

SISTEMI FISICI ELEMENTARI ALL'EQUILIBRIO

IV.1. Gas ideali.

In questo capitolo studieremo in dettaglio la meccanica statistica classica di alcuni sistemi fisici macroscopici semplici all'equilibrio termodinamico. Oltre ad essere utile come applicazione di concetti e formule fino a qui illustrati, questo studio metterà chiaramente in evidenza la inadeguatezza della teoria classica nella spiegazione delle proprietà della materia: storicamente fu, infatti, proprio lo studio della termodinamica statistica a portare alla scoperta della meccanica quantistica.

Vogliamo iniziare con l'esaminare ulteriormente alcune proprietà di un gas diluito di N molecole di massa m , racchiuse in un recipiente di volume V , in condizioni di equilibrio termodinamico a temperatura T . Supponiamo inoltre di trovarci nelle condizioni in cui il potenziale d'interazione fra le molecole sia trascurabile – vedi Problema II.3. A tale proposito, consideriamo un volume V di gas che, all'equilibrio termico a temperatura assoluta T , soddisfi l'equazione di stato dei gas perfetti $pV = nRT$, dove n è il numero di moli del gas, p la pressione esercitata dal gas sulle pareti del contenitore mentre R rappresenta la costante fenomenologica dei gas $R = 8,314 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. In condizioni normali o standard, vale a dire per $T = 273,15 \text{ } ^\circ\text{K}$ e $p = 101\,325 \text{ Pa}$, il valore sperimentale del volume molare, cioè il volume occupato da una mole di gas perfetto, è pari a $22,413\,996(39) \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Tenendo conto del fatto che una mole di qualunque sostanza contiene un numero di Avogadro di molecole $N_A = 6,022\,141\,5(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, ne segue

che ogni molecola di un gas perfetto in condizioni standard ha a disposizione uno spazio libero equivalente ad una sfera di volume $v = 37,218 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, detto *volume molecolare* o *volume atomico* del gas perfetto in condizioni standard, il cui raggio è pari a $r_* = 20,5 \text{ \AA}$. D'altro canto, un potenziale d'interazione atomico realistico é quello ottenuto per la prima volta da Lennard-Jones, J.E. (1924) *Proc. Roy. Soc. London A* **106**, p. 463, vale a dire:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$$

dove r indica la distanza fra gli atomi e, tipicamente, $\varepsilon \sim 10^{-4} \div 10^{-2} \text{ eV}$, $r_0 \sim 1 \text{ \AA}$. Per esempio, nel caso dell'argon si trova sperimentalmente che $r_0 = 3,82 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 1,03 \times 10^{-2} \text{ eV}$. Di conseguenza, appare evidente che l'energia di interazione attrattiva tra due atomi posti a una distanza r_* risulta data da

$$\phi(r_*) \approx -4\varepsilon \left(\frac{r_0}{r_*} \right)^6$$

e quindi dell'ordine di $10^{-10} \div 10^{-8} \text{ eV}$. Questo mostra chiaramente che nel gas perfetto l'interazione tra le molecole è del tutto trascurabile.

Ciò premesso, consideriamo dapprima il caso di un gas ideale monoatomico. Sia \mathbf{p}_j la quantità di moto della j -esima molecola; vogliamo calcolare il valore medio di una funzione $f(\mathbf{p}_j)$. Poichè la funzione di Hamilton sarà del tipo

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Psi(\mathbf{r}_i) \right] \quad , \quad (1.1)$$

dove Ψ tiene conto della interazione delle molecole con le pareti e della eventuale presenza di campi esterni, dalla formula (1.6) del Cap.III, spezzando gli integrali in vari fattori ed eliminando quelli che si trovano sia a numeratore che a denominatore, si ottiene

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \frac{\int d^3 p_j f(\mathbf{p}_j) \exp \{ -(\beta/2m)\mathbf{p}_j^2 \}}{\int d^3 p_j \exp \{ -(\beta/2m)\mathbf{p}_j^2 \}} \\ &= \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \int d^3 p_j f(\mathbf{p}_j) \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}_j^2 \right\} \quad . \end{aligned} \quad (1.2)$$

Se f è la funzione caratteristica $\chi_{\mathcal{I}}$ di un insieme \mathcal{I} nello spazio tridimensionale della quantità di moto della molecola considerata, il valore medio di f , che è la probabilità di trovare la quantità di moto della molecola nell'insieme \mathcal{I} , sarà

$$\langle \chi_{\mathcal{I}} \rangle = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \int_{\mathcal{I}} d^3 p_j \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_j^2 \right\} . \quad (1.3)$$

Si vede dunque che

$$dN(\mathbf{p}_j) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} d^3 p_j \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_j^2 \right\} \quad (1.4)$$

è la densità di probabilità nello spazio della quantità di moto di una molecola. Si noti che questa formula non è influenzata dal potenziale ed è pertanto valida, nell'ambito della Meccanica Statistica classica, anche per gas reali, liquidi e solidi. La densità di probabilità della velocità segue immediatamente e corrisponde alla ben nota *distribuzione maxwelliana delle velocità* [James Clerk Maxwell (1860): *Phil. Mag.* **19**, 19; *ibid.* **20**, 1].

Vogliamo ora calcolare il valore medio di una funzione $g(\mathbf{r}_k)$, dove \mathbf{r}_k è il vettore le cui componenti sono le coordinate della k -esima molecola monoatomica. Dalla formula (1.6), procedendo come sopra, si ha

$$\langle g \rangle = \frac{\int_V d^3 r_k g(\mathbf{r}_k) \exp \{ -\beta \Psi(\mathbf{r}_k) \}}{\int_V d^3 r_k \exp \{ -\beta \Psi(\mathbf{r}_k) \}} . \quad (1.5)$$

Si vede dunque che la densità di probabilità del vettore posizione \mathbf{r}_k è data da

$$dP(\mathbf{r}_k) \equiv \frac{\exp \{ -\beta \Psi(\mathbf{r}_k) \} d^3 r_k}{\int_V d^3 r \exp \{ -\beta \Psi(\mathbf{r}) \}} , \quad (1.6)$$

e, ovviamente, moltiplicando per mN questa densità di probabilità si ottiene la densità del gas all'equilibrio termodinamico.

Passiamo ora a considerare un gas ideale biatomico, in cui schematizziamo la molecola come una coppia di atomi puntiformi di massa m ad una distanza fissa d_0 l'uno dall'altro.

La hamiltoniana sarà perciò

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{4m} + \frac{1}{2I} \left(p_{i\theta}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i} \right) + \Psi(\mathbf{r}_i) \right] , \quad (1.7)$$

dove $I \equiv (m/2)d_0^2$ è il momento d'inerzia e dove indichiamo con $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ le coordinate canoniche baricentriche, mentre (ϕ_i, θ_i) individuano la direzione della retta su cui giace la i -esima molecola biatomica, i cui gradi di libertà sono pertanto cinque.

La funzione di partizione si fattorizza quindi nel prodotto

$$Z_N = (1/N!) Z_{\text{tra}}^N Z_{\text{rot}}^N ,$$

in cui

$$Z_{\text{rot}} = \frac{2\pi}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \exp \left\{ -\frac{\beta}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right\} = \frac{2IkT}{h^2} . \quad (1.8)$$

Osserviamo che Z_{rot} non modifica l'equazione di stato del gas in quanto non contiene il volume V . Se siamo nelle condizioni di gas diluito a bassa pressione, in presenza di campi esterni molto deboli e temperatura sufficientemente elevata potremo scrivere

$$\langle H_N \rangle \approx \frac{5}{2} NkT , \quad \frac{C_V}{N} \approx \frac{5k}{2} . \quad (1.9)$$

Abbiamo dunque, nell'approssimazione sopra descritta, un capacità termica per molecola *indipendente* dalla temperatura.

Si può trattare il caso di una molecola poliatomica, assumendo di descrivere i suoi gradi di libertà di rotazione attraverso un rotatore rigido. Scegliendo il sistema di coordinate relative per ciascuna molecola con assi solidali agli assi principali di inerzia, la hamiltoniana di rotazione per ciascuna molecola si scrive

$$\begin{aligned} H_{\text{rot}} = & \frac{1}{2I_1 \sin^2 \theta} [(p_\phi - p_\psi \cos \theta) \cos \psi - p_\theta \sin \theta \sin \psi]^2 \\ & + \frac{1}{2I_2 \sin^2 \theta} [(p_\phi - p_\psi \cos \theta) \sin \psi + p_\theta \sin \theta \cos \psi]^2 \\ & + \frac{p_\psi^2}{2I_3} . \end{aligned} \quad (1.10)$$

Integrando si ottiene, a meno di una costante moltiplicativa ininfluenza,

$$Z_{\text{rot}} = \sqrt{8\pi I_1 I_2 I_3 (kT)^3}, \quad (1.11)$$

da cui, sempre nell'approssimazione di cui sopra, si ricava

$$\langle H_N \rangle \approx 3NkT, \quad \frac{C_V}{N} \approx 3k. \quad (1.12)$$

Per un confronto con l'esperienza va rilevato che risulta più facile una misura diretta del calore specifico a pressione costante c_p , della differenza $c_p - c_V$ e della quantità $\gamma = c_p/c_V$; dalla relazione $\delta Q = dU + p dV$, scegliendo T e p come variabili indipendenti, otteniamo

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.13)$$

che, per una mole di gas ideale, diviene come è ben noto $C_p = C_V + R$.

Sperimentalmente si osserva che, al crescere della temperatura, per i gas biatomici e poliatomici γ diminuisce (mentre C_V cresce) e, nel caso dei gas poliatomici con molecola più complessa, ha un valore sensibilmente inferiore (superiore) a quello previsto; la discrepanza è tanto più significativa in quanto alle alte temperature la approssimazione di gas ideale è viepiù soddisfatta. La dipendenza dalla temperatura dei calori specifici non può dunque trovare spiegazione nell'ambito della meccanica statistica classica, ma sarà pienamente giustificata dalla meccanica statistica quantistica.

IV.2. Gas reale diluito.

Vogliamo ora considerare il caso di un gas monoatomico, racchiuso come al solito in un recipiente di volume V , in cui però l'interazione fra le N molecole di massa m non sia trascurabile e sia del tipo descritto nel paragrafo I.2.. In assenza di campi esterni e supponendo di trascurare, una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico, l'interazione delle molecole con le pareti, la hamiltoniana si potrà scrivere

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq j < k \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \quad , \quad (2.1)$$

dove il potenziale a due corpi Φ è di tipo centrale ed ha le caratteristiche discusse in precedenza.

La funzione di partizione sarà pertanto data da

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \times \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{1 \leq j < k \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \right\} \quad . \quad (2.2)$$

Introduciamo la *funzione di Mayer* $f(\beta; r_{jk})$ attraverso la definizione:

$$\exp \left\{ -\frac{1}{kT} \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \right\} \equiv 1 + f(\beta; r_{jk}) \quad . \quad (2.3)$$

Sviluppando il prodotto degli $N(N-1)/2$ binomi, avremo perciò $2^{N(N-1)/2}$ termini, che sono prodotti di funzioni del tipo $f(\beta; |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)$, cioè

$$\exp \left\{ -\beta \sum_{1 \leq j < k \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \right\} = \prod_{1 \leq j < k \leq N} [1 + f(\beta; r_{jk})] = 1 + \sum_{1 \leq j < k \leq N} f(\beta; r_{jk}) + \sum_{1 \leq i < j; i \leq k; k < l \leq N} f(\beta; r_{ij})f(\beta; r_{kl}) + \dots \quad (2.4)$$

Possiamo rappresentare graficamente questi termini disegnando N punti, individuati dai primi N numeri interi, e tracciando un segmento congiungente il punto j -esimo con il

k -esimo ogni qualvolta compare il fattore $f(\beta; |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)$. Otteniamo così dei grafici e possiamo fare corrispondere ad ogni grafico un integrale. Integrando termine a termine la (2.4) avremo la somma degli integrali corrispondenti a tutti i possibili grafici ad N punti.

