa m e cariche elettriche opposte. Si indichi con $d > 0$ il momento di dipolo elettrico della molecola e si supponga che il gas sia soggetto ad un campo elettrico esterno uniforme di intensità $E > 0$. Il gas è posto a contatto termico con un termostato a temperatura assoluta T . Assumendo che $Ed \ll kT$, si studi la termodinamica del gas e, in particolare, si calcolino la polarizzazione elettrica media e la costante dielettrica.

Soluzione

- (I) Ricordiamo brevemente alcuni fatti: (a) in un metallo gli elettroni di conduzione si muovono liberamente nel reticolo cristallino e sono responsabili dei fenomeni di conduzione elettrica e termica; (b) l'azione del reticolo cristallino sugli elettroni di conduzione é schematizzabile in una lieve riduzione della massa elettronica [$m_e^* = 0.98 m_e = 8.9272019 \times 10^{-28}$ g] e nella presenza di un potenziale attrattivo medio costante (*potenziale di estrazione*) dell'ordine di $10 \div 15$ eV; (c) allo zero assoluto il gas di Fermi degli elettroni di conduzione é completamente degenere e tutti i livelli energetici di singolo elettrone fino a $\epsilon_F \approx 2 \div 10$ eV sono occupati, mentre tutti i livelli energetici sopra ϵ_F sono vuoti; (d) sulla base di questo modello, si possono spiegare i valori dei lavori di estrazione dei metalli, misurati mediante l'effetto fotoelettrico (*effetto Hallwachs*, cfr. prova scritta di meccanica statistica del 19 Giugno 2002). Come esempio di metallo monovalente, consideriamo il rame (Cu). Poiché il volume specifico atomico del rame é pari a 1.2×10^{-23} cm³, dalla relazione fondamentale per gli elettroni dei metalli

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{3\pi^2}{v_0} \right)^{2/3}, \quad v_0 \equiv \frac{V}{\langle N \rangle_0},$$

dove V é il volume della porzione di cristallo di Cu considerato, otteniamo per l'energia di Fermi $\epsilon_F^{(\text{Cu})} \simeq 7$ eV. Per determinare l'altezza media W della barriera di potenziale, che gli elettroni devono superare per uscire dal metallo, si sfrutta l'effetto fotoelettrico: la frequenza di soglia é data infatti da $h\nu_0 = W - \epsilon_F$. Nel rame sperimentalmente risulta $h\nu_0 \simeq 4.3$ eV, cosicché W_{Cu} può essere stimato dell'ordine di 11 eV. La spiegazione intuitiva dell'effetto Volta può essere la seguente. Nel momento in cui i due metalli vengono messi in contatto si ha, a causa dell'*effetto tunnel* (cioé del principio di indeterminazione di Heisenberg), un passaggio di elettroni attraverso la barriera di potenziale, preferibilmente dal metallo con energia di Fermi maggiore (Zn) a quello con energia di Fermi minore (Cu); in tal modo, quest'ultimo si carica negativamente mentre il primo positivamente. Il passaggio degli elettroni continua finché fra i due metalli non si crea una differenza di potenziale ΔW tale da portare le due superfici di Fermi allo stesso livello: ne segue che il potenziale di contatto risulta uguale alla differenza delle energie di Fermi dei due metalli. Per una deduzione termodinamica rigorosa, consideriamo ora Cu e Zn in contatto elettrico e all'equilibrio allo zero assoluto: la condizione di equilibrio corrisponde al minimo del potenziale termodinamico, nel caso in esame l'energia libera di Helmholtz $F_N(T=0, V)$, in quanto il numero degli elettroni e i volumi dei cristalli metallici sono fissati, cosí come la temperatura. Per un gas di Fermi di elettroni in un metallo risulta

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, T, V; W) &= 2V kT \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \ln \left(1 + \exp \left\{ \beta\mu - \beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \beta W \right\} \right) \\ &= \frac{2V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z_*) , \quad z_* \equiv \exp\{\beta(\mu + W)\} , \end{aligned}$$

dove $\lambda_T \equiv 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi mkT}$, mentre le *funzioni di Fermi-Dirac di ordine s* sono definite come

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} e^{-x}}{1 + z e^{-x}}, \quad \Re(s) > 0, \quad z \geq 0.$$

Dal granpotenziale si deducono facilmente il numero medio di molecole e l'energia interna, cioè

$$\langle N \rangle = \frac{2V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z_*), \quad z_* \equiv \exp\{\beta(\mu + W)\},$$

$$U(\mu, T, V; W) = \frac{3V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z_*) - \frac{2V}{\lambda_T^3} W f_{3/2}(z_*).$$

Nel limite di completa degenerazione si ottiene

$$\lim_{T \downarrow 0} \langle N \rangle = \langle N \rangle_0 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad \epsilon_F \equiv \mu + W,$$

da cui l'energia libera

$$F_0 \equiv F_{\langle N \rangle}(T = 0, V) = U_0 = \frac{3}{5} \epsilon_F \langle N \rangle_0 - W \langle N \rangle_0.$$

Si osservi che, nel caso dei metalli, il potenziale chimico $\mu = \epsilon_F - W$ risulta negativo, in accordo con il suo significato fisico di lavoro di estrazione. Inoltre, vale la pena di osservare che la frequenza di soglia dell'effetto fotoelettrico è tale che $h\nu_0 = W - \epsilon_F = |\mu|$. Ora, per il sistema composto, costituito dai due metalli in contatto elettrico, si ha

$$\langle N \rangle_0^{(\text{Cu})} + \langle N \rangle_0^{(\text{Zn})} = N_0 = \text{costante},$$

cioè il numero totale degli elettroni presenti è fissato, per cui, posto

$$\langle N \rangle_0^{(\text{Cu})} \equiv N, \quad \langle N \rangle_0^{(\text{Zn})} = N_0 - N,$$

l'energia libera totale allo zero assoluto si scrive

$$F_0 = F_0^{(\text{Cu})} + F_0^{(\text{Zn})} = \frac{3\hbar^2}{10 m_e^*} \left(\frac{3\pi^2}{V_{\text{Cu}}} \right)^{2/3} N^{5/3} - N W_{\text{Cu}}$$

$$+ \frac{3\hbar^2}{10 m_e^*} \left(\frac{3\pi^2}{V_{\text{Zn}}} \right)^{2/3} (N_0 - N)^{5/3} - (N_0 - N) W_{\text{Zn}}.$$

All'equilibrio avremo $\partial F_0 / \partial N = 0$ da cui

$$\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{3\pi^2 N}{V_{\text{Cu}}} \right)^{2/3} - W_{\text{Cu}} - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[\frac{3\pi^2 (N_0 - N)}{V_{\text{Zn}}} \right]^{2/3} + W_{\text{Zn}} = 0,$$

e quindi

$$\epsilon_F^{(\text{Zn})} - \epsilon_F^{(\text{Cu})} = W_{\text{Zn}} - W_{\text{Cu}} \equiv \Delta W .$$

(II) La Hamiltoniana di ogni singola molecola è data da:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{4m} + \left\{ \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} \right\} - Ed \cos \theta ,$$

dove I è il momento d'inerzia della molecola. Nel caso di temperature non troppo basse tali che $Ed \ll kT$ possiamo utilizzare la funzione di partizione canonica classica

$$Z_N(T, V; E) = \frac{[Z_1(T, V; E)]^N}{N!} ,$$

dove

$$Z_1(T, V; E) = \frac{V(4\pi mkT)^{3/2}}{h^5} (8\pi^2 IkT) \frac{\sinh x}{x} , \quad x \equiv \beta Ed ,$$

da cui la polarizzabilità dielettrica

$$\mathcal{P} = d \frac{\partial}{\partial x} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T, V; x) = Nd \left\{ \coth x - \frac{1}{x} \right\} ,$$

che, nel caso di campi elettrici molto deboli $x \ll 1$, si riduce a

$$\mathcal{P} \stackrel{x \ll 1}{\approx} N \frac{d^2}{3kT} E ,$$

da cui la costante dielettrica per mole

$$\mathcal{K}_{\text{mole}} \approx \mathcal{N}_A \frac{d^2}{3k} .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

21 Febbraio 2003

Problema Un gas è costituito da N molecole puntiformi di massa m tra loro interagenti tramite un potenziale di interazione repulsiva a coppie del tipo

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \phi_0 \left(\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{2a} \right)^p, \quad \phi_0 > 0, \quad a > 0, \quad p \in \mathbf{R}.$$

Il gas è racchiuso entro un recipiente di volume V e si trova all'equilibrio termico in contatto con un termostato a temperatura assoluta T , in condizioni tali da potere trascurare gli effetti quantistici. Assumendo che il gas sia molto diluito, in modo tale che $V \gg 4NV_0$, $V_0 \equiv (4/3)\pi a^3$, si calcolino al primo ordine in (N^2V_0/V) :

- (i) la funzione di partizione classica del gas, indicando i valori dell'esponente p per i quali l'approssimazione di cui sopra risulta bene definita;
- (ii) l'equazione di stato e si commenti il risultato;
- (iii) l'entropia del gas e si commenti il risultato.

Suggerimento :

$$\int_0^\infty x^{\nu-1} [1 - \exp(-\mu x^p)] dx = -\frac{1}{|p|} \Gamma\left(\frac{\nu}{p}\right) \mu^{-\nu/p}$$

$$[\Re\mu > 0 \quad \text{e} \quad -p < \Re\nu < 0 \quad \text{per} \quad p > 0, \quad 0 < \Re\nu < -p \quad \text{per} \quad p < 0].$$

Soluzione

(i) La Hamiltoniana del gas è

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{j=i+1}^N \phi_0 \left(\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{2a} \right)^p \right\} .$$

La funzione di partizione classica per il gas diluito sarà dunque

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \prod_{1 \leq i < j \leq N} [1 + f(\beta; |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)] \\ &= \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 + \frac{2\pi N(N-1)}{V} \int_0^\infty dr r^2 f(\beta; r) + \dots \right\} , \\ f(\beta; r) &\equiv \exp \left\{ -\beta \phi_0 \left(\frac{r}{2a} \right)^p \right\} - 1 . \end{aligned}$$

Dalla formula **3.4782.** pag. 386 delle tavole di I.S. Gradshteyn & I.M Ryzhik: *Table of Integrals, Series, and Products*, A. Jeffrey Ed., Fifth Edition, Academic Press, San Diego (1994), ricaviamo che

$$2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left\{ \exp \left[-\beta \phi_0 \left(\frac{r}{2a} \right)^p \right] - 1 \right\} = -4V_0 (\beta \phi_0)^{3/|p|} \Gamma \left(1 - \frac{3}{|p|} \right) ,$$

dove dobbiamo richiedere $p < 0$, $|p| > 4$. Nel limite di *gas estremamente diluito* $N^2V_0/V < 1$ potremo scrivere avremo

$$Z_N(T, V) \approx \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 - \frac{4N^2V_0}{V} (\beta \phi_0)^{3/|p|} \Gamma \left(1 - \frac{3}{|p|} \right) \right\} .$$

(ii) L'equazione di stato approssimata assume la forma

$$\beta P v \approx 1 + \frac{4V_0}{v} (\beta \phi_0)^{3/|p|} \Gamma \left(1 - \frac{3}{|p|} \right) , \quad \frac{V_0}{v} \ll 1 ,$$

da cui si evince un aumento della pressione rispetto al caso del gas perfetto dovuto alla presenza del potenziale intermolecolare repulsivo. Si osservi che il termine correttivo rispetto al caso del gas perfetto nell'equazione di stato risulta piccolo anche nel regime di *gas diluito* in cui $NV_0/V < 1$ (si noti che per un gas in condizioni standard abbiamo $NV_0/V \simeq 10^{-5}$).

(iii) Dalla definizione termodinamica

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N(\beta, V) ,$$

otteniamo al primo ordine in (V_0/v)

$$S \approx Nk \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m v^{2/3}}{\beta h^2} - \frac{4V_0}{v} (\beta \phi_0)^{3/|p|} \Gamma \left(2 - \frac{3}{|p|} \right) \right\} ,$$

che indica una diminuzione dell'entropia rispetto al caso del gas perfetto dovuta alla presenza dell'interazione.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

05 Febbraio 2003

Problema Un gas è costituito da N molecole monoatomiche puntiformi di massa m e carica elettrica e , $|e| = 1.6 \times 10^{-19}$ Coulomb, soggette al potenziale coulombiano di interazione a coppie

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Il gas è racchiuso entro un recipiente sferico di raggio R e si trova all'equilibrio termico in contatto con un termostato a temperatura assoluta T , in condizioni tali da potere trascurare gli effetti quantistici. Assumendo che il gas sia molto diluito e considerando solo il primo termine non banale negli sviluppi in potenze della densità – sviluppo del viriale – si calcolino:

- (i) la funzione di partizione classica del gas, tenendo opportunamente conto del fatto che $(\beta e^2/R) \equiv \xi \ll 1$;
- (ii) l'equazione di stato e si commenti il risultato;
- (iii) il calore specifico del gas a pressione costante c_P .

Soluzione

(i) La Hamiltoniana del gas è

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} .$$

La funzione di partizione classica per il gas diluito sarà dunque

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \prod_{1 \leq i < j \leq N} [1 + f(\beta; |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)] \\ &= \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 + \frac{2\pi N(N-1)}{V} \int_0^R dr r^2 f(\beta; r) + \dots \right\} , \\ f(\beta; r) &\equiv \exp \left\{ \frac{-\beta e^2}{r} \right\} - 1 . \end{aligned}$$

Cambiando variabile nell'integrale: $r = (1/x)$ e integrando per parti otteniamo

$$\begin{aligned} \int_0^R dr r^2 \left(\exp \left\{ \frac{-\beta e^2}{r} \right\} - 1 \right) &= \\ -\frac{1}{3} \int_{1/R}^{\infty} dx \left(\frac{d}{dx} x^{-3} \right) \left(\exp \{-\beta e^2 x\} - 1 \right) &= \\ \frac{R^3}{3} \left(\exp \left\{ -\frac{\beta e^2}{R} \right\} - 1 \right) - \frac{\beta e^2}{3} \int_{1/R}^{\infty} \frac{dx}{x^3} \exp \{-\beta e^2 x\} . \end{aligned}$$

Iterando le integrazioni per parti si ricava

$$\begin{aligned} \int_0^R dr r^2 \left(\exp \left\{ \frac{-\beta e^2}{r} \right\} - 1 \right) &= \\ \frac{R^3}{3} e^{-\xi} \left\{ 1 - e^{\xi} - \frac{\xi(1-\xi)}{2} + \frac{\xi^3}{2} \ln R \right\} & \\ - \frac{1}{6} (\beta e^2)^4 \int_{1/R}^{\infty} dx (\ln x) \exp \{-\beta e^2 x\} . \end{aligned}$$

Poiché $\xi \ll 1$ possiamo approssimare l'integrale:

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^R dr r^2 \left(\exp \left\{ \frac{-\beta e^2}{r} \right\} - 1 \right) &\approx \\ \frac{4}{3} \pi R^3 e^{-\xi} \left\{ 1 - e^{\xi} - \frac{\xi(1-\xi)}{2} + \frac{\xi^3}{2} \ln R - \frac{1}{2} \xi^4 e^{\xi} \int_0^{\infty} dx (\ln x) \exp(-\beta e^2 x) \right\} & \\ \approx -\frac{3\beta e^2}{2R} V + O(\xi^2) . \end{aligned}$$

Otteniamo pertanto al primo ordine in $N^2\xi$ che supporremo minore di uno

$$Z_N(T, V) \approx \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \left(1 - \frac{3N^2 e^2}{4RkT} \right) .$$

(ii) L'equazione di stato approssimata si scrive

$$PV \approx NkT \left(1 + \frac{N\xi}{4} \right) , \quad N^2\xi \leq 1 ,$$

da cui appare evidente come l'interazione coulombiana sia trascurabile solo per un gas estremamente rarefatto in cui $N\xi \ll 1$.

(iii) In tale condizione il calore specifico a pressione costante risulta pertanto

$$c_P \approx \frac{5k}{2m} .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

18 Settembre 2002

Problema Si consideri una porzione di solido cristallino con volume V costituita da un reticolo di N siti, al centro dei quali si trovano le molecole del cristallo formate da A atomi puntiformi. Si assuma valida l'approssimazione di Debye, in cui la densità dei modi normali di propagazione delle onde elastiche è data da

$$\varrho_D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \vartheta(\omega) \vartheta(\omega_{\max} - \omega) ,$$

dove c_t e c_l sono rispettivamente le velocità trasversa e longitudinale delle onde elastiche, mentre ω_{\max} è la frequenza angolare massima e ϑ indica la distribuzione a gradino di Heaviside. Si determini:

- (i) l'energia interna e la capacità termica a volume costante C_V ;
- (ii) la pressione e la capacità termica a pressione costante C_P ;
- (iii) l'equazione dell'adiabatica e il rapporto (C_P/C_V) .

Soluzione

(i) Dalla relazione

$$3AN = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \int_0^{k\Theta/\hbar} d\omega \omega^2 = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{k^3\Theta^3}{3\hbar^3},$$

segue l'energia libera nell'approssimazione di Debye

$$F_\Theta(T, V) = -kT \ln Z_\Theta(T, V) = U_0 + kT \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \int_0^{k\Theta/\hbar} d\omega \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}).$$

dove

$$U_0 = V_0 + \frac{9}{8}ANk\Theta,$$

rappresenta la cosiddetta energia di punto zero del cristallo. Dall'espressione per l'energia libera seguono quelle per l'entropia, l'energia interna e la pressione

$$F_\Theta(T, V) = U_0 + 3ANkT \ln(1 - e^{-1/\xi}) - ANkT\Delta(\xi),$$

$$S_\Theta(T, V) = 4ANk\Delta(\xi) - 3ANk \ln(1 - e^{-1/\xi}),$$

$$U(\xi) = U_0 + 3ANk\Theta \xi\Delta(\xi),$$

$$C_V(\xi) = 3ANk[\Delta(\xi) + \xi\Delta'(\xi)],$$

$$P \equiv - \left(\frac{\partial F_\Theta}{\partial V} \right)_T = \frac{U_0 - F_\Theta}{V},$$

$$\Delta(\xi) \equiv 3\xi^3 \int_0^{1/\xi} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad \xi \equiv (T/\Theta).$$

(ii) Dall'equazione di stato approssimata nel regime delle basse temperature

$$PV \stackrel{T \ll \Theta}{\approx} \frac{1}{3}[U(\xi) - U_0],$$

seguono le relazioni

$$dP = 0 \Leftrightarrow \frac{dV}{d\xi} = \frac{V}{U(\xi)} U'(\xi), \quad C_P = C_V + P \frac{dV}{dT} = \frac{4}{3}C_V(\xi).$$

Nell'altro limite $T \gg \Theta$ otteniamo

$$PV \stackrel{T \gg \Theta}{\approx} 3ANkT \ln\left(\frac{T}{\Theta}\right),$$

da cui

$$dP = 0 \Leftrightarrow \frac{dV}{dT} \stackrel{T \gg \Theta}{\approx} \frac{V}{T}, \quad C_P = C_V + P \frac{dV}{dT} \stackrel{T \gg \Theta}{\approx} 3ANk \ln\left(\frac{T}{\Theta}\right).$$

(iii) dal fatto che l'entropia del cristallo è funzione della sola ξ , segue subito che $dS = 0 \Leftrightarrow \xi = \text{costante}$. Pertanto le equazioni dell'adiabatica e dell'isoterma coincidono per il cristallo, $PV = \text{costante}$ e quindi $\gamma = 1$.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

19 Giugno 2002

Problema

In un metallo all'equilibrio termico a temperatura T gli elettroni di conduzione costituiscono con ottima approssimazione un gas ideale. Tuttavia, mentre all'interno del metallo gli elettroni si muovono quasi liberamente ed indipendentemente l'uno dall'altro, non appena uno di essi si avvicina alla superficie della porzione di metallo, questo incontra una barriera di potenziale di altezza W creata dal reticolo degli ioni metallici. Si consideri il caso in cui la superficie del metallo viene colpita da un fascio di luce monocromatica di frequenza ν , diretto lungo la perpendicolare alla superficie, costituito da fotoni di energia $h\nu$ (effetto Hallwachs). Si assuma che le condizioni del metallo siano tali che il numero degli elettroni che riescono ad abbandonare il metallo nell'unità di tempo sia molto più piccolo del numero totale degli elettroni medesimi nella porzione di metallo: in tale caso la grandezza della corrente emessa può essere calcolata supponendo che il gas ideale di elettroni all'interno del metallo continui a trovarsi in condizioni di equilibrio termico alla stessa temperatura T . Posto

$$h\nu_0 \equiv W - \varepsilon_F > 0, \quad \nu_0 \text{ frequenza di soglia}$$

dove ε_F indica l'energia di Fermi del metallo, si determinino:

- (i) il numero medio di elettroni che abbandonano una superficie unitaria del metallo nell'unità di tempo;
- (ii) la densità di corrente nel caso $h(\nu - \nu_0) \ll kT$ con $\nu < \nu_0$ e nel caso $h(\nu - \nu_0) \gg kT$.
- (iii) Si commentino brevemente i risultati.

Soluzione

- (i) Consideriamo una porzione unitaria della superficie del metallo e fissiamo il sistema di coordinate cartesiane in modo tale che la superficie unitaria giaccia nel piano Oxy mentre la normale esterna coincida con l'asse Oz positivo. Un elettrone del metallo potrà essere estratto se la componente p_z del suo impulso é tale che

$$p_z > \sqrt{2m(W - h\nu)} \equiv \bar{p}_z .$$

Tenendo conto dei due stati di spin, la *rapiditá di effusione* \mathcal{R} , cioè il numero medio di elettroni che abbandonano il metallo per unitá di tempo e per unitá di superficie, sará data da

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{2}{h^3} \int_{\bar{p}_z}^{\infty} dp_z \frac{p_z}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \frac{\exp \{ \beta\mu - \beta (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m \}}{1 + \exp \{ \beta\mu - \beta (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m \}} \\ &= -\frac{4\pi}{\beta h^3} \int_{\bar{p}_z}^{\infty} dp_z p_z \int_0^{\infty} dp \frac{d}{dp} \ln [1 + \exp \{ \beta\mu - \beta (p^2 + p_z^2) / 2m \}] \\ &= \frac{4\pi}{\beta h^3} \int_{\bar{p}_z}^{\infty} dp_z p_z \ln [1 + \exp \{ \beta\mu - \beta p_z^2 / 2m \}] . \end{aligned}$$

Cambiando la variabile d'integrazione:

$$x \equiv \beta \left(\frac{p_z^2}{2m} - W + h\nu \right) ,$$

otteniamo

$$\mathcal{R} = \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \ln [1 + \exp \{ \xi - x \}] ,$$

dove si é posto

$$\xi \equiv \beta h(\nu - \nu_0) , \quad h\nu_0 \equiv W - \mu = W - \varepsilon_F > 0 .$$

Eseguendo un'integrazione per parti otteniamo

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \ln [1 + \exp \{ \xi - x \}] \\ &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} x \ln [1 + \exp \{ \xi - x \}] \Big|_0^{\infty} + \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x \exp \{ \xi - x \}}{1 + \exp \{ \xi - x \}} \\ &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} f_2 (e^\xi) , \end{aligned}$$

in cui

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{s-1} \exp \{-x\}}{1 + z \exp \{-x\}} , \quad \Re s > 0$$

é la funzione di Fermi-Dirac di ordine s .

- (ii) La densità di corrente Hallwachs si ottiene semplicemente moltiplicando la rapidità di effusione per la carica elettrica, come si evince subito da argomenti dimensionali:

$$J = -|e|\mathcal{R} = \frac{4\pi emk^2T^2}{h^3} f_2(e^\xi) .$$

Nel caso di temperature sufficientemente alte e di frequenze sufficientemente basse tali che $e^\xi \ll 1$, vale a dire $h\nu - h\nu_0 \ll kT$ con $\nu < \nu_0$, poiché all'ordine più basso $f_s(z) \sim z$ otteniamo una corrente fotoelettrica

$$J \sim \frac{4\pi emk^2T^2}{h^3} \exp\left\{\frac{h\nu - h\nu_0}{kT}\right\} , \quad h(\nu - \nu_0) \ll kT , \quad \nu < \nu_0 . \quad (A)$$

Nel caso di basse temperature e di alte frequenze della radiazione incidente avremo $h\nu - h\nu_0 \gg kT$ e quindi $\xi \gg 1$; in questo regime vale lo sviluppo asintotico di Sommerfeld

$$\int_0^\infty dx \frac{\alpha(x)}{1 + \exp\{x - \xi\}} = \int_0^\xi dx \alpha(x) + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_{x=\xi} + \frac{7\pi^4}{360} \left(\frac{d^3\alpha}{dx^3}\right)_{x=\xi} + \dots$$

dove $\alpha(x)$ è una qualunque funzione tale che l'integrale al membro sinistro esista. Nel caso in oggetto abbiamo all'ordine più basso

$$f_2(e^\xi) = \frac{\xi^2}{\Gamma(3)} \left(1 + \frac{\pi^2}{3\xi^2} + \dots\right) \sim \frac{\xi^2}{2} , \quad \xi \gg 1 .$$

Pertanto, nel caso di frequenze della radiazione incidente molto maggiori della frequenza di soglia e tali che $h\nu \gg kT$, risulta

$$J \sim \frac{2\pi em}{h} (\nu - \nu_0)^2 , \quad h\nu \gg kT . \quad (B)$$

- (iii) Nel regime di alte frequenze e basse temperature si evidenzia una densità di corrente saturata ed indipendente dalla temperatura (B). Nell'altro regime (A) risulta, in particolare, una densità di corrente debole ma non nulla anche per frequenze inferiori alla frequenza di soglia ν_0 , come si osserva sperimentalmente.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

29 Maggio 2002

Problema Si consideri un gas ideale ultra-relativistico di N molecole monoatomiche, racchiuse in un recipiente tridimensionale di volume V , la cui Hamiltoniana di singola molecola é data da $H_1 = |\mathbf{p}|c$, dove c é la velocità della luce nel vuoto.

- (i) Determinare, nel caso classico, la funzione di partizione canonica del gas, l'equazione di stato e l'equazione dell'adiabatica.
- (ii) Determinare la densità degli autostati di singola molecola nel caso quantistico.

Si supponga che la funzione d'onda del gas ideale sia completamente anti-simmetrica rispetto allo scambio tra le molecole e che il gas ideale sia in equilibrio termodinamico con un bagno termico a temperatura assoluta T e potenziale chimico μ .

- (iii) Determinare, nel caso quantistico, l'equazione di stato parametrica e dell'adiabatica: si commenti il risultato ottenuto in confronto a quello classico.

Soluzione

(i) Funzione di partizione canonica classica

$$Z_N(T, V) = \frac{(\pi V)^N}{N!} \left(\frac{2kT}{hc} \right)^{3N} ;$$

equazioni di stato e dell'adiabatica

$$Pv = kT , \quad Pv^{4/3} = \text{costante} .$$

(ii) Densità degli autostati di singola molecola nel limite del continuo

$$\varrho(E) = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} E^2 .$$

(iii) Equazione di stato parametrica

$$PV = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^4 f_4(z) ,$$
$$\langle N \rangle = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^3 f_3(z) ;$$

equazione dell'adiabatica: entropia costante implica z costante

$$Pv^{4/3} = hc(8\pi)^{-1/3} f_4(z) [f_3(z)]^{-4/3} = \text{costante} .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

08 Maggio 2002

Problema Si consideri un gas ideale quantistico di N molecole monoatomiche di massa m racchiuse in un recipiente cubico di spigolo L e non soggette a campi esterni.

- (i) Determinare gli autovalori e le autofunzioni del sistema, assumendo condizioni periodiche al contorno sulle pareti del recipiente per la funzione d'onda del sistema e assumendo la completa simmetria della funzione d'onda rispetto allo scambio delle molecole identiche.

