

PROVA SCRITTA DI  
MECCANICA STATISTICA

8 Settembre 2004

**Problema** Un gas ideale composto, di particelle puntiformi di massa  $m$ , è contenuto entro due recipienti comunicanti di volume rispettivamente  $V'$  e  $V''$ . I due recipienti comunicano attraverso una giunzione di dimensioni trascurabili rispetto a quelle dei recipienti stessi. Le particelle sono sottoposte ad una forza esterna il cui potenziale assume il valore costante  $W'$  nel primo recipiente e  $W''$  nel secondo recipiente. Si consideri il sistema aperto e in equilibrio termico con un termostato a temperatura  $T$ . Supponendo di potere trascurare gli effetti quantistici – si specifichi in quali condizioni ciò risulta vero – si calcoli il valor medio della pressione sulle pareti dei due recipienti.

*Soluzione*

Poiché il sistema é aperto, l'insieme statistico idoneo per descrivere l'equilibrio termodinamico é quello grancanonico. La funzione di Hamilton per una particella del gas ideale é data da

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + W'\chi'(\mathbf{r}) + W''\chi''(\mathbf{r})$$

dove  $\chi'$ ,  $\chi''$  indicano rispettivamente le funzioni caratteristiche dei due recipienti comunicanti di volumi  $V'$  e  $V''$ . Di conseguenza, la funzione di partizione canonica classica di singola molecola risulta essere

$$\begin{aligned} Z_1(T, V', V''; W', W'') &= \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\{-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})\} \\ &= (2\pi mkT/h^2)^{3/2} (V' \exp\{-\beta W'\} + V'' \exp\{-\beta W''\}) \\ &= \lambda_T^{-3} (V' \exp\{-\beta W'\} + V'' \exp\{-\beta W''\}) \end{aligned}$$

La funzione di partizione grancanonica classica recita pertanto

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(z, T, V', V''; W', W'') &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N [Z_1(T, V', V''; W', W'')]^N / N! \\ &= \exp [z \lambda_T^{-3} (V' \exp\{-\beta W'\} + V'' \exp\{-\beta W''\})] \end{aligned}$$

da cui l'equazione di stato parametrica

$$\begin{aligned} \Omega &= z kT \lambda_T^{-3} (V' \exp\{-\beta W'\} + V'' \exp\{-\beta W''\}) \\ N &= z \lambda_T^{-3} (V' \exp\{-\beta W'\} + V'' \exp\{-\beta W''\}) \end{aligned}$$

da cui si ricava facilmente il valor medio della pressione sulle pareti dei due recipienti: vale a dire,

$$\begin{aligned} p' &= \frac{\partial \Omega}{\partial V'} = z kT \lambda_T^{-3} \exp\{-\beta W'\} \\ &= NkT \frac{\exp\{-\beta W'\}}{V' \exp\{-\beta W'\} + V'' \exp\{-\beta W''\}} \\ p'' &= \frac{\partial \Omega}{\partial V''} = z kT \lambda_T^{-3} \exp\{-\beta W''\} \\ &= NkT \frac{\exp\{-\beta W''\}}{V' \exp\{-\beta W'\} + V'' \exp\{-\beta W''\}} \end{aligned}$$

PROVA SCRITTA DI  
MECCANICA STATISTICA

13 Luglio 2004

**Problema 1.** Si consideri un sistema aperto costituito da un gas ideale di molecole biatomiche contenute in un recipiente di volume  $V$  alla temperatura  $T$ . Sia  $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  la funzione di Hamilton della singola molecola:

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{1}{4m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \varepsilon |r_{12} - r_0| ,$$

dove  $r_{12}$  rappresenta la distanza fra gli atomi di una molecola mentre  $r_0$  è una costante.

- (i) Si calcoli, in meccanica statistica classica, il valore medio all'equilibrio termodinamico della distanza tra gli atomi di una singola molecola;
- (ii) si calcolino poi l'entropia, la capacità termica a pressione costante, l'energia libera di Helmholtz e l'entalpia libera di Gibbs per il sistema all'equilibrio termodinamico, supponendo completamente trascurabili gli effetti quantistici – specificando in quali condizioni ciò avvenga – ed assumendo che  $0 < \beta\varepsilon r_0 \equiv \xi \ll 1$ .

**Problema 2.** Un punto materiale di massa  $m$  è vincolato a muoversi su di una retta ed è sottoposto ad una forza elastica. Pertanto, esso costituisce un oscillatore armonico unidimensionale di periodo  $\tau = 2\pi/\omega$ . Supponendo l'oscillatore in contatto termico con un termostato a temperatura assoluta  $T$ , si calcolino in Meccanica Quantistica i valori medi all'equilibrio termodinamico delle grandezze  $|q|$ ,  $q^2$ ,  $|p|$ ,  $p^2$ , dove con  $q$  si è indicata la distanza del punto dalla posizione di equilibrio mentre  $p = -i\hbar(d/dq)$ .

*Soluzione*

1. (i) L'integrale configurazionale per una singola molecola biatomica risulta

$$\begin{aligned}
 J(\beta, r_0, \varepsilon) &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \exp\{-\beta\varepsilon|r - r_0|\} = 4\pi r_0^3 \int_0^\infty dx x^2 \exp\{-\beta\varepsilon r_0|x - 1|\} \\
 &= 4\pi r_0^3 \int_0^1 dx x^2 \exp\{-\xi(1 - x)\} + 4\pi r_0^3 \int_1^\infty dx x^2 \exp\{\xi(1 - x)\} \\
 &= 4\pi r_0^3 \left\{ e^{-\xi} \frac{d^2}{d\xi^2} \left( \frac{e^\xi - 1}{\xi} \right) + e^\xi \frac{d^2}{d\xi^2} \frac{e^{-\xi}}{\xi} \right\} \\
 &= 8\pi \left( \frac{r_0}{\xi} \right)^3 \{2 + \xi^2 - e^{-\xi}\} \\
 &= 16\pi \left( \frac{kT}{\varepsilon} \right)^3 \left\{ 1 + \frac{\xi^2}{2} - \frac{e^{-\xi}}{2} \right\}
 \end{aligned}$$

In modo del tutto analogo otteniamo

$$\begin{aligned}
 I(\beta, r_0, \varepsilon) &= 4\pi \int_0^\infty dr r^4 \exp\{-\beta\varepsilon|r - r_0|\} = 4\pi r_0^5 \int_0^\infty dx x^4 \exp\{-\beta\varepsilon r_0|x - 1|\} \\
 &= 4\pi r_0^5 \int_0^1 dx x^4 \exp\{-\xi(1 - x)\} + 4\pi r_0^5 \int_1^\infty dx x^4 \exp\{\xi(1 - x)\} \\
 &= 4\pi r_0^5 \left\{ e^{-\xi} \frac{d^4}{d\xi^4} \left( \frac{e^\xi - 1}{\xi} \right) + e^\xi \frac{d^4}{d\xi^4} \frac{e^{-\xi}}{\xi} \right\} \\
 &= 8\pi \left( \frac{r_0}{\xi} \right)^5 \{24 - 12e^{-\xi} + 12\xi^2 + \xi^4\} \\
 &= 192\pi \left( \frac{kT}{\varepsilon} \right)^5 \left\{ 1 - \frac{e^{-\xi}}{2} + \frac{\xi^2}{2} + \frac{\xi^4}{24} \right\}
 \end{aligned}$$

Il valore medio all'equilibrio termodinamico della distanza interatomica in una singola molecola è dato dall'espressione

$$\langle r_{12}^2 \rangle \equiv \frac{I(\beta, r_0, \varepsilon)}{J(\beta, r_0, \varepsilon)} = 12 \left( \frac{kT}{\varepsilon} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{e^{-\xi}}{2} + \frac{\xi^2}{2} + \frac{\xi^4}{24} \right\} \left\{ 1 + \frac{\xi^2}{2} - \frac{e^{-\xi}}{2} \right\}^{-1}$$

che, per  $\varepsilon r_0 \ll kT$ , si riduce a

$$\langle r_{12}^2 \rangle \approx 12 \left( \frac{kT}{\varepsilon} \right)^2$$

1. (ii) La lunghezza d'onda termica associata al baricentro della molecola è data da  $\lambda_T = 2\pi\hbar/\sqrt{4\pi mkT}$ ; di conseguenza, se  $n \equiv N/V$  è il numero medio di molecole per unità di volume, gli effetti quantistici saranno completamente trascurabili qualora