Notiamo ora che se un grafico si può scomporre in parti sconnesse, cioè non collegate fra loro da segmenti, il corrispondente integrale si decompone in fattori, ognuno relativo ad uno dei grafici connessi in cui si decompone il grafico iniziale. Basterà pertanto calcolare gli integrali relativi ai grafici connessi; vediamo i più semplici:

$$\begin{aligned} \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 f(\beta; r_{12}) &= V \int_V d^3 r f(\beta; r) \quad , \\ \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 \int_V d^3 r_3 f(\beta; r_{12}) f(\beta; r_{13}) & \quad , \\ \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 \int_V d^3 r_3 f(\beta; r_{12}) f(\beta; r_{13}) f(\beta; r_{23}) & \quad . \end{aligned}$$

Se il potenziale Φ ha la forma descritta nel paragrafo I.2., la funzione f tende rapidamente a zero quando la distanza tra le molecole cresce. Se supponiamo che il volume V sia molto grande, in modo da potere trascurare l'effetto delle pareti, avremo

$$\int_V d^3 r_j \int_V d^3 r_k f(\beta; r_{jk}) = V \int_V d^3 r f(\beta; r) \approx -2VB(\beta) \quad , \quad (2.5)$$

dove

$$B(\beta) \equiv -2\pi \int_0^\infty dr r^2 f(\beta; r) \quad . \quad (2.6)$$

Si osservi che, tenendo conto delle caratteristiche del potenziale interatomico, la quantità $B(\beta)$ è dell'ordine di v_0 , dove $v_0 \equiv 4\pi R_0^3/3$ in cui R_0 indica la *portata* del potenziale di interazione molecolare, cioè la distanza oltre la quale la funzione di Mayer diviene praticamente nulla.

In modo analogo vediamo che, nel limite in cui il volume è molto grande, abbiamo

$$\begin{aligned} \int_V d^3 r_i \int_V d^3 r_j \int_V d^3 r_k f(\beta; r_{ij}) f(\beta; r_{ik}) &\approx 4V[B(\beta)]^2 \quad , \\ \int_V d^3 r_i \int_V d^3 r_j \int_V d^3 r_k f(\beta; r_{ij}) f(\beta; r_{ik}) f(\beta; r_{jk}) &\approx -6VC(\beta) \quad , \end{aligned} \quad (2.7)$$

dove

$$C(\beta) \equiv -\frac{1}{3!} \int d^3r \int d^3r' f(\beta; r) f(\beta; r') f(\beta; |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad . \quad (2.8)$$

Vediamo dunque che gli integrali corrispondenti ai grafici connessi crescono come V per volume molto grande e si vede pure che gli integrali relativi a grafici connessi, composti di due parti con un solo vertice in comune, si fattorizzano nel limite di volume infinito. Lo sviluppo così ottenuto per la funzione di partizione è detto *sviluppo ad ammassi* (*cluster expansion*) di Ursell–Mayer [Ursell, H. D. (1927): *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 685; Mayer, J. E. & Mayer, M. G. (1940): *Statistical Mechanics* (John Wiley, New York)] e permette di ricondurre lo studio dei gas reali al calcolo di integrali abbastanza semplici; i coefficienti $B(\beta)$ e $C(\beta)$ sono detti il secondo e terzo *coefficiente del viriale* rispettivamente. Ci limiteremo, qui nel seguito, a considerare soltanto i primi due termini dello sviluppo, che costituisce una approssimazione ragionevole per un gas molto diluito.

Introducendo la *lunghezza d'onda media termica* $\lambda_T \equiv \hbar\sqrt{2\pi/mkT}$ e il volume molecolare $v \equiv V/N$, l'energia libera si potrà mettere nella forma

$$F_N(\beta, V) = -NkT \ln (v/\lambda_T^3) - kT \ln \left[1 - N \frac{B(\beta)}{v} + O\left(N \frac{v_0}{v}\right)^2 \right] \quad . \quad (2.9)$$

A titolo d'esempio, per un elettrone a temperatura $T = 300$ °K risulta $\lambda_T \approx 43$ Å. Se supponiamo che il gas sia estremamente rarefatto, cioè $N^2 B(\beta) \leq V$, allora il secondo termine sotto logaritmo risulterà piccolo e a fortiori tutti quelli successivi. Nelle medesime condizioni, per quanto riguarda l'equazione di stato si ottiene

$$\beta p = -\beta \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{v} + \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial v} \ln \left[1 - N \frac{B(\beta)}{v} + \dots \right] \approx \frac{1}{v} + \frac{B(\beta)}{v^2} \quad . \quad (2.10)$$

Di conseguenza, nel caso di un gas molto diluito in cui $(v_0/v) \ll 1$, potremo scrivere

$$\frac{pv}{kT} \approx 1 - \frac{1}{2v} \int d^3r f(\beta; r) \quad . \quad (2.11)$$

Osserviamo che, tenendo conto di tutti i termini nell'ultimo membro della (2.4), si arriva alla *serie del viriale* per l'equazione di stato:

$$\beta p = (1/v) + \sum_{j=2}^{\infty} c_j(\beta) v^{-j} ,$$

dove $c_j(\beta)$ è il j -esimo coefficiente del viriale¹; si può mostrare che la serie converge per un gas sufficientemente diluito.

A questo proposito, vale la pena di ricordare che l'equazione di stato fenomenologica per un gas reale è l'*equazione di van der Waals* [van der Waals, J. D. (1873): *Over de Continuïteit van den Gas en Vloeistofoestand*, Thesis, Leiden]

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

che, per bassa densità ($b \ll V$), si riduce a

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) V \approx NkT \left(1 + \frac{b}{V} \right) ,$$

da cui

$$\frac{pv}{kT} \approx 1 + \frac{b}{Nv} - \frac{a}{N^2vkT} . \quad (2.12)$$

Se ora descriviamo la parte repulsiva del potenziale intermolecolare Φ come una barriera impenetrabile di dimensioni radiali pari a r_0 e denotiamo con $-\varepsilon$ il minimo di Φ , dal confronto fra la (2.12) e la (2.11) otteniamo

$$3b = 2N\pi r_0^3 ; \quad a = 2\pi kT N^2 \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 [\exp\{-\beta\Phi(r)\} - 1] . \quad (2.13)$$

Queste formule indicano che l'equazione di stato è la stessa per tutti i gas diluiti e può essere caratterizzata dai due parametri r_0, ε del potenziale intermolecolare. Questo risultato è in

¹ Evidentemente avremo $c_2(\beta) \equiv B(\beta)$, $c_3(\beta) \equiv C(\beta)$.

accordo con la ben nota *legge di van der Waals per gli stati corrispondenti* – si veda, ad esempio, Enrico Fermi (1972): *Termodinamica* (Boringhieri, Torino) pag. 85 – secondo la quale l'equazione di stato è universale, cioè la stessa per tutte le sostanze, se si misurano p, V, T in unità dei rispettivi valori critici. Questi ultimi corrispondono all'isoterma critica di van der Waals, che presenta un punto di flesso a tangente orizzontale nel piano Vp . I parametri critici si possono esprimere mediante le costanti a e b

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Nkb}. \quad (2.14)$$

Effettivamente, da un semplice argomento di analisi dimensionale segue che da $Z_N(\beta, V)$ si ottiene una equazione di stato universale se si misurano le lunghezze in unità di r_0 e le temperature in unità di ε/k . A sua volta, questo fatto implica che i rapporti $V_c/2\pi N r_0^3$ e kT_c/ε dovrebbero essere universali.

Utilizzando il potenziale di Lennard–Jones, dalla (2.13) ricaviamo

$$a \approx 2\pi\varepsilon N^2 r_0^3 \int_1^\infty dx x^2 (x^{-6} - x^{-12}) = \frac{16}{9} \pi r_0^3 N^2 \varepsilon, \quad (2.15)$$

per cui, confrontandosi con la (2.14), arriviamo alla relazione approssimata $\varepsilon/kT_c \approx 1.265$.

In effetti per i gas inerti si trova sperimentalmente

$$\frac{V_c}{2\pi N r_0^3} \approx 1, \quad \frac{\varepsilon}{kT_c} \approx 1.25, \quad ,$$

ciò che permette di stimare i parametri del potenziale intermolecolare a partire dalla conoscenza delle quantità critiche.

IV.3. Sistemi magnetici.

Consideriamo un insieme di N atomi carichi, di massa m e carica elettrica e , dotati anche di momento magnetico proprio $\vec{\mu}_i = \mu \hat{e}_i$, $i = 1, \dots, N$ dove $\hat{e}_i \equiv (\cos \phi_i \sin \theta_i, \sin \phi_i \sin \theta_i, \cos \theta_i)$ indicano i versori polari dell' i -esimo momento magnetico intrinseco. Supponiamo che il sistema, all'equilibrio termico a temperatura T , sia immerso in un campo magnetico $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ e sia nelle condizioni in cui l'accoppiamento tra i momenti magnetici propri possa essere trascurato.

La hamiltoniana del sistema sarà dunque data da

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 - \vec{\mu}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \right\} + \sum_{1 \leq j < k \leq N} \left\{ \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \right\}, \quad (3.1)$$

dove il primo addendo, corrispondente all'accoppiamento minimale, è detto *diamagnetico* mentre il secondo *paramagnetico*.

Se si pone

$$\mathbf{P}_i \equiv \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad (3.2)$$

poichè il determinante Jacobiano vale

$$J \equiv \left| \frac{\partial(\mathbf{P}, \mathbf{r})}{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{r})} \right| = 1, \quad (3.3)$$

la funzione di partizione si può scrivere come

$$Z(T, N, V; B) = c_N \int d^3 P_1 \dots \int d^3 P_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} \right\} \int_V d^3 r_1 \dots \int_V d^3 r_N \exp \left\{ -\beta \sum_{1 \leq j < k \leq N} \left[\Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \right] \right\} \prod_{i=1}^N \int_0^{2\pi} d\phi_i \int_0^\pi d\theta_i \sin \theta_i \exp \{ \beta \mu \hat{e}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \} . \quad (3.3)$$

Si vede pertanto che l'accoppiamento minimale scompare nel calcolo delle medie canoniche e, di conseguenza, non si ha diamagnetismo all'equilibrio termico nell'ambito della Meccanica Statistica classica. È questo il cosiddetto *teorema di Bohr e van Leeuwen*. Questa palese incapacità della Meccanica Statistica classica nella spiegazione della permeabilità diamagnetica dei materiali verrà superata nella teoria quantistica del diamagnetismo, dove si mostrerà che quest'ultimo effetto risulta proporzionale alla costante di Planck in accordo, dunque, con il teorema di Bohr e van Leeuwen.

Discutiamo ora il rimanente termine paramagnetico nel caso in cui il sistema sia immerso in un campo magnetico uniforme, cioè omogeneo nello spazio ed indipendente dal tempo. Posto $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{k}}$, $B > 0$ e definendo

$$Q(T, V, N) \equiv \int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \prod_{1 \leq j < k \leq N} \exp \left\{ -\beta \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) - \frac{\beta e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \right\}$$

dalla formula (2.5) del Cap.III otteniamo per il momento magnetico medio all'equilibrio

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &\equiv \left\langle -\frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle = kT \frac{\partial}{\partial B} \ln Z(T, N, V; B) \\ &= kT \frac{\partial}{\partial B} \ln \left[c_N (\sqrt{2\pi m kT})^{3N} (2\pi)^N Q(T, V, N) \right. \\ &\quad \left. \times \left(\int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp \left\{ \frac{\mu B \cos \theta}{kT} \right\} \right)^N \right] \\ &= NkT \frac{\partial}{\partial B} \ln \left[\int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp \left\{ \frac{\mu B \cos \theta}{kT} \right\} \right] \\ &= NkT \frac{\partial}{\partial B} \ln \left(\frac{2 \sinh x}{x} \right) = N\mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) \quad , \end{aligned} \tag{3.4}$$

dove abbiamo posto $x \equiv \mu B/kT$. Derivando la (3.4) si ottiene subito la suscettività magnetica per unità di volume all'equilibrio $[n \equiv N/V]$

$$\chi_m \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} \right) = \frac{n\mu^2}{kT} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{\sinh^2 x} \right) \quad . \tag{3.5}$$

Si noti che nel sistema di unità di misura Gaussiano elettromagnetico C. G. S. la suscettività magnetica di volume risulta essere una quantità adimensionale. Osserviamo che a bassa temperatura e/o in presenza di campo intenso, quando $x \gg 1$, avremo la saturazione

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \mathcal{M} = N\mu \quad , \quad (3.6)$$

cioè l'allineamento di tutti i momenti proprii con il campo, mentre ad alte temperature e campi deboli, per $x \ll 1$ si ha

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &\approx N\mu \left[\frac{1 + (x^2/2)}{x + (x^3/6)} - \frac{1}{x} \right] \\ &\approx N\mu \left[\left(1 + \frac{x^2}{2}\right) \left(1 - \frac{x^2}{6}\right) \frac{1}{x} - \frac{1}{x} \right] \\ &\approx N\mu \frac{x}{3} = \frac{N\mu^2 B}{3kT} \quad . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Pertanto, per una sostanza paramagnetica, otteniamo in definitiva la ben nota *legge di Curie*, che esprime la suscettività magnetica della sostanza nel regime di alta temperatura e in campo debole, vale a dire

$$\chi_m = \frac{n\mu^2}{kT} \quad . \quad (3.8)$$

IV.4. Modello classico per un solido cristallino.