Si supponga che il gas ideale sia in equilibrio termodinamico con un bagno termico a temperatura assoluta T e potenziale chimico μ .

- (ii) Determinare l'equazione di stato parametrica nel limite del continuo e nel limite termodinamico.
- (iii) Determinare l'entropia specifica - cioè per unità di massa - e l'equazione dell'adiabatica del gas, nel limite del continuo e nel limite termodinamico.
- (iv) Determinare la fluttuazione della densità media

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \equiv \frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle}$$

nel limite del continuo e nel limite termodinamico.

Soluzione

- (i) Assumendo condizione periodiche al contorno, il sistema ortonormale completo delle autofunzioni dell'operatore Hamiltoniano di singola molecola, che é autoaggiunto e compatto, risulta essere

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = L^{-3/2} \exp \left\{ 2\pi i \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{L} \right\} ,$$

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) \in \mathbf{Z}^3 .$$

I corrispondenti autovalori dello spettro puramente discreto sono dati da

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{h^2}{2mL^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) .$$

Le autofunzioni del gas ideale di Bose-Einstein di particelle identiche libere di muoversi nella scatola saranno

$$\begin{aligned} \Psi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= \Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \psi_{\mathbf{k}_1}(P1) \psi_{\mathbf{k}_2}(P2) \dots \psi_{\mathbf{k}_N}(PN) , \end{aligned}$$

dove P indica la generica permutazione $(1, 2, \dots, N) \mapsto (P1, P2, \dots, PN)$ degli N argomenti $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Per esprimere gli autovalori del gas ideale conviene introdurre i numeri di occupazione

$$\{n_{\mathbf{k}} \mid \mathbf{k} \in \mathbf{Z}^3\} , \quad n_{\mathbf{k}} + 1 \in \mathbf{N} , \quad \sum_{\mathbf{k} \in \mathbf{Z}^3} n_{\mathbf{k}} = N ,$$

per cui

$$E_N[\{n_{\mathbf{k}}\}] = \sum_{\mathbf{k} \in \mathbf{Z}^3} E_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} .$$

- (ii) Passando al limite del continuo, nel caso $0 \leq z < 1$ l'equazione di stato si scrive

$$\begin{aligned} P &= kT g_{5/2}(z) \lambda_T^{-3} , & \langle N \rangle &= V g_{3/2}(z) \lambda_T^{-3} , \\ z &= \exp\{\beta\mu\} , & \lambda_T &= \sqrt{h^2/2\pi mkT} , \end{aligned}$$

dove si utilizzano le *funzioni di Bose-Einstein di ordine s*

$$g_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} \exp\{-x\}}{1 - z \exp\{-x\}} , \quad \Re s > 0 .$$

Passando poi al limite termodinamico e nel limite $z \rightarrow 1$ si ottiene

$$P = kT \zeta(5/2) \lambda_T^{-3} , \quad \langle n \rangle = \langle n_0 \rangle + \zeta(3/2) \lambda_T^{-3} , \quad \zeta(s) = g_s(1) ,$$

dove $\langle n \rangle$ ed $\langle n_0 \rangle$ indicano rispettivamente la densità media delle molecole che occupano gli stati di singola molecola e la densità media delle molecole che occupano lo stato fondamentale $\mathbf{k} = 0$ di singola molecola. In particolare

$$\langle n_0 \rangle \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \lim_{z \uparrow 1} \frac{z}{V(1-z)} .$$

(ii) L'entropia specifica é data da

$$\frac{S(z, T, V)}{m \langle N \rangle} = \frac{k}{m} \left\{ \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \ln z \right\} \equiv s(z) , \quad 0 \leq z \leq 1 .$$

Di conseguenza, in una trasformazione reversibile adiabatica, in cui l'entropia e il numero medio delle molecole non variano, avremo che

$$\delta S = \delta \langle N \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta s = 0 \quad \Rightarrow \quad z = \text{costante} .$$

Dunque, per qualunque z fissato con $0 \leq z \leq 1$, l'equazione dell' adiabatica per un gas quantistico ideale di Bose-Einstein assume la forma

$$Pv^{5/3} = \frac{h^2}{2\pi m} g_{5/2}(z) [g_{3/2}(z)]^{-5/3} = \text{costante} .$$

(iii) Per un contenitore di volume molto grande ma finito, tale cioè che si possa passare al limite del continuo, e per $0 \leq z < 1$ lo scarto quadratico medio del numero di molecole si ottiene dalla formula

$$(\Delta N)^2 = \frac{zd}{dz} \langle N \rangle = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{1/2}(z) + \frac{z}{1-z} + \left(\frac{z}{1-z} \right)^2 ,$$

dove si é fatto uso dell'identitá

$$\frac{zd}{dz} g_s(z) = g_{s-1}(z) , \quad \Re s > 0 .$$

Pertanto la fluttuazione del numero di molecole risulta data dalla formula

$$\frac{(\Delta N)}{\langle N \rangle} = \left\{ \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{V(1-z)} \right\}^{-1} \sqrt{\frac{g_{1/2}(z)}{V\lambda_T^3} + \frac{z}{V^2(1-z)^2}} .$$

Nel limite termodinamico, per $z < 1$ otteniamo evidentemente un risultato nullo, mentre passando al limite per $z \uparrow 1$ si ricava

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \lim_{z \uparrow 1} \frac{(\Delta N)}{\langle N \rangle} = \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle n \rangle} \equiv \phi ,$$

da cui si vede esplicitamente che il parametro d'ordine ϕ rappresenta proprio la fluttuazione della densitá.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

19 Febbraio 2002

Problema Si consideri un gas ideale di molecole monoatomiche di massa m e senza spin soggette ad un potenziale esterno del tipo *trappola armonica* e al campo di gravità uniforme:

$$V(x, y, z) = \frac{m}{2}\omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) + mgz .$$

Si supponga che il sistema si trovi all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T . Si chiede di determinare:

- (i) la Funzione di Partizione di singola molecola nei casi classico e quantistico;
- (ii) i valori medi delle Forze Generalizzate relative ai parametri esterni ω e g e l'Entropia nel caso classico;
- (iii) l'Entropia del gas nel caso quantistico, supponendo che il gas ideale sia di Fermi-Dirac e che sia possibile passare al limite del continuo. Si verifichi esplicitamente il terzo Principio della Termodinamica per il sistema in esame.

Soluzione

(i) Eseguendo una traslazione del sistema di riferimento

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = z + a,$$

il potenziale in funzione delle nuove coordinate diviene

$$V(\mathbf{r}') = \frac{m}{2}\omega^2 (x'^2 + y'^2 + z'^2) - \frac{mg^2}{2\omega^2}.$$

Pertanto la Funzione di Partizione classica di singola molecola risulta essere data da

$$\begin{aligned} Z_1^{(\text{classica})}(T; \omega, g) &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ \beta \frac{mg^2}{2\omega^2} \right\} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \exp \left\{ \beta \frac{m}{2} \omega^2 \xi^2 \right\} \right)^3 \\ &= \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 \exp \left\{ \beta \frac{mg^2}{2\omega^2} \right\} \equiv \frac{\exp \{ \beta \epsilon \}}{(\beta \hbar \omega)^3}. \end{aligned}$$

Gli autovalori dell'operatore Hamiltoniano autoaggiunto e compatto

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 \mathbf{r}'^2 - \frac{mg^2}{2\omega^2},$$

sono evidentemente dati da

$$\begin{aligned} E_{n_x, n_y, n_z} &= \hbar\omega(n_x + n_y + n_z) + \frac{3}{2}\hbar\omega - \frac{mg^2}{2\omega^2}, \\ n_x + 1 &\in \mathbf{N}, \quad n_y + 1 \in \mathbf{N}, \quad n_z + 1 \in \mathbf{N}, \end{aligned}$$

da cui si ottiene la Funzione di Partizione Canonica quantistica di singola molecola

$$\begin{aligned} Z_1^{(\text{quantistica})}(T; \omega, g) &= \text{Tr} \exp \left\{ -\beta \hat{H} \right\} \\ &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \hbar \omega n - \beta \hbar \omega / 2 \right\} \right)^3 \exp \{ \beta \epsilon \} \\ &= \frac{\exp \{ \beta \epsilon \}}{8 \sinh^3(\beta \hbar \omega / 2)}. \end{aligned}$$

(ii) La funzione di partizione canonica classica per un gas ideale di N oscillatori sarà pertanto data da

$$Z_N^{(\text{classica})}(T; \omega, g) = \frac{\exp \{ N \beta \epsilon \}}{(\beta \hbar \omega)^{3N}},$$

da cui si ricavano immediatamente i valori medi delle forze generalizzate

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_g &\equiv kT \frac{\partial}{\partial g} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T; \omega, g) = N \frac{mg}{\omega^2}, \\ \mathcal{F}_\omega &\equiv kT \frac{\partial}{\partial \omega} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T; \omega, g) = N \frac{mg^2}{\omega^3} - 3N \frac{kT}{\omega}. \end{aligned}$$

L'entropia nel caso classico si ricava dalla formula

$$\begin{aligned} S^{(\text{classica})} &= k \left(1 - \frac{\beta \partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N^{(\text{classica})}(T; \omega, g) \\ &= 4Nk - 3Nk \ln(\beta \hbar \omega) , \end{aligned}$$

che risulta correttamente additiva.

(iii) Nel caso di un gas ideale di Fermi-Dirac il granpotenziale si scrive

$$\Omega(\mu, \beta; g, \omega) = kT \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \ln [1 + \exp \{ \beta \mu - \beta \epsilon_0 - \beta \hbar \omega (n_x + n_y + n_z) \}] .$$

dove si é posto per brevità

$$\epsilon_0 \equiv \frac{3}{2} \hbar \omega - \frac{mg^2}{2\omega^2} .$$

Dal momento che la separazione tra due livelli energetici successivi é pari a $\Delta E = \hbar \omega$ avremo che lo spettro dell'energia si puó considerare come quasi continuo quando l'intensità della trappola armonica é molto debole, cioè $\omega \downarrow 0$. In questo caso é lecito passare al limite del continuo sostituendo le sommatorie con integrali:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \longmapsto \int_0^{\infty} dn .$$

Pertanto potremo scrivere

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, \beta; g, \omega) &\simeq \\ kT \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z &\ln [1 + \exp \{ \beta \mu - \beta \epsilon_0 - \beta \hbar \omega (n_x + n_y + n_z) \}] . \end{aligned}$$

Supponendo $\mu \leq \epsilon_0$ potremo sviluppare in serie il logaritmo naturale

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, \beta; g, \omega) &\simeq kT \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j} \exp \{ j\beta \mu - j\beta \epsilon_0 \} \\ &\times \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \exp \{ -j\beta \hbar \omega (n_x + n_y + n_z) \} \\ &= \frac{(kT)^4}{(\hbar \omega)^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j^4} \exp \{ j\beta \mu - j\beta \epsilon_0 \} \\ &= \frac{(kT)^4}{(\hbar \omega)^3} f_4(z \exp \{ -\beta \epsilon_0 \}) , \quad z \equiv e^{\beta \mu} , \end{aligned}$$

dove si utilizzano le *funzioni di Fermi-Dirac di ordine s*

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{s-1} \exp \{ -x \}}{1 + z \exp \{ -x \}} , \quad \Re s > 0 .$$

Si noti che quest'ultima espressione del granpotenziale ha validit  $\forall \mu \in \mathbf{R}$ e rappresenta pertanto la continuazione analitica dello sviluppo in serie sopra impiegato. Ragionando in modo analogo per il numero medio di molecole otteniamo

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &\simeq \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \frac{\exp \{ \beta \mu - \beta \epsilon_0 - \beta \hbar \omega (n_x + n_y + n_z) \}}{1 + \exp \{ \beta \mu - \beta \epsilon_0 - \beta \hbar \omega (n_x + n_y + n_z) \}} \\ &= \sum_{j=0}^\infty (-1)^{j+1} \exp \{ \beta (\mu - \epsilon_0) (j + 1) \} \left[\int_0^\infty dn \exp \{ -\beta \hbar \omega n (j + 1) \} \right]^3 \\ &= \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j+1} \left(\frac{kT}{j \hbar \omega} \right)^3 \exp \{ j \beta (\mu - \epsilon_0) \} = \left(\frac{kT}{\hbar \omega} \right)^3 f_3 (z \exp \{ -\beta \epsilon_0 \}) . \end{aligned}$$

L'entropia nel caso quantistico si calcola attraverso la formula termodinamica

$$S^{(\text{quantistica})} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\mu ,$$

e tenendo conto dell'identit 

$$z \frac{\partial}{\partial z} f_s(z) = f_{s-1}(z) .$$

In definitiva si ottiene

$$\begin{aligned} S^{(\text{quantistica})} &\simeq k \left(\frac{kT}{\hbar \omega} \right)^3 [4f_4 (z \exp \{ -\beta \epsilon_0 \}) - (\ln z - \beta \epsilon_0) f_3 (z \exp \{ -\beta \epsilon_0 \})] \\ &= 4 \langle N \rangle k \frac{f_4 (\exp \{ \beta \mu - \beta \epsilon_0 \})}{f_3 (\exp \{ \beta \mu - \beta \epsilon_0 \})} - \langle N \rangle k \beta \mu + \langle N \rangle k \beta \epsilon_0 . \end{aligned}$$

Al fine di studiare il limite di bassa temperatura, nel limite del continuo, bisogna distinguere i casi $\mu < \epsilon_0$ e $\mu > \epsilon_0$. Nel primo caso, abbiamo che per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi diviene molto piccolo e quindi

$$f_s (\exp \{ \beta \mu - \beta \epsilon_0 \}) \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \exp \{ -\beta |\mu - \epsilon_0| \} .$$

Di conseguenza, per basse temperature e quando $\mu < \epsilon_0$, il numero medio delle molecole si annulla come

$$\langle N \rangle \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \left(\frac{kT}{\hbar \omega} \right)^3 \exp \left\{ -\frac{|\mu - \epsilon_0|}{kT} \right\} ,$$

mentre l'entropia come

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} k \frac{|\mu - \epsilon_0|}{\hbar \omega} \left(\frac{kT}{\hbar \omega} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{|\mu - \epsilon_0|}{kT} \right\} .$$

Nell'altro caso $\mu > \epsilon_0$, per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi-Dirac diviene molto grande. Vale allora lo sviluppo asintotico di Sommerfeld per le funzioni di Fermi-Dirac:

$$f_s(e^\xi) \stackrel{\xi \gg 1}{\approx} \frac{\xi^s}{\Gamma(s+1)} \left[1 + s(s-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{\xi^2} + s(s-1)(s-2)(s-3) \frac{7\pi^4}{360} \frac{1}{\xi^4} + \dots \right],$$

da cui ricaviamo

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{T \downarrow 0}{\approx} \langle N \rangle \frac{\pi^2 k^2}{\mu - \epsilon_0} T,$$

che dimostra l'annullarsi dell'entropia come $O(T)$ per $T \downarrow 0$. Si noti che é proprio questo il caso rilevante, in quanto é solo quando $\mu > \epsilon_0$ che si ha un numero medio non nullo di molecole allo zero assoluto: infatti

$$\langle N \rangle_0 = \lim_{T \downarrow 0} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 f_3(z \exp\{-\beta\epsilon_0\}) = \frac{1}{6} \vartheta(\mu - \epsilon_0) \left(\frac{\mu - \epsilon_0}{\hbar\omega} \right)^3.$$

Da quest'ultima relazione ricaviamo il legame tra l'energia di Fermi ϵ_F , il potenziale chimico e il numero medio degli oscillatori allo zero assoluto, cioé

$$\epsilon_F = \left| \mu - \frac{3}{2} \hbar\omega + \frac{mg^2}{2\omega^2} \right| = \hbar\omega \sqrt[3]{6 \langle N \rangle_0}.$$

Vale infine la pena di notare che il limite classico corrisponde alla situazione in cui $z \exp\{-\beta\epsilon_0\} \ll 1$ con $\langle N \rangle \gg 1$; in questo caso avremo invece

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{z \ll 1}{\approx} 4 \langle N \rangle k - \langle N \rangle k \ln z + \langle N \rangle k \beta \epsilon_0,$$

$$\langle N \rangle \stackrel{z \ll 1}{\approx} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 z \exp\{-\beta\epsilon_0\},$$

da cui, eliminando z , ricaviamo

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{z \ll 1}{\approx} 4 \langle N \rangle k - \langle N \rangle k \ln \left[\langle N \rangle \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^3 \right] = S^{(\text{classica})},$$

in accordo con la formula ottenuta in precedenza nel caso classico. Si osservi che l'espressione classica dell'entropia risulta estensiva a patto di definire il limite termodinamico nel seguente modo:

$$\langle N \rangle \longrightarrow \infty, \quad \omega \longrightarrow 0, \quad \langle N \rangle \omega^3 \equiv \omega_*^3 = \text{costante},$$

in maniera tale che l'entropia classica per molecola risulta

$$s(T; \omega_*) \stackrel{z \ll 1}{\approx} 4k - 3k \ln \frac{\hbar\omega_*}{kT}.$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

25 Settembre 2001

Problema Si consideri un gas ideale di molecole monoatomiche di massa m soggette ad un potenziale esterno del tipo *trappola armonica* :

$$V(x, y, z) = \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) .$$

Si supponga che il sistema si trovi all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T . Si chiede di determinare:

- (i) la funzione di partizione di singola molecola nei casi classico e quantistico;
- (ii) perchè ed in quali condizioni può avvenire la condensazione di Bose-Einstein;
- (iii) una stima della temperatura critica.

Soluzione

(i) Funzione di Partizione Canonica di singola molecola:

$$Z_1^{(\text{classica})}(\xi) = \xi^{-3}, \quad \xi \equiv \frac{\hbar\omega}{kT};$$

$$Z_1^{(\text{quantistica})}(\xi) = \frac{1}{8} \operatorname{csch}^3(\xi/2).$$

(ii) Gli autovalori dell'energia di singola molecola sono dati da

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar\omega(n_x + n_y + n_z) + \frac{3}{2}\hbar\omega,$$

$$n_x + 1 \in \mathbf{N}, \quad n_y + 1 \in \mathbf{N}, \quad n_z + 1 \in \mathbf{N},$$

da cui si ottiene immediatamente il numero medio delle molecole per un gas ideale di Bose-Einstein:

$$\langle N \rangle = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \frac{\exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}}{1 - \exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}}$$

$$= \frac{\exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0\}}{1 - \exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0\}} + \langle N_* \rangle, \quad \mu < \epsilon_0,$$

dove si é posto per brevità $\epsilon_0 \equiv 3\hbar\omega/2$ mentre $\langle N_* \rangle$ indica il numero medio delle molecole che occupano gli stati eccitati di singola molecola. Dal momento che $\Delta E = \hbar\omega$, per una intensità della trappola armonica sufficientemente debole lo spettro può considerarsi quasi continuo ed é lecito passare al limite del continuo sostituendo le sommatorie con integrali:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mapsto \int_0^{\infty} dn = \int_0^{\infty} \frac{dE}{\hbar\omega}.$$

Pertanto potremo scrivere

$$\langle N_* \rangle \simeq \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \frac{\exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}}{1 - \exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}}$$

$$= \sum_{j=0}^{\infty} \exp\{\beta(\mu - \epsilon_0)(j+1)\} \left[\int_0^{\infty} dn \exp\{-\beta\hbar\omega n(j+1)\} \right]^3$$

$$= \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{kT}{j\hbar\omega} \right)^3 \exp\{j\beta(\mu - \epsilon_0)\} = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 g_3(z_*),$$

in cui si é posto

$$z_* \equiv \exp\{\beta(\mu - \epsilon_0)\} = z \exp\{-3\beta\hbar\omega/2\},$$

mentre con $g_s(z)$ si indicano al solito le *funzioni di Bose-Einstein di ordine s*:

$$g_s(z) \equiv \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^s}, \quad \Re s > 1, \quad |z| \leq 1.$$

In definitiva, nel limite del continuo potremo scrivere

$$\langle N \rangle \simeq \langle N_0 \rangle + \langle N_* \rangle = \frac{z_*}{1 - z_*} + \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 g_3(z_*), \quad z_* < 1,$$

da cui il parametro d'ordine

$$\phi \equiv \frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{(kT)^3 g_3(z_*)}{\langle N \rangle (\hbar\omega)^3}.$$

Ora, poiché la funzione $g_3(z_*)$ é monotona crescente e superiormente limitata in quanto

$$\lim_{z_* \uparrow 1} g_3(z_*) = \zeta(3),$$

dove $\zeta(s)$ é la *funzione ζ di Riemann*, abbiamo che, nel limite del continuo, la condensazione di Bose-Einstein ha luogo per valori non nulli del parametro d'ordine ϕ : vale a dire,

$$0 < \frac{(kT)^3 \zeta(3)}{\langle N \rangle (\hbar\omega)^3} < 1.$$

(iii) Il limite termodinamico si ottiene riducendo l'intensità della trappola armonica in modo tale che

$$\langle N \rangle \rightarrow \infty, \quad \omega \rightarrow 0, \quad \langle N \rangle \omega^3 \equiv \omega_*^3 = \text{costante}.$$

Nel limite termodinamico e nel limite del continuo la temperatura critica é pertanto data da

$$\phi = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{(kT_c)^3 \zeta(3)}{(\hbar\omega_*)^3} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad kT_c = \frac{\hbar\omega_*}{\sqrt[3]{\zeta(3)}}.$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

10 Luglio 2001

Problema Si consideri un gas ideale di molecole monoatomiche di massa m soggette ad un potenziale esterno del tipo *trappola armonica* :

$$V(x, y, z) = \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) .$$

Si supponga che il sistema si trovi all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T . Si chiede di determinare:

- (i) l'equazione di stato e l'entropia, nel caso in cui il gas sia costituito di N molecole racchiuse in un recipiente sferico di raggio R e gli effetti quantistici siano trascurabili;
- (ii) l'equazione di stato in forma parametrica nel caso quantistico, supponendo completamente simmetrica la funzione d'onda del sistema e passando al limite $R \rightarrow \infty$;
- (iii) se il sistema può condensare.

Formule utili:

$$\int_0^u dx x^{\nu-1} e^{-x} \equiv \gamma(\nu, u) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{u^{\nu+k}}{k!(\nu+k)} .$$

Soluzione

(i) La funzione di partizione classica per gli oscillatori indipendenti é data da

$$\begin{aligned} Z_N^{(\text{classica})}(T, R; \omega) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} \left[4\pi \int_0^R dr r^2 \exp \left\{ -\beta \frac{m}{2} \omega^2 r^2 \right\} \right]^N \\ &= \frac{2^N}{\pi^{N/2}} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^{3N} \left[\gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) \right]^N . \end{aligned}$$

Pertanto la pressione radiale isotropa e l'equazione di stato si scrivono

$$\begin{aligned} P &= kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T, R; \omega) \\ &= \frac{kT}{4\pi R^2} \frac{\partial}{\partial R} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T, R; \omega) \\ &= \frac{Nm\omega^2}{4\pi R} \frac{d}{du} \ln \gamma \left(\frac{3}{2}, u \right) \Big|_{u=m\beta\omega^2 R^2/2} \\ &= \frac{2NkT}{3V} \left[u \frac{d}{du} \ln \gamma \left(\frac{3}{2}, u \right) \right]_{u=m\beta\omega^2 R^2/2} . \end{aligned}$$

L'entropia si ricava dalla formula

$$\begin{aligned} S^{(\text{classica})} &= k \left(1 - \frac{\beta\partial}{\partial\beta} \right) \ln Z_N^{(\text{classica})}(T, R; \omega) \\ &= 4Nk - 3N \ln(\beta\hbar\omega) + kN \ln \left[\frac{2\gamma(3/2, u)}{\sqrt{\pi}} \right]_{u=m\beta\omega^2 R^2/2} \\ &\quad - Nk \left[u \frac{d}{du} \ln \gamma \left(\frac{3}{2}, u \right) \right]_{u=m\beta\omega^2 R^2/2} . \end{aligned}$$

(ii) Nel limite $R \rightarrow \infty$ gli autovalori dell'energia di singola molecola sono dati da

$$\begin{aligned} E_{n_x, n_y, n_z} &= \hbar\omega(n_x + n_y + n_z) + \frac{3}{2}\hbar\omega , \\ n_x + 1 &\in \mathbf{N} , \quad n_y + 1 \in \mathbf{N} , \quad n_z + 1 \in \mathbf{N} , \end{aligned}$$

da cui si ottiene immediatamente l'equazione di stato in forma parametrica per un gas ideale di Bose-Einstein:

$$\begin{aligned} \beta\Omega(\mu, \beta; g, \omega) &= - \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \ln [1 - \exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z) \}] , \\ \langle N \rangle &= \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \frac{\exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z) \}}{1 - \exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z) \}} \\ &= \frac{\exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 \}}{1 - \exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 \}} + \langle N_* \rangle , \quad \mu < \epsilon_0 , \end{aligned}$$

dove si é posto per brevità $\epsilon_0 \equiv 3\hbar\omega/2$ mentre $\langle N_* \rangle$ indica il numero medio delle molecole che occupano gli stati eccitati di singola molecola. Dal momento che la separazione tra due livelli energetici successivi é pari a $\Delta E = \hbar\omega$ avremo che lo spettro dell'energia si puó considerare come quasi continuo quando l'intensità della trappola armonica é molto debole, cioè $\omega \downarrow 0$. In questo caso é lecito passare al limite del continuo sostituendo le sommatorie con integrali:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mapsto \int_0^{\infty} dn .$$

Pertanto potremo scrivere

$$\begin{aligned} \beta\Omega(\mu, \beta; g, \omega) = & \\ & - \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \ln [1 - \exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z) \}] . \end{aligned}$$

Supponendo $\exp \{ \beta(\mu - \epsilon_0) \} \leq 1$ potremo sviluppare in serie il logaritmo naturale

$$\begin{aligned} \beta\Omega(\mu, \beta; g, \omega) &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \exp \{ j\beta\mu - j\beta\epsilon_0 \} \\ &\times \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \exp \{ -j\beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z) \} \\ &= \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^4} \exp \{ j\beta\mu - j\beta\epsilon_0 \} \\ &= \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 g_4(\exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 \}) , \end{aligned}$$

dove con $g_s(z)$ si indicano al solito le *funzioni di Bose-Einstein di ordine s*:

$$g_s(z) \equiv \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^s} , \quad \Re s > 1 , \quad 0 \leq z \leq 1 .$$

Si noti che l'ultima espressione per il granpotenziale ha validità $\forall \mu \in \mathbf{R}$ e rappresenta pertanto la continuazione analitica dello sviluppo in serie sopra impiegato. In modo del tutto analogo per il numero medio di molecole otteniamo

$$\begin{aligned} \langle N_* \rangle &\simeq \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \frac{\exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z) \}}{1 - \exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z) \}} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \exp \{ \beta(\mu - \epsilon_0)(j+1) \} \left[\int_0^{\infty} dn \exp \{ -\beta\hbar\omega n(j+1) \} \right]^3 \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{kT}{j\hbar\omega} \right)^3 \exp \{ j\beta(\mu - \epsilon_0) \} = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 g_3(z_*) , \end{aligned}$$

in cui si é posto

$$z_* \equiv \exp \{ \beta(\mu - \epsilon_0) \} = z \exp \{ -3\beta\hbar\omega/2 \} ,$$

In definitiva, nel limite del continuo potremo scrivere

$$\begin{aligned} \Omega &= - \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega)^3} g_4(z_*) , \\ \langle N \rangle &= \langle N_0 \rangle + \langle N_* \rangle \\ &= \frac{z_*}{1 - z_*} + \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 g_3(z_*) , \quad z_* < 1 , \end{aligned}$$

da cui il parametro d'ordine

$$\phi \equiv \frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{(kT)^3 g_3(z_*)}{\langle N \rangle (\hbar\omega)^3} .$$

(iii) Poiché la funzione $g_3(z_*)$ é monotona crescente e superiormente limitata in quanto

$$\lim_{z_* \uparrow 1} g_3(z_*) = \zeta(3) ,$$

dove $\zeta(s)$ é la *funzione ζ di Riemann*, abbiamo che, nel limite del continuo, la condensazione di Bose-Einstein ha luogo per valori non nulli del parametro d'ordine ϕ : vale a dire,

$$0 < \frac{(kT)^3 \zeta(3)}{\langle N \rangle (\hbar\omega)^3} < 1 .$$

Il limite termodinamico si ottiene riducendo l'intensità della trappola armonica in modo tale che

$$\langle N \rangle \rightarrow \infty , \quad \omega \rightarrow 0 , \quad \langle N \rangle \omega^3 \equiv \omega_*^3 = \text{costante} .$$

Nel limite termodinamico e nel limite del continuo la temperatura critica é pertanto data da

$$\phi = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{(kT_c)^3 \zeta(3)}{(\hbar\omega_*)^3} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad kT_c = \frac{\hbar\omega_*}{\sqrt[3]{\zeta(3)}} .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

12 Giugno 2001

Problema Una particella senza spin di massa m e carica e è soggetta ad un campo magnetico uniforme $B > 0$ diretto secondo l'asse Oz positivo, in modo tale che l'Hamiltoniana nella gauge asimmetrica di Landau è data da

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_x + \frac{e}{c} B y \right)^2 + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) .$$

- (i) Calcolare la funzione di partizione canonica classica per unità di volume di un gas ideale di tali particelle, supponendo di potere trascurare l'interazione coulombiana fra le stesse.
- (ii) Calcolare la funzione di partizione canonica per unità di volume di singola particella nel caso quantistico.
- (iii) Calcolare la magnetizzazione media per un gas quantistico ideale delle suddette particelle nel regime di bassa degenerazione e confrontare il risultato con quello classico.
- (iv) Calcolare la densità degli autostati di singola molecola per unità di volume e la magnetizzazione media nel limite di alta degenerazione e campo debole.