$n\lambda_T^3 \ll 1$ . In tali condizioni, potremo trattare il sistema come un gas ideale classico di Boltzmann di  $N$  molecole biatomiche in un recipiente di volume  $V$  all'equilibrio termodinamico a temperatura assoluta  $T$ . La funzione di partizione canonica classica del gas sarà pertanto data da

$$Z_N(\beta, V; r_0) = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{VJ(\beta, r_0, \varepsilon)}{\lambda_T^6} \right\}^N$$

da cui si ricava immediatamente l'energia libera di Helmholtz

$$F_N(T, V; r_0, \varepsilon) = -NkT \{1 + \ln v - 6 \ln \lambda_T + \ln J(\beta, r_0, \varepsilon)\} \\ \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} -NkT \{1 + \ln v - 6 \ln \lambda_T + 3 \ln(kT/\varepsilon) + \ln(16\pi)\}$$

Dall'espressione dell'energia libera di Helmholtz si ottengono facilmente, facendo uso delle formule termodinamiche, l'equazione di stato e l'entropia

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \\ S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} Nk \{7 + \ln v - 6 \ln \lambda_T + 3 \ln(kT/\varepsilon) + \ln(16\pi)\}$$

da cui si deduce l'espressione della capacità termica a pressione costante

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \left( \frac{dV}{dT} \right)_p$$

Infatti dalla condizione

$$dp = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left( \frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{V}{T}$$

si ricava immediatamente

$$C_p \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} 7Nk$$

Infine, l'entalpia libera di Gibbs recita

$$\Phi(p, T) = F + pV \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} -NkT \{4 \ln kT - \ln p - 6 \ln \lambda_T - 3 \ln \varepsilon + \ln(16\pi)\}$$

2. Calcoliamo il cosiddetto *nucleo del calore* per l'oscillatore armonico unidimensionale, cioè il nucleo integrale dell'operatore  $\exp\{-\beta H\}$  dove

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 q^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{m}{2} \omega^2 q^2$$

Poiché le autofunzioni sono date da [ si veda, per esempio, Eugene Merzbacher (1970): *Quantum Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, eq. (5.24) p. 61 ]

$$\psi_n(q) = 2^{-n/2} (n!)^{-1/2} \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar} q^2 \right\} H_n \left( q \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right)$$

dove  $H_n$  denota l' $n$ -esimo polinomio di Hermite, abbiamo

$$\begin{aligned}\langle q | \exp\{-\beta H\} | q' \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-\beta \hbar \omega (n + 1/2)\} \psi_n(q) \psi_n^*(q') \\ &= \exp\{-\beta \hbar \omega / 2\} \left( \frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar} (q^2 + q'^2)\right\} \\ &\quad \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{-n\beta \hbar \omega\}}{2^n n!} H_n\left(q \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) H_n\left(q' \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right)\end{aligned}$$

Ora risulta [ si veda A. P. Prudnikov, Yu. A. Brychkov & O. I. Marichev (1992): *Integrals and Series*, Gordon & Breach Science Publishers, New York, Vol. II eq. **5.12.2.1.** p. 710 ]

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(x) H_n(x') = (1 - 4t^2)^{-1/2} \exp\left[\frac{4txx' - 4t^2(x^2 + x'^2)}{1 - 4t^2}\right], \quad |t| < \frac{1}{2}$$

Dal momento che  $t = (1/2) \exp\{-\beta \hbar \omega\}$  otteniamo quindi

$$\begin{aligned}\langle q | \exp\{-\beta H\} | q' \rangle &= \left( \frac{m\omega}{2\pi \hbar} \right)^{1/2} \sinh^{-1/2}(\beta \hbar \omega) \\ &\quad \times \exp\left\{\frac{m\omega}{2\hbar} \left[ \frac{2qq'}{\sinh(\beta \hbar \omega)} - \frac{q^2 + q'^2}{\tanh(\beta \hbar \omega)} \right]\right\}\end{aligned}$$

Gli elementi di matrice diagonali del nucleo del calore si ottengono ponendo  $q = q'$

$$\langle q | \exp\{-\beta H\} | q \rangle = \left( \frac{m\omega}{2\pi \hbar} \right)^{1/2} \sinh^{-1/2}(\beta \hbar \omega) \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar} q^2 \tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2}\right\}$$

da cui la funzione di partizione canonica dell'oscillatore quantistico unidimensionale

$$Z(\beta, \omega) = \text{Tr} e^{-\beta H} = \int_{-\infty}^{+\infty} dq \langle q | \exp\{-\beta H\} | q \rangle = \frac{1}{2} \text{csch} \frac{\beta \hbar \omega}{2}$$

e la *densità di probabilità*

$$\rho(\beta; q) \equiv Z^{-1}(\beta, \omega) \langle q | \exp\{-\beta H\} | q \rangle = \frac{1}{\xi \sqrt{\pi}} e^{-q^2/\xi^2}$$

dove appare la lunghezza caratteristica o lunghezza d'onda termica dell'oscillatore

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega} \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)}$$

Per un oscillatore armonico unidimensionale in equilibrio termico alla temperatura assoluta  $T$ , la quantità  $\rho(\beta; q) dq$  rappresenta la probabilità di trovare, in seguito

ad una misura della posizione dell'oscillatore, un risultato compreso fra  $q$  e  $q + dq$  [ C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloë (1998): *Mécanique quantique*, Hermann, Paris, Vol. I, p. 632 ]. Di conseguenza, i valori medi all'equilibrio termodinamico delle grandezze  $|q|$ ,  $q^2$  risulteranno rispettivamente dati da

$$\begin{aligned}\langle |q| \rangle &\equiv \text{Tr} (|q| e^{-\beta H}) Z^{-1}(\beta, \omega) = 2 \int_0^{\infty} dq q \rho(\beta; q) \\ &= \left( \frac{2m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \frac{\sinh(\beta\hbar\omega/2)}{\sinh^{1/2}(\beta\hbar\omega)} \int_0^{\infty} dy \exp \left\{ -\frac{m\omega}{\hbar} y \tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right\} \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{\pi m\omega}} \coth^{1/2}(\beta\hbar\omega/2) = \frac{\xi}{\sqrt{\pi}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle q^2 \rangle &\equiv \text{Tr} (q^2 e^{-\beta H}) Z^{-1}(\beta, \omega) = 2 \int_0^{\infty} dq q^2 \rho(\beta; q) \\ &= \left( \frac{2m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \frac{\sinh(\beta\hbar\omega/2)}{\sinh^{1/2}(\beta\hbar\omega)} \int_0^{\infty} dy y^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m\omega}{\hbar} y \tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right\} \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} = \frac{\xi^2}{2} = \frac{\pi}{2} \langle |q| \rangle^2\end{aligned}$$

Per calcolare gli elementi di matrice diagonali del nucleo del calore nello spazio degli impulsi possiamo fare uso dell'identità

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi\hbar} \exp \left\{ \pm \frac{i}{\hbar} pq - Aq^2 \right\} = (4\pi\hbar^2 A)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{p^2}{4A\hbar^2} \right\}, \quad \Re(A) > 0$$

da cui si ottiene subito facilmente

$$\begin{aligned}\langle p | \exp\{-\beta H\} | p \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} pq \right\} \langle q | \exp\{-\beta H\} | q \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{p^2}{4m\hbar\omega} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right\} \text{csch} \frac{\beta\hbar\omega}{2}\end{aligned}$$

Ponendo

$$W(\beta, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle p | \exp\{-\beta H\} | p \rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh(\beta\hbar\omega)}}$$

otteniamo la *distribuzione delle velocità* per un oscillatore armonico unidimensionale

$$\tilde{\rho}(\beta; p) \equiv W^{-1}(\beta, \omega) \langle p | \exp\{-\beta H\} | p \rangle = \frac{\xi}{2\hbar\sqrt{\pi}} e^{-p^2\xi^2/4\hbar^2}$$

da cui si ricavano immediatamente i valori medi

$$\langle |p| \rangle \equiv 2 \int_0^{\infty} dp p \tilde{\rho}(\beta; p) = \frac{2\hbar}{\xi\sqrt{\pi}};$$

$$\langle p^2 \rangle \equiv 2 \int_0^\infty dp p^2 \tilde{\rho}(\beta; p) = \frac{2\hbar^2}{\xi^2}$$

Osserviamo che, per un oscillatore armonico unidimensionale in equilibrio termodinamico alla temperatura assoluta  $T$ , la quantità  $\tilde{\rho}(\beta; p)dp$  rappresenta la probabilità di trovare, in seguito ad una misura dell'impulso dell'oscillatore, un risultato compreso fra  $p$  e  $p + dp$ . Inoltre, tenendo conto che per parità risulta ovviamente  $\langle q \rangle = \langle p \rangle = 0$ , si deduce che

$$\langle q^2 \rangle \langle p^2 \rangle = (\Delta q \Delta p)^2 = \hbar^2$$

in accordo con il valore minimo del principio di indeterminazione di Heisenberg.