Un solido cristallino si può descrivere attraverso un reticolo tridimensionale con A atomi puntiformi di massa m posti al centro, detto *sito*, della cella unitaria, che è assunta essere, per semplicità, un parallelepipedo di spigoli a, b, c posti lungo gli assi x, y, z rispettivamente [si veda R.P. Feynman: *Statistical Mechanics. A set of Lectures*, Benjamin, Reading (1972) §1.4 pp. 12-22]. Si ponga l'origine del sistema di coordinate cartesiane monometriche in un vertice del solido, vale a dire, nel sito della cella le cui coordinate saranno denotate con la terna $(0, 0, 0)$. La cella alla sua destra lungo l'asse x sarà denotata con $(1, 0, 0)$, quella alla sua destra lungo l'asse y con $(0, 1, 0)$, *et cetera*. Una generica cella verrà allora denotata da un vettore $\mathbf{N} \equiv n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}$, dove $\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{i}}, \mathbf{b} = b\hat{\mathbf{j}}, \mathbf{c} = c\hat{\mathbf{k}}$ ed n_x, n_y, n_z sono numeri naturali o nulli. Se ci sono A atomi in ogni cella, bisognerà assegnare $3A$ coordinate ulteriori per individuare le posizioni di tutti gli atomi della cella: denoteremo con $\alpha = 1, \dots, 3A$ questi ulteriori gradi di libertà.

Indicheremo gli spostamenti di un generico atomo dalla posizione di equilibrio stabile nella \mathbf{N} -esima cella con le coordinate $Z_{\alpha, \mathbf{N}}$. Per esempio, agli spostamenti lungo l'asse x degli atomi A_1 ed A_2 nella \mathbf{N} -esima cella corrisponderanno le coordinate $Z_{1, \mathbf{N}}$ e $Z_{4, \mathbf{N}}$ rispettivamente, mentre uno spostamento dell' A_3 -esimo atomo lungo la direzione y nella $(\mathbf{N} + \mathbf{M})$ -esima cella corrisponderà alla coordinata $Z_{8, \mathbf{N} + \mathbf{M}}$ e così via.

La funzione di Lagrange per il solido si potrà scrivere come

$$L = T - \mathcal{V} = \frac{m}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \dot{Z}_{\alpha, \mathbf{N}}^2 - \mathcal{V}_0 - \sum_{\alpha, \mathbf{N}} Z_{\alpha, \mathbf{N}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial Z_{\alpha, \mathbf{N}}} \right)_{Z=0} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \sum_{\beta, \mathbf{M}} Z_{\alpha, \mathbf{N}} Z_{\beta, \mathbf{M}} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial Z_{\alpha, \mathbf{N}} \partial Z_{\beta, \mathbf{M}}} \right)_{Z=0} - \dots, \quad (4.1)$$

dove la costante $\mathcal{V}_0 = \mathcal{V}(Z = 0)$ sarà irrilevante nelle considerazioni che seguono e dove si

é posto per brevità

$$\sum_{\alpha, \mathbf{N}} := \sum_{\alpha=1}^{3A} \sum_{n_x=0}^{N_x} \sum_{n_y=0}^{N_y} \sum_{n_z=0}^{N_z} .$$

Se supponiamo che gli atomi abbiano sempre il tempo per risistemarsi nelle rispettive posizioni di equilibrio anche quando il reticolo sta vibrando, che è vero quando il periodo delle vibrazioni collettive del reticolo è molto più grande del periodo delle oscillazioni atomiche all'interno delle singole celle, allora $Z = 0$ corrisponde alla configurazione di equilibrio e dunque

$$\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial Z_{\alpha, \mathbf{N}}} \right)_{Z=0} = 0 . \quad (4.2)$$

Poiché la porzione di solido in oggetto è macroscopica e pertanto contiene un numero enorme di celle, possiamo trascurare gli effetti di bordo, ciò che equivale ad assumere *condizioni al contorno periodiche* per gli spostamenti dalle posizioni di equilibrio degli atomi del cristallo. Le condizioni al contorno periodiche corrispondono alla trattazione di un reticolo infinito per cui vale l'invarianza per traslazioni. Infatti, se i siti lungo le tre direzioni spaziali sono enumerati rispettivamente da $n_x = 0, \dots, N_x$; $n_y = 0, \dots, N_y$; $n_z = 0, \dots, N_z$, ove (N_x, N_y, N_z) é una terna di numeri naturali, assumeremo che

$$Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t) = Z_{\alpha, \mathbf{N}_*}(t) , \quad \forall \alpha = 1, 2, \dots, 3A , \quad (4.3)$$

dove abbiamo indicato con $\mathbf{N}_* = \mathbf{N} + \mathbf{a} \nu_x N_x + \mathbf{b} \nu_y N_y + \mathbf{c} \nu_z N_z$ il sito corrispondente di una generica replica della porzione di cristallo in una qualunque direzione spaziale, (ν_x, ν_y, ν_z) essendo una terna qualunque di numeri interi. Pertanto, la quantità

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial Z_{\alpha, \mathbf{N}} \partial Z_{\beta, \mathbf{M}}} \right)_{Z=0} \equiv C_{\alpha\beta}(\mathbf{N}, \mathbf{M}) = C_{\beta\alpha}(\mathbf{M}, \mathbf{N}) \quad (4.4)$$

in realtà non dipende esplicitamente da \mathbf{N} ed \mathbf{M} separatamente ma soltanto dalla posizione relativa delle celle, grazie alla periodicità: avremo infatti,

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{N}, \mathbf{M}) = C_{\alpha\beta}(\mathbf{N} - \mathbf{M}) = C_{\beta\alpha}(\mathbf{M} - \mathbf{N}) . \quad (4.5)$$

Per piccoli spostamenti dalle posizioni di equilibrio $|Z_{\alpha,\mathbf{N}}| < (abc)^{1/3}$ e ponendo

$$C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} := \left(\frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial Z_{\alpha,\mathbf{N}} \partial Z_{\beta,\mathbf{N}+\mathbf{M}}} \right)_{Z=0}$$

potremo arrestare ai termini del secondo ordine lo sviluppo di Maclaurin del potenziale interatomico:

$$\mathcal{V} \approx \mathcal{V}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\mathbf{N}} Z_{\alpha,\mathbf{N}} \sum_{\beta,\mathbf{M}} C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} Z_{\beta,\mathbf{N}+\mathbf{M}}, \quad C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} = C_{\beta\alpha}^{-\mathbf{M}}. \quad (4.6)$$

Quest'ultima approssimazione è del tutto ragionevole a basse temperature quando, essendo il passo reticolare è dell'ordine dell'Angstrom, l'ampiezza delle oscillazioni è minore di un decimo di Angstrom. Le equazioni di moto saranno pertanto

$$m\ddot{Z}_{\alpha,\mathbf{N}} + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\mathbf{M}} \left(C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} Z_{\beta,\mathbf{N}+\mathbf{M}} + C_{\alpha\beta}^{-\mathbf{M}} Z_{\beta,\mathbf{N}-\mathbf{M}} \right) = 0, \quad (4.7)$$

cioè ci troviamo di fronte ad un problema di oscillatori accoppiati e, dunque, si tratta di individuare i modi normali. A questo proposito, introduciamo un sistema ortonormale completo di funzioni periodiche sul reticolo:

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K}) &\equiv (N_x N_y N_z)^{-1/2} \exp[i \mathbf{K} \cdot \mathbf{N}] \\ &= (N_x N_y N_z)^{-1/2} \exp \left[2\pi i \left(\frac{n_x k_x}{N_x} + \frac{n_y k_y}{N_y} + \frac{n_z k_z}{N_z} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

ove evidentemente i vettori d'onda del cosiddetto *reticolo reciproco* hanno componenti

$$K_x = \frac{2\pi}{aN_x} k_x = \frac{2\pi}{L_x} k_x, \quad K_y = \frac{2\pi}{bN_y} k_y = \frac{2\pi}{L_y} k_y, \quad K_z = \frac{2\pi}{cN_z} k_z = \frac{2\pi}{L_z} k_z, \quad (4.9)$$

in cui L_x, L_y, L_z sono evidentemente le lunghezze degli spigoli della porzione di cristallo mentre $\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y, k_z)$ indica una terna di numeri interi in modo tale che

$$U_{\mathbf{N}^*}(\mathbf{K}) = U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K}). \quad (4.10)$$

Avremo allora, prendendo per esempio la direzione x e nel caso in cui $k_x \neq k'_x$,

$$\sum_{n_x=0}^{N_x} \exp \left\{ 2\pi i (k_x - k'_x) \frac{n_x}{N_x} \right\} = \frac{\exp \{ 2\pi i (k_x - k'_x) \} - 1}{\exp \{ 2\pi i (k_x - k'_x) / N_x \} - 1} = 0 . \quad (4.11)$$

Di conseguenza vale la relazione di ortonormalità

$$\sum_{\mathbf{N}} U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K}) U_{\mathbf{N}}^*(\mathbf{K}') = \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} . \quad (4.12)$$

Osserviamo inoltre che si ha $\forall (\nu_x, \nu_y, \nu_z) \in \mathbf{Z}^3$

$$U_{\mathbf{N}}(K_x, K_y, K_z) = U_{\mathbf{N}}(K_x + 2\pi\nu_x/a, K_y + 2\pi\nu_y/b, K_z + 2\pi\nu_z/c) \quad (4.13)$$

e pertanto, supponendo per esempio che N_x, N_y, N_z siano numeri dispari, se definiamo

$$I_x \equiv (N_x - 1)/2 , \quad I_y \equiv (N_y - 1)/2 , \quad I_z \equiv (N_z - 1)/2 , \quad (4.14)$$

otteniamo che l'insieme degli $N = N_x \cdot N_y \cdot N_z$ vettori d'onda \mathbf{K} con

$$K_x = 2\pi k_x / L_x , \quad k_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm I_x , \quad (4.15a)$$

$$K_y = 2\pi k_y / L_y , \quad k_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm I_y , \quad (4.15b)$$

$$K_z = 2\pi k_z / L_z , \quad k_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm I_z , \quad (4.15c)$$

costituiscono la cosiddetta *zona di Brillouin* \mathcal{B} del reticolo reciproco. Vale la pena osservare che, in virtù della (4.13), tutti gli altri possibili valori dei vettori d'onda danno luogo a repliche della zona di Brillouin e che il numero totale N dei vettori d'onda della zona di Brillouin coincide con il numero totale delle celle (ovvero dei siti) del cristallo periodico. Inoltre, i vettori d'onda della zona di Brillouin sono tali per cui

$$|\mathbf{K}| \leq |\mathbf{K}_{\max}| , \quad \mathbf{K}_{\max} = \left(\frac{\pi}{a} - \frac{\pi}{L_x}, \frac{\pi}{b} - \frac{\pi}{L_y}, \frac{\pi}{c} - \frac{\pi}{L_z} \right) \simeq \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{c} \right) . \quad (4.16)$$