Nota Bene: si assuma che la funzione d'onda del gas ideale in oggetto sia completamente antisimmetrica.

Soluzione

- (i) Per il *teorema di Bohr-van Leeuwen*, la Funzione di Partizione canonica classica per unità di volume del gas ideale di N particelle vale

$$Z_N^{(\text{classica})} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} ,$$

che risulta indipendente dal campo magnetico.

- (ii) Lo spettro puramente continuo dell'operatore Hamiltoniano di singola particella é

$$E_{n,p_z} = \frac{e\hbar B}{mc} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} , \quad n + 1 \in \mathbf{N} , \quad p_z \in \mathbf{R} ,$$

mentre il numero degli autostati degeneri per unità di area del piano Oxy é dato dal *fattore di degenerazione di Landau* $\Delta_L = eB/hc$. Pertanto la Funzione di Partizione canonica per unità di volume di singola particella nel caso quantistico risulta

$$\begin{aligned} Z(\beta; B) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \frac{eB}{h^2 c} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \left[\hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} \right] \right\} \\ &= \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{\beta \mu B}{\sinh\{\beta \mu B\}} , \quad \mu \equiv \frac{e\hbar}{2mc} . \end{aligned}$$

- (iii) Posto $x \equiv \mu B/kT$, l'equazione di stato in forma parametrica, all'ordine piú basso nel parametro di degenerazione $z \ll 1$, si scrive

$$\begin{aligned} \beta\Omega(z, \beta, V; B) &\stackrel{z \ll 1}{\approx} zV Z(\beta; B) = zV \frac{x}{\lambda_T^3} \operatorname{cosech} x , \\ \langle n \rangle &\stackrel{z \ll 1}{\approx} z \frac{x}{\lambda_T^3} \operatorname{cosech} x , \quad \lambda_T \equiv \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{-1/2} . \end{aligned}$$

D'altra parte, la magnetizzazione per unità di volume del gas di elettroni é definita come

$$\mathcal{M}_T \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right)_{z, T, V} ,$$

per cui, sempre all'ordine piú basso nel parametro di degenerazione, troviamo

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_T &\stackrel{z \ll 1}{\approx} z \frac{\mu}{\lambda_T^3} \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{\sinh x} \right) \\ &\stackrel{z \ll 1}{\approx} -\mu \langle n \rangle \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) , \end{aligned}$$

che rappresenta il diamagnetismo dovuto al moto orbitale degli elettroni. Nel limite di campo debole e/o alta temperatura, cioè $x \ll 1$, otteniamo

$$\mathcal{M}_T \stackrel{x \ll 1}{\approx} -\langle n \rangle \frac{\mu^2 B}{3kT} ,$$

vale a dire la legge di Curie con una costante di Curie negativa data da

$$|C| \equiv \mathcal{N}_A \frac{\mu^2}{3k} \simeq 0.125 \text{ erg}^\circ\text{K mol}^{-1} ,$$

dove \mathcal{N}_A indica il numero di Avogadro, da cui risulta evidente la natura puramente quantistica del diamagnetismo, che é un effetto debole dovuto al moto orbitale degli elettroni. Per campi intensi otteniamo la anti-saturazione $\mathcal{M}_T \simeq -\mu \langle n \rangle$.

- (iv) La densità degli autostati di singola molecola per unità di volume si ottiene, per definizione, come anti-trasformata di Laplace della Funzione di Partizione di singola molecola per unità di volume

$$\begin{aligned} \rho(E; B) &\equiv \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\mu B}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} ds \exp\{s\epsilon_F\} s^{-1/2} \text{cosech}\{\mu B s\} \\ &= 2\pi\sqrt{E} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \left(\frac{\mu B}{E} \right)^{1/2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{\sqrt{r}} \cos\left(r \frac{\pi E}{\mu B} - \frac{\pi}{4}\right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\mu B}{E} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{dy}{\sqrt{\pi y}} \exp\left\{-\frac{yE}{\mu B}\right\} \left(\frac{1}{\sinh y} - \frac{1}{y}\right) \right\} , \quad \gamma > 0 , \end{aligned}$$

da cui si ottiene, all'ordine piú basso nel limite di campo debole e alta degenerazione, una magnetizzazione media per unità di volume pari a

$$\mathcal{M}_T \stackrel{T \ll T_F}{\simeq} -\frac{4\pi}{3h^3} m^{3/2} \mu^2 \sqrt{2\epsilon_F} B .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

31 Maggio 2001

Problema Si consideri un gas ideale di Bose-Einstein di molecole monoatomiche di massa m e libere, cioè non soggette a campi esterni, ma vincolate a muoversi su di una linea retta. Si supponga che il sistema si trovi all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T . Si chiede di determinare:

- (i) l'equazione di stato in forma parametrica;
- (ii) il calore specifico a pressione costante;
- (iii) l'equazione dell'adiabatica con discussione del limite classico;
- (iv) in quali condizioni il sistema può condensare e, se verificate, determinare la temperatura critica e/o la densità critica.

Soluzione

(i) Osserviamo che, nel caso unidimensionale, si definisce la forza media come

$$\langle F \rangle \equiv kT \frac{\partial}{\partial L} \ln \mathcal{Z}(\mu, T, L) ,$$

dove L indica la lunghezza del segmento in cui é contenuto il gas unidimensionale, in modo tale che il granpotenziale si scrive

$$\langle F \rangle L = \Omega(\mu, T, L) = kT \ln \mathcal{Z}(\mu, T, L) .$$

Ciò premesso, passando al limite del continuo, nel caso $0 \leq z < 1$ avremo

$$L^{-1} \Omega(\mu, T) = -kT \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{h} \ln (1 - z \exp\{-\beta p^2/2m\}) ,$$

$$L^{-1} \langle N \rangle = \langle n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{h} \frac{z \exp\{-\beta p^2/2m\}}{1 - z \exp\{-\beta p^2/2m\}}$$

e cambiando la variabile d'integrazione come $|p| = \sqrt{2mkTx}$ l'equazione di stato in forma parametrica si scrive

$$\langle F \rangle = kT g_{3/2}(z) \lambda_T^{-1} , \quad \langle n \rangle = g_{1/2}(z) \lambda_T^{-1} ,$$

$$z = \exp\{\beta\mu\} , \quad \lambda_T = \sqrt{h^2/2\pi mkT} ,$$

dove si utilizzano le *funzioni di Bose-Einstein di ordine s*

$$g_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} \exp\{-x\}}{1 - z \exp\{-x\}} , \quad \Re s > 0 .$$

(ii) La condizione di invarianza della forza media all'equilibrio termico nel corso di una trasformazione reversibile si esprime come

$$\delta \langle F \rangle = 0 \Leftrightarrow \frac{3k}{2} g_{3/2}(z) dT + g_{1/2}(z) d\mu = 0 ,$$

da cui

$$\delta \langle F \rangle = 0 \Leftrightarrow \frac{d\mu}{dT} = -\frac{3}{2} k \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} .$$

La capacità termica a forza media costante e per unità di lunghezza si ottiene per definizione dalla relazione termodinamica

$$L^{-1} C_F \equiv L^{-1} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{F,N} = \frac{T}{L} \left(\frac{dS}{dT} \right)_{F,N} = T \langle n \rangle \left(\frac{ds}{dT} \right)_F ,$$

dove s indica l'entropia per molecola data da

$$s = (L \langle n \rangle)^{-1} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} k \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} - k \ln z .$$

Poiché l'entropia per molecola risulta funzione della sola fugacità avremo

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_F = \frac{ds}{d\mu} \left(\frac{d\mu}{dT} \right)_F = -\beta z \left(\frac{ds}{dz} \right) \frac{3}{2} k \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} .$$

Dalla relazione

$$z \frac{d}{dz} g_s(z) = g_{s-1}(z) ,$$

otteniamo il calore specifico, cioè la capacità termica per unità di massa a forza media costante del gas ideale di bosoni unidimensionale

$$\frac{C_F}{mL \langle n \rangle} = T \left(\frac{ds}{dT} \right)_F = \frac{9k}{4m} \left[\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right]^2 \frac{g_{-1/2}(z)}{g_{1/2}(z)} - \frac{3k}{4m} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} .$$

- (iii) In una trasformazione adiabatica reversibile di un sistema macroscopico all'equilibrio termico l'entropia ed il numero medio di molecole non variano. Di conseguenza, anche l'entropia per molecola non varia da cui segue che nel corso di una tale trasformazione la fugacità z rimane costante $\delta s(z) = 0 \Leftrightarrow z = \text{costante}$. Dall'equazione per la densità media ricaviamo

$$\sqrt{T} = \frac{h}{\ell g_{1/2}(z) \sqrt{2\pi m k}} , \quad \ell \equiv \frac{1}{\langle n \rangle} ,$$

da cui segue subito

$$\langle F \rangle \ell^3 = \frac{h^2 g_{3/2}(z)}{2\pi m [g_{1/2}(z)]^3} = \text{costante} ,$$

dove si deve notare che l'esponente 3 risulta coincidere con l'esponente classico, il quale a sua volta rappresenta il rapporto C_F/C_ℓ classico.

- (iv) Poiché nel limite del continuo abbiamo che

$$\lim_{z \uparrow 1} \langle n \rangle = \lambda_T^{-1} \lim_{z \uparrow 1} g_{1/2}(z) = \infty ,$$

un gas ideale di bosoni vincolati a muoversi su di una retta non condensa.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

22 Febbraio 2001

Problema Si consideri un gas ideale di N molecole monoatomiche di massa m racchiuse in un recipiente sferico di raggio R e soggette ad un campo di forze esterne di tipo centrale descritte dal potenziale attrattivo

$$\Psi(r) = \alpha r, \quad \alpha > 0 ,$$

dove r rappresenta la distanza dal centro del recipiente sferico. Il sistema è posto in contatto termico con un termostato a temperatura assoluta T . Si suppongano inoltre trascurabili gli effetti quantistici. Si calcolino:

- (i) l'equazione di stato del gas ;
- (ii) il valore medio della forza generalizzata ;
- (iii) si discuta il limite di campo debole.

All'istante $t = t_0$ viene praticata una piccola apertura di dimensioni $\sigma \ll 4\pi R^2$ in corrispondenza del polo nord della sfera. Si calcolino:

- (iv) la rapidità di effusione ;
- (v) la variazione nel tempo della densità ;
- (vi) la variazione di temperatura dovuta alla effusione .

Soluzione

(i) La funzione di partizione canonica del gas é data da

$$\begin{aligned} Z_N(T, V; \alpha) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \left(\int_0^R dr 4\pi r^2 \exp\{-\beta\alpha r\} \right)^N \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} (8\pi k^2 T^2)^N \\ &\quad \times \left(\frac{1 - \exp\{-\beta\alpha R\}}{\alpha^3} - \frac{R \exp\{-\beta\alpha R\}}{\alpha^2} - \frac{R^2 \exp\{-\beta\alpha R\}}{2kT\alpha} \right)^N. \end{aligned}$$

Ponendo $x \equiv \alpha\beta R$ otteniamo

$$Z_N(T, R; x) = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} (8\pi R^3)^N \left(\frac{1 - e^{-x}}{x^3} - \frac{e^{-x}}{x^2} - \frac{e^{-x}}{2x} \right)^N.$$

L'equazione di stato del gas é pertanto data da

$$PV = \frac{\alpha V}{4\pi R^2} \frac{\partial}{\partial x} \ln Z_N(T, R; x) = \frac{NkT}{6} \frac{x^3}{e^x - 1 - x - x^2/2}.$$

(ii) La forza generalizzata risulta

$$\begin{aligned} F_\alpha &= R \frac{\partial}{\partial x} \ln Z_N(T, R; x) = NR \left(\frac{x^2}{2e^x - 2 - 2x - x^2} - \frac{3}{x} \right) \\ &= NR \frac{x^3 + 3x^2 + 6x + 6 - 6e^x}{2xe^x - 2x - 2x^2 - x^3}. \end{aligned}$$

(iii) Nel limite di campo debole $x = \beta\alpha R \ll 1$ otteniamo

$$\begin{aligned} Z_N(T, R; x) &\stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right)^N, \\ PV &\stackrel{x \ll 1}{\approx} NkT, \\ F_\alpha &\stackrel{x \ll 1}{\approx} -\frac{3}{4}NR. \end{aligned}$$

(iv) Il polo Nord della sfera ha coordinate polari $(R, 0, 0)$ e, pertanto, la rapiditá di effusione – cioé il numero di molecole che escono al tempo t dall'apertura nell'unitá di tempo e per unitá di superficie – é espressa dalla formula

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(t) &= \frac{N(t) \exp\{-\beta\alpha R\}}{\int_V d^3r \exp\{-\beta\alpha r\}} \sqrt{\frac{kT}{2m\pi}} \\ &= \frac{\alpha^3 \beta^3 N(t)}{8\pi(e^x - 1 - x - x^2/2)} \sqrt{\frac{kT}{2m\pi}} \\ &\stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{x^3 N(t)}{8\pi R^3 x^3/3!} \sqrt{\frac{kT}{2m\pi}} = \frac{N(t)}{V} \sqrt{\frac{kT}{2m\pi}}. \end{aligned}$$

(v) La variazione del numero delle molecole nell'unità di tempo é pertanto data da

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\sigma\mathcal{R}(t) = -N(t) \frac{\sigma x^3}{3V(2e^x - 2 - 2x - x^2)} \sqrt{\frac{kT}{2m\pi}},$$

da cui si ottiene la legge di diminuzione esponenziale per l'effusione

$$N(t) = N(0) \exp\{-t/\tau\},$$

e la vita media, o durata media, dell'effusione

$$\tau = \frac{3V(2e^x - 2 - 2x - x^2)}{\sigma x^3} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \quad x \ll 1 \quad \frac{4\pi R^3}{3\sigma} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}.$$

(vi) Le molecole che escono dall'apertura al tempo t sono quelle contenute nel cilindro infinitesimo con base nell'apertura ed altezza pari a $v_z dt$ con velocità diretta verso l'apertura. Di conseguenza, la variazione dell'energia cinetica media delle molecole che escono attraverso l'apertura nell'unità di tempo é dato da

$$\begin{aligned} \frac{dU(t)}{dt} &= \frac{N(t) \sigma \exp\{-\beta\alpha R\}}{\int_V d^3r \exp\{-\beta\alpha r\}} [2\pi m k T(t)]^{-3/2} \\ &\quad \times \int d^3p \frac{p_z}{m} \vartheta(p_z) \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \exp\left\{-\beta(t) \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right\} \\ &= -\frac{N(t) \sigma x^3 \pi m}{6V(2e^x - 2 - 2x - x^2)} \left[\frac{2kT(t)}{m\pi}\right]^{3/2} \\ &= \frac{3}{2} k \frac{dT(t)}{dt}, \end{aligned}$$

da cui la diminuzione di temperatura nell'unità di tempo dovuta all'effusione

$$\begin{aligned} \frac{dT(t)}{dt} &= -\frac{N(t) \sigma \pi m x^3}{9kV(2e^x - 2 - 2x - x^2)} \left[\frac{2kT(t)}{m\pi}\right]^{3/2} \\ &\stackrel{x \ll 1}{\approx} -N(t) \frac{2\sigma}{3V} [T(t)]^{3/2} \sqrt{\frac{2k}{\pi m}}. \end{aligned}$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

4 Settembre 2000

Problema Si consideri un gas perfetto di molecole biatomiche a manubrio rigido immerse in un campo gravitazionale uniforme di accelerazione di gravità g . Gli atomi delle molecole sono puntiformi ed hanno masse pari a m_1 ed m_2 rispettivamente. Il gas è racchiuso entro un contenitore cilindrico di raggio ρ ed altezza L , il quale si trova all'equilibrio termico a temperatura assoluta T .

Si determini l'energia media di ciascun atomo.

Soluzione

La Hamiltoniana della molecola a manubrio si scrive come

$$H = H_1 + H_2 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + m_1gz_1 + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + m_1gz_2 ,$$

dove $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, \mathbf{p}_i, m_i , $i = 1, 2$ indicano rispettivamente le coordinate, i momenti e le masse dei due atomi puntiformi costituenti la molecola. Passando a coordinate e momenti baricentrici e relativi

$$\begin{aligned} \mathbf{R} \equiv (X, Y, Z) &= \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} ; & m_1 + m_2 &= M ; \\ \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 ; & & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| &= d , \\ \mathbf{P} = M\dot{\mathbf{R}} , & \mathbf{p} = \mu\dot{\mathbf{r}} , & \mu &= \frac{m_1m_2}{M} , \end{aligned}$$

la Hamiltoniana diviene

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + MgZ + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} .$$

Convien ora esprimere la Hamiltoniana relativa in coordinate polari sferiche $\mathbf{r} = (d, \theta, \phi)$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ e, a questo scopo, indichiamo con d_i , $i = 1, 2$ le distanze degli atomi dal punto del manubrio in cui si trova il baricentro della molecola in modo tale che

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= (X + d_1 \sin \theta \cos \phi, Y + d_1 \sin \theta \sin \phi, Z + d_1 \cos \theta) ; \\ \mathbf{r}_2 &= (X - d_2 \sin \theta \cos \phi, Y - d_2 \sin \theta \sin \phi, Z - d_2 \cos \theta) ; \\ H &= \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + MgZ + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} , & I &= m_1d_1^2 + m_2d_2^2 = \frac{1}{2}\mu d^2 , \\ p_\theta &\equiv I\dot{\theta} , & p_\phi &\equiv I\dot{\phi} \sin^2 \theta . \end{aligned}$$

Dalle relazioni

$$\mathbf{p}_1 = \frac{m_1}{M} \mathbf{P} + \mathbf{p} , \quad \mathbf{p}_2 = \frac{m_2}{M} \mathbf{P} - \mathbf{p}$$

segue subito che

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} &\equiv T_1 = \frac{m_1}{M} \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_1} + \frac{1}{M} \mathbf{P} \cdot \mathbf{p} , \\ \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} &\equiv T_2 = \frac{m_2}{M} \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_2} - \frac{1}{M} \mathbf{P} \cdot \mathbf{p} . \end{aligned}$$

La funzione di partizione canonica della molecola biatomica é data da

$$\begin{aligned} Z_2(T, V; g) &= \frac{2\pi V}{h^5} \int d^3P \exp \left\{ -\frac{\beta \mathbf{P}^2}{2M} \right\} \int_0^L \frac{dZ}{L} \exp \{ -\beta MgZ \} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \exp \left\{ -\frac{\beta p_\theta^2}{2I} \right\} \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \exp \left\{ -\frac{\beta p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \right\} \\ &= \frac{1 - e^{-\xi}}{\xi} V \frac{8\pi^2 I}{h^5} (2\pi M)^{3/2} (kT)^{5/2} , & \xi &\equiv \beta MgL . \end{aligned}$$

Risulta pertanto evidente che la media canonica del prodotto scalare $\langle \mathbf{P} \cdot \mathbf{p} \rangle$ é nulla per paritá in quanto, per esempio,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dP_x P_x \exp \left\{ -\frac{\beta P_x^2}{2M} \right\} = 0 .$$

Di conseguenza abbiamo

$$\begin{aligned} \langle T_1 \rangle &= \frac{m_1}{M} (2\pi M kT)^{-3/2} \int d^3 P \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \exp \left\{ -\frac{\beta \mathbf{P}^2}{2M} \right\} \\ &+ \frac{m_2}{M} (2\pi I kT)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \frac{p_\theta^2}{2I} \exp \left\{ -\frac{\beta p_\theta^2}{2I} \right\} \\ &+ \frac{m_2}{M} (8\pi I kT)^{-1/2} \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \exp \left\{ -\frac{\beta p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \right\} \\ &= -\frac{m_1}{M} \beta^{3/2} \frac{\partial}{\partial \beta} \beta^{-3/2} - 2 \frac{m_2}{M} \beta^{1/2} \frac{\partial}{\partial \beta} \beta^{-1/2} \\ &= \frac{kT}{M} \left(\frac{3}{2} m_2 + m_1 \right) , \end{aligned}$$

mentre in modo del tutto analogo troviamo

$$\langle T_2 \rangle = \frac{kT}{M} \left(\frac{3}{2} m_1 + m_2 \right) .$$

Si verifica subito che la somma delle energie cinetiche medie é in accordo con il teorema di equipartizione

$$\langle T_1 \rangle + \langle T_2 \rangle = \frac{5}{2} kT .$$

Veniamo ora alla media canonica dell'energia potenziale gravitazionale. Dalle relazioni

$$z_1 = Z + \frac{m_2}{M} d \cos \theta ; \quad z_2 = Z - \frac{m_1}{M} d \cos \theta ,$$

segue subito che

$$m_i g \langle z_i \rangle = m_i g \langle Z \rangle , \quad i = 1, 2$$

in quanto

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^\pi \frac{d\theta}{2} \sin \theta \cos \theta \equiv 0 .$$

Avremo pertanto in definitiva

$$\begin{aligned} m_i g \langle Z \rangle &= -\frac{m_i}{M} \frac{\beta M g}{\exp\{-\beta M g L\} - 1} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\exp\{-\beta M g L\} - 1}{\beta M g} \right) \\ &= \frac{m_i}{M} kT \frac{1 + \xi - e^\xi}{1 - e^\xi} \quad \xi \ll 1 \quad \frac{1}{2} m_i g L , \end{aligned}$$

e quindi

$$\begin{aligned}\langle H_1 \rangle &= \langle T_1 \rangle + m_1 g \langle Z \rangle \\ &= \frac{m_1}{M} kT \frac{2 + \xi - 2e^\xi}{1 - e^\xi} + \frac{3}{2} \frac{m_2}{M} kT , \\ \langle H_2 \rangle &= \langle T_2 \rangle + m_2 g \langle Z \rangle \\ &= \frac{m_2}{M} kT \frac{2 + \xi - 2e^\xi}{1 - e^\xi} + \frac{3}{2} \frac{m_1}{M} kT .\end{aligned}$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

25 Settembre 2000

Problema

In un metallo all'equilibrio termico a temperatura T gli elettroni di conduzione costituiscono con ottima approssimazione un gas ideale. Tuttavia, mentre all'interno del metallo gli elettroni si muovono quasi liberamente ed indipendentemente l'uno dall'altro, non appena uno di essi si avvicina alla superficie della porzione di metallo questo incontra una barriera di potenziale di altezza W creata dal reticolo degli ioni metallici. Si assuma che le condizioni del metallo siano tali che il numero degli elettroni che riescono ad abbandonare il metallo nell'unità di tempo sia molto più piccolo del numero totale degli elettroni medesimi nella porzione di metallo: in tale caso la grandezza della corrente emessa può essere calcolata supponendo che il gas ideale di elettroni all'interno del metallo continui a trovarsi in condizioni di equilibrio termico alla stessa temperatura T . Si determinino:

- (i) il numero medio di elettroni che abbandonano una superficie unitaria del metallo nell'unità di tempo;
- (ii) la densità di corrente termo-ionica.

Soluzione

- (i) Consideriamo una porzione unitaria della superficie del metallo e fissiamo il sistema di coordinate cartesiane in modo tale che la superficie unitaria giaccia nel piano Oxy mentre la normale esterna coincida con l'asse Oz positivo. Un elettrone del metallo potrà essere estratto se la componente p_z del suo impulso é tale che

$$p_z > \sqrt{2mW} \equiv \bar{p}_z .$$

Tenendo conto dei due stati di spin, la *rapiditá di effusione* \mathcal{R} , cioè il numero medio di elettroni che abbandonano il metallo per unitá di tempo e per unitá di superficie, sará data da

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{2}{h^3} \int d^3p \frac{p_z}{m} \vartheta(p_z - \bar{p}_z) \frac{\exp\{\beta\mu - \beta\mathbf{p}^2/2m\}}{1 + \exp\{\beta\mu - \beta\mathbf{p}^2/2m\}} \\ &= -\frac{4\pi}{\beta h^3} \int_{\bar{p}_z}^{\infty} dp_z p_z \int_0^{\infty} dp_{\perp} \frac{d}{dp_{\perp}} \ln [1 + \exp\{\beta\mu - \beta(p_{\perp}^2 + p_z^2)/2m\}] \\ &= \frac{4\pi}{\beta h^3} \int_{\bar{p}_z}^{\infty} dp_z p_z \ln [1 + \exp\{\beta\mu - \beta p_z^2/2m\}] , \end{aligned}$$

dove $\vartheta(x)$ indica la distribuzione a gradino di Heaviside, mentre si é posto $\mathbf{p} = (p_{\perp}, p_z)$. Cambiando la variabile d'integrazione:

$$x \equiv \frac{p_z^2 - 2mW}{2mkT} ,$$

otteniamo

$$\mathcal{R} = \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \ln [1 + \exp\{-\xi - x\}] ,$$

dove si é posto

$$\xi \equiv \beta(W - \mu) = \beta(W - \varepsilon_F) > 0 .$$

Infatti, abbiamo che per esempio nel tungsteno $W \simeq 13.5$ eV mentre $\varepsilon_F \simeq 9.0$ eV. Eseguendo un'integrazione per parti otteniamo

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \ln [1 + \exp\{-\xi - x\}] \\ &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} x \ln [1 + \exp\{-\xi - x\}] \Big|_0^{\infty} + \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x \exp\{-\xi - x\}}{1 + \exp\{-\xi - x\}} \\ &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} f_2(e^{-\xi}) , \end{aligned}$$

in cui

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{s-1} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}} , \quad \Re s > 0$$

é la funzione di Fermi-Dirac di ordine s .