PROVA SCRITTA DI  
MECCANICA STATISTICA

22 Giugno 2004

**Problema** Supponiamo di avere  $N \gg 1$  oggetti distinguibili, che chiameremo *oscillatori di Fermi*, ciascuno dei quali si possa trovare in uno tra i due soli stati possibili, con energie rispettivamente date da  $\epsilon_{\pm} = \pm \epsilon$ . Si supponga il sistema isolato e sia  $E$  la sua energia totale. Si determini:

- (i) lo stato di equilibrio termodinamico del sistema ;
- (ii) l'entropia microcanonica e la temperatura microcanonica per il sistema all'equilibrio termodinamico.
- (iii) Si illustri cosa accade se il sistema di oscillatori di Fermi, trovandosi inizialmente all'equilibrio termodinamico con temperatura microcanonica negativa, viene posto in debole contatto termico con un termometro a gas ideale.

*Soluzione*

- (i) Indicando con  $N_{\pm}$  il numero di oscillatori di Fermi nello stato di energia  $\epsilon_{\pm}$ , il numero di stati dinamici microscopici che costituiscono lo stato macroscopico  $[E, N; \{N_{\pm}\}]$  sarà dato da

$$W(E, N; N_+, N_-) = \frac{N!}{(N_+)!(N_-)!} \delta(N - N_+ - N_-) \delta\left(1 - \frac{\epsilon}{E}N_+ + \frac{\epsilon}{E}N_-\right).$$

La configurazione macroscopica del sistema isolato che corrisponde allo stato di equilibrio termodinamico é quella cui contribuisce il numero massimo di stati microscopici compatibili, in accordo con il postulato fondamentale della Meccanica Statistica dei sistemi isolati all'equilibrio termodinamico. Pertanto, nel limite di  $N_{\pm} \gg 1$ , la ricerca del massimo della quantità  $W(E, N; N_+, N_-)$  si potrà tradurre nella ricerca dei punti estremali della funzione ausiliaria

$$\Psi(E, N; N_+, N_- | \alpha, \beta) \equiv N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_- - \alpha(N - N_+ - N_-) + \beta(E - \epsilon N_+ + \epsilon N_-)$$

ove si é fatto uso della *formula asintotica di de Moivre–Stirling*

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

Variando si ottiene

$$\ln \bar{N}_{\pm} = \alpha - 1 \mp \beta \epsilon; \quad N = \bar{N}_+ + \bar{N}_-; \quad E = \epsilon(\bar{N}_+ - \bar{N}_-),$$

da cui si ricavano facilmente le relazioni

$$\begin{aligned} N &= 2e^{\alpha-1} \cosh(\beta\epsilon), & E &= 2\epsilon e^{\alpha-1} \sinh(-\beta\epsilon), \\ \bar{N}_+ \bar{N}_- &= e^{2\alpha-2} = \frac{N^2}{4} - \frac{E^2}{4\epsilon^2}. \end{aligned}$$

Di conseguenza, lo stato macroscopico di equilibrio termodinamico per il sistema di oscillatori di Fermi sarà caratterizzato da

$$\bar{N}_{\pm} \approx \frac{1}{2} (N \pm E/\epsilon), \quad \bar{N}_{\pm} \gg 1.$$

Il numero di stati microscopici che corrispondono allo stato macroscopico di equilibrio termodinamico degli  $N$  oscillatori di Fermi con energia totale  $E$  sarà pertanto pari a

$$\bar{W}(E, N) = \frac{N!}{(\bar{N}_+)!(\bar{N}_-)!}$$

e, in accordo con il teorema del limite centrale di Laplace [ si veda per esempio: A.I. Khinchin (1949) *Mathematical foundations of Statistical Mechanics*, Dover Publication Inc., New York, pag. 166 ], risulta inoltre

$$W(E, N) \equiv \sum_{N_+=0}^N W(E, N; N_+, N_-) = \bar{W}(E, N) + O\left(\frac{1}{N}\right),$$

cioé a dire, il numero di stati microscopici che contribuiscono allo stato macroscopico di equilibrio termodinamico é praticamente uguale al numero totale di stati microscopici accessibili al sistema isolato degli  $N$  oscillatori di Fermi con energia totale  $E$ .

- (ii) L'entropia microcanonica del sistema di oscillatori di Fermi all'equilibrio termodinamico risulta, supponendo valida la formula asintotica di Stirling,

$$\begin{aligned} S_m(E, N)/k &= \ln W(E, N) \approx \ln \bar{W}(E, N) = \ln N! - \ln \bar{N}_+! - \ln \bar{N}_-! \\ &\approx N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\epsilon}\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\epsilon}\right) - \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\epsilon}\right) \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\epsilon}\right). \end{aligned}$$

Osserviamo che  $S_m(E, N) = S_m(-E, N)$ . Nota l'entropia del sistema isolato, possiamo calcolarne la temperatura microcanonica  $T_m(E)$  nel seguente modo:

$$\frac{1}{T_m(E)} = \left(\frac{\partial S_m}{\partial E}\right)_N = \frac{k}{2\epsilon} \ln \left[ \frac{N - (E/\epsilon)}{N + (E/\epsilon)} \right] = \frac{k}{2\epsilon} \ln \left( \frac{\bar{N}_-}{\bar{N}_+} \right).$$

Osserviamo allora che se  $E = \bar{N}_+\epsilon - \bar{N}_-\epsilon > 0$  si ha  $\bar{N}_+ > \bar{N}_-$  e quindi  $T_m(E) < 0$ ; inoltre, fissato il numero totale di oscillatori di Fermi dell'ensemble, aumentando l'energia dell'ensemble stesso diminuisce la temperatura microcanonica. Dall'equazione che definisce la temperatura microcanonica otteniamo che

$$\frac{\bar{N}_+}{\bar{N}_-} = \exp\left(-\frac{2\epsilon}{kT}\right)$$

e quindi

$$\bar{N}_+ = \bar{N}_- \exp\left(-\frac{2\epsilon}{kT}\right) = \frac{N \exp(-\epsilon/kT)}{\exp(\epsilon/kT) + \exp(-\epsilon/kT)}.$$

- (iii) Valutiamo ora cosa accade mettendo in contatto un tale sistema, a temperatura microcanonica negativa, con un termometro a gas ideale. Ricordiamo che il volume invariante nello spazio delle fasi, in unità della costante di Planck, per un gas ideale di  $\bar{N}$  molecole monoatomiche puntiformi di massa  $m$  racchiuse entro un recipiente di volume  $V$  con energia totale  $E$  vale

$$\Omega_0(E, \bar{N}) = \frac{V^{\bar{N}} E^{3\bar{N}/2}}{(2\pi\hbar)^{3\bar{N}} \Gamma(1 + 3\bar{N}/2)}.$$