Le funzioni periodiche $U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K})$ costituiscono pertanto un *sistema ortonormale completo di modi elastici di un cristallo periodico tridimensionale*:

$$\sum_{\mathbf{N}} U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K}) U_{\mathbf{N}}^*(\mathbf{K}') = \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} , \quad (4.17a)$$

$$\sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K}) U_{\mathbf{M}}^*(\mathbf{K}) = \delta_{\mathbf{N}\mathbf{M}} . \quad (4.17b)$$

Poiché una qualunque funzione periodica definita sul reticolo può sempre essere sviluppata sulla base dei modi elastici $U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K})$ potremo scrivere

$$Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t) = \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} Q_{\alpha}(\mathbf{K}, t) U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} Q_{\alpha}(\mathbf{K}, t) \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}] . \quad (4.18)$$

Il requisito che gli spostamenti degli atomi dai siti siano quantità reali porta alla condizione di realtà

$$Q_{\alpha}(\mathbf{K}, t) = Q_{\alpha}^*(-\mathbf{K}, t) , \quad \forall \alpha = 1, 2, \dots, 3A . \quad (4.19)$$

Vediamo ora di stabilire l'equazione che determina le frequenze principali dei modi di vibrazione collettivi del cristallo. Dalle equazioni del moto si deduce facilmente che

$$m\ddot{Q}_{\alpha}(\mathbf{K}, t) + \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})Q_{\beta}(\mathbf{K}, t) = 0 , \quad (4.20)$$

ove si è posto

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \frac{1}{2} \sum_{\beta, \mathbf{M}} \left(C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}\} + C_{\alpha\beta}^{-\mathbf{M}} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}\} \right) . \quad (4.21)$$

Ora, tenendo conto della (4.5), si ha

$$\begin{aligned} \gamma_{\beta\alpha}^*(\mathbf{K}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{M}} \left(C_{\beta\alpha}^{\mathbf{M}} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}\} + C_{\beta\alpha}^{-\mathbf{M}} \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}\} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{M}} \left(C_{\alpha\beta}^{-\mathbf{M}} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}\} + C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}\} \right) \\ &= (\mathbf{M} \mapsto -\mathbf{M}) = \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \gamma_{\beta\alpha}(-\mathbf{K}) . \end{aligned} \quad (4.22)$$

Cerchiamo ora la soluzione più generale delle equazioni di moto (4.20), che sono equazioni differenziali del secondo ordine, nella forma

$$Q_{\alpha}(\mathbf{K}, t) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} Q_{-\alpha}(\mathbf{K}) \exp\{-i\omega(\mathbf{K})t\} + \frac{1}{\sqrt{2}} Q_{+\alpha}(\mathbf{K}) \exp\{i\omega(\mathbf{K})t\} , \quad (4.23)$$

dove $\omega(\mathbf{K}) > 0$ mentre il fattore $1/\sqrt{2}$ é stato introdotto per motivi di normalizzazione come sar  chiaro nel seguito. Pertanto avremo

$$m\omega^2(\mathbf{K})Q_{\pm\alpha}(\mathbf{K}) = \sum_{\beta=1}^{3A} \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})Q_{\pm\beta}(\mathbf{K}) \quad (4.24)$$

e dobbiamo quindi risolvere l'equazione caratteristica per una matrice hermiteana $3A \times 3A$

$$\det \|\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) - m\omega^2(\mathbf{K})\delta_{\alpha\beta}\| = 0 . \quad (4.25)$$

Le soluzioni dell'equazione secolare (4.25) danno le frequenze principali $\omega_r(\mathbf{K})$, $r = 1, 2, \dots, 3A$ dei modi normali elastici e le ampiezze $Q_{\pm\beta}(\mathbf{K})$ si potranno sviluppare sulla base costituita dagli autovettori della matrice $\|\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})\|$, cio :

$$Q_{\pm\alpha}(\mathbf{K}) = \sum_{r=1}^{3A} a_{\alpha r}(\mathbf{K}) Q_{\pm r}(\mathbf{K}) , \quad (4.26)$$

dove $Q_{\pm r}(\mathbf{K})$ sono coefficienti complessi arbitrari mentre, a seguito della hermiticit  della matrice $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})$, le componenti dei corrispondenti autovettori $a_{\alpha r}(\mathbf{K})$ costituiscono gli elementi di matrice della matrice unitaria $[u(\mathbf{K})]_{\alpha r}$ che diagonalizza la matrice hermiteana $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})$. Di conseguenza

$$[u(\mathbf{K})]_{\alpha r} \equiv a_{\alpha r}(\mathbf{K}) , \quad (4.27a)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{3A} a_{\alpha r}(\mathbf{K}) a_{\alpha s}^*(\mathbf{K}) = \delta_{rs} ; \quad (4.27b)$$

$$\sum_{r=1}^{3A} a_{\alpha r}(\mathbf{K}) a_{\beta r}^*(\mathbf{K}) = \delta_{\alpha\beta} . \quad (4.27c)$$

Eliminando dai moti collettivi del cristallo le rototraslazioni rigide corrispondenti ai modi nulli, avremo che

$$\omega_r(\mathbf{K}) > 0 ; \quad \forall r = 1, 2, \dots, 3A , \quad \forall \mathbf{K} \in \mathcal{B} . \quad (4.28)$$

La soluzione più generale delle equazioni del moto si potrà quindi scrivere nella forma

$$Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t) = (2N)^{-1/2} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} a_{\alpha r}(\mathbf{K}) \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} \times \quad (4.29)$$

$$[Q_{-r}(\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t\} + Q_{+r}(\mathbf{K}) \exp\{i\omega_r(\mathbf{K})t\}] .$$

Dal requisito che $Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t)$ sia reale seguono le condizioni di realtà

$$Q_{\pm r}(\mathbf{K}) = Q_{\mp r}^*(-\mathbf{K}) \quad (4.30a)$$

$$a_{\alpha, r}(\mathbf{K}) = a_{\alpha r}^*(-\mathbf{K}) . \quad (4.30b)$$

Infatti, da

$$Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t) = Z_{\alpha, \mathbf{N}}^*(t) = (2N)^{-1/2} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} a_{\alpha r}^*(-\mathbf{K}) \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} \quad (4.31)$$

$$\times [Q_{-r}^*(-\mathbf{K}) \exp\{i\omega_r(-\mathbf{K})t\} + Q_{+r}^*(-\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(-\mathbf{K})t\}] ,$$

e, tenendo conto del fatto che le frequenze principali sono funzioni pari del vettore d'onda in quanto

$$\det \|\gamma_{\alpha\beta}(-\mathbf{K}) - m\omega^2(-\mathbf{K})\delta_{\alpha\beta}\| =$$

$$\det \|\gamma_{\beta\alpha}(\mathbf{K}) - m\omega^2(\mathbf{K})\delta_{\alpha\beta}\| = \quad (4.32)$$

$$\det \|\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) - m\omega^2(\mathbf{K})\delta_{\alpha\beta}\| = 0 ,$$

seguono subito le (4.30). In definitiva potremo porre

$$Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t) = \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \frac{Q_r(\mathbf{K})}{\sqrt{2N}} a_{\alpha r}(\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t + i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} + \text{c.c.} , \quad (4.33a)$$

$$P_{\alpha, \mathbf{N}}(t) \equiv m\dot{Z}_{\alpha, \mathbf{N}}(t) =$$

$$\frac{-im}{\sqrt{2N}} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \omega_r(\mathbf{K}) Q_r(\mathbf{K}) a_{\alpha r}(\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t + i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} + \text{c.c.} , \quad (4.33b)$$

dove abbiamo posto per definizione

$$Q_{-r}(\mathbf{K}) \equiv Q_r(\mathbf{K}), \quad Q_{+r}(-\mathbf{K}) \equiv Q_r^*(\mathbf{K}). \quad (4.34)$$

Osserviamo poi che esiste una frequenza massima: infatti

$$\omega_{\max} = \max_{1 \leq r \leq 3A} \max_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \omega_r(\mathbf{K}). \quad (4.35)$$

Le basse frequenze corrispondono ai modi acustici di propagazione mentre le alte ai modi ottici. La struttura dettagliata delle frequenze principali e, in particolare, la relazione di dispersione – cioè la dipendenza funzionale dal vettore d'onda \mathbf{K} – dipendono dalle caratteristiche del potenziale interatomico del reticolo cristallino, come risulta evidente dalla definizione (4.21).

Tenendo conto delle relazioni di ortonormalità e completezza cui soddisfano le funzioni periodiche $U_{\mathbf{N}}(\mathbf{K}) a_{\alpha r}(\mathbf{K})$ potremo sempre invertire gli sviluppi (4.33) e ottenere – vedi Esercizio 1 – le ampiezze dei modi normali:

$$Q_r(\mathbf{K}, t) = Q_r(\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t\} = \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \left[Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t) + \frac{iP_{\alpha, \mathbf{N}}(t)}{m\omega_r(\mathbf{K})} \right] a_{\alpha r}^*(\mathbf{K}) U_{\mathbf{N}}^*(\mathbf{K}). \quad (4.36)$$

Le ampiezze dei modi normali e sono anche dette le *coordinate olomorfe*. La funzione di Hamilton si potrà scrivere in funzione delle coordinate olomorfe come (vedi Esercizio 2)

$$H = \mathcal{V}_0 + \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} m\omega_r^2(\mathbf{K}) Q_r^*(\mathbf{K}) Q_r(\mathbf{K}), \quad (4.37)$$

corrispondente ad una somma di vibrazioni indipendenti. Le equazioni del moto per il (\mathbf{K}, r) -esimo modo normale si ottengono a partire dalla funzione di Hamilton (4.37) e dalle parentesi di Poisson

$$\{Q_r(\mathbf{K}), Q_s^*(\mathbf{K}')\} = [-i/m\omega_r(\mathbf{K})] \delta_{rs} \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}, \quad (4.38a)$$

$$\{Q_r(\mathbf{K}), Q_s(\mathbf{K}')\} = \{Q_r^*(\mathbf{K}), Q_s^*(\mathbf{K}')\} = 0. \quad (4.38b)$$

Si osservi che le parentesi di Poisson tra le coordinate olomorfe si ottengono a partire dalle parentesi di Poisson tra le coordinate canoniche usuali

$$\{Z_{\alpha,\mathbf{N}}, P_{\beta,\mathbf{N}'}\} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{N}\mathbf{N}'} , \quad (4.39a)$$

$$\{Z_{\alpha,\mathbf{N}}, Z_{\beta,\mathbf{N}'}\} = \{P_{\alpha,\mathbf{N}}, P_{\beta,\mathbf{N}'}\} = 0 . \quad (4.39b)$$

e dalla formula di inversione (4.36).