- (ii) La densità di corrente Richardson si ottiene semplicemente moltiplicando la rapidità di effusione per la carica elettrica, come si evince subito da argomenti dimensionali:

$$J = -|e|\mathcal{R} = \frac{4\pi emk^2T^2}{h^3} f_2(e^{-\xi}) \ , \quad \xi = \frac{W - \varepsilon_F}{kT} > 0 \ .$$

Poiché nel caso in esame abbiamo

$$z = e^{-\xi} \ , \quad \xi > 0 \ , \quad 0 < z < 1 \ ,$$

ne segue subito che, all'ordine piú basso, $f_s(z) \sim z$ ed otteniamo dunque una corrente termo-ionica data da

$$J \sim \frac{4\pi emk^2T^2}{h^3} \exp \left\{ -\frac{W - \varepsilon_F}{kT} \right\} \ .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

5 Giugno 2000

Problema Si consideri un gas ideale di Fermi-Dirac di molecole monoatomiche puntiformi, tali cioè che la Hamiltoniana di singola molecola sia

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad \mathbf{r} \in V,$$

dove V indica il volume di un cubo di lato L . Supponendo che il gas si trovi all'equilibrio termico e che L sia sufficientemente grande, in modo da potere considerare lo spettro di H come continuo, si determini:

- (i) l'equazione di stato del gas in forma parametrica;
- (ii) l'entropia per molecola e si mostri che è funzione della sola fugacità z ;
- (iii) le capacità termiche a pressione e volume costante;
- (iv) l'equazione dell'adiabatica nel piano PV e si confronti con il risultato classico.

Soluzione

- (i) Nel limite del continuo in tre dimensioni spaziali, l'equazione di stato parametrica del gas ideale di Fermi-Dirac di molecole monoatomiche puntiformi senza spin é data da

$$\Omega(\mu, T, V) = PV = kT V \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z), \quad \langle N \rangle = V \lambda_T^{-3} f_{3/2}(z),$$

in cui $z = \exp\{\beta\mu\}$ é la fugacitá, $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi mkT}$ é la lunghezza d'onda termica mentre

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}}, \quad \Re s > 0$$

é la funzione di Fermi-Dirac di ordine s . Osserviamo che vale la seguente relazione di ricorrenza

$$z \frac{d}{dz} f_s(z) = f_{s-1}(z).$$

Infatti

$$\begin{aligned} f_s(z) &= \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx x^{s-1} \left[-\frac{d}{dx} \ln(1 + ze^{-x}) \right] \\ &= \frac{1}{\Gamma(s-1)} \int_0^\infty dx x^{s-2} \ln(1 + ze^{-x}), \end{aligned}$$

per cui

$$z \frac{d}{dz} f_s(z) = \frac{z}{\Gamma(s-1)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-2} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}} = f_{s-1}(z), \quad \Re s > 1.$$

- (ii) L'entropia per molecola si ricava dalla formula termodinamica

$$s \equiv \frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \frac{5}{2} k \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - k \ln z = s(z).$$

- (iii) Le capacitá termiche a pressione e volume costante si deducono dalle definizioni della termodinamica

$$\begin{aligned} C_V &\equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V, N} = T \langle N \rangle \left(\frac{ds}{dT} \right)_v, \\ v(\mu, T) &\equiv \frac{V}{\langle N \rangle} = \lambda_T^3 [f_{3/2}(z)]^{-1}; \\ C_P &\equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{P, N} = T \langle N \rangle \left(\frac{ds}{dT} \right)_P, \\ P(\mu, T) &= kT \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z). \end{aligned}$$

Abbiamo

$$\begin{aligned}\left(\frac{ds}{dT}\right)_v &= s'(z) \left(\frac{dz}{dT}\right)_v = -k\beta z \ln z + \beta z \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_v \\ \left(\frac{ds}{dT}\right)_P &= s'(z) \left(\frac{dz}{dT}\right)_P = -k\beta z \ln z + \beta z \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_P\end{aligned}$$

e dalle condizioni

$$\begin{aligned}dv &= \left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right) d\mu + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) dT = 0, \\ dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right) d\mu + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dT = 0,\end{aligned}$$

otteniamo in definitiva

$$\left(\frac{dz}{dT}\right)_v = -\frac{3}{2} k\beta z \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}, \quad \left(\frac{dz}{dT}\right)_P = -\frac{5}{2} k\beta z \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}.$$

Dal momento che, grazie alla relazione di ricorrenza, abbiamo

$$z s'(z) = \frac{3}{2} k - \frac{5}{2} k \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)},$$

ricaviamo subito le capacità termiche che risultano date da

$$\begin{aligned}C_V &= \frac{15}{4} k \langle N \rangle \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} k \langle N \rangle \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}, \\ C_P &= \frac{25}{4} k \langle N \rangle \left[\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \right]^2 \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{15}{4} k \langle N \rangle \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}.\end{aligned}$$

Si osservi che si verifica subito il limite classico

$$\lim_{z \downarrow 0} \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

- (iv) In una trasformazione adiabatica reversibile di un sistema macroscopico all'equilibrio termico l'entropia ed il numero medio di molecole non variano. Di conseguenza, anche l'entropia per molecola non varia da cui segue che nel corso di una tale trasformazione la fugacità z rimane costante $\delta s(z) = 0 \Leftrightarrow z = \text{costante}$. Dall'equazione per la densità media ricaviamo

$$T = \left[\frac{h^3}{v f_{3/2}(z) (2\pi m k)^{3/2}} \right]^{2/3},$$

da cui segue subito

$$P v^{5/3} = \frac{h^2 f_{5/2}(z)}{2\pi m [f_{3/2}(z)]^{5/3}} = \text{costante},$$

dove si deve notare che l'esponente 5/3 risulta coincidere con l'esponente classico, il quale a sua volta rappresenta il rapporto C_P/C_V classico.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

8 Maggio 2000

Problema Si consideri un gas ideale di molecole monoatomiche di massa m e carica e vincolate a muoversi nel piano Oxy e sottoposte ad un campo magnetico uniforme (costante ed omogeneo), diretto secondo l'asse Oz positivo, di intensità $B > 0$. Le molecole sono inoltre sottoposte all'azione del potenziale confinante

$$V(x, y) = \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2) .$$

Si richiede di determinare:

- (i) la funzione di partizione quantistica per singola molecola;
- (ii) la suscettività media del gas nel caso di bassa degenerazione;
- (iii) il valore medio della forza generalizzata corrispondente al parametro ω nel caso quantistico poco degenere e nel limite classico.

Soluzione

(i) Conviene scrivere il potenziale vettore nella *gauge simmetrica*

$$A_x = -\frac{1}{2}By, \quad A_y = \frac{1}{2}Bx,$$

in modo tale che la Hamiltoniana risulta

$$H(x, y; p_x, p_y) = \frac{1}{2m} \left(p_x + \frac{eB}{2c} y \right)^2 + \frac{1}{2m} \left(p_y - \frac{eB}{2c} x \right)^2 + \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2) .$$

Dimostriamo che con una trasformazione canonica é possibile ridurre la funzione di Hamilton a quella di due oscillatori armonici disaccoppiati. A questo scopo consideriamo la trasformazione canonica di generatrice

$$G(x, y; P_x, P_y | a, b) \equiv xP_x + yP_y + axy + bP_xP_y, \quad a, b \in \mathbf{R},$$

in modo tale che

$$\begin{aligned} p_x &\equiv \frac{\partial G}{\partial x} = P_x + ay; \\ p_y &\equiv \frac{\partial G}{\partial y} = P_y + ax; \\ X &\equiv \frac{\partial G}{\partial P_x} = x + bP_y; \\ Y &\equiv \frac{\partial G}{\partial P_y} = y + bP_x. \end{aligned}$$

La Hamiltoniana espressa in funzione della *frequenza di ciclotrone* $\Omega \equiv eB/mc$ e delle nuove coordinate canoniche $(X, Y; P_x, P_y)$ diviene

$$\begin{aligned} K(X, Y; P_x, P_y) &= \frac{1}{2m} \left[P_x + a(Y - bP_x) + \frac{m}{2} \Omega (Y - bP_x) \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2m} \left[P_y + a(X - bP_y) + \frac{m}{2} \Omega (X - bP_y) \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2} m \omega^2 \left[(X - bP_y)^2 + (Y - bP_x)^2 \right]. \end{aligned}$$

Fissiamo i parametri a e b imponendo l'annullamento dei termini misti XP_y e YP_x nella funzione di Hamilton $K(X, Y; P_x, P_y)$: in questo modo otteniamo

$$a = \frac{m}{2} \sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}, \quad b = \frac{1}{m\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}},$$

e di conseguenza

$$\begin{aligned}
K(X, Y; P_x, P_y) = & \frac{P_x^2}{2m} \left[\frac{1}{4} \left(1 - \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\Omega^2 + 4\omega^2} \right] \\
& + \frac{P_y^2}{2m} \left[\frac{1}{4} \left(1 + \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\Omega^2 + 4\omega^2} \right] \\
& + \frac{m}{2} X^2 \left[\omega^2 + \frac{1}{4} \left(\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} - \Omega \right)^2 \right] \\
& + \frac{m}{2} Y^2 \left[\omega^2 + \frac{1}{4} \left(\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} + \Omega \right)^2 \right].
\end{aligned}$$

Da questa funzione di Hamilton seguono le equazioni canoniche

$$\begin{aligned}
\dot{P}_x &= -\frac{\partial K}{\partial X} = -\frac{m}{2} X \left[\Omega^2 + 4\omega^2 - \Omega\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} \right], \\
\dot{X} &= \frac{\partial K}{\partial P_x} = \frac{P_x}{2m} \left[1 - \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right], \\
\dot{P}_y &= -\frac{\partial K}{\partial Y} = -\frac{m}{2} Y \left[\Omega^2 + 4\omega^2 + \Omega\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} \right], \\
\dot{Y} &= \frac{\partial K}{\partial P_y} = \frac{P_y}{2m} \left[1 + \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right],
\end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned}
\ddot{X} + \frac{1}{4} X (\Omega^2 + 4\omega^2) \left[1 - \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right]^2 &= 0, \\
\ddot{Y} + \frac{1}{4} Y (\Omega^2 + 4\omega^2) \left[1 + \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right]^2 &= 0,
\end{aligned}$$

Pertanto, se poniamo

$$\begin{aligned}
\omega_{\pm} &\equiv \frac{1}{2} \left[\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} \pm \Omega \right], \\
\mu_{\pm} &\equiv \frac{2m(\Omega^2 + 4\omega^2)}{\Omega^2 + 2\omega^2 \pm \Omega\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}},
\end{aligned}$$

la funzione di Hamilton diviene quella di due oscillatori armonici disaccoppiati:

$$K(X, Y; P_x, P_y) = \frac{P_x^2}{2\mu_-} + \frac{1}{2} \mu_- \omega_-^2 X^2 + \frac{P_y^2}{2\mu_+} + \frac{1}{2} \mu_+ \omega_+^2 Y^2.$$

Dal principio di corrispondenza segue allora che, per mezzo di una trasformazione unitaria, é possibile scrivere l'operatore Hamiltoniano nella forma

$$\hat{H} = \hbar\omega_- \left(a_-^\dagger a_- + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_+ \left(a_+^\dagger a_+ + \frac{1}{2} \right),$$

da cui lo spettro

$$E_{n_-, n_+} = \hbar\omega_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) ,$$

con $1 + n_- \in \mathbf{N}$, $1 + n_+ \in \mathbf{N}$. La funzione di partizione canonica quantistica di singola molecola risulta pertanto data da

$$\begin{aligned} Z_1(T, \omega_{\pm}) &= \sum_{n_-=0}^{\infty} \sum_{n_+=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta\hbar\omega_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right) - \beta\hbar\omega_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{4 \sinh(\beta\hbar\omega_-/2) \sinh(\beta\hbar\omega_+/2)} . \end{aligned}$$

- (ii) Nel caso di bassa degenerazione, in cui gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda sono piccoli, la funzione di partizione gran canonica e il numero medio delle molecole all'ordine più basso in $z \ll 1$ risultano

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}(z, T; B, \omega) &\stackrel{z \ll 1}{\approx} z Z_1(T, B, \omega) , \\ \langle N \rangle &\stackrel{z \ll 1}{\approx} z Z_1(T, B, \omega) . \end{aligned}$$

La magnetizzazione media si ottiene dalla formula

$$\mathcal{M} = kT \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z}(z, T; B, \omega) ,$$

Poiché risulta

$$\frac{\partial}{\partial B} \omega_{\pm} = \frac{\Omega}{2B} \left(\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \pm 1 \right) = \pm \frac{e}{mc} \frac{\omega_{\pm}}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} ,$$

ricaviamo subito la magnetizzazione media per bassa degenerazione

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &\stackrel{z \ll 1}{\approx} -\frac{1}{2} \langle N \rangle \mu_{\text{Bohr}} \left(\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} - 1 \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega_-}{2kT} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle N \rangle \mu_{\text{Bohr}} \left(\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} + 1 \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega_+}{2kT} \right) , \end{aligned}$$

dove $\mu_{\text{Bohr}} \equiv e\hbar/2mc$ é il magnetone di Bohr. Il limite di campo debole é definito da $B\mu_{\text{Bohr}} \ll \hbar\omega$. Ora, al primo ordine in $\xi \equiv B\mu_{\text{Bohr}}/\hbar\omega \ll 1$ otteniamo

$$\hbar\omega_{\pm} \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \hbar\omega(1 \pm \xi) ,$$

e quindi

$$\begin{aligned} \coth \left(\frac{\hbar\omega_{\pm}}{2kT} \right) &\stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \frac{1 \pm \tanh(\beta\hbar\omega/2) \tanh(\beta\hbar\omega\xi/2)}{\tanh(\beta\hbar\omega/2) \pm \tanh(\beta\hbar\omega\xi/2)} \\ &\stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \pm \frac{B\mu_{\text{Bohr}}}{2kT} \mp \frac{B\mu_{\text{Bohr}}}{2kT} \coth^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) . \end{aligned}$$

Di conseguenza la magnetizzazione media e la suscettività nel limite di campo debole risultano date da

$$\begin{aligned}\mathcal{M} &\stackrel{\xi \ll 1}{\approx} - \langle N \rangle B \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{\hbar\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \\ &= - \langle N \rangle B \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{2kT} \left[1 - \coth^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right], \\ \chi_T &\stackrel{\xi \ll 1}{\approx} - \langle N \rangle \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{\hbar\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \\ &= - \langle N \rangle \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{2kT} \left[1 - \coth^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right].\end{aligned}$$

Se ora consideriamo anche il regime di alte temperature, in modo tale che $B\mu_{\text{Bohr}} \ll \hbar\omega \ll kT$, dall'andamento

$$\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \stackrel{\hbar\omega \ll kT}{\approx} \frac{kT}{\hbar\omega} + \frac{\hbar\omega}{3kT},$$

otteniamo la legge di Curie diamagnetica nel regime di bassa degenerazione, campo debole e alta temperatura

$$\chi_T \approx - \langle N \rangle \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{3kT}.$$

- (iii) Il valore medio della forza generalizzata relativa al parametro ω , che rappresenta l'intensità della trappola armonica confinante, si ottiene attraverso la formula

$$\mathcal{F}_\omega = \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \omega} \right\rangle = kT \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \mathcal{Z}(z, T; B, \omega).$$

Nel limite quasi-classico di bassa degenerazione $z \ll 1$ abbiamo

$$\begin{aligned}\ln \mathcal{Z}(z, T; B, \omega) &\stackrel{z \ll 1}{\approx} z Z_1(T, B, \omega), \\ \langle N \rangle &\stackrel{z \ll 1}{\approx} z Z_1(T, B, \omega),\end{aligned}$$

e dalla relazione

$$\frac{\partial \omega_{\pm}}{\partial \omega} = \frac{2\omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}},$$

si ricava subito

$$\mathcal{F}_\omega \stackrel{z \ll 1}{\approx} - \frac{\langle N \rangle \hbar\omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega_-}{2kT}\right) + \coth\left(\frac{\hbar\omega_+}{2kT}\right) \right].$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

28 Febbraio 2000

Problema Si consideri un gas ideale di molecole monoatomiche identiche di massa m , vincolate a muoversi nel piano Oxy e soggette ad un potenziale elastico e ad un campo uniforme, in modo tale che l'operatore Hamiltoniano di singola molecola sia dato da

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (x^2 + y^2) - mgy ,$$

dove supponiamo $g > 0$. Si assuma che il gas si trovi in condizioni di bassa degenerazione, in modo che sia possibile trascurare gli effetti dovuti alla simmetria della funzione d'onda sotto permutazioni delle molecole. Il gas è all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T . Si chiede di:

- (i) calcolare il calore specifico e confrontarlo con il suo limite classico ;
- (ii) calcolare l'entropia e studiarne il limite per $T \rightarrow 0$.

Soluzione

(i) Eseguendo una traslazione del sistema di riferimento e cioè ponendo

$$x = X, \quad y = Y + \frac{g}{\omega^2}; \quad p_x = P_x, \quad p_y = P_y,$$

l'operatore Hamiltoniano di singola molecola si scrive

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} + \frac{\hat{P}_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (X^2 + Y^2) - \frac{mg^2}{2\omega^2},$$

e lo spettro é pertanto dato da

$$E_{n_x, n_y} = \hbar\omega (n_x + n_y + 1) - \frac{mg^2}{2\omega^2}, \quad n_x + 1, n_y + 1 \in \mathbf{N}.$$

La funzione di partizione canonica di singola molecola risulta

$$Z_1(T; \omega, g) = \frac{\exp\{mg^2/2kT\omega^2\}}{4 \sinh^2(\hbar\omega/2kT)},$$

Nel caso in cui sia possibile trascurare gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda – *limite di Boltzmann* – di un gas ideale di N oscillatori identici del tipo qui considerato, la corrispondente funzione di partizione canonica si scrive

$$Z_N^{(\text{Boltzmann})}(T; \omega) = \frac{\exp\{Nmg^2/2kT\omega^2\}}{4^N \sinh^{2N}(\hbar\omega/2kT)}.$$

da cui

$$\ln Z_N^{(\text{Boltzmann})}(T; \omega) \stackrel{N \gg 1}{\approx} N \left\{ 1 + \beta \frac{mg^2}{2\omega^2} - 2 \ln \left[2 \sinh \left(\beta \frac{\hbar\omega}{2} \right) \right] \right\}.$$

L'energia interna risulta pertanto data

$$U(T; \omega) \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N^{(\text{Boltzmann})}(T; \omega) \simeq -N \frac{mg^2}{2\omega^2} + N\hbar\omega \coth \left(\beta \frac{\hbar\omega}{2} \right),$$

da cui si ricava subito la capacità termica per una data intensità della trappola armonica e nel limite di Boltzmann, vale a dire

$$C_\omega \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\omega \simeq 2Nk \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \left[\coth^2 \left(\beta \frac{\hbar\omega}{2} \right) - 1 \right].$$

Dallo sviluppo

$$\coth x \stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots,$$

si ottengono immediatamente il limite classico e la prima correzione quantistica per la capacità termica, cioè

$$C_\omega \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\omega \stackrel{\hbar\omega \ll kT}{\approx} 2Nk \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \right] .$$

(ii) L'entropia canonica é definita da

$$S^{(\text{canonica})} = k \ln Z_N + k\beta U ,$$

da cui

$$S^{(\text{Boltzmann})} = Nk \left\{ 1 + \beta\hbar\omega \coth \left(\beta \frac{\hbar\omega}{2} \right) - 2 \ln \left[2 \sinh \left(\beta \frac{\hbar\omega}{2} \right) \right] \right\} .$$

Di conseguenza, nel limite classico $\hbar\omega \ll kT$ ricaviamo

$$S^{(\text{Boltzmann})} \stackrel{\hbar\omega \ll kT}{\approx} 3Nk - 2Nk \ln \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) \xrightarrow{T \downarrow 0} -\infty .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

18 Gennaio 2000

Problema Una molecola biatomica è costituita di due atomi puntiformi di massa m e carica q , in modo tale che l'energia potenziale di interazione è data da:

$$V(r) = \frac{q^2}{r} + \gamma r, \quad \gamma > 0,$$

dove r rappresenta la distanza tra i due atomi. Si consideri un gas ideale di N molecole biatomiche del tipo sopra considerato, poste entro un recipiente cilindrico ¹ di raggio R ed altezza a , all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T ed in presenza di un campo elettrico uniforme $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ diretto lungo l'asse del cilindro (si supponga $qE > 0$). Si determinino:

- (i) la funzione di partizione classica di singola molecola;
- (ii) la pressione esercitata dal gas sulle pareti del cilindro, supponendo che $(\gamma a/kT) \gg 1$.

N.B.: si lascino indicati gli integrali che non si sanno risolvere.

¹ *Suggerimento:* si scelga un sistema di assi cartesiani con l'asse Oz lungo l'asse del cilindro e tale che le basi del cilindro si trovino alle quote $z = 0$ e $z = a$ rispettivamente.

Soluzione

- (i) Indicando con Z la quota del baricentro e con (ρ, ϕ, z) le coordinate cilindriche relative, la Funzione di Partizione classica della molecola biatomica é data da

$$\begin{aligned}
 Z_2^{(\text{classica})}(\beta; R, a, q, \gamma, E) &= \left(\frac{4\pi m}{\beta h^2} \right)^3 \pi R^2 \int_0^a dZ \exp\{2\beta q E Z\} \\
 &\times \int_V d^3 r \exp \left\{ -\beta \frac{q^2}{r} - \beta \gamma r \right\} \\
 &= 2\pi^2 a R^2 \left(\frac{4\pi m}{\beta h^2} \right)^3 \frac{\sinh(\beta q E a)}{\beta q E a} \exp\{\beta q E a\} \\
 &\times \int_0^R d\rho \rho \int_0^a dz \exp \left\{ -\frac{\beta q^2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} - \beta \gamma \sqrt{\rho^2 + z^2} \right\} \\
 &= 2\pi V \left(\frac{4\pi m}{\beta^2 h^2 \gamma} \right)^3 \frac{\sinh x}{x} e^x \\
 &\times \int_0^{\beta \gamma R} d\xi \xi \int_0^{\beta \gamma a} d\eta \exp \left\{ -\frac{\beta^2 \gamma q^2}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} - \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \right\},
 \end{aligned}$$

dove sono state riscalate le variabili di integrazione come $\beta \gamma \rho = \xi$, $\beta \gamma z = \eta$ e si é posto $x \equiv \beta q E a$.

- (ii) La Funzione di Partizione classica di N molecole biatomiche é data da

$$Z_N^{(\text{classica})}(\beta; R, a, q, \gamma, E) = \frac{1}{N!} \left[Z_2^{(\text{classica})}(\beta; R, a, q, \gamma, E) \right]^N,$$

da cui si ricavano le pressioni sulle pareti del cilindro derivando rispetto ai parametri R ed a . Infatti, posto

$$\begin{aligned}
 I(\beta; R, a, q, \gamma) &\equiv \int_0^{\beta \gamma R} d\xi \xi \int_0^{\beta \gamma a} d\eta \exp \left\{ -\frac{\beta^2 \gamma q^2}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} - \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \right\} \\
 &\stackrel{a\gamma \gg kT}{\approx} \int_0^{\beta \gamma R} d\xi \xi \int_0^\infty d\eta \exp \left\{ -\frac{\beta^2 \gamma q^2}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} - \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \right\} \\
 &\equiv I_\infty(\beta; R, q, \gamma),
 \end{aligned}$$

la pressione sulla parete laterale risulta

$$\begin{aligned}
 P_R &\equiv \frac{kT}{2\pi R a} \frac{\partial}{\partial R} \ln Z_N^{(\text{classica})}(\beta; R, a, q, \gamma, E) = \frac{NkT}{\pi R^2 a} \\
 &+ \frac{N\beta\gamma^2 R^2}{2\pi R^2 a I(\beta; R, a, q, \gamma)} \int_0^{\beta \gamma a} d\eta \exp \left\{ -\frac{\beta^2 \gamma q^2}{\sqrt{(\beta \gamma R)^2 + \eta^2}} - \sqrt{(\beta \gamma R)^2 + \eta^2} \right\} \\
 &\stackrel{a\gamma \gg kT}{\approx} \frac{NkT}{V} + \frac{N\beta\gamma^2 R^2}{2V I_\infty(\beta; R, q, \gamma)} \\
 &\times \int_0^\infty d\eta \exp \left\{ -\frac{\beta^2 \gamma q^2}{\sqrt{(\beta \gamma R)^2 + \eta^2}} - \sqrt{(\beta \gamma R)^2 + \eta^2} \right\},
 \end{aligned}$$

mentre le pressioni sulle due basi superiore ed inferiore si scrivono rispettivamente

$$\begin{aligned}
 P_{\uparrow} &\equiv \frac{kT}{\pi R^2} \frac{\partial}{\partial a} \ln Z_N^{(\text{classica})}(\beta; R, a, q, \gamma, E) = \frac{NkT}{\pi R^2 a} \left[x \coth x + x \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\beta \gamma a}{I(\beta; R, a, q, \gamma)} \int_0^{\beta \gamma R} d\xi \xi \exp \left\{ -\frac{\beta^2 \gamma q^2}{\sqrt{\xi^2 + (\beta \gamma a)^2}} - \sqrt{\xi^2 + (\beta \gamma a)^2} \right\} \right] \\
 &\quad \underset{a\gamma \gg kT}{\sim} \frac{2qE}{\pi R^2} \frac{N}{1 - \exp\{-2\beta qEa\}} , \\
 P_{\downarrow} &\equiv \lim_{\epsilon \downarrow 0} \frac{kT}{\pi R^2} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln Z_N^{(\text{classica})}(\beta; R, a, \epsilon, q, \gamma, E) \underset{a\gamma \gg kT}{\sim} \frac{2qE}{\pi R^2} \frac{N}{1 - \exp\{2\beta qEa\}} .
 \end{aligned}$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

12 Ottobre 1999

Problema Una particella di massa m e carica e è soggetta ad un campo magnetico uniforme $B > 0$ diretto secondo l'asse Oz positivo e ad un campo elettrico uniforme $W > 0$ diretto secondo l'asse Oy positivo. La particella è vincolata a muoversi nel parallelepipedo definito da $-L_x \leq x \leq L_x$, $-L_y \leq y \leq L_y$, $-L_z \leq z \leq L_z$ e l'Hamiltoniana, nella gauge asimmetrica di Landau, è data da

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_x + \frac{e}{c} B y \right)^2 + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) - e W y .$$

- (i) Calcolare la funzione di partizione canonica classica per un gas ideale di tali particelle supponendo, cioè, di potere trascurare l'interazione coulombiana fra le medesime.
- (ii) Calcolare la funzione di partizione canonica di singola particella nel caso quantistico, supponendo che L_x, L_y, L_z siano molto grandi.
- (iii) Calcolare le polarizzabilità magnetica ed elettrica medie per un gas quantistico ideale delle suddette particelle nel regime di bassa degenerazione e confrontare il risultato con quello classico.

Suggerimento:

si ponga $\omega = (eB/mc)$, $p_y = p$, $q = (y + y_0)$, $y_0 = (cp_x/eB)$, $-L_y < y_0 < L_y$, $[q, p] = i\hbar$.

Soluzione

- (i) Trascurando l'interazione coulombiana tra le molecole, a seguito del teorema di Bohr-van Leeuwen la funzione di partizione canonica di N molecole risulta indipendente dal campo magnetico e data da

$$\begin{aligned} Z_N(\beta, V; W) &= \frac{(4L_x L_z)^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k T)^{3N/2} \int_{-L_y}^{+L_y} dy \exp\{\beta e W y\} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right) \frac{\sinh^N \xi}{\xi^N}, \end{aligned}$$

dove $\xi \equiv e W L_y / k T$ mentre $\lambda_T \equiv h / \sqrt{2\pi m k T}$.