Questo rappresenta il numero di stati dinamici microscopici di un gas perfetto di  $\bar{N}$  atomi puntiformi contenuti in un recipiente di volume  $V$  e con energia totale compresa tra zero ed  $E$ , tenuto in conto delle limitazioni imposte dal principio di indeterminazione di Heisenberg. Consideriamo ora il sistema meccanico isolato di energia totale  $E$ , costituito dai due sotto-sistemi di cui sopra in debole contatto termico. Se indichiamo con  $E'$  l'energia del sistema di oscillatori di Fermi e con  $E - E'$  l'energia del gas ideale, il corrispondente volume invariante del sistema complessivo isolato si potrà evidentemente scrivere come

$$\Omega(E, N, \bar{N}) = \int_{-N\epsilon}^E dE' W(E', N) \omega_0(E - E', \bar{N}) ,$$

$$\omega_0(E - E', \bar{N}) \equiv \frac{\partial}{\partial E} \Omega_0(E - E', \bar{N}) .$$

Da questa espressione si vede come la condizione d'equilibrio termodinamico corrisponda ad avere un punto stazionario della funzione integranda: vale a dire

$$\left( \frac{\partial}{\partial E'} \ln W \right)_{E'=E_*} = \frac{1}{kT_m(E_*)} = \left( \frac{\partial}{\partial E'} \ln \omega_0 \right)_{E'=E_*} = \frac{1}{k\theta_*} \geq 0 ,$$

ove  $\theta_*$  rappresenta la temperatura termodinamica assoluta d'equilibrio indicata dal termometro a gas. Di conseguenza la temperatura d'equilibrio risulterà necessariamente positiva: questo implica che mettendo in contatto termico con un termometro un sistema di oscillatori di Fermi a temperatura microcanonica negativa, si verifica la cosiddetta *inversione di popolazione*, la temperatura rivelata dal termometro essendo comunque positiva.

PROVA SCRITTA DI  
MECCANICA STATISTICA

*1 Giugno 2004*

**Problema** Sia dato un gas reale diluito all'equilibrio termodinamico, costituito di  $N$  particelle monoatomiche puntiformi di massa  $m$ , racchiuse entro un recipiente di volume  $V$  ed interagenti a due a due con un potenziale

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(r_{ij}) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|),$$

dove la funzione  $\phi$  ha l'andamento caratteristico tipico del modello standard classico per la struttura della materia – del tipo Lennard-Jones o Morse. Supponendo le condizioni di equilibrio termodinamico tali da potere trascurare completamente gli effetti quantistici, si calcolino:

- (i) la media in fase del viriale per il sistema

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right\rangle ;$$

- (ii) la forma approssimata per l'equazione di stato, nel limite in cui  $N$  e  $V$  siano molto grandi;  
(iii) il valore approssimato dell'energia interna del sistema;  
(iv) l'ordine di grandezza, in condizioni standard, del termine correttivo per l'energia interna rispetto al valore del gas perfetto e si commenti brevemente il risultato.

*Soluzione*

Consideriamo la coppia di molecole  $\langle ij \rangle$  ed indichiamo con  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  i vettori posizione della  $i$ -esima e della  $j$ -esima particella rispettivamente e con  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Il viriale relativo alla generica coppia  $\langle ij \rangle$  sarà dato da

$$\mathcal{V}_{ij} = \mathbf{r}_i \cdot \left( -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_i} \right) + \mathbf{r}_j \cdot \left( -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_j} \right) = -r_{ij} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}},$$

che assume lo stesso valore indipendentemente dalla coppia di indici. Supponiamo di potere considerare il gas come termicamente isolato: potremo allora descrivere l'equilibrio termico per mezzo dell'insieme microcanonico. Conseguentemente, per le  $N(N-1)/2$  coppie di molecole avremo:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V}_\Phi \rangle &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left\langle -r_{ij} \frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \right\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \left\langle -r_{12} \frac{\partial \phi}{\partial r_{12}} \right\rangle \\ &= -\frac{N(N-1)}{2\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int d^N \mathbf{p} \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 r_{12} \frac{\partial \phi}{\partial r_{12}} \\ &\quad \times \int_V d\mathbf{r}_3 \cdots \int_V d\mathbf{r}_N \vartheta [E - H(\mathbf{p}_1, \cdots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)] . \end{aligned}$$

Introduciamo la *funzione di correlazione di coppia*  $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  definita come segue:

$$\begin{aligned} g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\equiv \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int d^N \mathbf{p} \int_V d\mathbf{r}_3 \cdots \int_V d\mathbf{r}_N \\ &\quad \times \vartheta [E - H(\mathbf{p}_1, \cdots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)] . \end{aligned}$$

Evidentemente, la quantità

$$g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

rappresenta la probabilità di trovare la molecola 1 nell'elemento di volume infinitesimo  $d\mathbf{r}_1$  intorno alla posizione  $\mathbf{r}_1$  essendo la molecola 2 nell'elemento di volume infinitesimo  $d\mathbf{r}_2$  intorno alla posizione  $\mathbf{r}_2$ . Infatti

$$\int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1 .$$

Osserviamo che il potenziale di interazione tra le molecole é una funzione manifestamente invariante per traslazione in quanto

$$\Phi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{a}, \cdots, \mathbf{r}_N + \mathbf{a}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) ;$$

esso risulta pertanto, in realtà, una funzione di  $(N-1)$  argomenti relativi. Nel caso che stiamo esaminando, la funzione di correlazione di coppia risulta quindi essere una funzione della sola coordinata relativa  $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  e si può mettere nella forma

$$g_2(\mathbf{r}) = \frac{\prod_{i=3}^N \int_V d\mathbf{r}_i [E - \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_3, \cdots, \mathbf{r}_N)]^{-1+3N/2}}{V \prod_{j=3}^N \int_V d\mathbf{r}_j \int_V d\mathbf{r} [E - \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_3, \cdots, \mathbf{r}_N)]^{-1+3N/2}} .$$

Si osservi che, ovviamente, in assenza di interazione fra le molecole la funzione di correlazione di coppia diviene costante:

$$g_2(\mathbf{r})|_{\Phi=0} = \frac{1}{V^2} .$$

La media in fase del viriale, definito dalla equazione (2), assumerà dunque la forma

$$\langle \mathcal{V}_\Phi \rangle = -V \frac{N(N-1)}{2} \int_V d\mathbf{r} r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} g_2(\mathbf{r}) \approx -2\pi V N^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial \phi}{\partial r} g_2(r) .$$

Possiamo scrivere il valore medio del viriale come la somma di due termini

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \langle \mathcal{V} \rangle_{\text{pareti}} + \langle \mathcal{V}_\Phi \rangle ,$$

il primo essendo relativo al contributo delle forze esercitate dalle pareti, mentre il secondo relativo alle forze di interazione intermolecolare. dal teorema del viriale e tenendo conto che non sono presenti campi di forze esterni, segue pertanto che [ vedi e.g. formule (4.9), (7.2) e dalla (4.15) del Cap.I ]

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -3NkT = -3pV + \langle \mathcal{V}_\Phi \rangle .$$

Otteniamo quindi che, per un gas reale diluito di particelle interagenti tra loro con il potenziale  $\phi(r)$ , l'equazione di stato assume la forma

$$pV = NkT \left\{ 1 - \frac{2\pi NV}{3kT} \int_0^\infty dr \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} r^3 g_2(r) \right\} .$$

Al fine di stimare l'ordine di grandezza della correzione all'equazione di stato, rispetto al caso del gas perfetto, notiamo che il secondo termine nel membro destro dell'equazione di stato diviene lineare in  $\phi$  se si approssima la funzione di correlazione di coppia con quella del gas ideale, cioè

$$pV \approx NkT \left\{ 1 - \frac{2\pi n}{3kT} \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right\} ,$$

dove  $n = N/V$ . Poiché la portata del potenziale interatomico è dell'ordine di  $10^{-10}$  m, tenendo conto del fatto che in condizioni standard un gas contiene approssimativamente  $2.7 \times 10^{19}$  molecole per  $\text{cm}^3$ , appare evidente che il termine correttivo dell'equazione di stato è molto minore di uno ( $\sim 10^{-5} \div 10^{-3}$ ).