Venendo ora alla Meccanica Statistica, risulta evidente che la funzione di partizione canonica per il modello di solido cristallino sopra descritto, tenendo conto delle approssimazioni sopra discusse, si può esprimere come

$$Z_{AN}(T, V) = (2\pi\hbar)^{-3AN} \prod_{\alpha=1}^{3A} \prod_{\mathbf{N}} \int_{-\infty}^{+\infty} dZ_{\alpha,\mathbf{N}} \int_{-\infty}^{+\infty} dP_{\alpha,\mathbf{N}} \exp\{-\beta(T + \mathcal{V})\} , \quad (4.40)$$

dove il potenziale viene considerato nell'approssimazione quadratica secondo la (4.6). Ora, teniamo conto del fatto che le coordinate

$$\Theta_r(\mathbf{K}) \equiv Q_r(\mathbf{K}) \sqrt{im\omega_r(\mathbf{K})} , \quad \bar{\Theta}_r(\mathbf{K}) \equiv Q_r^*(\mathbf{K}) \sqrt{im\omega_r(\mathbf{K})} , \quad (4.41)$$

sono canoniche come appare evidente dalle (4.38) e, di conseguenza, il modulo del determinante Jacobiano corrispondente al cambio di variabili

$$[Z_{\alpha,\mathbf{N}}, P_{\beta,\mathbf{N}'}] \longmapsto [\Theta_r(\mathbf{K}), \bar{\Theta}_s(\mathbf{K}')] \quad (4.42)$$

è uguale a uno. Arriviamo dunque all'espressione per la funzione di partizione

$$Z_{AN}(T, V) = \exp\{-\beta\mathcal{V}_0\} (2\pi\hbar)^{-3AN} \times \prod_{r=1}^{3A} \prod_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \int d\Theta_r(\mathbf{K}) \int d\bar{\Theta}_r(\mathbf{K}) \exp\left\{ \frac{i}{kT} \omega_r(\mathbf{K}) \Theta_r(\mathbf{K}) \bar{\Theta}_r(\mathbf{K}) \right\} = \frac{\exp\{-\beta\mathcal{V}_0\}}{(2\pi\hbar)^{3AN}} \prod_{r=1}^{3A} \prod_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \frac{2\pi kT}{\omega_r(\mathbf{K})} \equiv \frac{\exp\{-\beta\mathcal{V}_0\}}{(2\pi\hbar)^{3AN}} \frac{(2\pi kT)^{3AN}}{\text{Det } \|\omega\|} . \quad (4.43)$$

Per ottenere la (4.43) abbiamo utilizzato l'identità

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} dq \exp \left\{ -\beta \frac{p^2}{2m} - \beta \frac{m}{2} \omega^2 q^2 \right\} = \int \int \frac{dz d\bar{z}}{2\pi\hbar} \exp\{i\beta\omega z\bar{z}\} \quad (4.44)$$

ove

$$\begin{aligned} z &\equiv \sqrt{i \frac{m\omega}{2}} \left(\frac{p}{m\omega} + iq \right) = \rho \exp \left\{ i\theta + \frac{i\pi}{4} \right\} , \\ \bar{z} &\equiv \sqrt{i \frac{m\omega}{2}} \left(\frac{p}{m\omega} - iq \right) = \rho \exp \left\{ -i\theta + \frac{i\pi}{4} \right\} . \end{aligned}$$

Poiché

$$\left| \frac{\partial(z, \bar{z})}{\partial(\rho, \theta)} \right| = 2\rho \quad (4.45)$$

ricaviamo in definitiva

$$\int \int \frac{dz d\bar{z}}{2\pi\hbar} \exp\{i\beta\omega z\bar{z}\} = \frac{2}{\hbar} \int_0^\infty d\rho \rho \exp\{-\beta\omega\rho^2\} = \frac{kT}{\hbar\omega} . \quad (4.46)$$

Si noti che la dipendenza della funzione di partizione dal volume V della porzione di cristallo considerata, si trova implicitamente contenuta nella relazione $V = L_x L_y L_z = N(abc)$. La funzione di partizione (4.43) dà per l'energia libera di Helmholtz

$$F = \mathcal{V}_0 + kT \ln \text{Det} \parallel \beta\hbar\omega \parallel . \quad (4.47)$$

Da quest'espressione si ricavano:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 3ANk - k \ln \text{Det} \parallel \beta\hbar\omega \parallel , \quad (4.48a)$$

$$U = F + TS = \mathcal{V}_0 + 3ANkT , \quad (4.48b)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3ANk . \quad (4.48c)$$

Dall'ultima formula segue che il calore molecolare di un cristallo è dato da $3R$, cioè la *legge di Dulong-Petit*, che è una conseguenza immediata dei teoremi di equipartizione e del viriale.

Si noti che queste formule cadono in difetto, a temperature basse a causa degli effetti quantistici, e a temperature alte perchè allora non è più giustificato lo sviluppo in serie del potenziale fin qui utilizzato. In particolare, queste formule hanno senso solo se $|\mathcal{V}_0| \gg 3ANkT$. Si può anche osservare che quando $T \rightarrow 0$, secondo la (4.48a), l'entropia S tende a $-\infty$, mentre, nell'ambito della teoria quantistica, si potrà mostrare che l'entropia tende a zero in accordo con il terzo principio della termodinamica (teorema di Nerst).

Esercizio 1.

Verifichiamo la formula di inversione (4.36): abbiamo infatti dalla (4.33a)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} a_{\alpha r}^*(\mathbf{K}) Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t) \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} = \\ & \frac{1}{2N} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \sum_{s=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K}' \in \mathcal{B}} a_{\alpha r}^*(\mathbf{K}) a_{\alpha s}(\mathbf{K}') Q_s(\mathbf{K}') \\ & \quad \times \exp\{-i\omega_s(\mathbf{K}')t + i\mathbf{N} \cdot (\mathbf{K}' - \mathbf{K})\} + \\ & \frac{1}{2N} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \sum_{s=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K}' \in \mathcal{B}} a_{\alpha r}^*(\mathbf{K}) a_{\alpha s}^*(\mathbf{K}') Q_s^*(\mathbf{K}') \\ & \quad \times \exp\{i\omega_s(\mathbf{K}')t - i\mathbf{N} \cdot (\mathbf{K}' + \mathbf{K})\} , \end{aligned}$$

Dalle relazioni (4.27b) e (4.12) otteniamo

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} a_{\alpha r}^*(\mathbf{K}) Z_{\alpha, \mathbf{N}}(t) \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} = \\ & \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K}' \in \mathcal{B}} Q_s(\mathbf{K}') \delta_{rs} \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \exp\{-i\omega_s(\mathbf{K}')t\} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K}' \in \mathcal{B}} Q_s^*(\mathbf{K}') \delta_{rs} \delta_{\mathbf{K}, -\mathbf{K}'} \exp\{i\omega_s(\mathbf{K}')t\} = \\ & Q_r(\mathbf{K}) \cos\{\omega_r(\mathbf{K})t\} , \end{aligned}$$

avendo tenuto conto dell'invarianza sotto parità delle frequenze principali. Un calcolo del tutto analogo porta al risultato

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \frac{ia_{\alpha r}^*(\mathbf{K})}{m\omega_r(\mathbf{K})} P_{\alpha, \mathbf{N}}(t) \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} \\ & = -iQ_r(\mathbf{K}) \sin\{\omega_r(\mathbf{K})t\} \end{aligned}$$

da cui l'asserto.

Esercizio 2.

Verifichiamo che la espressione della funzione di Hamilton in coordinate olomorfe è data dalla (4.37). A tale scopo cominciamo ad esprimere in coordinate olomorfe il potenziale in approssimazione quadratica: abbiamo dalle (4.6) e (4.17)

$$\begin{aligned}
\mathcal{V} - \mathcal{V}_0 &= \\
& \frac{1}{4N} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \sum_{s=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K}' \in \mathcal{B}} \sum_{\alpha=1}^{3A} \sum_{\beta=1}^{3A} \sum_{\mathbf{N}} \sum_{\mathbf{M}} C_{\alpha\beta}^{-\mathbf{M}} \times \\
& \{a_{\alpha r}(\mathbf{K}) Q_r(\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t + i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} + \text{c.c.}\} \times \\
& \{a_{\beta s}(\mathbf{K}') Q_s(\mathbf{K}') \exp\{-i\omega_s(\mathbf{K}')t + i\mathbf{K}' \cdot (\mathbf{N} + \mathbf{M})\} + \text{c.c.}\} \\
& = \frac{1}{4N} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \sum_{s=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K}' \in \mathcal{B}} \sum_{\alpha=1}^{3A} \sum_{\beta=1}^{3A} \sum_{\mathbf{N}} \sum_{\mathbf{M}} C_{\alpha\beta}^{-\mathbf{M}} \times \\
& \{a_{\alpha r}(\mathbf{K}) a_{\alpha s}(\mathbf{K}') Q_r(\mathbf{K}) Q_s(\mathbf{K}') \times \\
& \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t - i\omega_s(\mathbf{K}')t + i(\mathbf{K} + \mathbf{K}') \cdot \mathbf{N} + i\mathbf{M} \cdot \mathbf{K}'\} + \\
& a_{\alpha r}(\mathbf{K}) a_{\alpha s}^*(\mathbf{K}') Q_r(\mathbf{K}) Q_s^*(\mathbf{K}') \times \\
& \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t + i\omega_s(\mathbf{K}')t + i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \mathbf{N} - i\mathbf{M} \cdot \mathbf{K}'\} + \text{c.c.}\} .
\end{aligned}$$

Dalle relazioni di unitarietà (4.12) e (4.22) e dalla parità delle frequenze principali rispetto al vettore d'onda si ottiene facilmente

$$\begin{aligned}
\mathcal{V} - \mathcal{V}_0 &= \\
& \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \sum_{r,s=1}^{3A} Q_r(\mathbf{K}) Q_s(-\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t - i\omega_s(\mathbf{K})t\} \\
& \times \sum_{\alpha=1}^{3A} a_{\alpha r}(\mathbf{K}) \sum_{\beta=1}^{3A} \gamma_{\alpha\beta}^*(\mathbf{K}) a_{\beta s}^*(\mathbf{K}) + \\
& \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \sum_{r,s=1}^{3A} Q_r(\mathbf{K}) Q_s^*(\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t + i\omega_s(\mathbf{K})t\} \\
& \times \sum_{\beta=1}^{3A} a_{\beta s}^*(\mathbf{K}) \sum_{\alpha=1}^{3A} \gamma_{\beta\alpha}(\mathbf{K}) a_{\alpha r}(\mathbf{K}) + \text{c.c.}
\end{aligned}$$

Dalla equazione agli autovalori per la matrice $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})$ e dalla relazione di unitarietà (4.27b)

si deduce finalmente

$$\begin{aligned} \mathcal{V} - \mathcal{V}_0 = & \frac{m}{4} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \omega_r^2(\mathbf{K}) Q_r(\mathbf{K}) Q_r^*(\mathbf{K}) + \\ & + \frac{m}{4} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \omega_r^2(\mathbf{K}) Q_r(\mathbf{K}) Q_r(-\mathbf{K}) \exp\{2it\omega_r(\mathbf{K})\} + \text{c.c.} . \end{aligned}$$

Procedendo in modo del tutto analogo, dalla espressione (4.1) per l'energia cinetica e dallo sviluppo (4.33b) si ottiene

$$\begin{aligned} T = & \frac{-m}{4N} \sum_{\alpha, \mathbf{N}} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} [\omega_r(\mathbf{K}) a_{\alpha r}(\mathbf{K}) Q_r(\mathbf{K}) \exp\{-i\omega_r(\mathbf{K})t + i\mathbf{K} \cdot \mathbf{N}\} - \text{c.c.}] \\ & \times \sum_{s=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K}' \in \mathcal{B}} [\omega_s(\mathbf{K}') a_{\alpha, s}(\mathbf{K}') Q_s(\mathbf{K}') \exp\{-i\omega_s(\mathbf{K}')t + i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{N}\} - \text{c.c.}] \\ = & \frac{m}{4} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \omega_r^2(\mathbf{K}) Q_r(\mathbf{K}) Q_r^*(\mathbf{K}) - \\ & - \frac{m}{4} \sum_{r=1}^{3A} \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}} \omega_r^2(\mathbf{K}) Q_r(\mathbf{K}) Q_r(-\mathbf{K}) \exp\{2it\omega_r(\mathbf{K})\} + \text{c.c.} , \end{aligned}$$

che, sommata alla precedente, porta immediatamente alla (4.37).

IV.5. Radiazione all'equilibrio in una cavità.