- (ii) Introducendo la frequenza di ciclotrone $\omega \equiv e B / m c$ l'operatore Hamiltoniano si può mettere nella forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \left(y + \frac{c \hat{p}_x}{e B} - \frac{e W}{m \omega^2} \right)^2 + c \hat{p}_x \frac{W}{B} - \frac{e^2 W^2}{2m \omega^2}.$$

Osserviamo che $[\hat{H}, \hat{p}_x] = [\hat{H}, \hat{p}_z] = 0$; pertanto le autofunzioni dell'Hamiltoniano fattorizzano nel prodotto

$$\psi_E(x, y, z) = \varphi_E(y) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (x p_x + z p_z) \right\}$$

e, nel limite in cui L_x ed L_z sono molto grandi, gli autovalori reali p_x, p_z si possono considerare continui. Ponendo poi $y_0 \equiv c p_x / e B$, $q \equiv y + y_0$, $\hat{p}_y \equiv \hat{p}$, l'equazione di Schrödinger per le autofunzioni ridotte diviene

$$\left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \left(q - \frac{e W}{m \omega^2} \right)^2 + \frac{p_z^2}{2m} + e W y_0 - \frac{e^2 W^2}{2m \omega^2} - E \right\} \varphi_E(q) = 0,$$

che é l'equazione agli autovalori di un oscillatore armonico fittizio unidimensionale con posizione d'equilibrio $y_* = (e W / m \omega^2) - y_0 = (e W / m \omega^2) - (c p_x / e B)$. Al fine di ottenere una soluzione esplicita in termini di funzioni elementari dovremo supporre, nel limite in cui anche L_y é molto grande, che sia valida la seguente *approssimazione di Landau*: la coordinata q , cioè lo spostamento dalla posizione di equilibrio dell'oscillatore fittizio, si può fare variare su tutto l'asse reale $q \in \mathbf{R}$, mentre la posizione di equilibrio dell'oscillatore fittizio si può trovare in un intervallo grande ma finito dell'asse reale, cioè $-L_y \leq y_0 \leq L_y$. Con una tale approssimazione si ottiene immediatamente lo spettro continuo non degenero

$$E_{n, p_x, p_z} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} + c p_x \frac{W}{B} - \frac{m c^2}{2} \left(\frac{W}{B} \right)^2,$$

in cui $n + 1 \in \mathbf{N}$, $y_0, p_z \in \mathbf{R}$, mentre le autofunzioni improprie risultano

$$\begin{aligned} \psi_{n,p_x,p_z}(x,q,z) &= \frac{1}{2\pi} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (xp_x + zp_z) \right\} \\ &\times \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar} \left(q - \frac{eW}{m\omega^2} \right)^2 \right\} H_n \left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \left(q - \frac{eW}{m\omega^2} \right) \right], \end{aligned}$$

in cui H_n denota l' n -esimo polinomio di Hermite. Le autofunzioni improprie sono normalizzate come

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dz \psi_{n,p_x,p_z}(x,y,z) \psi_{N,P_x,P_z}^*(x,y,z) \\ = \delta_{n,N} \delta(p_z - P_z) \delta(p_x - P_x). \end{aligned}$$

Nell'ambito dell'approssimazione sopra descritta, potremo definire la funzione di partizione di singola molecola come

$$\begin{aligned} Z_1(\beta, V; B, W) &= \text{Tr} \exp\{-\beta\hat{H}\} \approx \exp \left\{ -\frac{\hbar\omega}{2kT} + \frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{W}{B} \right)^2 \right\} \\ &\times \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-\beta\hbar\omega n\} 2L_z \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_z}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\beta \frac{p_z^2}{2mkT} \right\} \\ &\times 2L_x \int_{-eBL_y/c}^{+eBL_y/c} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\beta c p_x \frac{W}{B} \right\} \\ &= \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{\beta\mu B}{\sinh(\beta\mu B)} \frac{\sinh \xi}{\xi} \exp \left\{ \frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{W}{B} \right)^2 \right\} \\ &= \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{b}{\sinh b} \frac{\sinh \xi}{\xi} e^{\rho/2}, \end{aligned}$$

dove $\mu \equiv e\hbar/2mc$ é il magnetone di Bohr mentre $b \equiv \beta\mu B$, $\rho \equiv \beta mc^2 W^2/B^2$.

(iii) Nel caso del gas poco degenere, l'equazione di stato all'ordine piú basso si scrive

$$\beta\Omega(\nu, \beta, V; B, W) \stackrel{z \ll 1}{\approx} z Z_1(\beta, V; B, W) \stackrel{z \ll 1}{\approx} \langle N \rangle,$$

dove ν indica il potenziale chimico e $z \equiv \exp\{\beta\nu\}$ é la fugacitá. La polarizzabilitá magnetica, cioé il momento magnetico medio per unitá di volume, si ottiene da

$$\mathcal{M}_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right)_{\nu, T, V; W} \stackrel{z \ll 1}{\approx} \mu \langle n \rangle \left(\frac{1-\rho}{b} - \coth b \right).$$

Si osserva che quest'ultima é non nulla, a differenza dal caso classico, di tipo diamagnetico, cioé di segno opposto rispetto al campo esterno, e dominata, per campi magnetici deboli e campi elettrici intensi, dal *termine di Hall*

$$\mu \langle n \rangle \left(\frac{1-\rho}{b} - \coth b \right) \stackrel{b \ll 1}{\approx} -\langle n \rangle \frac{mc^2}{B^3} W^2.$$

Per quanto riguarda la polarizzabilità elettrica, cioè il momento di dipolo elettrico medio per unità di volume, si ottiene l'espressione

$$\mathcal{P}_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)_{\nu, T, V; B} \stackrel{z \ll 1}{\approx} \langle n \rangle \left\{ \frac{mc^2}{B^2} W + eL_y \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \right\}$$

$$\stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \langle n \rangle W \left\{ \frac{mc^2}{B^2} + \frac{e^2 L_y^2}{3kT} \right\},$$

in cui compare un termine magnetico aggiuntivo rispetto alla corrispondente espressione classica.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

15 Settembre 1999

Problema Una molecola di massa m e carica elettrica e si muove nel piano Oxy ed è soggetta ad un potenziale armonico e ad un campo elettrico uniforme di intensità $\mathcal{E} > 0$ diretto lungo l'asse Oy positivo; la Hamiltoniana che la descrive sarà pertanto data da

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (x^2 + y^2) - e\mathcal{E}y .$$

Si consideri un gas ideale di tali molecole supponendo, cioè, che l'interazione coulombiana tra le molecole stesse si possa trascurare una volta raggiunto l'equilibrio termico, mettendo il gas a contatto termico con un termostato a temperatura T .

- (i) Trovare la funzione di partizione canonica e la polarizzabilità elettrica media, trascurando gli effetti quantistici.
- (ii) Calcolare la polarizzabilità elettrica media nel caso in cui il gas ideale sia un gas di Fermi-Dirac e supponendo che lo spettro di singola molecola si possa considerare come quasi continuo, cioè $\omega \downarrow 0$.

Soluzione

(i) Eseguendo una traslazione del sistema di riferimento e cioè ponendo

$$x = X, \quad y = Y + \frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2}; \quad p_x = P_x, \quad p_y = P_y,$$

l'operatore Hamiltoniano di singola molecola si scrive

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} + \frac{\hat{P}_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (X^2 + Y^2) - \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2},$$

e lo spettro é pertanto dato da

$$E_{n_x, n_y} = \hbar\omega (n_x + n_y + 1) - \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}, \quad n_x + 1, n_y + 1 \in \mathbf{N}.$$

La funzione di partizione canonica di singola molecola risulta

$$Z_1(T; \omega, \mathcal{E}) = \frac{\exp\{e^2\mathcal{E}^2/2mkT\omega^2\}}{4 \sinh^2(\hbar\omega/2kT)},$$

Nel caso in cui sia possibile trascurare gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda – *limite di Boltzmann* – di un gas ideale di N oscillatori identici del tipo qui considerato, la corrispondente funzione di partizione canonica si scrive

$$Z_N^{(\text{Boltzmann})}(T; \omega, \mathcal{E}) = \frac{\exp\{Ne^2\mathcal{E}^2/2m\omega^2kT\}}{4^N \sinh^{2N}(\hbar\omega/2kT)}.$$

da cui

$$\ln Z_N^{(\text{Boltzmann})}(T; \omega, \mathcal{E}) \stackrel{N \gg 1}{\approx} N \left\{ 1 + \beta \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2} - 2 \ln \left[2 \sinh \left(\beta \frac{\hbar\omega}{2} \right) \right] \right\}.$$

La polarizzabilità elettrica media si definisce come

$$\mathcal{P} = kT \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \ln Z_N^{(\text{Boltzmann})}(T; \omega, \mathcal{E}) \simeq N \frac{e^2\mathcal{E}}{m\omega^2},$$

che risulta indipendente dalla temperatura.

(ii) Nel caso di un gas ideale di Fermi-Dirac il granpotenziale si scrive

$$\Omega(\mu, \beta; \mathcal{E}, \omega) = kT \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \ln [1 + \exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y)\}].$$

dove si é posto per brevità

$$\epsilon_0 \equiv \hbar\omega - \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}.$$

Dal momento che la separazione tra due livelli energetici successivi é pari a $\Delta E = \hbar\omega$ avremo che lo spettro dell'energia si puó considerare come quasi continuo quando l'intensitá della trappola armonica é molto debole, cioè $\omega \downarrow 0$. In questo caso é lecito passare al limite del continuo sostituendo le sommatorie con integrali:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mapsto \int_0^{\infty} dn .$$

Pertanto potremo scrivere

$$\Omega(\mu, \beta; \mathcal{E}, \omega) \simeq kT \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \ln [1 + \exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y) \}] .$$

Supponendo $\mu \leq \epsilon_0$ potremo sviluppare in serie il logaritmo naturale

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, \beta; \mathcal{E}, \omega) &\simeq kT \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j} \exp \{ j\beta\mu - j\beta\epsilon_0 \} \\ &\quad \times \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \exp \{ -j\beta\hbar\omega(n_x + n_y) \} \\ &= \frac{(kT)^3}{(\hbar\omega)^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j^3} \exp \{ j\beta\mu - j\beta\epsilon_0 \} \\ &= \frac{(kT)^3}{(\hbar\omega)^2} f_3 (z \exp \{ -\beta\epsilon_0 \}) , \quad z \equiv e^{\beta\mu} , \end{aligned}$$

dove si utilizzano le *funzioni di Fermi-Dirac di ordine s*

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{s-1} \exp \{ -x \}}{1 + z \exp \{ -x \}} , \quad \Re s > 0 .$$

Si noti che quest'ultima espressione del granpotenziale ha validitá $\forall \mu \in \mathbf{R}$ e rappresenta pertanto la continuazione analitica dello sviluppo in serie sopra impiegato. Ragionando in modo analogo per il numero medio di molecole otteniamo

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &\simeq \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \frac{\exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y) \}}{1 + \exp \{ \beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y) \}} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^{j+1} \exp \{ \beta(\mu - \epsilon_0)(j+1) \} \left[\int_0^{\infty} dn \exp \{ -\beta\hbar\omega n(j+1) \} \right]^2 \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \left(\frac{kT}{j\hbar\omega} \right)^2 \exp \{ j\beta(\mu - \epsilon_0) \} = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^2 f_2 (z \exp \{ -\beta\epsilon_0 \}) . \end{aligned}$$

La polarizzabilitá elettrica media si ricava dalla formula termodinamica

$$\mathcal{P} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mu, T; \omega} = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^2 f_2 (z \exp \{ -\beta\epsilon_0 \}) \frac{e^2 \mathcal{E}}{m\omega^2} = \langle N \rangle \frac{e^2 \mathcal{E}}{m\omega^2} ,$$

che coincide con il risultato classico.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

13 Luglio 1999

Problema I Si consideri un gas di N molecole diatomiche di massa $2m$ non interagenti; si pensino le molecole come coppie di atomi identici di massa m uniti da un manubrio rigido aventi momento di dipolo elettrico \mathbf{d} . La Hamiltoniana classica di ogni singola molecola in presenza di un campo elettrostatico \mathbf{E} sarà data da

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{4m} + \left\{ \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} \right\} - Ed \cos \theta ,$$

dove I è il momento d'inerzia della molecola. Il gas è posto a contatto termico con un termostato a temperatura assoluta T .

- (i) Si calcoli, in assenza di campo elettrico, il contributo alla capacità termica del gas, dovuto alla rotazione del manubrio, nei regimi di alte e basse temperature, supponendo quantizzato il momento angolare $\hat{\mathbf{L}}$ del manubrio in modo tale che l'operatore Hamiltoniano di rotazione di singola molecola sia

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I}$$

e si confronti con il risultato classico.

- (ii) Assumendo che nel caso quantistico $d \cos \theta \mapsto \alpha \hat{L}_z$, dove α è una costante positiva, si calcolino la polarizzazione e la suscettività dielettrica nei casi classico e quantistico.

Soluzione

- (i) Gli autovalori e le rispettive degenerazioni dell'operatore Hamiltoniano di rotazione di singola molecola sono dati da

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad d_l = 2l+1, \quad l+1 \in \mathbf{N},$$

per cui la funzione di partizione canonica relativa ai gradi di libertà di rotazione della molecola a manubrio risulta

$$Z_1^{(\text{rotazione})} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT} \right\},$$

mentre per un gas ideale di N molecole a manubrio avremo

$$Z_N^{(\text{rotazione})} = \frac{1}{N!} \left[Z_1^{(\text{rotazione})} \right]^N$$

supponendo di potere trascurare l'interazione fra le molecole e gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda di N molecole a manubrio identiche – approssimazione di gas rarefatto. Se la temperatura è sufficientemente alta in modo che $T \gg \hbar^2/2Ik$ allora nella serie che definisce la funzione di partizione canonica saranno i termini con l grande quelli dominanti. Si osservi che, in pratica, questa condizione è sempre verificata per tutti i gas eccetto che per i due isotopi dell'idrogeno. A titolo d'esempio indichiamo i valori di $\hbar^2/2Ik$ per alcune molecole: H_2 : 85.4 °K ; D_2 : 43.0°K ; HD : 64.0°K ; N_2 : 2.9°K ; O_2 : 2.1°K ; Cl_2 : 0.36°K ; NO : 2.4°K ; HCl : 15.2°K . In questo caso è possibile valutare la funzione di partizione canonica trattando l come una variabile continua e, sostituendo la sommatoria con un integrale, ricaviamo

$$Z_1^{(\text{rotazione})} \stackrel{\beta\hbar^2 \ll 2I}{\sim} \int_0^{\infty} dl (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT} \right\} = \frac{2IkT}{\hbar^2}$$

e pertanto

$$U_N(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta) \stackrel{\beta\hbar^2 \ll 2I}{\sim} NkT.$$

Di conseguenza, quando si considerano temperature non troppo basse, il contributo alla capacità termica del gas che corrisponde alla rotazione dei manubri risulta costante e uguale ad R per una mole di gas, in accordo con il teorema classico di equipartizione. Infatti, il contributo dei gradi di libertà di rotazione alla funzione di partizione canonica classica è dato proprio da

$$\begin{aligned} Z_N^{(\text{rotazione})} &= \frac{(2\pi)^N}{N! \hbar^{2N}} \\ &\times \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\theta} \exp \left\{ -\frac{\beta p_{\theta}^2}{2I} \right\} \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\phi} \exp \left\{ -\frac{\beta p_{\phi}^2}{2I \sin^2 \theta} \right\} \right)^N \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2IkT}{\hbar^2} \right)^N. \end{aligned}$$

Nell'altro caso limite delle basse temperature $T \ll \hbar^2/2Ik$ é sufficiente tenere conto dei primi due termini della serie che definisce $Z_1^{(\text{rotazione})}$ e quindi

$$Z_1^{(\text{rotazione})} \stackrel{T \ll \hbar^2/2Ik}{\sim} 1 + 3 \exp \left\{ -\beta \hbar^2 / I \right\} ,$$

da cui otteniamo l'entropia

$$S_N = k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N(\beta) \quad \beta \hbar^2 \gg 2I$$

$$Nk \ln (1 + 3 \exp \{ -\beta \hbar^2 / I \}) - k \ln N! + 3Nk \frac{\beta \hbar^2}{I} \frac{\exp \{ -\beta \hbar^2 / I \}}{1 + 3 \exp \{ -\beta \hbar^2 / I \}} ,$$

e la capacità termica molare a basse temperature

$$C_{\text{mole}} \stackrel{\beta \hbar^2 \gg 2I}{\sim} 3R \left(\frac{\hbar^2}{IkT} \right)^2 \exp \{ -\hbar^2 / IkT \} .$$

(ii) In presenza di un campo elettrostatico uniforme avremo

$$\begin{aligned} Z_1(T; E) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT} \right\} \sum_{m=-l}^l \exp \left\{ m \frac{\alpha \hbar E}{kT} \right\} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT} \right\} \frac{\sinh[\varepsilon(2l+1)]}{\sinh \varepsilon} , \end{aligned}$$

dove $\varepsilon \equiv \alpha \hbar E / 2kT$. Nel caso di temperature non troppo basse possiamo utilizzare la funzione di partizione canonica classica

$$Z_1^{(\text{classica})}(T, V; E) = \frac{V(4\pi mkT)^{3/2}}{h^5} (2\pi IkT) \frac{2\pi}{\varepsilon} \sinh(2\varepsilon) ,$$

da cui la polarizzabilità dielettrica

$$\mathcal{P} = \frac{\alpha \hbar}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T, V; \varepsilon) = N \alpha \hbar \left\{ \coth(2\varepsilon) - \frac{1}{2\varepsilon} \right\} ,$$

che, nel caso di campi elettrici molto deboli $\varepsilon \ll 1$, si riduce a

$$\mathcal{P} \stackrel{\varepsilon \ll 1}{\approx} N \frac{(\alpha \hbar)^2}{3kT} E .$$

Alle basse temperature possiamo di nuovo limitarci ai primi due termini della serie che definisce $Z_1(T; E)$ e ricaviamo

$$Z_1(T; E) \stackrel{\beta \hbar^2 \gg 2I}{\sim} 1 + 3 \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{IkT} \right\} \frac{\sinh(3\varepsilon)}{\sinh \varepsilon}$$

da cui si ottiene subito

$$\mathcal{P} \stackrel{\beta \hbar^2 \gg 2I}{\sim} \frac{3}{2} N \alpha \hbar \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{IkT} \right\} \frac{\sinh(3\varepsilon)}{\sinh \varepsilon} \{ 3 \coth(3\varepsilon) - \coth \varepsilon \} .$$

Quest'ultima espressione, valida per basse temperature, nel caso di campi elettrici molto deboli $\varepsilon \ll 1$ si riduce a

$$\mathcal{P} \stackrel{\beta \hbar^2 \gg 2I}{\sim} 6NE \frac{(\alpha \hbar)^2}{kT} \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{IkT} \right\} .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

22 Febbraio 1999

Problema Si consideri un gas ideale di N molecole monoatomiche racchiuse in un recipiente sferico di raggio R e soggette ad un campo di forze esterne di tipo centrale descritte dal potenziale

$$\Psi(r) = Fr + \frac{G}{r}, \quad F > 0, \quad G > 0,$$

dove r rappresenta la distanza dal centro del recipiente sferico. Si noti che il primo termine del potenziale rappresenta una trappola radiale lineare che confina le molecole. Il sistema è posto in contatto termico con un termostato a temperatura assoluta T . Supponendo trascurabili gli effetti quantistici, si calcolino:

- (i) l'equazione di stato del gas;
- (ii) i valori medi delle forze generalizzate

$$\mathcal{F} \equiv \left\langle -\frac{\partial H}{\partial F} \right\rangle, \quad \mathcal{G} \equiv \left\langle -\frac{\partial H}{\partial G} \right\rangle,$$

dove H è la Hamiltoniana del sistema.

- (iii) Nel limite in cui il volume del recipiente è molto grande, supponendo fissato il numero N di molecole, si ottenga una formula approssimata per \mathcal{G} nel caso di una trappola radiale lineare molto intensa.

Suggerimento : posto $z \equiv 2\beta\sqrt{FG}$, dove $\beta = 1/kT$, mentre

$$I_\infty(\beta, F, G) \equiv \int_0^\infty dr \exp \left\{ -\beta Fr - \beta \frac{G}{r} \right\} = 2\sqrt{\frac{G}{F}} K_1(z),$$

dove K_1 è la funzione di Bessel modificata di ordine uno, vale l'andamento asintotico

$$K_1(z) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z}, \quad z \gg 1.$$

Soluzione

(i) Poiché la Hamiltoniana di singola molecola é data da

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + Fr + \frac{G}{r} ,$$

la funzione di partizione canonica classica per il sistema risulta evidentemente

$$\begin{aligned} Z_N(T, R; F, G) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int d^3p \int_V d^3r \exp\{-\beta H\} \right)^N \\ &= \frac{(4\pi)^N}{N!h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \left[\int_0^R dr r^2 \exp\{-\beta(Fr + G/r)\} \right]^N , \end{aligned}$$

da cui si ricavano immediatamente la pressione sulla parete del recipiente

$$P = \frac{kT}{4\pi R^2} \frac{\partial}{\partial R} \ln Z_N(T, R; F, G) = \frac{NkT}{4\pi} \frac{\exp\{-\beta(FR + G/R)\}}{\int_0^R dr r^2 \exp\{-\beta(Fr + G/r)\}}$$

e l'equazione di stato

$$PV = \frac{NkT}{3} \frac{R^3 \exp\{-\beta(FR + G/R)\}}{\int_0^R dr r^2 \exp\{-\beta(Fr + G/r)\}} .$$

(ii) I valori medi delle forze generalizzate risultano

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= kT \frac{\partial}{\partial F} \ln Z_N(T, R; F, G) = -N \frac{\int_0^R dr r^3 \exp\{-\beta(Fr + G/r)\}}{\int_0^R dr r^2 \exp\{-\beta(Fr + G/r)\}} , \\ \mathcal{G} &= kT \frac{\partial}{\partial G} \ln Z_N(T, R; F, G) = -N \frac{\int_0^R dr r \exp\{-\beta(Fr + G/r)\}}{\int_0^R dr r^2 \exp\{-\beta(Fr + G/r)\}} . \end{aligned}$$

(iii) Dalle definizioni suggerite nel testo risulta

$$I_\infty(\beta, F, G) = 4\beta \frac{G}{z} K_1(z) = \frac{z}{\beta F} K_1(z) .$$

Ponendo

$$I_\infty^{(n)}(\beta, F, G) \equiv \int_0^\infty dr r^n \exp\left\{-\beta Fr - \beta \frac{G}{r}\right\} , \quad n \in \mathbf{N} ,$$

dalle identità

$$\begin{aligned} I_\infty^{(n)}(\beta, F, G) &= (-1)^n \beta^{-n} \frac{\partial^n}{\partial F^n} I_\infty(\beta, F, G) , \\ \frac{\partial}{\partial F} &= \frac{\partial z}{\partial F} \frac{\partial}{\partial z} = 2\beta^2 \frac{G}{z} \frac{\partial}{\partial z} , \end{aligned}$$

si ottiene la relazione

$$I_{\infty}^{(n)}(\beta, F, G) = (-1)^n \left(2\beta \frac{G}{z}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial F^n} I_{\infty}(\beta, F, G) .$$

Indicando con l'apice ' la derivata rispetto a z si ottengono facilmente le formule valide nel limite di R molto grande, cioè

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \stackrel{R \rightarrow \infty}{\sim} -N \frac{I_{\infty}^{(3)}(\beta, F, G)}{I_{\infty}^{(2)}(\beta, F, G)} &= 2N \frac{\beta G}{z} \frac{I_{\infty}'''}{I_{\infty}''} , \\ \mathcal{G} \stackrel{R \rightarrow \infty}{\sim} -N \frac{I_{\infty}^{(1)}(\beta, F, G)}{I_{\infty}^{(2)}(\beta, F, G)} &= \frac{Nz}{2\beta G} \frac{I_{\infty}'}{I_{\infty}''} . \end{aligned}$$

Dagli andamenti asintotici dominanti

$$\begin{aligned} I_{\infty}(\beta, F, G) &= 4\beta \frac{G}{z} K_1(z) \stackrel{z \gg 1}{\sim} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \beta G z^{-3/2} e^{-z} ; \\ I_{\infty}^{(1)}(\beta, F, G) &\stackrel{z \gg 1}{\sim} -\sqrt{\frac{\pi}{2}} \beta G z^{-3/2} e^{-z} ; \\ I_{\infty}^{(2)}(\beta, F, G) &\stackrel{z \gg 1}{\sim} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \beta G z^{-3/2} e^{-z} , \end{aligned}$$

si ricava subito il contributo dominante alla forza generalizzata \mathcal{G} nel limite di trappola radiale lineare molto intensa

$$\mathcal{G} \approx -N \sqrt{\frac{F}{G}} .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

08 Settembre 1998

Problema I Un contenitore di volume V_0 contiene N_0 molecole. Assumendo che non vi sia correlazione alcuna tra le posizioni delle varie molecole, si richiede di:

- (i) calcolare la distribuzione di probabilità $p(N, V; N_0, V_0)$ che una regione di volume V , situata ovunque all'interno del contenitore, contenga esattamente N molecole;
- (ii) mostrare che, se N_0 ed N sono entrambi numeri molto grandi, la distribuzione di probabilità $p(N, V; N_0, V_0)$ assume una forma gaussiana e calcolare il valore medio $\langle N \rangle$ e lo scarto quadratico medio ΔN .

Problema II Si consideri un gas ideale di N molecole diatomiche di massa $2m$ e momento di dipolo elettrico d , poste in un campo elettrico esterno uniforme di intensità E . La Hamiltoniana di ogni singola molecola è pertanto data da:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{4m} + \left\{ \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} \right\} - Ed \cos \theta ,$$

dove I è il momento d'inerzia della molecola. Il gas è posto a contatto termico con un termostato a temperatura assoluta T . Assumendo che $|Ed| \ll kT$, si studi la termodinamica del gas e, in particolare, si calcolino la polarizzazione elettrica media e la costante dielettrica.