Possiamo infine ottenere l'espressione dell'energia interna  $U$  in termini delle funzioni  $g_2(r)$  e  $\phi(r)$ : abbiamo infatti

$$U = \frac{3}{2} NkT \left\{ 1 + \frac{4\pi NV}{3kT} \int_0^\infty dr \phi(r) r^2 g_2(r) \right\} ,$$

dove il primo termine è l'usuale contributo dovuto all'energia cinetica media mentre il secondo termine è il contributo medio dell'energia potenziale del sistema dovuto alla

presenza dell' interazione che risulta approssimativamente da mille a centomila volte più piccolo, in condizioni standard, e quindi trascurabile. Questo è il motivo per cui tutti i gas reali in condizioni standard si comportano praticamente come un gas ideale.

Possiamo evidentemente arrivare alla stessa conclusione anche supponendo che il sistema, anziché essere isolato, sia in contatto termico con un termostato a temperatura assoluta  $T$ . In questo caso la funzione di partizione canonica classica per il gas diluito sarà data dalla formula di Ursell–Mayer

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

Le espressioni approssimate per l'equazione di stato e l'energia interna assumono pertanto la forma

$$\begin{aligned} pV &\approx NkT \left\{ 1 + \frac{2\pi n}{kT} \int_0^\infty dr r^2 \phi(r) \right\}, \\ U &\approx \frac{3}{2} NkT \left\{ 1 + \frac{4\pi n}{3kT} \int_0^\infty dr r^2 \phi(r) \right\}, \end{aligned}$$

in perfetto accordo con quanto precedentemente ottenuto.



PROVA SCRITTA DI  
MECCANICA STATISTICA

18 Febbraio 2004

**Problema 1.** Un gas di  $N$  molecole biatomiche identiche é contenuto entro un parallelepipedo con spigoli di lunghezze  $X, Y, Z$ . Ogni molecola é costituita da due atomi puntiformi di massa  $m$  soggetti al vincolo  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \leq a$ , dove  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  sono i vettori posizione degli atomi costituenti la molecola (come se fossero legati tra loro da un filo inestensibile di lunghezza  $a$  molto minore della lunghezza degli spigoli). Gli atomi hanno cariche elettriche opposte  $\pm q$  ed il gas si trova immerso in un campo elettrostatico uniforme diretto secondo l'asse  $Ox$  positivo, in modo tale che  $\mathbf{E} = (E, 0, 0)$ ,  $E > 0$ . Il sistema è in equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta  $T$  tale che  $\beta q E a \equiv \xi \ll 1$ .

Calcolare la polarizzazione elettrica  $\bar{P}(T; E)$ , cioè il momento di dipolo elettrico medio per unità di volume, e il calore specifico del sistema a volume costante, supponendo trascurabile l'interazione coulombiana tra gli atomi e che il gas si trovi in condizioni tali che tutti gli effetti quantistici siano completamente trascurabili.

**Problema 2.** Un solido paramagnetico di volume  $V$  é costituito da un reticolo cristallino di  $N$  siti, in ognuno dei quali é posto un atomo con momento magnetico

$$\hat{\mathbf{m}}_i = \mu \hat{\sigma}_i, \quad \forall i = 1, 2, \dots, N,$$

dove  $\hat{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  sono le matrici di Pauli mentre  $\mu$  é il magnetone di Bohr. Il solido viene posto in un campo magnetico uniforme diretto lungo l'asse  $Oz$  positivo, in modo che  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ ,  $B > 0$ , e si trova all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta  $T$ .

- (i) Calcolare la magnetizzazione  $\bar{M}(T; B)$ , cioè il momento magnetico medio per unità di volume, l'energia magnetica media e la capacità termica del cristallo magnetizzato.
- (ii) Calcolare la suscettività magnetica di volume

$$\chi_m \equiv \left( \frac{\partial \bar{M}}{\partial B} \right)_{B=0}$$

e confrontare il risultato con la predizione della meccanica statistica classica.

*Soluzione*

1. La funzione di Hamilton della molecola biatomica si scrive come

$$H = H_1 + H_2 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} - qEx_1 + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + qEx_2, \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \leq a,$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}; & \mathbf{r} &\equiv (x, y, z) = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; \\ \mathbf{P} &= 2m\dot{\mathbf{R}}, & \mathbf{p} &= \frac{m}{2}\dot{\mathbf{r}}, \end{aligned}$$

la funzione di Hamilton diviene

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{4m} + \frac{\mathbf{p}^2}{m} - qEx, \quad r \leq a,$$

dove  $\vartheta(t)$  indica al solito la distribuzione a gradino di Heaviside. La funzione di partizione canonica della molecola biatomica é data pertanto da

$$\begin{aligned} Z(T, V; E) &= \frac{V}{h^6} \int d^3P \exp\left\{-\frac{\beta\mathbf{P}^2}{4m}\right\} \int d^3p \exp\left\{-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{m}\right\} \\ &\times \int_{-X}^X dx \int_{-Y}^Y dy \int_{-Z}^Z dz \exp\{\beta qEx\} \vartheta(a^2 - y^2 - z^2 - x^2). \end{aligned}$$

Tenendo conto del fatto che  $a \ll X, Y, Z$  e passando a coordinate polari cilindriche  $\mathbf{r} = (x, \rho, \phi)$  potremo scrivere

$$\begin{aligned} Z(T, V; E) &\approx \frac{2\pi V}{h^6} (2\pi mkT)^3 \int_{-X}^X dx \exp\{\beta qEx\} \int_0^\infty d\rho \rho \vartheta(a^2 - \rho^2 - x^2) \\ &= \frac{\pi V}{h^6} (2\pi mkT)^3 \int_{-X}^X dx \exp\{\beta qEx\} \int_0^{a^2-x^2} d(\rho^2) \vartheta(a^2 - x^2) \\ &= \frac{\pi Va^3}{h^6} (2\pi mkT)^3 \int_{-1}^1 dt e^{t\xi} (1 - t^2) \\ &= \frac{2\pi Va^3}{h^6} (2\pi mkT)^3 \left(1 - \frac{d^2}{d\xi^2}\right) \frac{\sinh \xi}{\xi}, \end{aligned}$$

dove  $\xi \equiv \beta qEa$ . Abbiamo

$$\left(1 - \frac{d^2}{d\xi^2}\right) \frac{\sinh \xi}{\xi} = \frac{2 \sinh \xi}{\xi^2} \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi}\right),$$

e dagli sviluppi in serie del seno iperbolico e della cotangente iperbolica

$$\sinh \xi = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\xi^{2k+1}}{(2k+1)!},$$

$$\coth \xi = \frac{1}{\xi} + \frac{\xi}{3} - \frac{\xi^3}{45} + \frac{2\xi^5}{945} + O(\xi^7),$$

si ricava facilmente

$$Z(T, V; E) \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \frac{4\pi V a^3}{3h^6} (2\pi m k T)^3 \left\{ 1 + \frac{\xi^2}{10} + O(\xi^4) \right\}.$$

La funzione di partizione canonica del gas ideale di  $N$  molecole biatomiche risulta approssimativamente data da

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

da cui si ottiene agevolmente l'espressione approssimata per la polarizzazione elettrica

$$\bar{P}(T; E) \equiv \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_N(T, V; E) \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \frac{n(qa)^2}{5kT} E.$$

Ricordiamo che [ *cfr.* John David Jackson: *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York (1962) p. 109 ] per temperature ordinarie, comprese tra  $10 \div 10^4$  gradi Kelvin e per i campi elettrici che si possono ottenere in laboratorio, una relazione di proporzionalità fra la polarizzazione ed il campo applicato risulta completamente adeguata (*approssimazione lineare* o *risposta lineare*). La maggior parte delle sostanze sono isotrope per cui si ha

$$\bar{\mathbf{P}} = \chi_e \mathbf{E},$$

dove la costante di proporzionalità  $\chi_e$  è detta *suscettività elettrica* della sostanza. Risulta quindi

$$\chi_e = \frac{n(qa)^2}{5kT}.$$

Anche il vettore di spostamento elettrico  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\bar{\mathbf{P}} = \varepsilon\mathbf{E}$  risulta pertanto proporzionale al campo in approssimazione lineare e per un mezzo isotropo, la costante di proporzionalità, detta *costante dielettrica*, essendo