Veniamo ora alla trattazione di un sistema costituito da radiazione elettromagnetica all'interno di una cavità cubica V di spigolo L in contatto termico con un termostato a temperatura T . Supporremo come sempre che, una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico, l'interazione fra la radiazione e la materia carica delle pareti della cavità cubica sia trascurabile; inoltre, assumiamo di trovarci nelle condizioni in cui, all'interno della cavità stessa, sia stato fatto il vuoto. In una tale situazione, il sistema che dobbiamo analizzare è quello di un campo elettromagnetico in assenza di sorgenti all'interno del cubo di spigolo L , vale a dire un sistema meccanico con un *numero infinito di gradi di libertà*. La dinamica del campo elettromagnetico nel vuoto è descritta dalle equazioni di Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 , \quad (5.1a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 , \quad (5.1b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 , \quad (5.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 . \quad (5.1d)$$

Le prime due equazioni, che rimangono le stesse anche in presenza di sorgenti, si possono soddisfare identicamente introducendo il potenziale vettore \mathbf{A} ed il potenziale scalare φ e ponendo

$$\mathbf{B} \equiv \nabla \times \mathbf{A} , \quad (5.2a)$$

$$\mathbf{E} \equiv -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \varphi . \quad (5.2b)$$

Si vede immediatamente che i potenziali \mathbf{A}' e φ' ottenuti dai precedenti per mezzo di una *trasformazione di gauge* del tipo

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= \mathbf{A} + \nabla \Lambda , \\ \varphi' &= \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} , \end{aligned} \quad (5.3)$$

descrivono lo stesso campo elettromagnetico, dove Λ è una funzione arbitraria. Si può approfittare di questa arbitrarietà per imporre ai potenziali una *condizione sussidiaria* o *scelta di gauge*. Nel caso del campo di radiazione una scelta molto conveniente è data da

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(t, x, y, z) = 0 , \quad (5.4)$$

che è la cosiddetta condizione di trasversalità oppure *gauge di Coulomb*. Dal requisito della conservazione nel tempo della condizione di trasversalità, tenendo conto della definizione (5.2b) e della legge di Gauss (5.1c), si ricava subito che deve essere $\varphi(t, x, y, z) \equiv 0$ per cui

$$\mathbf{B} \equiv \nabla \times \mathbf{A} , \quad \mathbf{E} \equiv -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} . \quad (5.5)$$

Nella gauge di Coulomb, le equazioni di Maxwell per il potenziale vettore del campo di radiazione all'interno della cavità si riducono alla forma

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \mathbf{A}(t, \mathbf{r}) = 0 , \quad \nabla \cdot \mathbf{A}(t, \mathbf{r}) = 0 , \quad (5.6)$$

dove Δ indica l'operatore differenziale di Laplace mentre $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

Dobbiamo ora prendere in esame le condizioni ai bordi. All'interno di una cavità di dimensioni sufficientemente grandi, come preciseremo meglio nel seguito, potremo supporre che i cosiddetti effetti di bordo influenzino pochissimo l'equilibrio termodinamico della radiazione. Di conseguenza, le proprietà della radiazione termica all'equilibrio termodinamico saranno, in tali condizioni, praticamente indipendenti dalla specifica natura delle condizioni al contorno sul bordo del contenitore. Conviene pertanto impiegare le condizioni ai bordi le più semplici, cioè le *condizioni periodiche al contorno* per i potenziali e *a fortiori* per i campi elettromagnetici. Se poniamo $V = \{x, y, z | 0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L, 0 \leq z \leq L\}$ avremo quindi per il potenziale vettore le condizioni

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(t, 0, y, z) &= \mathbf{A}(t, L, y, z) , \\ \mathbf{A}(t, x, 0, z) &= \mathbf{A}(t, x, L, z) , \\ \mathbf{A}(t, x, y, 0) &= \mathbf{A}(t, x, y, L) . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Come abbiamo visto, il campo all'interno e sui bordi della cavità è descritto dal potenziale vettore $\mathbf{A}(t, x, y, z)$ che soddisfa le condizioni al contorno (5.7) e la condizione di gauge $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ anche sulle pareti del contenitore, cioè

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{A}(t, 0, y, z) &= \nabla \cdot \mathbf{A}(t, L, y, z) , \\ \nabla \cdot \mathbf{A}(t, x, 0, z) &= \nabla \cdot \mathbf{A}(t, x, L, z) , \\ \nabla \cdot \mathbf{A}(t, x, y, 0) &= \nabla \cdot \mathbf{A}(t, x, y, L) .\end{aligned}\tag{5.8}$$

Di conseguenza, potremo sviluppare il potenziale vettore in serie di Fourier tripla sulla base ortonormale completa delle funzioni trigonometriche: vale a dire,

$$\mathbf{A}(t, x, y, z) = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \mathbf{q}(t, \mathbf{n}) \exp \{2\pi i (x n_x + y n_y + z n_z)/L\} ,\tag{5.9}$$

dove abbiamo indicato con \mathbf{n} un vettore le cui componenti n_x, n_y, n_z sono dei numeri interi. I coefficienti di Fourier complessi $\mathbf{q}(t, \mathbf{n})$ dovranno evidentemente soddisfare le *condizioni di realtà*

$$\mathbf{q}(t, \mathbf{n}) = \mathbf{q}^*(t, -\mathbf{n})\tag{5.10}$$

in quanto il potenziale vettore ha componenti reali. Osserviamo inoltre che i coefficienti di Fourier hanno le stesse dimensioni canoniche del potenziale vettore e cioè $[\mathbf{q}(t, \mathbf{n})] = \text{Gauss cm} = \text{dyne/esu}$. Dalla condizione di trasversalità (5.4a) all'interno della cavità otteniamo evidentemente

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}(t, \mathbf{n}) = 0 ;\tag{5.11}$$

quest'ultima equazione ci dice che per ogni \mathbf{n} esistono *due polarizzazioni trasversali indipendenti*, vale a dire due direzioni trasverse, rispetto alla direzione di propagazione, di oscillazione dei modi normali del campo di radiazione. Introduciamo infatti due versori reali $\hat{\mathbf{e}}_1(\mathbf{n})$ ed $\hat{\mathbf{e}}_2(\mathbf{n})$ che costituiscano una base nel piano ortogonale alla direzione individuata

dal vettore intero \mathbf{n} : vale a dire $[\lambda, \sigma = 1, 2]$

$$\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\lambda(\mathbf{n}) = 0, \quad (5.12a)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_\lambda(\mathbf{n}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_\sigma(\mathbf{n}) = \delta_{\lambda\sigma}, \quad (5.12b)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_\lambda(-\mathbf{n}) = \hat{\mathbf{e}}_\lambda(\mathbf{n}). \quad (5.12c)$$

Potremo allora scrivere

$$\mathbf{q}(t, \mathbf{n}) \equiv \sum_{\lambda=1,2} q_\lambda(t, \mathbf{n}) \hat{\mathbf{e}}_\lambda(\mathbf{n}), \quad q_\lambda(t, \mathbf{n}) = q_\lambda^*(t, -\mathbf{n}). \quad (5.13)$$

Dalle equazioni di Maxwell (5.6) segue allora che i coefficienti di Fourier complessi $q_\lambda(t, \mathbf{n})$ altro non sono che le ampiezze dei modi normali del campo di radiazione in quanto si ha

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \omega_{\mathbf{n}}^2 \right) q_\lambda(t, \mathbf{n}) = 0, \quad \omega_{\mathbf{n}} \equiv c|\mathbf{k}_{\mathbf{n}}| = c \frac{2\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \quad (5.14)$$

La soluzione generale dell'equazioni di moto risulta dunque

$$q_\lambda(t, \mathbf{n}) = q_{-\lambda}(\mathbf{n}) \exp\{-i\omega_{\mathbf{n}}t\} + q_{+\lambda}(\mathbf{n}) \exp\{+i\omega_{\mathbf{n}}t\}. \quad (5.15)$$

Tenendo conto delle condizioni di realit  (5.10) e del fatto che le frequenze principali sono manifestamente invarianti sotto parit 

$$\omega_{\mathbf{n}} = \omega_{-\mathbf{n}},$$

segue che i coefficienti $q_{\pm\lambda}(\mathbf{n})$ soddisfano le condizioni di realit 

$$q_{\pm\lambda}(\mathbf{n}) = q_{\mp\lambda}^*(-\mathbf{n}). \quad (5.16)$$

Sostituendo le soluzioni generali (5.15) nello sviluppo di Fourier (5.9) otteniamo

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(t, \mathbf{r}) = & \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\lambda=1,2} \hat{\mathbf{e}}_\lambda(\mathbf{n}) q_{-\lambda}(\mathbf{n}) \exp\left\{-i\omega_{\mathbf{n}}t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}\right\} \\ & + \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\lambda=1,2} \hat{\mathbf{e}}_\lambda(\mathbf{n}) q_{+\lambda}(\mathbf{n}) \exp\left\{+i\omega_{\mathbf{n}}t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}\right\}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Mandando \mathbf{n} in $-\mathbf{n}$ nella sommatoria della seconda riga della (5.17) e tenendo ora conto della (5.12c) e delle condizioni di realit  (5.16) avremo

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}(t, \mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\lambda=1,2} \widehat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{-\lambda}(\mathbf{n}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{n}} t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} \\
&+ \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\lambda=1,2} \widehat{\mathbf{e}}_{\lambda}(-\mathbf{n}) q_{+\lambda}(-\mathbf{n}) \exp \left\{ +i\omega_{-\mathbf{n}} t - \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} \\
&= \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\lambda=1,2} \widehat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{-\lambda}(\mathbf{n}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{n}} t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} \\
&+ \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\lambda=1,2} \widehat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{-\lambda}^*(\mathbf{n}) \exp \left\{ +i\omega_{\mathbf{n}} t - \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} \\
&= \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\lambda=1,2} \widehat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}(\mathbf{n}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{n}} t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} + \text{c.c.} ,
\end{aligned} \tag{5.18}$$

dove abbiamo posto per definizione

$$q_{-\lambda}(\mathbf{n}) := q_{\lambda}(\mathbf{n}) = q_{+\lambda}^*(-\mathbf{n}) . \tag{5.19}$$

Di conseguenza, dalle (5.5) otteniamo facilmente le decomposizioni in modi normali dei campi elettromagnetici della radiazione, vale a dire

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = \frac{i}{c} \sum_{\lambda, \mathbf{n}} \widehat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) \omega_{\mathbf{n}} q_{\lambda}(\mathbf{n}) \exp \{ -i\omega_{\mathbf{n}} t + i \mathbf{k}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} \} + \text{c.c.} , \tag{5.20a}$$

$$\mathbf{B}(t, \mathbf{r}) = i \sum_{\lambda, \mathbf{n}} \mathbf{k}_{\mathbf{n}} \times \widehat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}(\mathbf{n}) \exp \{ -i\omega_{\mathbf{n}} t + i \mathbf{k}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} \} + \text{c.c.} , \tag{5.20b}$$

ove si   posto per brevita

$$\sum_{\lambda, \mathbf{n}} := \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\lambda=1,2} , \quad \mathbf{k}_{\mathbf{n}} := \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} .$$

Dall'espansione in modi normali (5.20a) del campo elettrico di radiazione risulta allora evidente che, se $q_1(\mathbf{n})$ e $q_2(\mathbf{n})$ hanno la stessa fase, allora il modo normale

$$\mathbf{E}_{\mathbf{n}}(t, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1,2} \widehat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) \frac{i}{c} \omega_{\mathbf{n}} q_{\lambda}(\mathbf{n}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{n}} t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} + \text{c.c.} \tag{5.21}$$

possiede una *polarizzazione lineare*, altrimenti il modo normale possiede una *polarizzazione ellittica* [cfr. J. D. Jackson (1962): *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons, New York, pp. 205-207]. In particolare, le combinazioni

$$\hat{\mathbf{e}}_{\pm}(\mathbf{n}) := \hat{\mathbf{e}}_1(\mathbf{n}) \pm i\hat{\mathbf{e}}_2(\mathbf{n}) \quad (5.22)$$

corrispondono a polarizzazioni circolari sinistre o stati di elicità positiva per il segno (+) e a polarizzazioni circolari destre o stati di elicità negativa per il segno (-). Pertanto, il generico modo normale (5.21) si potrà sempre scrivere anche nella forma

$$\mathbf{E}_{\mathbf{n}}(t, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda=+,-} \hat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) \frac{i}{c} \omega_{\mathbf{n}} q_{\lambda}(\mathbf{n}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{n}}t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} + \text{c.c.} \quad (5.23)$$

da cui appare evidente che un modo normale a polarizzazione ellittica corrisponde ad una sovrapposizione di modi normali a elicità positiva e negativa.