Soluzione

I (i) La distribuzione di probabilità risulta

$$p(N, V; N_0, V_0) = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^{N_0 - N} \left(\frac{V}{V_0} \right)^N ,$$

che soddisfa le condizioni

$$p(N, V; N_0, V_0) \geq 0 , \quad \sum_{N=0}^{N_0} p(N, V; N_0, V_0) = 1 .$$

I (ii) Utilizzando la formula di *De Moivre – Stirling*

$$a! = \int_0^\infty dx x^a e^{-x} = \left(\frac{a}{e} \right)^a \sqrt{2\pi a} \left[1 + O\left(\frac{1}{a} \right) \right] , \quad a \rightarrow \infty ,$$

nel caso di N_0 ed N molto grandi, é immediato mostrare che la distribuzione di probabilità $p(N, V; N_0, V_0)$ ammette un massimo per

$$N = N_* \equiv N_0 \frac{V}{V_0} \gg 1 .$$

Infatti

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N} \ln p(N, V; N_0, V_0) &\stackrel{N_0, N \gg 1}{\sim} -\ln N + \ln(N_0 - N) - \ln(V_0 - V) + \ln V , \\ \frac{\partial^2}{\partial N^2} \ln p(N, V; N_0, V_0) &\stackrel{N_0, N \gg 1}{\sim} -\frac{N_0}{N(N_0 - N)} < 0 . \end{aligned}$$

Ricordiamo che la semi-larghezza della distribuzione di probabilità $p(N, V; N_0, V_0)$ nell'intorno del suo punto di massimo N_* é definita come

$$\begin{aligned} w(N_*) &\equiv \left[\left| \frac{\partial^2}{\partial N^2} \ln p(N, V; N_0, V_0) \right| \right]_{N=N_*}^{-1/2} \\ &\stackrel{N_0 \gg 1}{\sim} \frac{\sqrt{N_0 V (V_0 - V)}}{V_0} , \end{aligned}$$

da cui risulta peraltro evidente che la semi-larghezza cresce come $\sqrt{N_0}$, per V_0, V fissati, mentre la semi-larghezza relativa $w(N_*)/N_*$ decresce come $1/\sqrt{N_0}$. Di conseguenza, in accordo con il teorema del limite centrale di Laplace [si veda per esempio: A.I. Khinchin, *Mathematical foundations of statistical mechanics*, Dover Publication Inc., New York (1949) pag. 166], per N_0, N abbastanza grandi la distribuzione di probabilità $p(N, V; N_0, V_0)$ diviene gaussiana

$$\begin{aligned} p(N, V; N_0, V_0) &\stackrel{N_0, N \gg 1}{\sim} p(N_*, V; N_0, V_0) \exp \left\{ -\frac{V_0^2 (N - N_*)^2}{2N_0 V (V_0 - V)} \right\} , \\ N_* &\equiv N_0 \frac{V}{V_0} \gg 1 . \end{aligned}$$

In tale limite, il valore medio di N e lo scarto quadratico medio sono rispettivamente dati da

$$\langle N \rangle \stackrel{N_0, N \gg 1}{\sim} N_0 \frac{V}{V_0},$$

$$\Delta N \stackrel{N_0, N \gg 1}{\sim} \frac{\sqrt{N_0 V (V_0 - V)}}{V_0}.$$

II La funzione di partizione canonica classica di singola molecola risulta

$$Z_1^{(\text{classica})}(T, V; E) = \frac{V(4\pi mkT)^{3/2}}{h^5} (8\pi^2 IkT) \frac{\sinh x}{x},$$

dove $x \equiv Ed/kT$, da cui la polarizzabilità dielettrica

$$\mathcal{P} = d \frac{\partial}{\partial x} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T, V; x) = Nd \left\{ \coth x - \frac{1}{x} \right\},$$

che, nel caso di campi elettrici molto deboli $x \ll 1$, si riduce a

$$\mathcal{P} \stackrel{x \ll 1}{\sim} N \frac{d^2}{3kT} E.$$

La suscettività dielettrica molare per campi deboli risulta quindi

$$\chi_{\text{mole}} = \frac{\mathcal{N}_A d^2}{3kT},$$

dove \mathcal{N}_A é il numero di Avogadro, da cui la costante dielettrica

$$\mathcal{K} = \frac{\mathcal{N}_A d^2}{3k}.$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

21 Luglio 1998

Problema Un gas composto da N molecole puntiformi monoatomiche di massa m , racchiuse entro un recipiente sferico di raggio R , è descritto da una Hamiltoniana del tipo

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

dove

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq j < k \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) + \sum_{i=1}^N \Psi(\mathbf{r}_i; \alpha_1, \alpha_2) ,$$

in cui

$$\Phi(r) = \begin{cases} +\infty , & \text{se } r < r_0 ; \\ -\Phi_0 (r_0/r)^6 , & \text{se } r \geq r_0 , \end{cases}$$

dove Φ_0 ed r_0 sono costanti, mentre

$$\Psi(r; \alpha_1, \alpha_2) = \frac{\alpha_1}{r^2} + \alpha_2 r^2 , \\ (\alpha_1 > 0 , \alpha_2 > 0) .$$

Il sistema è all'equilibrio termodinamico in contatto termico con un termostato a temperatura T . Si richiede:

- (i) nel limite in cui le forze interatomiche si possono trascurare – si precisi sotto quali condizioni sui parametri ciò avviene – calcolare la pressione sulle pareti; calcolare poi, nel limite di volume del recipiente molto grande, le forze medie generalizzate relative ai parametri α_1 ed α_2 e l'entropia del sistema.
- (ii) Nel caso $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$, si determini l'equazione di stato approssimata supponendo il gas diluito – specificare le condizioni sui parametri che giustificano tale approssimazione.

Si noti che:

$$\int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{a}{r^2} - br^2\right) dr = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{b^3}} \left(1 + 2\sqrt{ab}\right) \exp\left(-2\sqrt{ab}\right) , \quad a > 0 , b > 0 .$$

Soluzione

- (i) Nel caso in cui $\Phi_0 \ll kT$ é sicuramente lecito trascurare il potenziale interatomico (limite di gas ideale). In tali condizioni e tenendo conto della presenza di una trappola armonica che confina le molecole, la funzione di partizione canonica classica del gas risulta

$$Z_N(\beta, R; \alpha_1, \alpha_2, \Phi_0, r_0) \stackrel{\Phi_0 \ll kT}{\approx} \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} (4\pi)^N \times \left[\int_0^R dr r^2 \exp \{-\beta\Psi(r; \alpha_1, \alpha_2)\} \right]^N ,$$

da cui la pressione

$$P = \frac{kT}{4\pi R^2} \frac{\partial}{\partial R} \ln Z_N \stackrel{\Phi_0 \ll kT}{\approx} \frac{NkT}{4\pi} \frac{\exp \{-\beta\Psi(R; \alpha_1, \alpha_2)\}}{\int_0^R dr r^2 \exp \{-\beta\Psi(r; \alpha_1, \alpha_2)\}} .$$

Nel limite di volume infinito per la funzione di partizione canonica, che esiste grazie alla presenza della trappola armonica $\alpha_2 r^2$, abbiamo

$$\lim_{R \rightarrow \infty} Z_N(\beta, R; \alpha_1, \alpha_2, \Phi_0, r_0) = Z_N^{(\infty)}(\beta; \alpha_1, \alpha_2, \Phi_0, r_0) \stackrel{\Phi_0 \ll kT}{\approx} \frac{(2m/\alpha_2)^{3N/2}}{h^{3N}} (\pi/\beta)^{3N} (1 + 2\beta\sqrt{\alpha_1\alpha_2})^N \exp \{-2N\beta\sqrt{\alpha_1\alpha_2}\} ,$$

da cui si ricavano facilmente le forze generalizzate

$$\mathcal{F}_1 \equiv kT \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \ln Z_N^{(\infty)} \stackrel{\Phi_0 \ll kT}{\approx} -\frac{2N\beta\alpha_2}{1 + 2\beta\sqrt{\alpha_1\alpha_2}} ,$$

$$\mathcal{F}_2 \equiv kT \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \ln Z_N^{(\infty)} \stackrel{\Phi_0 \ll kT}{\approx} -NkT \left(\frac{3}{2\alpha_2} + \frac{2\beta^2\alpha_1}{1 + 2\beta\sqrt{\alpha_1\alpha_2}} \right) .$$

Si osservi che \mathcal{F}_2 diverge per $\alpha_2 \rightarrow 0$, in assenza cioé della trappola armonica. Sempre nel limite di volume infinito, l'entropia risulta

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \stackrel{\Phi_0 \ll kT}{\approx} Nk \left\{ 4 + 2 \ln(kT) + \frac{3}{2} \ln \frac{2m\pi^2}{\alpha_2 h^2} + \ln(kT + 2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}) - \frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{kT + 2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}} \right\} .$$

- (ii) Nel caso in cui $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ la Hamiltoniana del gas è

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{j=i+1}^N \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} .$$

La funzione di partizione classica per il gas diluito sarà dunque

$$\begin{aligned}
 Z_N(T, V) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \prod_{1 \leq i < j \leq N} [1 + f(\beta; |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)] \\
 &= \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 + \frac{2\pi N(N-1)}{V} \int_0^\infty dr r^2 f(\beta; r) + \dots \right\}, \\
 f(\beta; r) &\equiv \exp\{-\beta\Phi(r)\} - 1.
 \end{aligned}$$

Abbiamo poi

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty dr r^2 f(\beta; r) &= -\frac{r_0^3}{3} + \int_{r_0}^\infty dr r^2 [\exp\{\beta\Phi_0(r_0/r)^6\} - 1] \\
 &= -\frac{r_0^3}{3} \left[1 - \sum_{n=1}^\infty \frac{(\beta\Phi_0)^n}{n!(2n-1)} \right],
 \end{aligned}$$

da cui si ricava il contributo dominante alla funzione di partizione canonica classica nell'ipotesi di $N^2 r_0^3/V \leq 1$

$$Z_N(T, V) \approx \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 - \frac{V_0 N^2}{2V} \left[1 - \sum_{n=1}^\infty \frac{(\beta\Phi_0)^n}{n!(2n-1)} \right] \right\}.$$

dove $V_0 \equiv 4\pi r_0^3/3$. L'equazione di stato approssimata assume dunque la forma

$$\beta P v \approx 1 + \frac{V_0}{2v} \left[1 - \sum_{n=1}^\infty \frac{(\beta\Phi_0)^n}{n!(2n-1)} \right], \quad \frac{V_0}{v} \ll 1,$$

da cui si evince, nei casi realistici, una diminuzione della pressione rispetto al caso del gas perfetto dovuto alla presenza del potenziale intermolecolare attrattivo in quanto $\beta\Phi_0 \simeq 10^{-2}$ in condizioni standard.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

23 Giugno 1998

Problema I Si consideri un gas ideale costituito di N molecole monoatomiche ultra-relativistiche, tali cioè che la Hamiltoniana sia data da

$$H_N = \sum_{j=1}^N |\mathbf{p}_j|c ,$$

dove c è la velocità della luce. Il gas è racchiuso entro un recipiente di volume V , all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . Si determinino:

- i) la funzione di partizione;
- ii) l'equazione di stato;
- iii) il calore specifico a volume costante;
- iv) il valore di $\gamma = (C_P/C_V)$.
- v) Mostrare inoltre che, nel caso generale in cui

$$H_N = \sum_{j=1}^N \sqrt{\mathbf{p}_j^2 c^2 + m^2 c^4} ,$$

dove m è la massa a riposo delle molecole, il teorema di equipartizione si riduce a

$$\left\langle \frac{mv_j^2}{\sqrt{1 - v_j^2/c^2}} \right\rangle = 3kT , \quad \forall j = 1, 2, \dots, N ,$$

dove $v_j = |\mathbf{v}_j|$ è la velocità della j -esima molecola.

Problema II I livelli energetici di un oscillatore quantistico *anarmonico* unidimensionale possono essere approssimati con la relazione:

$$\varepsilon_n \simeq \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left\{ 1 - x \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} ; \quad n = 0, 1, 2, \dots .$$

Il parametro x , che supponiamo molto minore di uno, rappresenta il grado di anarmonicità. Determinare, al primo ordine in x ed al secondo ordine in $y \equiv \beta\hbar\omega$, la capacità termica per un sistema ideale di N oscillatori anarmonici all'equilibrio termico a temperatura assoluta T , trascurando gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda del sistema.

Soluzione

I (i) Funzione di partizione canonica classica

$$Z_N(T, V) = \frac{(\pi V)^N}{N!} \left(\frac{kT}{\pi \hbar c} \right)^{3N} ;$$

(ii) equazione di stato

$$PV = NkT .$$

(iii) L'energia interna risulta

$$U = 3NkT ,$$

da cui

$$PV = \frac{U}{3} , \quad c_V = \frac{3k}{m} .$$

(iv) Entropia

$$S = k \ln Z_N - \frac{U}{T} = kN \left[\ln(8\pi V) - \ln N - 2 - 3 \ln \left(\frac{2\pi \hbar c}{kT} \right) \right]$$

per cui

$$dS = 0 \quad \Leftrightarrow \quad PV^{4/3} = \text{costante} ,$$

e quindi

$$c_P = \frac{4k}{m} ,$$

come é evidente dal momento che l'equazione di stato é sempre quella del gas perfetto.

(v) Posto

$$\tau_j \equiv \frac{mv_j^2}{\sqrt{1 - v_j^2/c^2}} ,$$

ricordiamo che la relazione relativistica tra impulso e velocità della j -esima particella si scrive

$$\mathbf{p}_j = \frac{m\mathbf{v}_j}{\sqrt{1 - v_j^2/c^2}} ,$$

da cui si ricava subito

$$\mathbf{v}_j = \frac{c\mathbf{p}_j}{\sqrt{p_j^2 + m^2c^2}} ,$$
$$\tau_j = \frac{cp_j^2}{\sqrt{p_j^2 + m^2c^2}} .$$

Il valore medio della quantità τ_j risulta pertanto

$$\begin{aligned}
\langle \tau_j \rangle &= \frac{\int d^3 p_j \, c p_j^2 (p_j^2 + m^2 c^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}{\int d^3 p_j \, \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}} \\
&= \frac{c \int_0^\infty dp_j \, p_j^4 (p_j^2 + m^2 c^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}{\int_0^\infty dp_j \, p_j^2 \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}} \\
&= \frac{c \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \, p_j^4 (p_j^2 + m^2 c^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \, p_j^2 \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}} .
\end{aligned}$$

Integrando per parti l'espressione al numeratore si ottiene

$$\begin{aligned}
&c \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \, p_j^4 (p_j^2 + m^2 c^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\} = \\
&- kT p^3 \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\} \Big|_{-\infty}^{+\infty} \\
&+ 3kT \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \, p_j^2 \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\} ,
\end{aligned}$$

da cui l'asserto

$$\langle \tau_j \rangle = 3kT , \quad \forall j = 1, 2, \dots, N .$$

Si osservi che la quantità τ_j non corrisponde all'energia cinetica relativistica della j -esima particella: quest'ultima é data da

$$T_j = mc^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - v_j^2/c^2}} - 1 \right] ,$$

[*cfr.* Robert Resnick (1968): *Introduzione alla Relativitá Ristretta*, Casa Editrice Ambrosiana (Milano)] per cui, nel caso relativistico, non é piú l'energia cinetica che si equipartisce tra i gradi di libertá del sistema.

II La funzione di partizione canonica per un singolo oscillatore si scrive

$$\begin{aligned}
Z_1(\beta; \omega, x) &\equiv \text{Tr} \exp \left\{ -\beta \hat{H}_1(\omega, x) \right\} \\
&\simeq \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} ,
\end{aligned}$$

che, al primo ordine in x , si può approssimare come

$$\begin{aligned} Z_1(\beta; \omega, x) &\stackrel{x \ll 1}{\approx} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -y \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} \left[1 - xy \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{csch}(y/2) + \frac{xy}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \operatorname{csch}(y/2) \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{csch}(y/2) \left[1 - \frac{xy}{4} + \frac{xy}{2} \operatorname{coth}^2(y/2) \right] . \end{aligned}$$

Trascurando le proprietà di simmetria della funzione d'onda del gas ideale di oscillatori identici (limite di Boltzmann), la funzione di partizione canonica si scrive

$$Z_N(\beta; \omega, x) \stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{\operatorname{csch}^N(y/2)}{2^N} \left[1 - \frac{xy}{4} + \frac{xy}{2} \operatorname{coth}^2(y/2) \right]^N ,$$

da cui, tenendo conto dell'identità

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \hbar \omega \frac{\partial}{\partial y} ,$$

si ricava subito la formula approssimata per l'energia interna

$$\begin{aligned} U_N(T; \omega, x) &\stackrel{x \ll 1}{\approx} N \hbar \omega \frac{\partial}{\partial y} \left[\ln \sinh(y/2) + \frac{xy}{4} - \frac{xy}{2} \operatorname{coth}^2(y/2) \right] \\ &= \frac{\hbar \omega}{2} \left[\operatorname{coth}(y/2) + \frac{x}{2} - xy \operatorname{coth}(y/2) - x \operatorname{coth}^2(y/2) + xy \operatorname{coth}^3(y/2) \right] . \end{aligned}$$

Dall'identità

$$\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{ky^2}{\hbar \omega} \frac{\partial}{\partial y} ,$$

e dallo sviluppo

$$\operatorname{coth}(y/2) = \frac{2}{y} + \frac{y}{6} - \frac{y^3}{360} + O(y^5) ,$$

otteniamo l'espressione approssimata della capacità termica

$$C \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, \omega, x} \stackrel{x \ll 1}{\approx} Nk \left[\left(1 - \frac{y^2}{12} \right) + 4x \left(\frac{1}{y} - \frac{y}{8} \right) \right] + O(y^3) .$$

Si osservi che il contributo anarmonico, proporzionale ad x , cresce con la temperatura.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

18 Febbraio 1998

Problema Un gas non relativistico di N molecole monoatomiche di massa m e carica elettrica q è racchiuso entro un parallelepipedo di spigoli X, Y, Z . Il sistema è immerso in un campo elettrico uniforme diretto secondo l'asse Ox positivo e di intensità W - si ponga $qW > 0$. Si supponga il sistema in condizioni di equilibrio termico tali da potere trascurare l'interazione coulombiana tra le molecole.

- i) Supponendo il sistema isolato con energia totale E , si calcolino la pressione sulle pareti e la polarizzabilità elettrica media all'equilibrio.
- ii) Si calcolino le medesime quantità nel caso in cui il sistema si trovi all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T .
- iii) Si discuta la relazione tra i risultati ottenuti.

Soluzione

- (i) Indicando con $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ le coordinate cartesiane della i -esima molecola, il volume in fase del sistema é dato da

$$\begin{aligned}\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W) &= \mathcal{C}_N \int d^{3N}p \int d^{3N}r \vartheta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - qWx_i \right) \right] \\ &= \mathcal{C}_N Y^N Z^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 3N/2)} \\ &\quad \times \int_x^X dx_1 \dots \int_x^X dx_N (E + qWx_1 + \dots + qWx_N)^{3N/2} .\end{aligned}$$

Eseguendo iterativamente uno ad uno gli integrali si arriva alla formula

$$\begin{aligned}\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W) &= \mathcal{C}_N \left(\frac{YZ}{qW} \right)^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 5N/2)} \times \\ &\quad \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [E + (N - n)qWX + nqWx]^{5N/2} ,\end{aligned}$$

dove, ovviamente, si richiede che $X \geq x$. La misura invariante della superficie ergodica risulta

$$\begin{aligned}\omega_N(E, x, X, Y, Z; W) &\equiv \frac{\partial \Omega_N}{\partial E}(E, x, X, Y, Z; W) = \\ &\mathcal{C}_N \left(\frac{YZ}{qW} \right)^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(5N/2)} \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [E + (N - n)qWX + nqWx]^{5N/2-1} ,\end{aligned}$$

per cui la pressione sulle superfici $y = 0$, $y = Y$, $z = 0$, $z = Z$ é data da

$$\begin{aligned}P &= \frac{(\partial/\partial Y)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{XZ \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} = \frac{(\partial/\partial Z)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{XY \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} \\ &= \frac{N}{V} \frac{\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{\omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} .\end{aligned}$$

Dal teorema di equipartizione dell'energia cinetica segue la definizione di temperatura assoluta microcanonica, cioè $\Omega_N/\omega_N = kT$ da cui si ottiene che la pressione sulle pareti laterali é quella di un gas perfetto come risulta peraltro evidente intuitivamente. In maniera del tutto analoga si ottengono le pressioni sulle faccie superiore ed inferiore

del cilindro. Ponendo per semplicitá $x \downarrow 0$ si ricava

$$\begin{aligned}
P_{\leftarrow} &= \lim_{x \downarrow 0} \frac{(\partial/\partial x)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{YZ \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} \\
&= \frac{qW}{YZ} \frac{\sum_{n=0}^N n (-1)^n \binom{N}{n} [1 + (N-n)qWX/E]}{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [1 + (N-n)qWX/E]^{5N/2-1}} \leq 0, \\
P_{\rightarrow} &= \lim_{x \downarrow 0} \frac{(\partial/\partial X)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{YZ \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} \\
&= \frac{qW}{YZ} \frac{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} (N-n) [1 + (N-n)qWX/E]^{5N/2-1}}{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [1 + (N-n)qWX/E]^{5N/2-1}} \\
&= N \frac{qW}{YZ} - P_{\leftarrow} = N \frac{qW}{YZ} + |P_{\leftarrow}|,
\end{aligned}$$

da cui appare evidente che $|P_{\leftarrow}| < P_{\rightarrow}$, come ci si aspetta intuitivamente. Vale la pena osservare che il segno negativo della componente della pressione sulla faccia $x = 0$ risulta palese dalla formula

$$\begin{aligned}
P_{\leftarrow} &= \lim_{x \downarrow 0} \frac{(\partial/\partial x)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{YZ \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} \\
&= -\frac{2}{3YZ} \frac{\int_0^X dx_2 \dots \int_0^X dx_N (E + qWx_2 + \dots + qWx_N)^{3N/2}}{\int_0^X dx_1 \dots \int_0^X dx_N (E + qWx_1 + \dots + qWx_N)^{3N/2-1}} \leq 0.
\end{aligned}$$

(ii) La funzione di partizione canonica classica per il sistema risulta

$$Z_N(\beta, x, X, Y, Z; W) = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} (YZ)^N \left(\frac{e^{\beta qWX} - e^{\beta qWx}}{\beta qW} \right)^N,$$

da cui si ricavano immediatamente le pressioni

$$P = \frac{NkT}{V}, \quad P_{\rightarrow} = \frac{qW}{YZ} \frac{N}{1 - e^{-\beta qWX}}, \quad P_{\leftarrow} = \frac{qW}{YZ} \frac{N}{1 - e^{\beta qWX}} \leq 0.$$

(iii) Tenendo conto della ben nota approssimazione

$$\left(1 + \frac{x}{\alpha}\right)^\alpha \stackrel{\alpha \gg 1}{\approx} e^x, \quad x, \alpha \in \mathbf{R},$$

se supponiamo che $E \simeq 3NkT/2$ con $N \gg 1$, allora potremo utilizzare la formula asintotica per gli integrali sullo spazio delle fasi, vale a dire

$$\begin{aligned}
&\int_x^X dx_1 \int_x^X dx_2 \dots \int_x^X dx_N (E + qWx_1 + qWx_2 + \dots + qWx_N)^{3N/2} \stackrel{N \gg 1}{\approx} \\
&\left(\frac{3}{2} NkT\right)^{3N/2} \int_x^X dx_1 \int_x^X dx_2 \dots \int_x^X dx_N \exp\{qWx_1 + qWx_2 + \dots + qWx_N\} = \\
&\left(\frac{3}{2} NkT\right)^{3N/2} (qW)^{-N} (\exp\{\beta qWX\} - \exp\{\beta qWx\})^N,
\end{aligned}$$

da cui é immediato verificare che le formule per le componenti della pressione corrispondenti alle medie microcanoniche si riducono a quelle canoniche.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

18 Dicembre 1997

Problema Un gas ideale di molecole monoatomiche di massa m (non relativistiche) è racchiuso entro un recipiente sferico di raggio R . In corrispondenza del al punto sulla superficie della sfera di coordinate polari $(r, \phi, \Theta) = (R, 0, 0)$, viene praticata una piccola apertura di area σ , tale che $(\sigma/4\pi R^2) \ll 1$.

Le molecole sono dotate di momento magnetico intrinseco μ e sono in presenza di un campo magnetico costante ed omogeneo B , tale che l'interazione tra campo e j -esima molecola sia descritta dalla Hamiltoniana

$$H_j = -\mu B \cos \theta_j, \quad 0 \leq \theta_j \leq \pi.$$

Nell'istante $t = 0$ in cui viene praticata l'apertura il recipiente contiene N molecole e si trova all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . Si chiede di calcolare* :

- (i) la rapidità di effusione, cioè il numero medio di molecole che escono dall'apertura nell'unità di tempo e per unità di superficie dell'apertura;
- (ii) la variazione della temperatura nell'unità di tempo, cioè $(d/dt)T(t)$, nel corso di un intervallo di tempo tanto piccolo da potere considerare il gas all'equilibrio termico ;
- (iii) l'andamento nel tempo del momento magnetico medio, nei casi di approssimazione di campo molto debole e molto intenso, sempre nell'ipotesi di cui al punto (ii).

* Si ponga $\beta\mu B \equiv (\mu B/kT) = x$.

Soluzione

- (i) Il numero medio di molecole che escono dall'apertura di area unitaria nell'unità di tempo é

$$\begin{aligned}\mathcal{R} &= \frac{N(t)}{V} (2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \vartheta(p_z) \frac{p_z}{m} \exp\{-\beta \mathbf{p}^2/2m\} \\ &= n(t) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \quad n \equiv \frac{N}{V} .\end{aligned}$$

Abbiamo dunque

$$\frac{d}{dt} N(t) = -\sigma \mathcal{R} \quad \Rightarrow \quad N(t) = N(0) e^{-t/\tau}, \quad \tau \equiv \frac{V}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} .$$

- (ii) dal teorema di equipartizione dell'energia cinetica si ha

$$T = \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{3km} \right\rangle ,$$

per cui la variazione di temperatura dovuta all'effusione sará

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dt} &= \frac{N(t)}{V} (2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \vartheta(p_z) \frac{\mathbf{p}^2}{3km} \exp\{-\beta \mathbf{p}^2/2m\} \\ &= n(t) \frac{\pi m \sigma}{3k} \left[\frac{2kT(t)}{\pi m} \right]^{3/2} .\end{aligned}$$

- (iii) Dalla formula classica di Langevin

$$\mathcal{M} = N\mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) ,$$

otteniamo nel regime di campo debole $x \ll 1$

$$\mathcal{M}(t) \stackrel{x \ll 1}{\approx} N(t) \frac{\mu^2}{3kT(t)} ,$$

mentre nel regime di campo forte $x \gg 1$

$$\mathcal{M}(t) \stackrel{x \gg 1}{\approx} N(t) \mu^2 .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

08 Ottobre 1997

Problema Un gas reale è costituito di N molecole monoatomiche racchiuse entro un recipiente di volume V . Le molecole interagiscono tra loro attraverso un potenziale della forma

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq j < k \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|),$$

dove il potenziale di interazione a coppie ha la forma:

$$\Phi(r) \equiv \begin{cases} +\infty, & \text{per } 0 \leq r < r_0; \\ -\varepsilon, & \text{per } r_0 \leq r \leq r_1; \\ -\varepsilon (r_1/r)^n, & \text{per } r \geq r_1, \end{cases}$$

dove $n \in \mathbf{N}$ e $\varepsilon \approx 10^{-15}$ erg. Il gas si trova all'equilibrio in contatto termico con un termostato a temperatura assoluta $T \approx 300$ °K. Si richiede di:

- (i) ottenere l'equazione di stato approssimata nel caso in cui il gas sia molto diluito, discutendo le condizioni di validità dell'approssimazione stessa in funzione dei parametri del potenziale intermolecolare;
- (ii) sempre nelle stesse condizioni, calcolare l'entropia e discutere l'equazione delle adiabatiche per il gas considerato;
- (iii) nelle stesse condizioni, calcolare i calori specifici a volume costante ed a pressione costante.

Soluzione

(i) La Hamiltoniana del gas è

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{j=i+1}^N \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} .$$

La funzione di partizione classica per il gas diluito sarà dunque

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \prod_{1 \leq i < j \leq N} [1 + f(\beta; |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)] \\ &\approx \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 + \frac{2\pi N(N-1)}{V} \int_0^\infty dr r^2 f(\beta; r) \right\} , \\ f(\beta; r) &\equiv \exp\{-\beta\Phi(r)\} - 1 . \end{aligned}$$

Ponendo $\varrho \equiv (r_1/r_0)^3 \leq 1$ abbiamo poi per $n \geq 4$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr r^2 f(\beta; r) &= -\frac{r_0^3}{3} + e^{\beta\varepsilon} \left(\frac{r_1^3}{3} - \frac{r_0^3}{3} \right) + \int_{r_1}^\infty dr r^2 \left[\exp\left\{ \beta\varepsilon \left(\frac{r_1}{r} \right)^n \right\} - 1 \right] \\ &= -\frac{r_0^3}{3} \left[\varrho + e^{\beta\varepsilon} (1 - \varrho) - 3\varrho \sum_{j=1}^\infty \frac{(\beta\varepsilon)^j}{j!(nj-3)} \right] , \end{aligned}$$

da cui si ricava il contributo dominante alla funzione di partizione canonica classica, nell'ipotesi di gas *estremamente diluito*, cioè $N^2 r_1^3/V \leq 1$: in effetti,

$$Z_N(T, V) \approx \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 - \frac{V_1 N^2}{2V} g(\beta; \varrho, \varepsilon) \right\} ,$$

dove si è posto

$$V_1 \equiv \frac{4\pi r_1^3}{3} , \quad g(\beta; \varrho, \varepsilon) \equiv 1 + e^{\beta\varepsilon} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) - 3 \sum_{j=1}^\infty \frac{(\beta\varepsilon)^j}{j!(nj-3)} .$$

L'equazione di stato approssimata assume dunque la forma

$$\beta P v \approx 1 + \frac{V_1}{2v} g(\beta; \varrho, \varepsilon) , \quad \frac{V_1}{v} \ll 1 ,$$

da cui si evince, a seconda del segno di $g(\beta; \varrho, \varepsilon)$, una diminuzione o un aumento della pressione rispetto al caso del gas perfetto dovuto alla presenza del potenziale

intermolecolare attrattivo. Vale la pena ricordare che, per un gas ideale in condizioni standard, il volume occupato da una mole del gas risulta

$$\begin{aligned} V_{\text{mole}}^{\text{standard}} &= \mathcal{N}_A k \frac{T^*}{P^*} \\ &\simeq (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}) \frac{273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \\ &= 2.24 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} , \end{aligned}$$

per cui, tenendo conto del fatto che $V_1 \simeq 10^{-24} \text{ cm}^3$, il parametro NV_1/V risulta dell'ordine di 10^{-5} , ciò che corrisponde al regime di *gas diluito*. Questo significa che, in definitiva, la correzione all'equazione di stato risulta piccola anche nel regime di gas diluito. Al contrario, per quanto riguarda la funzione di partizione, la correzione rispetto al caso del gas perfetto risulta piccola solo nel regime di gas estremamente diluito.