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi n(qa)^2}{5kT}.$$

L'energia interna risulta

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V; E) = 3NkT - N \frac{(qEa)^2}{5kT} + O(\xi^2),$$

da cui il calore specifico a volume costante

$$c_V = \frac{3k}{2m} \left\{ 1 + \frac{\xi^2}{15} + O(\xi^3) \right\} .$$

2. L'operatore hamiltoniano magnetico sarà dato da

$$\hat{H}_m = - \sum_{i=1}^N \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{m}}_i ,$$

da cui la funzione di partizione canonica

$$Z_m(N, \beta; B) \equiv \text{Tr} \exp\{-\beta \hat{H}_m\} = \left[ \sum_{m=\pm 1} \exp\{\beta \mu B m\} \right]^N = (2 \cosh \xi)^N$$

dove si è posto  $\xi \equiv \beta \mu B$ . La magnetizzazione risulta

$$\bar{M} = \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_m(N, T; B) = \frac{N}{V} \mu \tanh \xi = n \mu \tanh \xi .$$

L'energia magnetica media e la capacità termica risultano

$$U_m = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_m(N, T; B) = -NB\mu \tanh \xi = -BV\bar{M} ,$$

$$C_m = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk(\xi \text{sech } \xi)^2 .$$

La suscettività magnetica di volume risulta espressa dalla legge di Curie

$$\chi_m \equiv \left( \frac{\partial \bar{M}}{\partial B} \right)_{B=0} = \frac{n\mu^2}{kT}$$

ed è pari al triplo del corrispondente valore classico per una particella con momento magnetico intrinseco  $\mu$ .

PROVA SCRITTA DI  
MECCANICA STATISTICA

14 Gennaio 2004

**Problema** Un gas classico ideale composto di  $N$  molecole biatomiche a manubrio rigido, di massa  $m$  e momento d'inerzia  $I$ , é racchiuso entro un cilindro di raggio  $R$  ed altezza  $a$  posto nel campo gravitazionale uniforme di accelerazione di gravitá  $g$ , all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta  $T$  costante.

- (i) Calcolare la pressione sulle pareti, l'energia interna, l'entropia e il calore specifico a volume costante.
- (ii) Spiegare perché, dal punto di vista fisico, il calore specifico in presenza di campo gravitazionale é maggiore che in assenza dello stesso. Mostrare che, per  $mga \ll kT$  e  $N$  molto grande, l'entropia del gas coincide sostanzialmente con quella di un gas perfetto di molecole biatomiche.
- (iii) Derivare la *formula barometrica di Boltzmann*, che esprime la dipendenza della densitá media del gas dalla quota  $Z \in [0, a]$  all'interno del cilindro, supponendo costante la temperatura del gas biatomico.
- (iv) Derivare le formule che descrivono la variazione con la quota della temperatura e della pressione, nel caso in cui il gas contenuto nel cilindro non possa scambiare calore con l'esterno.

*Soluzione*

(i) La funzione di Hamilton della molecola a manubrio si scrive come

$$H = H_1 + H_2 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + m_1gz_1 + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + m_2gz_2 ,$$

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 funzione di Hamilton diviene allora

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + mgZ + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} .$$

Conviene ora esprimere la funzione di Hamilton 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

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

La funzione di partizione canonica della molecola biatomica é data pertanto da

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

da cui si ottiene immediatamente la funzione di partizione canonica del gas

$$Z_N(T; R, a, g) = \left( \frac{8\pi^3 I R^2}{mg} \right)^N (2\pi m)^{3N/2} \frac{(kT)^{7N/2}}{N! h^{5N}} (1 - e^{-\xi})^N .$$

La pressione sulla parete laterale del cilindro risulta

$$P_R = \frac{kT}{2\pi Ra} \frac{\partial}{\partial R} \ln Z_N(T; R, a, g) = \frac{N}{V} kT ,$$

mentre la pressione (con segno) che si esercita sulla base inferiore e superiore del cilindro é rispettivamente data da

$$P_{\downarrow} = \frac{mg}{\pi R^2} \frac{N}{e^{-\xi} - 1} \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} -\frac{N}{V} kT \left(1 + \frac{\xi}{2}\right) ,$$

$$P_{\uparrow} = \frac{mg}{\pi R^2} \frac{N}{e^{\xi} - 1} \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \frac{N}{V} kT \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) .$$

Si osservi che, come deve essere,

$$|P_{\downarrow}| - P_{\uparrow} = \frac{Nmg}{\pi R^2} .$$

Se il gas contenuto nel cilindro fosse aria, che é una miscela di ossigeno biatomico (21%) e azoto biatomico (78%) di peso molecolare medio pari a 28,9 g, potremmo porre  $m = 4,8 \times 10^{-23}$  g. Poiché a 300 °K abbiamo  $\beta = 38,6 \text{ eV}^{-1}$ , risulta in definitiva che per l'aria a temperatura standard 273,15 °K abbiamo  $\beta mg \simeq 0,127 \text{ Km}^{-1}$ . Di conseguenza, in un tubo cilindrico pieno d'aria e di altezza pari a dieci metri, la correzione alla pressione rispetto al valore in assenza di gravità é dell'ordine di  $10^{-3} \div 10^{-4}$ .

(ii) L'energia interna risulta

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta; R, a, g) = NkT \left[ \frac{7}{2} - \frac{\xi}{e^{\xi} - 1} \right] \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \frac{5}{2} NkT \left(1 + \frac{\xi}{5}\right) ,$$

mentre per l'entropia otteniamo  $[v \equiv \pi R^2 a / N]$

$$\begin{aligned} S &= k\beta U + k \ln Z_N \\ &= \frac{7}{2} Nk - \frac{Nk\xi}{e^{\xi} - 1} + k \ln Z_N(\beta; R, a, g) \\ &\stackrel{N \gg 1}{\approx} S_0 + Nk \left[ 1 - \xi - \frac{\xi}{e^{\xi} - 1} - \ln \left( \frac{\xi}{e^{\xi} - 1} \right) \right] \\ &= S_0 + O(\xi^2) , \\ S_0 &\equiv Nk \left[ \frac{7}{2} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{mkT v^{2/3}}{2\pi \hbar^2} \right) + \ln \left( \frac{2IkT}{\hbar^2} \right) \right] . \end{aligned}$$

La capacità termica a volume costante risulta

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \left[ \frac{7}{2} - \frac{\xi^2 e^{\xi}}{(e^{\xi} - 1)^2} \right] = Nk \left[ \frac{7}{2} - \left( \frac{\xi}{2} \operatorname{csch} \frac{\xi}{2} \right)^2 \right] .$$

Dallo sviluppo in serie di potenze della cosecante iperbolica [ I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series, and Products*, A. Jeffrey Ed., Fifth Edition, Academic Press, San Diego (1994) **1.411** 12. p. 42 ]

$$\operatorname{csch} x = \frac{1}{x} - \frac{x}{6} + \frac{7x^3}{360} - \frac{31x^5}{15120} + \cdots ,$$

ricaviamo che

$$C_V \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \frac{5}{2} Nk \left[ 1 + \frac{\xi^2}{30} + O(\xi^4) \right] .$$

- (iii) Supponendo la temperatura costante, la densità media del gas all'interno del cilindro risulta essere [  $M \equiv Nm$  ]

$$\begin{aligned} \varrho(z) &= \frac{Nm}{\pi R^2} \frac{\exp\{-\beta mgz\}}{\int_0^a dz' \exp\{-\beta mgz'\}} \\ &= \frac{Mmg}{\pi R^2 kT} \frac{\exp\{-\beta mgz\}}{1 - \exp\{-\beta mga\}} \\ &= \varrho(0) \exp\{-\beta mgz\} , \end{aligned}$$

in modo tale che

$$\pi R^2 \int_0^a dz \varrho(z) = M .$$

La diminuzione della pressione con la quota  $z$ , dovuta alla rarefazione del gas con l'aumentare della quota, è data da

$$dP = -\frac{g}{\pi R^2} dM(z) = -g\varrho(z)dz = -g\varrho(0) \exp\{-\beta mgz\}dz ,$$

che, integrata con  $T$  costante e condizione iniziale  $P(0) \equiv |P_{\downarrow}|$ , porta alla relazione

$$\begin{aligned} P(z) &= P(0) - \frac{Mg}{\pi R^2} \frac{1 - \exp\{-\beta mgz\}}{1 - \exp\{-\beta mga\}} \\ &= P(0) - |P_{\downarrow}| + |P_{\downarrow}| \exp\{-\beta mgz\} \\ &= P(0) \exp\{-\beta mgz\} . \end{aligned}$$

Questa relazione, detta *formula barometrica*, fu ottenuta per la prima volta da Ludwig Boltzmann nel 1879.