Tenendo conto della relazione (5.12b) e delle proprietà di ortonormalità dell'insieme delle funzioni trigonometriche che intervengono nello sviluppo (5.8), vale a dire

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \exp \left\{ \frac{2\pi i}{L} \mathbf{r} \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{n}) \right\} = L^3 \delta_{\mathbf{m}\mathbf{n}} , \quad \mathbf{m}, \mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3 \quad (5.24)$$

si ottengono facilmente le seguenti formule di inversione:

$$q_{\sigma}(\mathbf{m}, t) + q_{\sigma}^*(\mathbf{m}, t) = q_{\sigma}(\mathbf{m}) \exp \{-i\omega_{\mathbf{m}}t\} + \text{c.c.} = L^{-3} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \mathbf{A}(t, x, y, z) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\sigma}(\mathbf{m}) \exp \left\{ -\frac{2\pi i}{L} \mathbf{r} \cdot \mathbf{m} \right\} , \quad (5.25a)$$

$$q_{\sigma}^*(\mathbf{m}, t) - q_{\sigma}(\mathbf{m}, t) = q_{\sigma}^*(\mathbf{m}) \exp \{+i\omega_{\mathbf{m}}t\} - \text{c.c.} = L^{-3} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \frac{ic}{\omega_{\mathbf{m}}} \mathbf{E}(t, x, y, z) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\sigma}(\mathbf{m}) \exp \left\{ -\frac{2\pi i}{L} \mathbf{r} \cdot \mathbf{m} \right\} . \quad (5.25b)$$

Le ampiezze complesse dei modi normali, che si chiamano anche le *coordinate olomorfe* del campo di radiazione, si possono pertanto univocamente esprimere in funzione del potenziale

vettore e del campo elettrico della radiazione secondo la formula

$$\begin{aligned}
q_\sigma(\mathbf{m}, t) &= q_\sigma(\mathbf{m}) \exp\{-i\omega_{\mathbf{m}}t\} \\
&= \frac{1}{2} L^{-3} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \exp\left\{-\frac{2\pi i}{L} \mathbf{r} \cdot \mathbf{m}\right\} \\
&\quad \times \hat{\mathbf{e}}_\sigma(\mathbf{m}) \cdot \left[\mathbf{A}(t, x, y, z) - \frac{ic}{\omega_{\mathbf{m}}} \mathbf{E}(t, x, y, z) \right].
\end{aligned} \tag{5.26}$$

Risulta per altro evidente che la dinamica del campo elettromagnetico di radiazione si può trattare attraverso il formalismo hamiltoniano applicato alle coordinate olomorfe, che costituiscono un'infinitá discreta di coordinate generalizzate con cui descrivere un sistema meccanico ad infiniti gradi di libertá quale é il campo di radiazione nella cavità con condizione periodiche al contorno. A tale scopo, ricordiamo che l'energia e la quantità di moto del campo di radiazione sono espresse da

$$W_{\text{rad}} = \frac{1}{8\pi} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2); \tag{5.27a}$$

$$\mathbf{P}_{\text{rad}} = \frac{1}{4\pi c} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \mathbf{E} \times \mathbf{B}. \tag{5.27b}$$

Posto per brevità

$$\int_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \equiv \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\lambda=1,2}$$

inserendo gli sviluppi (5.20) in coordinate olomorfe dei campi di radiazione si ricava

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_{\text{rad}} &= \frac{1}{2Lc^2} \int_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \left[i \hat{\mathbf{e}}_\lambda(\mathbf{n}) \omega_{\mathbf{n}} q_\lambda(\mathbf{n}) \exp\left\{-i\omega_{\mathbf{n}}t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}\right\} + \text{c.c.} \right] \\
&\quad \times \sum_{\mathbf{m}, \sigma} \left[i \mathbf{m} \times \hat{\mathbf{e}}_\sigma(\mathbf{m}) q_\sigma(\mathbf{m}) \exp\left\{-i\omega_{\mathbf{m}}t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}\right\} + \text{c.c.} \right].
\end{aligned} \tag{5.28}$$

Utilizzando l'identità

$$\hat{\mathbf{e}}_1 \times \mathbf{n} = -\hat{\mathbf{e}}_2, \quad \hat{\mathbf{e}}_2 \times \mathbf{n} = \hat{\mathbf{e}}_1, \tag{5.29}$$

dalle relazioni di ortonormalità (5.24) otteniamo

$$\mathbf{P}_{\text{rad}} = \frac{L^2}{2c^2} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \mathbf{n} \omega_{\mathbf{n}} [q_\lambda(\mathbf{n}) q_\lambda^*(\mathbf{n}) - q_\lambda(\mathbf{n}) q_\lambda(-\mathbf{n}) \exp\{-i\omega_{\mathbf{n}}t\}] + \text{c.c.}$$

ed essendo la seconda riga evidentemente nulla per simmetria, ricaviamo

$$\mathbf{P}_{\text{rad}} = \left(\frac{L}{c}\right)^2 \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \mathbf{n} \omega_{\mathbf{n}} q_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}^*(\mathbf{n}) .$$

Abbiamo poi da una parte

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbf{r}} \mathbf{E}^2 &= \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \left[\hat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) \frac{i}{c} \omega_{\mathbf{n}} q_{\lambda}(\mathbf{n}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{n}} t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} + \text{c.c.} \right] \\ &\times \sum_{\mathbf{m}, \sigma} \left[\hat{\mathbf{e}}_{\sigma}(\mathbf{m}) \frac{i}{c} \omega_{\mathbf{m}} q_{\sigma}(\mathbf{m}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{m}} t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{m} \cdot \mathbf{r} \right\} + \text{c.c.} \right] \\ &= \frac{L^3}{8\pi c^2} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}^*(\mathbf{n}) - \frac{L^3}{8\pi c^2} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}(-\mathbf{n}) + \text{c.c.} , \end{aligned} \quad (5.31)$$

mentre dall'altra parte avremo

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbf{r}} \mathbf{B}^2 &= \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \left[\hat{\mathbf{e}}_{\lambda}(\mathbf{n}) \times \mathbf{n} \frac{2\pi i}{L} q_{\lambda}(\mathbf{n}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{n}} t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} + \text{c.c.} \right] \\ &\times \sum_{\mathbf{m}, \sigma} \left[\hat{\mathbf{e}}_{\sigma}(\mathbf{m}) \times \mathbf{m} \frac{2\pi i}{L} q_{\sigma}(\mathbf{m}) \exp \left\{ -i\omega_{\mathbf{m}} t + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{m} \cdot \mathbf{r} \right\} + \text{c.c.} \right] \\ &= \frac{L^3}{8\pi c^2} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}^*(\mathbf{n}) + \frac{L^3}{8\pi c^2} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}(-\mathbf{n}) + \text{c.c.} , \end{aligned} \quad (5.32)$$

e quindi, tenendo conto della (5.14), avremo in definitiva

$$\begin{aligned} W_{\text{rad}} &= \frac{V}{2\pi c^2} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}^*(\mathbf{n}) \equiv H_{\text{rad}} , \\ \mathbf{P}_{\text{rad}} &= \frac{V}{2\pi c} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \mathbf{k}_{\mathbf{n}} \omega_{\mathbf{n}} q_{\lambda}(\mathbf{n}) q_{\lambda}^*(\mathbf{n}) , \end{aligned} \quad (5.33)$$

che rappresentano quindi la funzione di Hamilton e l'impulso del campo di radiazione nella cavità in funzione delle coordinate olomorfe. Appare allora chiaro che le soluzioni delle equazioni di moto per le coordinate olomorfe

$$q_{\lambda}(\mathbf{n}, t) = q_{\lambda}(\mathbf{n}) \exp \{ -i\omega_{\mathbf{n}} t \} , \quad (5.33)$$

si possono ottenere come soluzioni delle equazioni canoniche

$$\dot{q}_{\lambda}(\mathbf{n}, t) = \{q_{\lambda}(\mathbf{n}, t), H_{\text{rad}}\} \quad (5.34)$$

per mezzo delle parentesi di Poisson

$$\{q_\lambda(\mathbf{n}), q_\sigma^*(\mathbf{m})\} = (2\pi c^2 / i\omega_{\mathbf{n}} L^3) \delta_{\lambda\sigma} \delta_{\mathbf{mn}} , \quad (5.35a)$$

$$\{q_\lambda(\mathbf{n}), q_\sigma(\mathbf{m})\} = \{q_\lambda^*(\mathbf{n}), q_\sigma^*(\mathbf{m})\} = 0 . \quad (5.35b)$$

Convienne a questo punto introdurre un insieme di coordinate olomorfe canoniche

$$a_\lambda(\mathbf{n}) := q_\lambda(\mathbf{n}) \sqrt{\frac{i\omega_{\mathbf{n}} L^3}{2\pi c^2}} , \quad \bar{a}_\lambda(\mathbf{n}) := q_\lambda^*(\mathbf{n}) \sqrt{\frac{i\omega_{\mathbf{n}} L^3}{2\pi c^2}} , \quad (5.36)$$

in modo tale che

$$\{a_\lambda(\mathbf{n}), \bar{a}_\sigma(\mathbf{m})\} = \delta_{\lambda\sigma} \delta_{\mathbf{mn}} , \quad (5.37a)$$

$$\{a_\lambda(\mathbf{n}), a_\sigma(\mathbf{m})\} = \{\bar{a}_\lambda(\mathbf{n}), \bar{a}_\sigma(\mathbf{m})\} = 0 . \quad (5.37b)$$

Di conseguenza otterremo le nuove espansioni per l'energia

$$H_{\text{rad}} = \sum_{\mathbf{n}, \lambda} (-i\omega_{\mathbf{n}}) a_\lambda(\mathbf{n}) \bar{a}_\lambda(\mathbf{n}) , \quad (5.38)$$

mentre dalla (5.18) potremo scrivere il potenziale vettore nel gauge di Coulomb utilizzando la notazione dei quadrivettori, vale a dire

$$\mathbf{A}(x) = L^{-3/2} \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi c}{ik_0}} [\hat{\mathbf{e}}_\lambda(\mathbf{n}) a_\lambda(\mathbf{n}) e^{-ik \cdot x} + \hat{\mathbf{e}}_\lambda^*(\mathbf{n}) \bar{a}_\lambda(\mathbf{n}) e^{+ik \cdot x}] \quad (5.39)$$

dove

$$x := x^\mu = (x^0 = ct, \mathbf{r}) ,$$

$$k := k^\mu = \left(k^0 = \frac{\omega_{\mathbf{n}}}{c} , \mathbf{k}_{\mathbf{n}} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \right) ,$$

$$k \cdot x := \omega_{\mathbf{n}} t - \mathbf{k}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} .$$

Si vede in definitiva che il campo di radiazione nella cavità è dinamicamente equivalente ad una assemblea di *infiniti* oscillatori indipendenti di frequenze $\nu(\mathbf{n}) = c|\mathbf{n}|/L$, ciascuno dei quali con due polarizzazioni possibili. Dato che ogni modo normale è dinamicamente

equivalente ad un oscillatore armonico, applicando i risultati della Meccanica Statistica classica alla radiazione in equilibrio termico con un termostato a temperatura T , dobbiamo assegnare ad ogni modo normale una energia media pari a kT . Infatti, ricordando la formula (4.46), per ogni modo normale otteniamo una funzione di partizione canonica parziale

$$Z_{\mathbf{n},\lambda}(\beta; \omega_{\mathbf{n}}) = \int \int \frac{da_{\lambda}(\mathbf{n})d\bar{a}_{\lambda}(\mathbf{n})}{2\pi\hbar} \exp \{i\beta\omega_{\mathbf{n}} a_{\lambda}(\mathbf{n}) \bar{a}_{\lambda}(\mathbf{n})\} = \frac{kT}{\hbar\omega_{\mathbf{n}}}, \quad (5.40)$$

e pertanto un'energia interna del generico modo normale

$$U_{\mathbf{n},\lambda} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{\mathbf{n},\lambda} = kT. \quad (5.41)$$

Questa è la *formula di Rayleigh–Jeans*, in accordo con i teoremi classici dell'equipartizione dell'energia cinetica e del viriale, ma in palese disaccordo con l'esperienza per frequenze abbastanza grandi: sommando su tutti gli infiniti modi normali si vede che l'energia totale media della radiazione nella cavità diverge:

$$U(\beta) := \sum_{\mathbf{n},\lambda} U_{\mathbf{n},\lambda} = 2kT \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} = \infty, \quad (5.42)$$

cioè la cosiddetta *catastrofe ultravioletta*, cui pose rimedio Maximilian Planck con la sua celebre formula che diede l'avvio alla scoperta della meccanica dei quanti.