(ii) Dalla formula per l'entropia nell'insieme canonico

$$S(\beta, V) = k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N(\beta, V) ,$$

nel caso del gas estremamente diluito ricaviamo la formula approssimata

$$\begin{aligned} S(\beta, V) &\approx S_0(\beta, V) + k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln \left[1 - N \frac{V_1}{2v} g(\beta; \varrho, \varepsilon) \right] \\ &\approx S_0(\beta, V) - kN \frac{V_1}{2v} \left[g(\beta; \varrho, \varepsilon) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} g(\beta; \varrho, \varepsilon) \right] , \end{aligned}$$

dove $S_0(\beta, V)$ denota l'entropia del gas perfetto. Tenendo conto delle espressioni di $S_0(\beta, V)$ e di $g(\beta; \varrho, \varepsilon)$ si arriva facilmente alla formula approssimata

$$\begin{aligned} S(\beta, V) &\approx Nk \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mv^{2/3}}{2\pi\beta\hbar^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{V_1}{2v} (1 - \beta\varepsilon) \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) e^{\beta\varepsilon} + 3 \sum_{j=2}^{\infty} \frac{(j-1)(\beta\varepsilon)^j}{j!(nj-3)} \right\} , \end{aligned}$$

da cui si può ancora osservare che la correzione all'entropia del gas ideale risulta piccola anche nel regime di gas diluito. In condizioni standard e per potenziali interatomici realistici risulta $\beta\varepsilon$ dell'ordine di 10^{-2} , per cui possiamo ulteriormente approssimare l'entropia nella forma

$$S(\beta, V) \approx Nk \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mv^{2/3}}{2\pi\beta\hbar^2} \right) - \frac{V_1}{2v} \left[\frac{1}{\varrho} - 1 + O(\beta^2\varepsilon^2) \right] \right\} .$$

L'equazione approssimata dell'adiabatica si ricava dalla condizione $dS = 0$ che dá luogo all'equazione differenziale

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \left[1 + \frac{V_1}{2v} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) \right] \frac{dv}{v} = 0 ,$$

il cui integrale si scrive

$$T = \text{costante} \times v^{-2/3} \exp \left\{ \frac{V_1}{3v} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) \right\} .$$

Tenendo conto dell'equazione di stato nel regime di gas diluito e del fatto che $\beta\varepsilon \ll \varrho^{-1}$ si ricava facilmente l'equazione approssimata per le trasformazioni adiabatiche

$$Pv^{5/3} \approx 1 + \frac{V_1}{3v} \left(\frac{5}{2\varrho} - 1 \right) .$$

(iii) Dall'espressione approssimata dell'entropia

$$S(\beta, V) \approx Nk \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mv^{2/3}}{2\pi\beta\hbar^2} \right) - \frac{V_1}{2v} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) \right\} ,$$

é immediato riconoscere che il calore specifico a volume costante non subisce correzione, al primo ordine in $\beta\varepsilon$, rispetto al caso del gas perfetto. Dalla definizione della capacità termica a pressione costante otteniamo

$$C_P = -\beta \left(\frac{dS}{d\beta} \right)_P \approx Nk \left\{ \frac{3}{2} + \frac{T}{v} \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{V_1 T}{2v^2} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) \frac{\partial v}{\partial T} \right\} ,$$

tenuto conto che all'ordine piú basso

$$\frac{\partial v}{\partial T} \approx \frac{v}{T} \left(1 - \frac{V_1}{2v\varrho} \right) ,$$

si arriva subito all'espressione approssimata del calore specifico a pressione costante

$$c_p \approx \frac{k}{m} \left(\frac{5}{2} - \frac{V_1}{2v} \right) .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

10 Settembre 1997

Problema 1. Un gas ideale è composto di molecole biatomiche con atomi puntiformi di masse m_1 ed m_2 , cariche q_1 e q_2 e vincolati a rimanere ad una distanza d l'uno dall'altro. Il gas si trova entro un recipiente di volume V ed immerso in un campo elettrico uniforme \mathbf{E} ; inoltre il gas è mantenuto ad una temperatura assoluta T .

- (i) Si calcoli la polarizzabilità media del gas.
- (ii) Si calcolino il calore specifico a volume costante e l'entropia del gas.
- (iii) Si calcoli l'energia media per singolo atomo.

Problema 2. Si consideri un gas di Fermi-Dirac di particelle identiche di massa m e spin $1/2$ non interagenti, racchiuse entro un recipiente di volume V a temperatura T . Si dimostri che l'entropia tende a zero quando $T \rightarrow 0$.

Soluzione

1. (i) Se poniamo l'asse zeta di un sistema di assi cartesiani monometrici parallelo e concorde al campo elettrostatico, la Hamiltoniana della molecola biatomica a manubrio si scrive

$$H = H_1 + H_2 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} - q_1 E z_1 + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} - q_2 E z_2 ,$$

dove $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, \mathbf{p}_i, m_i , $i = 1, 2$ indicano rispettivamente le coordinate, i momenti e le masse dei due atomi puntiformi costituenti la molecola, mentre $E = |\mathbf{E}|$. Passando a coordinate e momenti baricentrici e relativi

$$\begin{aligned} \mathbf{R} \equiv (X, Y, Z) &= \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} ; & m_1 + m_2 &= M ; \\ \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 ; & & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| &= d , \\ \mathbf{P} = M \dot{\mathbf{R}} , & \mathbf{p} = \mu \dot{\mathbf{r}} , & \mu &= \frac{m_1 m_2}{M} , \end{aligned}$$

la Hamiltoniana diviene

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} - (q_1 + q_2)EZ + H_{\text{relativa}} .$$

Conviene ora esprimere la Hamiltoniana relativa in coordinate polari sferiche $\mathbf{r} = (d, \theta, \phi)$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ e, a questo scopo, indichiamo con d_i , $i = 1, 2$ le distanze degli atomi dal punto del manubrio in cui si trova il baricentro della molecola in modo tale che

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= (X + d_1 \sin \theta \cos \phi, Y + d_1 \sin \theta \sin \phi, Z + d_1 \cos \theta) , \\ \mathbf{r}_2 &= (X - d_2 \sin \theta \cos \phi, Y - d_2 \sin \theta \sin \phi, Z - d_2 \cos \theta) ; \\ I &= m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2 = \frac{1}{2} \mu d^2 , & p_\theta &\equiv I \dot{\theta} , & p_\phi &\equiv I \dot{\phi} \sin^2 \theta . \end{aligned}$$

Di conseguenza la Hamiltoniana si scrive nella forma

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} - (q_1 + q_2)EZ + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} - (q_1 d_1 - q_2 d_2)E \cos \theta .$$

La funzione di partizione canonica classica della molecola biatomica é data da

$$\begin{aligned} Z_2(T, V; E) &= \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^5} \int d^3 P \exp \left\{ -\frac{\beta \mathbf{P}^2}{2M} \right\} \int_0^L \frac{dZ}{L} \exp \{ \beta E (q_1 + q_2) Z \} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \exp \left\{ -\frac{\beta p_\theta^2}{2I} \right\} \\ &\times \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \exp \left\{ -\frac{\beta p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} + \beta (q_1 d_1 - q_2 d_2) E \cos \theta \right\} \\ &= V \frac{8\pi^2 I}{(2\pi\hbar)^5} (2\pi M)^{3/2} (kT)^{5/2} \frac{(e^\xi - 1) \sinh \eta}{\xi \eta} , \\ \xi &\equiv \beta E (q_1 + q_2) L , & \eta &\equiv \beta E (d_1 q_1 - d_2 q_2) = \beta E d (m_2 q_1 - m_1 q_2) / M . \end{aligned}$$

La funzione di partizione canonica classica del gas ideale di molecole biatomiche vale evidentemente $Z_N(T, V; E) = Z_2^N(T, V; E)/N!$, da cui la polarizzabilità media

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &\equiv kT \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_N(T, V; E) \\ &= N(q_1 + q_2)L \left(\frac{1}{1 - e^{-\xi}} - \frac{1}{\xi} \right) + N(d_1 q_1 - d_2 q_2) \left(\coth \eta - \frac{1}{\eta} \right). \end{aligned}$$

1. (ii) Dalla formula per l'energia interna

$$U_N(T; E) \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta, V; E) = NkT \left(\frac{9}{2} - \frac{\xi}{1 - e^{-\xi}} - \eta \coth \eta \right),$$

segue subito l'espressione del calore specifico a volume costante

$$c_V = \frac{k}{M} \left[\frac{9}{2} - \frac{\xi^2/2}{\cosh \xi - 1} - \frac{\eta^2}{\sinh^2 \eta} \right].$$

Anche l'entropia del gas ideale biatomico si ricava subito dalla definizione

$$\begin{aligned} S(T, V; E) &\equiv k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N(\beta, V; E) \\ &= S_0(T, V; E) + Nk \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln \frac{(e^\xi - 1) \sinh \eta}{\xi \eta}, \end{aligned}$$

dove $S_0(T, V; E)$ indica l'entropia del gas ideale biatomico in assenza del campo elettrico, cioè

$$S_0(T, V; E) = Nk \left[\ln v + \ln(8\pi I) + \frac{7}{2} + \frac{5}{2} \ln \left(\frac{kT}{4\pi^2 \hbar^2} \right) + \frac{3}{2} \ln(2\pi M) \right].$$

Otteniamo in definitiva

$$S(T, V; E) = S_0(T, V; E) + Nk \left\{ 2 + \ln \left[\frac{(e^\xi - 1) \sinh \eta}{\xi \eta} \right] - \frac{\xi}{1 - e^{-\xi}} - \eta \coth \eta \right\}.$$

1. (iii) Dalle relazioni

$$\mathbf{p}_1 = \frac{m_1}{M} \mathbf{P} + \mathbf{p}, \quad \mathbf{p}_2 = \frac{m_2}{M} \mathbf{P} - \mathbf{p}$$

segue subito che

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} &\equiv T_1 = \frac{m_1}{M} \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_1} + \frac{1}{M} \mathbf{P} \cdot \mathbf{p}, \\ \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} &\equiv T_2 = \frac{m_2}{M} \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_2} - \frac{1}{M} \mathbf{P} \cdot \mathbf{p}. \end{aligned}$$

Risulta peraltro evidente che la media canonica del prodotto scalare $\langle \mathbf{P} \cdot \mathbf{p} \rangle$ é nulla per paritá in quanto, per esempio,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dP_x P_x \exp \left\{ -\frac{\beta P_x^2}{2M} \right\} = 0 .$$

Di conseguenza abbiamo

$$\begin{aligned} \langle T_1 \rangle &= \frac{m_1}{M} (2\pi M kT)^{-3/2} \int d^3 P \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \exp \left\{ -\frac{\beta \mathbf{P}^2}{2M} \right\} \\ &+ \frac{m_2}{M} (2\pi I kT)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \frac{p_\theta^2}{2I} \exp \left\{ -\frac{\beta p_\theta^2}{2I} \right\} \\ &+ \frac{m_2}{M} (8\pi I kT)^{-1/2} \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \exp \left\{ -\frac{\beta p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \right\} \\ &= -\frac{m_1}{M} \beta^{3/2} \frac{\partial}{\partial \beta} \beta^{-3/2} - 2 \frac{m_2}{M} \beta^{1/2} \frac{\partial}{\partial \beta} \beta^{-1/2} \\ &= \frac{kT}{M} \left(\frac{3}{2} m_2 + m_1 \right) , \end{aligned}$$

mentre in modo del tutto analogo troviamo

$$\langle T_2 \rangle = \frac{kT}{M} \left(\frac{3}{2} m_1 + m_2 \right) .$$

Si verifica subito che la somma delle energie cinetiche medie é in accordo con il teorema di equipartizione

$$\langle T_1 \rangle + \langle T_2 \rangle = \frac{5}{2} kT .$$

Veniamo ora alla media canonica dell'energia potenziale elettrostatica. Dalle relazioni

$$\begin{aligned} z_1 &= Z + \frac{m_2}{M} d \cos \theta ; & z_2 &= Z - \frac{m_1}{M} d \cos \theta , \\ -q_i E z_i e^{-\beta H} &= -kT q_i \frac{\partial}{\partial q_i} e^{-\beta H} , & i &= 1, 2 , \end{aligned}$$

segue subito che

$$\begin{aligned} -q_1 E \langle z_1 \rangle &= -N q_1 E L \left(\frac{e^\xi}{e^\xi - 1} - \frac{1}{\xi} \right) - N q_1 \frac{m_2}{M} d \cos \theta \left(\coth \eta - \frac{1}{\eta} \right) , \\ -q_2 E \langle z_2 \rangle &= -N q_2 E L \left(\frac{e^\xi}{e^\xi - 1} - \frac{1}{\xi} \right) + N q_2 \frac{m_1}{M} d \cos \theta \left(\coth \eta - \frac{1}{\eta} \right) . \end{aligned}$$

2. Nel limite del continuo in tre dimensioni spaziali, l'equazione di stato parametrica del gas ideale di Fermi-Dirac di molecole monoatomiche puntiformi con spin 1/2 é data da

$$\Omega(\mu, T, V) = PV = 2kT V \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z) , \quad \langle N \rangle = 2V \lambda_T^{-3} f_{3/2}(z) ,$$

in cui $z = \exp\{\beta\mu\}$ é la fugacitá, $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi mkT}$ é la lunghezza d'onda termica mentre

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}}, \quad \Re s > 0$$

é la funzione di Fermi-Dirac di ordine s . L'entropia si ricava dalla formula termodinamica

$$S_N(T, V) \equiv \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = 5k \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) - 2k \ln z \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z).$$

Al fine di studiare il limite di bassa temperatura nel limite del continuo, poiché la temperatura e il potenziale chimico sono parametri indipendenti, bisogna distinguere i casi $\mu < 0$ e $\mu > 0$. Nel primo caso, abbiamo che per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi diviene molto piccolo e quindi

$$f_s(\exp\{\beta\mu\}) \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \exp\{-\beta|\mu|\}.$$

Di conseguenza, per basse temperature e quando $\mu < 0$, il numero medio delle molecole si annulla come

$$\langle N \rangle \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \frac{2V}{\lambda_T^3} \exp\left\{-\frac{|\mu|}{kT}\right\},$$

mentre l'entropia come

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} 5k \frac{V}{\lambda_T^3} \exp\left\{-\frac{|\mu|}{kT}\right\}.$$

Nell'altro caso $\mu > 0$, che é quello di interesse fisico in quanto compatibile con una densitá di punto zero diversa da zero di particelle, per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi-Dirac diviene molto grande. Vale allora lo sviluppo asintotico di Sommerfeld per le funzioni di Fermi-Dirac:

$$f_s(e^\xi) \stackrel{\xi \gg 1}{\sim} \frac{\xi^s}{\Gamma(s+1)} \left[1 + s(s-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{\xi^2} + s(s-1)(s-2)(s-3) \frac{7\pi^4}{360} \frac{1}{\xi^4} + \dots \right],$$

da cui ricaviamo

$$\mu \approx \left(\frac{3\langle N \rangle}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m}$$

mentre

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \langle N \rangle \frac{\pi^2 k^2}{\mu} T \approx \frac{m N^{1/3}}{2\hbar^2} k^2 T \left(\frac{8\pi V}{3} \right)^{2/3},$$

che dimostra l'annullarsi dell'entropia come $O(T)$ per $T \downarrow 0$, come per il calore specifico a volume costante

$$c_V \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \frac{k^2 T}{2m\hbar^2} \left(\frac{8\pi v}{3} \right)^{2/3}.$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

08 Ottobre 1996

Problema 1. Un punto materiale di massa m e di peso mg é vincolato a muoversi senza attrito su di una superficie sferica di raggio a . Si calcolino, utilizzando coordinate angolari sferiche (ϕ, θ) e relativi momenti coniugati (p_ϕ, p_θ) , i valori medi di p_ϕ , di p_θ e dell'energia potenziale, supponendo che la particella sia in contatto termico con un termostato a temperatura T .

Problema 2. Si consideri un gas ideale di Fermi-Dirac di particelle libere di massa m , racchiuse entro un recipiente cubico di spigolo L , all'equilibrio termico a temperatura T e potenziale chimico μ .

- (i) Si calcolino le capacità termiche a volume costante C_V e a pressione costante C_P .
- (ii) Si determini l'equazione dell'adiabatica e si confronti il risultato con la corrispondente espressione del caso classico.

Soluzione

1. Il vettore posizione del punto materiale sulla sfera ha coordinate

$$\mathbf{r} = (a \sin \theta \cos \phi, a \sin \theta \sin \phi, a \cos \theta)$$

da cui si ricavano facilmente le funzioni di Lagrange e Hamilton

$$\begin{aligned} L &= \frac{ma^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) - mga \cos \theta, \\ H &= \frac{p_\theta^2}{2ma^2} + \frac{p_\phi^2}{2ma^2 \sin^2 \theta} + mga \cos \theta, \\ p_\theta &= ma^2 \dot{\theta}, \quad p_\phi = ma^2 \dot{\phi} \sin^2 \theta. \end{aligned}$$

La funzione di partizione canonica classica risulta

$$Z(T, a; g) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi e^{-\beta H} = \frac{2a}{g\hbar^2} (kT)^2 \sinh\left(\frac{mga}{kT}\right),$$

da cui appare evidente che i valori medi di p_θ e p_ϕ sono nulli per parità, mentre otteniamo

$$\langle mga \cos \theta \rangle = -kT g \frac{\partial}{\partial g} \ln Z(T, a; g) = kT [1 - \beta mga \coth(\beta mga)].$$

2. (i) Nel limite del continuo in tre dimensioni spaziali, l'equazione di stato parametrica del gas ideale di Fermi-Dirac di molecole monoatomiche puntiformi senza spin é

$$\Omega(\mu, T, V) = PV = kT V \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z), \quad \langle N \rangle = V \lambda_T^{-3} f_{3/2}(z),$$

in cui $z = \exp\{\beta\mu\}$ é la fugacità, $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi mkT}$ é la lunghezza d'onda termica mentre

$$f_\nu(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}}, \quad \Re \nu > 0$$

é la funzione di Fermi-Dirac di ordine ν . L'entropia per molecola si ricava dalla formula termodinamica

$$s \equiv \frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \frac{5}{2} k \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - k \ln z = s(z).$$

Le capacità termiche a pressione e volume costante si deducono dalle definizioni della termodinamica

$$\begin{aligned} C_V &\equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V, N} = T \langle N \rangle \left(\frac{ds}{dT} \right)_v, \\ v(\mu, T) &\equiv \frac{V}{\langle N \rangle} = \lambda_T^3 [f_{3/2}(z)]^{-1}; \\ C_P &\equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{P, N} = T \langle N \rangle \left(\frac{ds}{dT} \right)_P, \\ P(\mu, T) &= kT \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z). \end{aligned}$$

Abbiamo

$$\begin{aligned}\left(\frac{ds}{dT}\right)_v &= \frac{ds}{d\mu} \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_v = \beta z \frac{ds}{dz} \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_v, \\ \left(\frac{ds}{dT}\right)_P &= \frac{ds}{d\mu} \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_P = \beta z \frac{ds}{dz} \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_P,\end{aligned}$$

e dalle condizioni

$$\begin{aligned}dv &= \left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right) d\mu + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) dT = 0, \\ dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right) d\mu + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dT = 0,\end{aligned}$$

otteniamo in definitiva

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_v = -\frac{3}{2} k \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}, \quad \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_P = -\frac{5}{2} k \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}.$$

Conseguentemente ricaviamo subito le capacità termiche che risultano date da

$$\begin{aligned}C_V &= \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) - \frac{9}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{[f_{3/2}(z)]^2}{f_{1/2}(z)}, \\ C_P &= \frac{25}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} \left[\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}\right]^2 f_{1/2}(z) - \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z).\end{aligned}$$

Si osservi che si verifica subito il limite classico

$$\lim_{z \downarrow 0} \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

2. (ii) In una trasformazione adiabatica reversibile di un sistema macroscopico in equilibrio termico l'entropia ed il numero medio di molecole non variano. Di conseguenza, anche l'entropia per molecola non varia da cui segue che nel corso di una tale trasformazione la fugacità z rimane costante $\delta s(z) = 0 \Leftrightarrow z = \text{costante}$. Dall'equazione per la densità media ricaviamo

$$T = \left[\frac{h^3}{v f_{3/2}(z) (2\pi m k)^{3/2}} \right]^{2/3},$$

da cui segue subito

$$Pv^{5/3} = \frac{h^2 f_{5/2}(z)}{2\pi m [f_{3/2}(z)]^{5/3}} = \text{costante},$$

dove si deve notare che l'esponente 5/3 risulta coincidere con l'esponente classico, il quale a sua volta rappresenta il rapporto C_P/C_V classico.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

30 Luglio 1996

Problema 1. Si consideri un sistema composto da un gas ideale di N particelle puntiformi di massa m racchiuse entro un cilindro di raggio R ed altezza b , immerse in un campo gravitazionale uniforme con accelerazione di gravità g . Il sistema é isolato con energia totale E e si trova all'equilibrio termico. Si calcolino le diverse componenti della pressione sulle pareti interne del cilindro e l'entropia del sistema nel limite di N molto grande.

Suggerimento: si faccia uso di formule di ricorrenza.

Problema 2. Si consideri un gas ideale di particelle di massa m e carica elettrica e , immerse in un campo magnetico uniforme di intensità B diretto secondo l'asse Oz positivo e in campo elettrico uniforme di intensità W diretto secondo l'asse Oy negativo (configurazione Hall). Il sistema é racchiuso entro un parallelepipedo simmetrico rispetto all'origine del sistema di assi cartesiani e di spigoli $2L_x, 2L_y, 2L_z$ rispettivamente. Il sistema é posto in contatto termico con un termostato a temperatura assoluta T .

- (i) Si calcolino la suscettività magnetica e la polarizzazione elettrica medie nel caso della Meccanica Statistica classica.
- (ii) Si calcolino le medesime quantità nel caso quantistico, supponendo la funzione d'onda completamente antisimmetrica e il gas poco degenere.

Soluzione

1. Indicando con $\mathbf{r}_i = (\varrho_i, \phi_i, z_i)$ le coordinate cilindriche della i -esima molecola, l'estensione in fase del sistema é data da

$$\begin{aligned}\Omega_N(E, R, a, b; g) &= \mathcal{C}_N \int d^{3N} p \int d^{3N} r \vartheta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + mgz_i \right) \right] \\ &= \mathcal{C}_N \pi^N R^{2N} \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 3N/2)} \\ &\quad \times \int_a^b dz_1 \dots \int_a^b dz_N (E - mgz_1 - \dots - mgz_N)^{3N/2} .\end{aligned}$$

Eseguendo iterativamente uno ad uno gli integrali si arriva alla formula

$$\begin{aligned}\Omega_N(E, R, a, b; g) &= \\ \mathcal{C}_N \left(\frac{2\pi R^2}{mg} \right)^N &\frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 3N/2)} \frac{(3N)!!}{(5N)!!} \times \\ \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} &[E - (N - n)mgb - nmga]^{5N/2} = \\ \mathcal{C}_N \left(\frac{\pi R^2}{mg} \right)^N &\frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 5N/2)} E^{5N/2} \times \\ \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} &\left[1 - (N - n) \frac{mgb}{E} - n \frac{mga}{E} \right]^{5N/2} ,\end{aligned}$$

dove, ovviamente, si richiede che $b \geq a$. Di conseguenza, la misura invariante della superficie ergodica risulta

$$\begin{aligned}\omega_N(E, R, a, b; g) &\equiv \frac{\partial \Omega_N}{\partial E}(E, R, a, b; g) = \\ \mathcal{C}_N \left(\frac{\pi R^2}{mg} \right)^N &\frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(5N/2)} \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [E - (N - n)mgb - nmga]^{5N/2-1} ,\end{aligned}$$

per cui la pressione sulla superficie laterale del cilindro é data da

$$P_R = \frac{(\partial/\partial R)\Omega_N(E, R, a, b; g)}{2\pi R(b - a)\omega_N(E, R, a, b; g)} = \frac{N}{V} \frac{\Omega_N(E, R, a, b; g)}{\omega_N(E, R, a, b; g)} .$$

Dal teorema di equipartizione dell'energia cinetica segue la definizione di temperatura assoluta microcanonica, cioé $\Omega_N(E, R, a, b; g)/\omega_N(E, R, a, b; g) = kT$ da cui si ottiene che la pressione sulle pareti laterali é quella di un gas perfetto come evidente

intuitivamente. In maniera del tutto analoga si ottengono le pressioni sulle faccie inferiore ed superiore del cilindro. Ponendo per semplicitá $a \downarrow 0$ otteniamo

$$\begin{aligned}
P_{\downarrow} &= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{(\partial/\partial a)\Omega_N(E, R, a, b; g)}{\pi R^2 \omega_N(E, R, a, b; g)} \\
&= -\frac{mg}{\pi R^2} \frac{\sum_{n=0}^N n (-1)^n \binom{N}{n} [1 - (N-n)mg b/E]^{5N/2-1}}{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [1 - (N-n)mg b/E]^{5N/2-1}} \leq 0, \\
P_{\uparrow} &= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{(\partial/\partial b)\Omega_N(E, R, a, b; g)}{\pi R^2 \omega_N(E, R, a, b; g)} \\
&= \frac{mg}{\pi R^2} \frac{\sum_{n=0}^N (n-N) (-1)^n \binom{N}{n} [1 - (N-n)mg b/E]^{5N/2-1}}{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [1 - (N-n)mg b/E]^{5N/2-1}} \\
&= |P_{\downarrow}| - N \frac{mg}{\pi R^2},
\end{aligned}$$

da cui appare peraltro evidente che $P_{\uparrow} < |P_{\downarrow}|$ come ci si aspetta intuitivamente. Per vedere manifestamente che la componente della pressione sulla base inferiore é diretta verso il basso, cioè negativa, basta scriverla come

$$\begin{aligned}
P_{\downarrow} &= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{(\partial/\partial a)\Omega_N(E, R, a, b; g)}{\pi R^2 \omega_N(E, R, a, b; g)} \\
&= -\frac{2}{3\pi R^2} \frac{\int_0^b dz_2 \dots \int_0^b dz_N (E - mgz_2 - \dots - mgz_N)^{3N/2}}{\int_0^b dz_1 \dots \int_0^b dz_N (E - mgz_1 - \dots - mgz_N)^{3N/2-1}} \leq 0,
\end{aligned}$$

in quanto evidentemente $E \geq Nmg b$. Infine, nel limite di $N \gg 1$ e ponendo $\mathcal{C}_N = 1/N!(2\pi\hbar)^{3N}$, l'entropia microcanonica di Boltzmann si scrive, utilizzando la formula di Stirling,

$$\begin{aligned}
S &= k \ln \Omega_N(E, R, b; g) \\
&\stackrel{N \gg 1}{\approx} kN \left\{ \ln v + \frac{5}{2} \ln \left(\frac{2E}{5N} \right) + \frac{7}{2} - \ln(mgb) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \right\},
\end{aligned}$$

dove $v \equiv \pi R^2 b/N$ é il volume specifico. Si osservi che l'espressione sopra ricavata risulta manifestamente additiva.