- (iv) Supponiamo ora di rimuovere il termostato, in modo tale che si possa assumere che il gas contenuto nel cilindro non scambi calore con l'esterno. Nel caso in cui il cilindro contenga aria in tali condizioni, parleremo di *atmosfera adiabatica*. Se inizialmente l'aria nel cilindro si trova all'equilibrio a temperatura  $T$  tale che  $\xi \ll 1$ , potremo supporre che

$$PV \approx NkT , \quad S \approx S_0 = Nk \left[ \frac{7}{2} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{mkTv^{2/3}}{2\pi\hbar^2} \right) + \ln \left( \frac{2IkT}{\hbar^2} \right) \right] .$$



Variando di una quantità infinitesima il volume del cilindro in modo reversibile – per esempio, a mezzo di un pistone mobile sulla base superiore del cilindro che si sposta dalla quota  $a$  alla quota  $a + da$  – dalla condizione  $dS \approx dS_0 = 0$  e dall'equazione di stato approssimata  $PV \approx NkT$  avremo

$$\frac{dV}{V} + \frac{5}{2} \frac{dT}{T} = \frac{7}{2} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} = \frac{7}{2} \frac{dT}{T} + \frac{mg}{kT} da = 0 ,$$

da cui

$$\frac{dT}{da} \approx -\frac{2mg}{7k} .$$

D'altra parte, potremo anche scrivere

$$\frac{dP}{P} - \frac{7}{2} \frac{dT}{T} \approx \frac{\pi R^2 a}{NkT} dP + \frac{mg}{kT} da = 0 ,$$

da cui

$$a \frac{dP}{da} \approx -\frac{Mg}{\pi R^2} .$$

Integrando con  $z_0 \leq a \leq z$  otteniamo le formule che esprimono la diminuzione della temperatura e della pressione con l'aumentare della quota nell'atmosfera adiabatica

$$T(z) = -\frac{2mg}{7k}(z - z_0) , \quad P(z) = P(z_0) - \frac{Mg}{\pi R^2} \ln \left( \frac{z}{z_0} \right) .$$

Nel caso dell'aria abbiamo  $m = 4,8 \times 10^{-23}$  g e quindi  $dT/dz \approx -9.8$  K Km<sup>-1</sup>, in buon accordo con l'esperienza quotidiana.

PROVA SCRITTA DI  
MECCANICA STATISTICA

25 Novembre 2003

**Problema** 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, cioé, 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  $\Theta$  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

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

Sviluppando sui modi elastici  $U_n(r)$  ricaviamo

$$\sum_{r=-\nu}^{+\nu} U_n(r) \left[ M\ddot{Q}_r + 4Q_r \sum_{m=0}^N C_m \sin^2(\pi mr/N) \right] = 0$$

e tenendo conto della completezza dei modi normali elastici otteniamo

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

ove

$$\omega_r^2 \equiv \frac{4}{M} \sum_{m=1}^N C_m \sin^2 \left( \frac{\pi mr}{N} \right) , \quad r = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \nu$$

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

$$\omega^2(K) \equiv \frac{4}{M} \sum_{m=1}^N C_m \sin^2 \left( \frac{maK}{2} \right), \quad K \in \mathcal{B}.$$

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

$$\omega(K) \equiv \sqrt{\frac{4}{M} \sum_{n=1}^N C_n \sin^2 \left( \frac{naK}{2} \right)},$$

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

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

In definitiva possiamo scrivere

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

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

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

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 e la capacità termica a lunghezza costante

$$\begin{aligned} F_\Theta(T, L) &= U_0 + NkT \ln(1 - e^{-1/\xi}) - NkT\Delta(\xi), \\ S_\Theta(T, L) &= 2Nk\Delta(\xi) - Nk \ln(1 - e^{-1/\xi}), \\ U(\xi) &= U_0 + Nk\Theta \xi\Delta(\xi), \\ C_L(\xi) &= Nk[\Delta(\xi) + \xi\Delta'(\xi)], \\ \Delta(\xi) &\equiv \xi \int_0^{1/\xi} dx \frac{x}{e^x - 1}, \quad \xi \equiv (T/\Theta). \end{aligned}$$

Per quanto concerne la pressione, tenuto conto del fatto che  $L = Na$ , abbiamo

$$P \equiv - \left( \frac{\partial F_\Theta}{\partial L} \right)_T = - \frac{kT}{\pi v} \int_0^{k\Theta/\hbar} d\omega \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) = \frac{kT}{a} \left\{ \Delta(\xi) - \ln(1 - e^{-1/\xi}) \right\}.$$

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  $\omega$ .

- (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  $\omega$ . 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\*93. Table of Laplace transform pairs, pag. 1181 ]

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

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

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

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  $\omega$  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  $g_n^d$  dell' $n$ -esimo sottospazio degenerare dell'oscillatore armonico isotropo  $d$ -dimensionale é data da

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

e cioè le combinazioni con ripetizione  $CR_{d,n}$  di classe  $n$  di  $d$  oggetti. 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

$$\begin{aligned} S(N, T; \omega) &= 3Nk \left[ \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right], & x &\equiv \frac{\hbar\omega}{kT}, \\ U(N, T; \omega) &= 3N \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^x - 1} \right], \\ C_P(N, T; \omega) &= C_V(N, T; \omega) = 3Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \end{aligned}$$

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** 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*

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

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

Eseguendo iterativamente uno ad uno gli integrali si arriva alla formula

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

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

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

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, cioè  $\Omega_N(E, R, a, b; g)/\omega_N(E, R, a, b; g) = kT$  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 semplicità  $a \downarrow 0$  otteniamo

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

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 è diretta verso il basso, cioè negativa, basta scriverla come

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

in quanto evidentemente  $E \geq Nmg$ . Infine, nel limite di  $N \gg 1$  e sempre per  $a \downarrow 0$ , l'entropia microcanonica di Boltzmann si scrive, ponendo  $\mathcal{C}_N = 1/N!(2\pi\hbar)^{3N}$  ed utilizzando la formula di Stirling,

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

dove  $v \equiv \pi R^2 b/N$  è il volume specifico, mentre l'ultimo addendo rappresenta il termine dominante tra quelli che compaiono nella somma che definisce  $\Omega_N(E, R, a, b; g)$ . 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 funzione di Hamilton 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  $\sigma$  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

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

e valgono gli andamenti

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

*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

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

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

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

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

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

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 gran canonica 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  $\gamma$  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  $\mu_{\pm}$ ,  $\langle N_{\pm} \rangle$  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

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

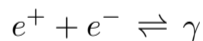
dove  $e$  é la carica elettrica dell'elettrone, per cui all'equilibrio  $\delta \langle N_+ \rangle = \delta \langle N_- \rangle$  e quindi  $\mu_+ + \mu_- = 0$ , cioé

$$z_+ z_- = 1 ,$$

dove  $z_+$  e  $z_-$  indicano rispettivamente le fugacità dei positroni e degli elettroni. Indicando poi con  $n_-$  ed  $n_+$  il numero di elettroni e positroni per  $\text{cm}^3$  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



Abbiamo poi

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

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  $0^\circ\text{K}$  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 degenerare 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  $\epsilon_F$  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  $1.2 \times 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>, 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  $W_{\text{Cu}}$  puó essere stimato dell'ordine di 11 eV. La spiegazione intuitiva dell'effetto Volta puó 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  $\Delta W$  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

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

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 é tale che  $h\nu_0 = W - \epsilon_F = |\mu|$ . Ora, per il sistema composto, costituito dai due metalli in contatto elettrico, si ha