Bibliografia

1. L.D. Landau, E.M. Lifshitz (1969): *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford.
2. R.P. Feynman (1972): *Statistical Mechanics. A set of Lectures*, Benjamin, Reading.
3. R.K. Pathria (1972): *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford.

4. P. Caldirola, R. Cirelli, G.M. Prosperi (1982): *Introduzione alla Fisica Teorica*, UTET, Torino.
5. K. Huang (1987): *Statistical Mechanics*, Wiley, New York.

PROBLEMI

Problema IV.1. Un recipiente di volume V contiene N particelle di gas all'equilibrio termico a temperatura T . Ad un dato istante viene prodotta 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 escono nell'unità di tempo dall'apertura per unità di area.
- (ii) Assumendo che l'effusione delle molecole del gas attraverso l'apertura sia così lenta che il gas all'interno del recipiente possa essere considerato in condizione di equilibrio termico, determinare il modo in cui la densità varia nel tempo, supponendo di potere trascurare l'interazione fra le molecole.

Soluzione

- (i) Scegliamo di porre l'apertura di area σ su di una parete normale all'asse Ox ; il numero di molecole del gas con velocità compresa tra \mathbf{u} ed $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$ per unità di volume sarà

$$dN(\mathbf{u}, t) = \frac{N(t)}{V} f(\mathbf{u}) d^3u, \quad (1)$$

dove $f(\mathbf{u})$ rappresenta la probabilità che una molecola abbia velocità compresa tra \mathbf{u} ed $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$ e dunque

$$\int f(\mathbf{u}) d^3u = 1. \quad (2)$$

Il numero di molecole che attraversano l'apertura σ nell'intervallo di tempo dt è dato evidentemente da

$$d\nu(t) = - \vartheta(u_x) u_x \sigma dt \frac{N(t)}{V} \quad (3)$$

Dunque la *rapidità di effusione*, cioè il numero medio di molecole che escono dal contenitore per unità di tempo e per unità di area attraverso l'apertura di area, si scriverà

$$R \equiv \left\langle \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\nu}{dt} \right\rangle = -n(t) \int_{-\infty}^{\infty} du_z \int_{-\infty}^{\infty} du_y \int_0^{\infty} du_x u_x f(\mathbf{u}), \quad (4)$$

ove si è posto $n(t) \equiv N(t)/V$. Poichè $f(\mathbf{u}) = f(u)$, $u = |\mathbf{u}|$, passando in coordinate polari sferiche si ha

$$\begin{aligned} R &= -n(t) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} du u^3 \cos\theta \sin\theta f(u) \\ &= -\pi n(t) \int_0^{\infty} du u^3 f(u), \end{aligned} \quad (5)$$

inoltre, l'equazione (2) diviene

$$4\pi \int_0^{\infty} du u^2 f(u) = 1. \quad (6)$$

Pertanto possiamo in generale scrivere la rapidità di effusione come

$$R = -\frac{1}{4} n(t) \langle u \rangle. \quad (7)$$

(ii) La *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*

$$f(u) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT} \right) \quad (8)$$

dà una media all'equilibrio termico

$$\langle u \rangle = \frac{\int_0^{\infty} du u (-\partial/\partial\alpha) e^{-\alpha u^2}}{\int_0^{\infty} du (-\partial/\partial\alpha) e^{-\alpha u^2}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad \alpha \equiv \frac{m}{2kT}. \quad (9)$$

Per ricavare l'equazione (9) si è fatto uso delle formule

$$\begin{aligned} I_0 &= \int_0^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \\ I_1 &= \int_0^{\infty} dx x e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2\alpha}, \\ I_{2n} &= \int_0^{\infty} dx x^{2n} e^{-\alpha x^2} = (-1)^n \frac{d^n I_0}{d\alpha^n} \\ I_{2n+1} &= \int_0^{\infty} dx x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} = (-1)^n \frac{d^n I_1}{d\alpha^n}. \end{aligned} \quad (10)$$

Dalle equazioni (7)–(9) otteniamo

$$R = -n(t) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (11)$$

cioè

$$R\sigma = \frac{dN(t)}{dt} = -n(t)\sigma \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \quad (12)$$

Infine, ponendo $\tau = (V/\sigma)\sqrt{2\pi m/kT}$ si ha

$$n(t) = n(0) e^{-t/\tau} \quad (13)$$

quest'ultima equazione essendo valida fin tanto che T non varia apprezzabilmente per effetto dell'effusione stessa.

Problema IV.2. Un gas ideale è racchiuso in un recipiente a due scomparti separati 1 e 2. Siano p_1 e p_2 le pressioni nei due scomparti con $p_2 > p_1$ e sia T la temperatura cui si trova il sistema all'equilibrio. Calcolare:

- (i) la massa di gas che passa dallo scomparto 2 allo scomparto 1 supponendo di aprire un canale di collegamento fra i due scomparti per un tempo così piccolo da poter considerare p_1 e p_2 costanti;
- (ii) l'energia media trasferita per particella attraverso gli urti.

Soluzione

- (i) Sia σ l'area della superficie del canale di collegamento e Δt il tempo di apertura. Il numero di molecole per unità di volume e con impulso compreso fra \mathbf{p} e $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$ è dato dalla *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*

$$dN(\mathbf{p}) = \frac{(N/V)}{\sqrt{(2\pi mkT)^3}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right) d^3p. \quad (1)$$

Pertanto, il numero di molecole che colpiscono l'apertura nell'intervallo Δt e per unità di volume, è dato da

$$\begin{aligned} d\nu(\mathbf{p}) &= dN(\mathbf{p}) \frac{p_x}{m} \sigma \Delta t \\ &= \frac{(N/V)}{\sqrt{(2\pi mkT)^3}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right) \frac{\sigma \Delta t}{m} \\ &\quad \times p^3 \cos \vartheta \sin \vartheta dp d\vartheta d\varphi, \end{aligned} \quad (2)$$

con $0 \leq \vartheta \leq (\pi/2)$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$; il numero medio totale di molecole sarà quindi

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{N}{\sqrt{(2\pi mkT)^3}} \frac{\sigma \Delta t}{mV} \int_0^\infty dp \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 d \cos \vartheta \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) p^3 \cos \vartheta \\ &= \frac{N}{\sqrt{(2\pi mkT)^3}} \frac{\pi \sigma \Delta t}{mV} \int_0^\infty p^3 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp \\ &= \frac{p}{kT} \frac{\sigma \Delta t}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m\pi}} = \frac{p\sigma \Delta t}{\sqrt{2m\pi kT}}, \end{aligned} \quad (3)$$

dove $p = NkT/V$. Pertanto, la differenza tra il numero medio degli urti nei due scomparti è data da

$$\Delta\nu = \frac{\sigma \Delta p \Delta t}{\sqrt{2m\pi kT}} \quad (4)$$

e quindi la massa totale di gas che in media passa dallo scomparto 2 allo scomparto 1 non è altro che $M = m \Delta \nu$.

(ii) L'energia trasferita attraverso gli urti è

$$dE = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} d\nu(\mathbf{p}) \quad (5)$$

e quindi l'energia media totale trasferita nell'intervallo di tempo infinitesimo dt sarà

$$dU = \frac{N}{\sqrt{(2\pi mkT)^3}} \frac{\pi \sigma dt}{2m^2V} \int_0^\infty p^5 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp = \sigma dt p \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \quad (6)$$

mentre la sua variazione risulta

$$\Delta dU = \sigma dt \Delta p \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \quad (7)$$

Facendo uso delle equazioni (4) e (7) otteniamo l'energia media trasferita per particella

$$\frac{\Delta dU}{\Delta \nu} = 2kT \quad (8)$$

che risulta maggiore dell'energia media per molecola contenuta all'interno del recipiente, pari a $(3/2)kT$.

Problema IV.3. Una molecola biatomica polare è composta da due atomi di massa m e di carica elettrica $\pm q$ che interagiscono tra loro con un potenziale $V(r)$ che comprende la loro attrazione elettrostatica ed altre forze. Abbiamo indicato con r la distanza, variabile, tra i due atomi. La molecola è sottoposta ad un campo elettrico costante \mathbf{E} ed è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T . Si calcoli la polarizzazione elettrica, cioè il momento di dipolo elettrico medio per unità di volume, supponendo che $V(r) = Kr^2/2$.

Soluzione

Il sistema considerato ha sei gradi e la funzione di Hamilton in coordinate polari ha la forma

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{4m} + \frac{p_r^2}{m} + \frac{p_\vartheta^2}{mr^2} + \frac{p_\varphi^2}{mr^2 \sin^2 \vartheta} - Eqr \cos \vartheta + \frac{K}{2}r^2 \quad (1)$$

dove \mathbf{R} è la coordinata del baricentro e $\mathbf{r} = (r, \vartheta, \varphi)$ la coordinata relativa dei due atomi.

La funzione di partizione si scrive

$$\begin{aligned} Z &= (2\pi\hbar)^{-6} \int d^3R d^3P dp_r dp_\vartheta dp_\varphi d\vartheta d\varphi dr \exp(-\beta H) \\ &= (2\pi\hbar)^{-6} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^3 V \left(\frac{2\pi}{\beta K}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{q^2 E^2 \beta}{2K}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

con $\beta = (1/kT)$. Pertanto, se indichiamo con $\bar{P}(T; E)$ la polarizzazione elettrica, tenendo conto della equazione (2), si ottiene

$$\bar{P}(T; E) = \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z = \frac{Eq^2}{KV} = \bar{P}(E) . \quad (3)$$

La (3) mostra che la polarizzazione elettrica non dipende dalla temperatura del termostato con il quale la molecola biatomica polare è in equilibrio termico.

Problema IV.4. Una sfera nera che conduce perfettamente il calore (in modo che la temperatura della sfera sia la stessa in ogni suo punto) ha raggi R ed il suo centro è posto ad una distanza D da una sorgente luminosa puntiforme ed isotropa di potenza totale W . Si calcoli la temperatura raggiunta dalla sfera all'equilibrio supponendo che non vi incida altra radiazione oltre quella emessa dalla sorgente.

Soluzione

Indichiamo con U_a e U_e l'energia assorbita dalla sfera e l'energia totale emessa dalla sorgente rispettivamente. Quindi, secondo la legge di *Stefan-Boltzaman*, all'equilibrio termico si ha

$$U_e = U_a \quad \text{cioe' } 4\pi R^2 \sigma T^4 = \Omega W \quad (1)$$

dove con Ω abbiamo indicato l'angolo solido sotteso dalla sfera

$$\Omega = 2\pi \int_0^{\vartheta_M} d\vartheta \sin \vartheta = 2\pi \left(1 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{D^2}} \right) \quad (2)$$

e con W l'energia emessa per unità di angolo solido. Dalle equazioni (1-2) otteniamo che la temperatura raggiunta dalla sfera all'equilibrio è

$$T = \frac{W}{2R^2\sigma} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{D^2}} \right)^{1/4} . \quad (3)$$

ESERCIZI

Esercizio IV.1. Un recipiente di volume V contiene un gas perfetto monoatomico a temperatura T costituito da N atomi. In una parete è praticato un foro di dimensioni molto piccole rispetto alle dimensioni del recipiente ed al cammino libero medio degli atomi, in modo tale che, nonostante il foro, il gas si possa considerare, in ogni istante, in equilibrio termico. Esternamente al recipiente c'è il vuoto. Se l'area del foro è σ e la massa degli atomi è m , si calcoli quanti atomi escono dal foro per unità di tempo e quale è la loro energia cinetica media. Se non si ha scambio di calore con le pareti, come varia la temperatura del gas all'interno del recipiente ?

Esercizio IV.2. Un gas ideale è composto di molecole biatomiche con atomi di massa m_1 e m_2 entrambi puntiformi e vincolati a rimanere ad una distanza d l'uno dall'altro. Si calcoli l'energia cinetica media, separatamente per ognuno dei due atomi, quando il gas è mantenuto ad una temperatura T .