2. (i) Trascurando l'interazione coulombiana tra le molecole, a seguito del teorema di Bohr-van Leeuwen la funzione di partizione canonica di N molecole risulta indipendente dal campo magnetico e data da

$$\begin{aligned}
Z_N(\beta, V; W) &= \frac{(4L_x L_z)^N}{N! \hbar^{3N}} (2\pi m k T)^{3N/2} \int_{-L_y}^{+L_y} dy \exp\{\beta e W y\} \\
&= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \frac{\sinh^N \xi}{\xi^N},
\end{aligned}$$

dove $\xi \equiv eWL_y/kT$ mentre $\lambda_T \equiv h/\sqrt{2\pi mkT}$.

- (ii) Introducendo la frequenza di ciclotrone $\omega \equiv eB/mc$ l'operatore Hamiltoniano si può mettere nella forma

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}_z^2}{2m} + \frac{\widehat{p}_y^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \left(y + \frac{c\widehat{p}_x}{eB} - \frac{eW}{m\omega^2} \right)^2 + c\widehat{p}_x \frac{W}{B} - \frac{e^2W^2}{2m\omega^2}.$$

Osserviamo che $[\widehat{H}, \widehat{p}_x] = [\widehat{H}, \widehat{p}_z] = 0$; pertanto le autofunzioni dell'Hamiltoniano fattorizzano nel prodotto

$$\psi_E(x, y, z) = \varphi_E(y) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (xp_x + zp_z) \right\}$$

e, nel limite in cui L_x ed L_z sono molto grandi, gli autovalori reali p_x, p_z si possono considerare continui. Ponendo poi $y_0 \equiv cp_x/eB$, $q \equiv y + y_0$, $\widehat{p}_y \equiv \widehat{p}$, l'equazione di Schrödinger per le autofunzioni ridotte diviene

$$\left\{ \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \left(q - \frac{eW}{m\omega^2} \right)^2 + \frac{p_z^2}{2m} + eWy_0 - \frac{e^2W^2}{2m\omega^2} - E \right\} \varphi_E(q) = 0,$$

che é l'equazione agli autovalori di un oscillatore armonico fittizio unidimensionale con posizione d'equilibrio $y_* = (eW/m\omega^2) - y_0 = (eW/m\omega^2) - (cp_x/eB)$. Al fine di ottenere una soluzione esplicita in termini di funzioni elementari dovremo supporre, nel limite in cui anche L_y é molto grande, che sia valida la seguente *approssimazione di Landau*: la coordinata q , cioè lo spostamento dalla posizione di equilibrio dell'oscillatore fittizio, si può fare variare su tutto l'asse reale $q \in \mathbf{R}$, mentre la posizione di equilibrio dell'oscillatore fittizio si può trovare in un intervallo grande ma finito dell'asse reale, cioè $-L_y \leq y_0 \leq L_y$. Con una tale approssimazione si ottiene immediatamente lo spettro continuo non degenero

$$E_{n,p_x,p_z} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} + cp_x \frac{W}{B} - \frac{mc^2}{2} \left(\frac{W}{B} \right)^2,$$

in cui $n + 1 \in \mathbf{N}$, $y_0, p_z \in \mathbf{R}$, mentre le autofunzioni improprie risultano

$$\begin{aligned} \psi_{n,p_x,p_z}(x, q, z) &= \frac{1}{2\pi} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (xp_x + zp_z) \right\} \\ &\times \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar} \left(q - \frac{eW}{m\omega^2} \right)^2 \right\} H_n \left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \left(q - \frac{eW}{m\omega^2} \right) \right], \end{aligned}$$

in cui H_n denota l' n -esimo polinomio di Hermite. Le autofunzioni improprie sono normalizzate come

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dz \psi_{n,p_x,p_z}(x, q, z) \psi_{N,P_x,P_z}^*(x, q, z) \\ = \delta_{n,N} \delta(p_z - P_z) \delta(p_x - P_x). \end{aligned}$$

Nell'ambito dell'approssimazione sopra descritta, potremo definire la funzione di partizione di singola molecola come

$$\begin{aligned}
Z_1(\beta, V; B, W) &= \text{Tr} \exp\{-\beta\hat{H}\} \approx \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{2kT} + \frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{W}{B}\right)^2\right\} \\
&\times \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-\beta\hbar\omega n\} 2L_z \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_z}{2\pi\hbar} \exp\left\{-\beta\frac{p_z^2}{2mkT}\right\} \\
&\times 2L_x \int_{-eBL_y/c}^{+eBL_y/c} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \exp\left\{-\beta cp_x \frac{W}{B}\right\} \\
&= \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{\beta\mu B}{\sinh(\beta\mu B)} \frac{\sinh\xi}{\xi} \exp\left\{\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{W}{B}\right)^2\right\} \\
&= \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{b}{\sinh b} \frac{\sinh\xi}{\xi} e^{\rho/2},
\end{aligned}$$

dove $\mu \equiv e\hbar/2mc$ é il *magnetone di Bohr* mentre $b \equiv \beta\mu B$, $\rho \equiv \beta mc^2 W^2/B^2$. Nel caso del gas poco degenere, l'equazione di stato all'ordine piú basso si scrive

$$\beta\Omega(\nu, \beta, V; B, W) \stackrel{z \ll 1}{\approx} z Z_1(\beta, V; B, W) \stackrel{z \ll 1}{\approx} \langle N \rangle,$$

dove ν indica il potenziale chimico e $z \equiv \exp\{\beta\nu\}$ é la fugacitá. La polarizzabilitá magnetica, cioé il momento magnetico medio per unitá di volume, si ottiene da

$$\mathcal{M}_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial\Omega}{\partial B} \right)_{\nu, T, V; W} \stackrel{z \ll 1}{\approx} \mu \langle n \rangle \left(\frac{1-\rho}{b} - \coth b \right).$$

Si osserva che quest'ultima é non nulla, a differenza dal caso classico, di tipo diamagnetico, cioé di segno opposto rispetto al campo esterno, e dominata, per campi magnetici deboli e campi elettrici intensi, dal *termine di Hall*

$$\mu \langle n \rangle \left(\frac{1-\rho}{b} - \coth b \right) \stackrel{b \ll 1}{\approx} -\langle n \rangle \frac{mc^2}{B^3} W^2.$$

Per quanto riguarda la polarizzabilitá elettrica, cioé il momento di dipolo elettrico medio per unitá di volume, si ottiene l'espressione

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_T &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial\Omega}{\partial W} \right)_{\nu, T, V; B} \stackrel{z \ll 1}{\approx} \langle n \rangle \left\{ \frac{mc^2}{B^2} W + eL_y \left(\coth\xi - \frac{1}{\xi} \right) \right\} \\
&\stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \langle n \rangle W \left\{ \frac{mc^2}{B^2} + \frac{e^2 L_y^2}{3kT} \right\},
\end{aligned}$$

in cui compare un termine magnetico aggiuntivo rispetto alla corrispondente espressione classica.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

13 Luglio 1995

Problema 1. Un gas perfetto é racchiuso entro un recipiente costituito da due cavità di volumi V_1 e V_2 separate da una parete divisoria impenetrabile. Siano P_1 e P_2 le pressioni esercitate dal gas sulle pareti delle cavità 1 e 2 rispettivamente. Supponendo che $P_1 > P_2$ e che il sistema si trovi all'equilibrio termico a temperatura assoluta T , calcolare:

- (i) il tempo necessario affinché si ristabilisca l'equilibrio termodinamico, supponendo di avere prodotto all'istante iniziale sulla parete divisoria un'apertura di area σ molto piccola rispetto all'area della parete medesima e supponendo che le molecole passino soltanto dal recipiente 1 al recipiente 2;
- (ii) l'energia media trasferita dal recipiente 1 al recipiente 2 dopo che é trascorso il tempo necessario perché si ristabilisca l'equilibrio.

Problema 2. Un recipiente sferico di raggio R contiene un gas ideale composto da N molecole puntiformi di massa m sottoposte al campo gravitazionale uniforme con accelerazione di gravità g . Il gas si trova all'equilibrio termico a temperatura assoluta costante T . Determinare il calore specifico a volume costante del gas $c_V(g, T)$ e verificare che

$$\lim_{g \downarrow 0} c_V(g, T) = \frac{3k}{2m} .$$

Problema 3. Un punto materiale di massa m e carica elettrica e , vincolato a muoversi sul piano Oxy , é soggetto ad una forza elastica di costante k , che richiama il punto verso l'origine, e ad un campo magnetico uniforme di intensità B diretto lungo l'asse Oz positivo. Si richiede di :

- (i) scrivere la funzione di Hamilton e, con una trasformazione canonica, trasformarla nella Hamiltoniana di due oscillatori armonici disaccoppiati ;
- (ii) determinare in meccanica quantistica la media canonica del momento magnetico.

Soluzione

1. Si scelga un sistema di coordinate cartesiane monometriche in cui la normale esterna alla piccola apertura di area σ giaccia lungo l'asse Oz positivo. Il numero medio di molecole che escono nell'unità di tempo dall'apertura é

$$\mathcal{R} = \frac{N_1(t)}{V_1} (2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \vartheta(p_z) \frac{p_z}{m} \exp\{-\beta \mathbf{p}^2/2m\} = \frac{N_1(t)}{V_1} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} .$$

Abbiamo dunque

$$\frac{d}{dt} N_1(t) = -\sigma \mathcal{R} \quad \Rightarrow \quad N_1(t) = N_1(0) e^{-t/\tau} , \quad \tau \equiv \frac{V_1}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} ,$$

dove τ é la cosiddetta *durata media* del processo di effusione. Per la conservazione della massa, la variazione nell'unità di tempo del numero medio di molecole del recipiente 2 sará

$$\frac{d}{dt} N_2(t) = \sigma \mathcal{R} ,$$

da cui, integrando,

$$N_2(t) = N_2(0) + N_1(0) \left(1 - e^{-t/\tau}\right) .$$

Dal momento che la temperatura del sistema é fissata uguale a T , la condizione di equilibrio termodinamico per il sistema sará

$$P_1(t) = P_2(t) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{N_1(t)}{V_1} = \frac{N_2(t)}{V_2} ,$$

da cui

$$\frac{N_1(0)}{V_1} e^{-t/\tau} = \frac{N_2(0)}{V_2} + \frac{N_1(0)}{V_2} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) .$$

Risolvendo, si ottiene subito il tempo t_* necessario al ristabilimento dell'equilibrio

$$t_* = \tau \ln \left\{ \frac{N_1(0) [V_1 + V_2]}{[N_1(0) + N_2(0)] V_1} \right\}$$

che risulta manifestamente positivo, come deve essere, in quanto l'argomento del logaritmo é maggiore di uno.

- (ii) L'energia media trasferita risulta evidentemente

$$\Delta U(t_*) = \frac{3}{2} N_1(0) kT \left(1 - e^{-t_*/\tau}\right) .$$

2. la Hamiltoniana di una particella risulta

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz ,$$

da cui la funzione di partizione canonica classica di singola molecola

$$\begin{aligned} Z_1(T, R; g) &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^R dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp\{-\beta mgr \cos \theta\} \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} R^3 \left(\frac{\cosh \eta}{\eta^2} - \frac{\sinh \eta}{\eta^3} \right), \quad \eta \equiv \beta mgR. \end{aligned}$$

L'energia media del gas ideale si ottiene dalla formula

$$\begin{aligned} U_N(\beta, R; g) &\equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln[Z_1(T, R; g)^N / N!] \\ &= \frac{3}{2} NkT - NkT \left[\frac{\sinh \eta}{\eta} \left(1 + \frac{3}{\eta^2} \right) - \frac{3 \cosh \eta}{\eta^2} \right] \\ &\stackrel{\eta \ll 1}{\approx} \frac{3}{2} NkT \left[1 - \left(\frac{\eta}{3} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

da cui si ricava il calore specifico

$$c_V = \frac{1}{Nm} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, R; g} \stackrel{\eta \ll 1}{\approx} \frac{3k}{2m} \left[1 + \frac{\eta^2}{6} \right] \xrightarrow{g \rightarrow 0} \frac{3k}{2m}.$$

3. (i) Posto $\omega \equiv \sqrt{k/m}$, conviene scrivere il potenziale vettore nella *gauge simmetrica*

$$A_x = -\frac{1}{2} By, \quad A_y = \frac{1}{2} Bx,$$

in modo tale che la Hamiltoniana risulta

$$H(x, y; p_x, p_y) = \frac{1}{2m} \left(p_x + \frac{eB}{2c} y \right)^2 + \frac{1}{2m} \left(p_y - \frac{eB}{2c} x \right)^2 + \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2).$$

Dimostriamo che con una trasformazione canonica é possibile ridurre la funzione di Hamilton a quella di due oscillatori armonici disaccoppiati. A questo scopo consideriamo la trasformazione canonica di generatrice

$$G(x, y; P_x, P_y | a, b) \equiv xP_x + yP_y + axy + bP_xP_y, \quad a, b \in \mathbf{R},$$

in modo tale che

$$\begin{aligned} p_x &\equiv \frac{\partial G}{\partial x} = P_x + ay; \\ p_y &\equiv \frac{\partial G}{\partial y} = P_y + ax; \\ X &\equiv \frac{\partial G}{\partial P_x} = x + bP_y; \\ Y &\equiv \frac{\partial G}{\partial P_y} = y + bP_x. \end{aligned}$$

La Hamiltoniana espressa in funzione della *frequenza di ciclotrone* $\Omega \equiv eB/mc$ e delle nuove coordinate canoniche $(X, Y; P_x, P_y)$ diviene

$$\begin{aligned} K(X, Y; P_x, P_y) &= \frac{1}{2m} \left[P_x + a(Y - bP_x) + \frac{m}{2} \Omega (Y - bP_x) \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2m} \left[P_y + a(X - bP_y) + \frac{m}{2} \Omega (X - bP_y) \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2} m\omega^2 \left[(X - bP_y)^2 + (Y - bP_x)^2 \right] . \end{aligned}$$

Fissiamo i parametri a e b imponendo l'annullamento dei termini misti XP_y e YP_x nella funzione di Hamilton $K(X, Y; P_x, P_y)$: in questo modo otteniamo

$$a = \frac{m}{2} \sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} , \quad b = \frac{1}{m\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} ,$$

e di conseguenza

$$\begin{aligned} K(X, Y; P_x, P_y) &= \frac{P_x^2}{2m} \left[\frac{1}{4} \left(1 - \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\Omega^2 + 4\omega^2} \right] \\ &+ \frac{P_y^2}{2m} \left[\frac{1}{4} \left(1 + \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\Omega^2 + 4\omega^2} \right] \\ &+ \frac{m}{2} X^2 \left[\omega^2 + \frac{1}{4} \left(\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} - \Omega \right)^2 \right] \\ &+ \frac{m}{2} Y^2 \left[\omega^2 + \frac{1}{4} \left(\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} + \Omega \right)^2 \right] . \end{aligned}$$

Da questa funzione di Hamilton seguono le equazioni canoniche

$$\begin{aligned} \dot{P}_x &= -\frac{\partial K}{\partial X} = -\frac{m}{2} X \left[\Omega^2 + 4\omega^2 - \Omega\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} \right] , \\ \dot{X} &= \frac{\partial K}{\partial P_x} = \frac{P_x}{2m} \left[1 - \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right] , \\ \dot{P}_y &= -\frac{\partial K}{\partial Y} = -\frac{m}{2} Y \left[\Omega^2 + 4\omega^2 + \Omega\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} \right] , \\ \dot{Y} &= \frac{\partial K}{\partial P_y} = \frac{P_y}{2m} \left[1 + \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right] , \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned} \ddot{X} + \frac{1}{4} X (\Omega^2 + 4\omega^2) \left[1 - \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right]^2 &= 0 , \\ \ddot{Y} + \frac{1}{4} Y (\Omega^2 + 4\omega^2) \left[1 + \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \right]^2 &= 0 , \end{aligned}$$

Pertanto, se poniamo

$$\omega_{\pm} \equiv \frac{1}{2} \left[\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} \pm \Omega \right] ,$$

$$m_{\pm} \equiv \frac{2m(\Omega^2 + 4\omega^2)}{\Omega^2 + 2\omega^2 \pm \Omega\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} ,$$

la funzione di Hamilton diviene quella di due oscillatori armonici disaccoppiati:

$$K(X, Y; P_x, P_y) = \frac{P_x^2}{2m_-} + \frac{1}{2} m_- \omega_-^2 X^2 + \frac{P_y^2}{2m_+} + \frac{1}{2} m_+ \omega_+^2 Y^2 .$$

3. (ii) Dal principio di corrispondenza segue allora che, per mezzo di una trasformazione unitaria, é possibile scrivere l'operatore Hamiltoniano nella forma

$$\hat{H} = \hbar\omega_- \left(a_-^\dagger a_- + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_+ \left(a_+^\dagger a_+ + \frac{1}{2} \right) ,$$

dove a_{\pm}^\dagger, a_{\pm} sono gli usuali operatori di creazione e distruzione, da cui lo spettro

$$E_{n_-, n_+} = \hbar\omega_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) ,$$

con $1 + n_- \in \mathbf{N}$, $1 + n_+ \in \mathbf{N}$. La funzione di partizione canonica quantistica di singola molecola risulta pertanto data da

$$Z_1(T, \omega_{\pm}) = \sum_{n_-=0}^{\infty} \sum_{n_+=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta\hbar\omega_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right) - \beta\hbar\omega_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) \right\}$$

$$= \frac{1}{4 \sinh(\beta\hbar\omega_-/2) \sinh(\beta\hbar\omega_+/2)} .$$

Il momento magnetico medio si ottiene dalla formula

$$\mathcal{M} = kT \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1(T; B, \omega)$$

e poiché risulta

$$\frac{\partial}{\partial B} \omega_{\pm} = \frac{\Omega}{2B} \left(\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} \pm 1 \right) = \pm \frac{e}{mc} \frac{\omega_{\pm}}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} ,$$

ricaviamo subito

$$\mathcal{M} = - \frac{\mu}{2} \left(\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} - 1 \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega_-}{2kT} \right)$$

$$- \frac{\mu}{2} \left(\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} + 1 \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega_+}{2kT} \right) ,$$

dove $\mu \equiv e\hbar/2mc$ é il magnetone di Bohr.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

31 Marzo 1995

Problema 1. Un recipiente di volume V contiene un gas ideale di N particelle puntiformi all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . Ad un dato istante si crea una piccola apertura di area σ in una parete del contenitore.

- (i) Si determini la rapidità di effusione, cioè il numero medio di particelle che fuoriescono nell'unità di tempo dall'apertura.
- (ii) Assumendo che l'effusione sia talmente lenta che il gas si possa sempre considerare in condizioni di equilibrio termico, determinare il modo in cui la densità varia nel tempo, supponendo di potere trascurare gli effetti quantistici e relativistici.

Problema 2. Una sfera nera – cioè con coefficiente di assorbimento della radiazione elettromagnetica incidente pari a uno – conduce perfettamente il calore, in modo tale che la sua temperatura sia la stessa in tutti i suoi punti, ha raggio R ed il suo centro è posto ad una distanza d da una sorgente luminosa puntiforme e isotropa di potenza totale W . Si calcoli la temperatura raggiunta dalla sfera all'equilibrio termico, supponendo che non vi incida altra radiazione oltre quella emessa dalla sorgente puntiforme.

Problema 3. Due oscillatori armonici unidimensionali identici hanno massa m e frequenza angolare ω . Essi sono tra loro accoppiati da un potenziale elastico

$$V(q_1, q_2) = \frac{1}{2} \kappa (q_1 - q_2)^2 ,$$

dove q_1 e q_2 rappresentano le coordinate dei due oscillatori e κ è la costante elastica. Gli oscillatori si trovano all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . Si calcoli il valore medio delle grandezze q_1^2 , q_2^2 e $q_1 q_2$ nei casi classico e quantistico.

Problema 4. Un gas ideale non relativistico è costituito da N molecole identiche puntiformi di massa m , confinate a muoversi entro un quadrato di lato L con barriere impenetrabili sui lati. Il gas si trova all'equilibrio termico a contatto con un termostato a temperatura assoluta T .

- (i) Si scriva l'equazione di stato in forma parametrica nel caso in cui la funzione d'onda del gas sia completamente simmetrica rispetto allo scambio delle molecole e supponendo L molto grande in modo tale che $\beta \hbar^2 / mL^2 \ll 1$.
- (ii) Si discuta il numero medio di occupazione dello stato fondamentale di singola molecola.

Soluzione

1. Si scelga un sistema di coordinate cartesiane monometriche in cui la normale esterna alla piccola apertura di area σ giaccia lungo l'asse Oz positivo. Il numero medio di molecole che escono nell'unità di tempo dall'apertura é

$$\mathcal{R} = \frac{N(t)}{V} (2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \vartheta(p_z) \frac{p_z}{m} \exp\{-\beta \mathbf{p}^2/2m\} = \frac{N(t)}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} .$$

Abbiamo dunque

$$\frac{d}{dt} N(t) = -\sigma \mathcal{R} \quad \Rightarrow \quad N(t) = N(0)e^{-t/\tau} , \quad \tau \equiv \frac{V}{\sigma} \sqrt{2\pi m\beta} ,$$

dove $\beta \equiv 1/kT$ mentre τ é il cosiddetto *tempo di dimezzamento* del processo di effusione. Per una mole di gas perfetto in condizioni standard, considerando molecole con massa pari a 10 unità di massa atomica unificata $u=1.66 \times 10^{-24}$ g e un'apertura di 1 mm^2 , il tempo di dimezzamento risulta dell'ordine del minuto.

2. All'equilibrio termico la potenza emessa dalla sfera nera deve uguagliare quella incidente sulla sfera medesima

$$\frac{d}{dt} U_{\text{emessa}} = \frac{d}{dt} U_{\text{assorbita}} ,$$

cioé

$$4\pi\sigma T^4 = \Omega W ,$$

dove $\sigma = \pi^2 k^4/60\hbar^3 c^2$ é la *costante di Stefan-Boltzmann* mentre Ω é l'angolo solido occupato dalla sfera. Posto $d \sin \theta_* = R$ avremo evidentemente

$$\Omega = 2\pi \int_0^{\theta_*} d\theta \sin \theta = 2\pi \left(1 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{d^2}} \right) , \quad d \geq R ,$$

da cui si ottiene subito la temperatura di equilibrio

$$T_* = \left(\frac{d - \sqrt{d^2 - R^2}}{2\sigma R^2 d} \right)^{1/4} .$$

3. Convieni scrivere la funzione di Lagrange per gli oscillatori nella forma

$$L = \frac{m}{2} (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) - \frac{\kappa + m\omega^2}{2} (q_1^2 + q_2^2) + \kappa q_1 q_2 ,$$

che risulta manifestamente simmetrica nello scambio $1 \leftrightarrow 2$ [simmetria Z_2]. Con una rotazione delle coordinate lagrangiane

$$\begin{aligned} q_1 &= Q_1 \cos \varphi + Q_2 \sin \varphi , \\ q_2 &= -Q_1 \sin \varphi + Q_2 \cos \varphi , \end{aligned}$$

otteniamo

$$L = \frac{m}{2} (\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2) - \frac{\kappa + m\omega^2}{2} (Q_1^2 + Q_2^2) + \kappa Q_1 Q_2 \cos(2\varphi) - \frac{\kappa}{2} (Q_1^2 - Q_2^2) \sin(2\varphi) .$$

Gli oscillatori si disaccoppiano per

$$\cos(2\varphi) = 0 , \quad \Leftrightarrow \quad \varphi = \frac{\pi}{4} + n \frac{\pi}{2} , \quad n \in \mathbf{Z}$$

e le due soluzioni $\sin(2\varphi) = \pm 1$ corrispondono allo scambio $1 \leftrightarrow 2$. Otteniamo in definitiva due modi normali con frequenze angolari $\omega, \Omega = \sqrt{\omega^2 + 2\kappa/m}$ e, scegliendo per esempio la soluzione $\varphi = \pi/4$, la Hamiltoniana classica del sistema si scrive

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2 + \frac{P^2}{2m} + \frac{m\Omega^2}{2} Q^2 ,$$

dove

$$q = \frac{q_1 - q_2}{\sqrt{2}} , \quad Q = \frac{q_1 + q_2}{\sqrt{2}} .$$

Di conseguenza, le funzioni di partizione canoniche classiche e quantistiche sono rispettivamente date da

$$Z^{(\text{classica})} = \frac{(kT)^2}{\hbar^2 \omega \Omega} , \quad Z^{(\text{quantistica})} = \frac{1}{4 \sinh(\beta \hbar \omega) \sinh(\beta \hbar \Omega)} .$$

Dalle relazioni evidenti

$$q_1^2 = \frac{1}{2} (Q^2 + q^2) + Qq , \quad q_2^2 = \frac{1}{2} (Q^2 + q^2) - Qq , \quad q_1 q_2 = \frac{1}{2} (Q^2 - q^2) ,$$

e tenuto conto delle identità

$$\langle Q^2 \rangle = -\frac{kT}{m\Omega} \frac{\partial}{\partial \Omega} \ln Z , \quad \langle q^2 \rangle = -\frac{kT}{m\omega} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln Z ,$$

e del fatto che $\langle 2Qq \rangle = \langle q_1^2 - q_2^2 \rangle = 0$ in virtù della simmetria Z_2 , ricaviamo immediatamente i valori medi classici

$$\langle q_1^2 \rangle_{\text{classico}} = \langle q_2^2 \rangle_{\text{classico}} = \frac{kT}{2m} \left(\frac{1}{\Omega^2} + \frac{1}{\omega^2} \right) , \quad \langle q_1 q_2 \rangle_{\text{classico}} = \frac{kT}{2m} \left(\frac{1}{\Omega^2} - \frac{1}{\omega^2} \right)$$

e quelli quantistici

$$\langle q_1^2 \rangle_{\text{quantistico}} = \langle q_2^2 \rangle_{\text{quantistico}} = \frac{\hbar}{4m\Omega} \coth \left(\frac{\hbar\Omega}{2kT} \right) + \frac{\hbar}{4m\omega} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) ,$$

$$\langle q_1 q_2 \rangle_{\text{quantistico}} = \frac{\hbar}{4m\Omega} \coth \left(\frac{\hbar\Omega}{2kT} \right) - \frac{\hbar}{4m\omega} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) ,$$

che riproducono correttamente quelli classici per $\beta\hbar\Omega \ll 1$.

4. Dal momento che, per $L = 1$ cm, $T = 1$ °K e $m = 1$ u, la quantità $\beta\hbar^2/mL^2$ é dell'ordine di 10^{-25} lo spettro dell'energia di singola molecola si può considerare continuo. Di conseguenza l'equazione di stato parametrica si scrive nella forma

$$\beta P = \lambda_T^{-2} f_2(z), \quad \langle n \rangle = \lambda_T^{-2} f_1(z) = \lambda_T^{-2} z \ln(1 - z), \quad \lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

dove $z = \exp\{\beta\mu\}$ é la fugacità con $0 \leq z < 1$. Poiché nel limite $z \rightarrow 1$ la densità media può crescere indefinitamente, cioè non é superiormente limitata, non si verifica il fenomeno della condensazione di Bose-Einstein per un gas ideale di particelle libere in due dimensioni.