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

cioé il numero totale degli elettroni presenti é 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 funzione di Hamilton 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 polarizzazione, cioè il momento di dipolo elettrico medio per unità di volume,

$$\bar{P} = \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_N(T, V; E) = \frac{Nd}{V} \left\{ \coth x - \frac{1}{x} \right\} ,$$

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

$$\bar{P} \stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{nd^2}{3kT} E , \quad n \equiv \frac{N}{V} .$$

Ricordiamo che [ *cfr.* John David Jackson: *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York (1962) p. 109 ] per temperature ordinarie, comprese tra  $10 \div 10^4$  gradi Kelvin e per i campi elettrici che si possono ottenere in laboratorio, una relazione di proporzionalità fra la polarizzazione ed il campo applicato risulta completamente adeguata (*approssimazione lineare* o *risposta lineare*). La maggior parte delle sostanze sono isotrope per cui si ha

$$\bar{\mathbf{P}} = \chi_e \mathbf{E} ,$$

dove la costante di proporzionalità  $\chi_e$  è detta *suscettività elettrica* della sostanza. Risulta quindi

$$\chi_e = \frac{nd^2}{3kT} .$$

Anche il vettore di spostamento elettrico  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\bar{\mathbf{P}} = \varepsilon\mathbf{E}$  risulta pertanto proporzionale al campo in approssimazione lineare e per un mezzo isotropo, la costante di proporzionalità, detta *costante dielettrica*, essendo

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi nd^2}{3kT} .$$

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 funzione di Hamilton 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  $p < 0$ ,  $|p| > 3$ . Nel limite di *gas estremamente diluito*  $N^2 V_0/V < 1$  potremo scrivere avremo

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

(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 funzione di Hamilton 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

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

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

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



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

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

(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

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

dove  $v_t$  e  $v_l$  sono rispettivamente le velocità trasversa e longitudinale delle onde elastiche, mentre  $\omega_{\max}$  è la frequenza angolare massima e  $\vartheta$  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 e l'energia interna

$$\begin{aligned} F_\Theta(T, V) - U_0 &= 3ANkT \ln(1 - e^{-1/\xi}) - ANkT\Delta(\xi), \\ &= -VkT \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{k^3\Theta^3}{6\pi^2\hbar^3} \left\{ \frac{1}{3} \Delta(\xi) - \ln(1 - e^{-1/\xi}) \right\}, \\ S_\Theta(T, V) &= 3ANk \left\{ \frac{4}{3} \Delta(\xi) - \ln(1 - e^{-1/\xi}) \right\}, \\ U(\xi) &= U_0 + 3ANk\Theta \xi \Delta(\xi), \\ C_V(\xi) &= 3ANk [\Delta(\xi) + \xi \Delta'(\xi)] \equiv 3ANk D(\xi), \\ \Delta(\xi) &\equiv 3\xi^3 \int_0^{1/\xi} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad \xi \equiv (T/\Theta). \end{aligned}$$

(ii) La pressione risulta

$$P \equiv - \left( \frac{\partial F_\Theta}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{k^4\Theta^4}{6\pi^2\hbar^3} \left\{ \frac{\xi}{3} \Delta(\xi) - \xi \ln(1 - e^{-1/\xi}) \right\}$$

e l'equazione di stato nell'approssimazione di Debye diviene pertanto

$$Pv = k\Theta \left\{ \frac{\xi}{3} \Delta(\xi) - \xi \ln(1 - e^{-1/\xi}) \right\},$$

dove  $v \equiv V/3AN$  rappresenta al solito il volume per atomo. Dagli andamenti

$$\Delta(\xi) \stackrel{T \ll \Theta}{\sim} \frac{\pi^4}{5} \xi^3, \quad \Delta(\xi) \stackrel{T \gg \Theta}{\sim} 1$$

seguono le espressioni approssimate dell'equazione di stato nei regimi di bassa e alta temperatura rispettivamente, vale a dire

$$Pv \stackrel{T \ll \Theta}{\approx} kT \frac{\pi^4}{15} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \quad Pv \stackrel{T \gg \Theta}{\approx} kT \ln\left(\frac{T}{\Theta}\right).$$

La capacità termica a pressione costante segue subito dalla definizione e dal fatto che l'entropia per atomo è una funzione della sola  $\xi$ : infatti,

$$\begin{aligned} C_P &\equiv T \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = T \frac{dS}{d\xi} \left(\frac{d\xi}{dT}\right)_P \\ &= 3ANk \left\{ \frac{4}{3} \xi \Delta'(\xi) + \frac{1/\xi}{e^\xi - 1} \right\} \\ &= 3ANk D(\xi) = C_V. \end{aligned}$$

- (iii) Poichè l'entropia per atomo del cristallo è funzione della sola  $\xi$ , segue subito che  $dS = 0 \Leftrightarrow \xi = \text{costante}$ . Pertanto le equazioni dell'adiabatica e dell'isoterma coincidono per il cristallo:  $PV = \text{costante}$ . Di conseguenza si ha  $\gamma = 1$ , come da sopra esplicitamente evidente.

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  $\nu$ , 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  $\varepsilon_F$  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 *rapidit  di effusione*  $\mathcal{R}$ , cio  il numero medio di elettroni che abbandonano il metallo per unit  di tempo e per unit  di superficie, sar  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   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

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

  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  $\nu_0$ , 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 funzione di Hamilton 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  $\mu$ .

- (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  $\mu$ .

- (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

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

(iii) L'entropia specifica è 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

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

(iv) 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

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

dove si è fatto uso dell'identità

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

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  $\phi$  rappresenta proprio la fluttuazione della densità.

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  $\omega$  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

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = z + \frac{g}{\omega^2},$$

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

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

(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 validità  $\forall \mu \in \mathbf{R}$  e rappresenta pertanto la continuazione analitica dello sviluppo in serie sopra impiegato. Ragionando in modo analogo per il numero medio di molecole otteniamo

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

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'identità

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

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:

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

da cui ricaviamo

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

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  $\epsilon_F$ , 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

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

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

da cui, eliminando  $z$ , ricaviamo

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

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

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

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  $g_3(z_*)$  è monotona crescente e superiormente limitata in quanto

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

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

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

(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'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

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

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 validitá  $\forall \mu \in \mathbf{R}$  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  $\zeta$  di Riemann*, abbiamo che, nel limite del continuo, la condensazione di Bose-Einstein ha luogo per valori non nulli del parametro d'ordine  $\phi$ : vale a dire,

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

Il limite termodinamico si ottiene riducendo l'intensitá 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 la funzione di Hamilton 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

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

- (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, cioè il momento magnetico medio per unità di volume del gas di elettroni é definita come

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

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

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

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

$$\overline{M}(T; B) \stackrel{x \ll 1}{\approx} - \langle n \rangle \frac{\mu^2 B}{3kT},$$

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

$$\chi_m \equiv \left( \frac{\partial \overline{M}}{\partial B} \right)_{B=0} = \frac{n\mu^2}{3kT},$$

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  $\overline{M}(T; B) \simeq -\mu \langle n \rangle$ .

- (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

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

da cui si ottiene, all'ordine piú basso nel limite di campo debole e alta degenerazione, una magnetizzazione indipendente dalla temperatura pari a

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

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

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

da cui

$$\delta \langle F \rangle = 0 \Leftrightarrow \left( \frac{dz}{dT} \right)_F = - \frac{3z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} .$$

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

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

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

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

- (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  $C_F/C_\ell$  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 rapidit  di effusione – cio  il numero di molecole che escono al tempo  $t$  dall'apertura nell'unit  di tempo e per unit  di superficie –   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

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

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  $\rho$  ed altezza  $L$ , il quale si trova all'equilibrio termico a temperatura assoluta  $T$ .  
Si determini l'energia media di ciascun atomo.

*Soluzione*

La funzione di Hamilton 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 funzione di Hamilton diviene così

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

Conviene ora esprimere la funzione di Hamilton 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

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

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 parità 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

$$z_1 = Z + \frac{m_2}{M} d_1 \cos \theta ; \quad z_2 = Z - \frac{m_1}{M} d_2 \cos \theta ,$$

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*  $\mathcal{R}$ , cioé 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 funzione di Hamilton 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

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

- (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

$$C_V \equiv \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V, N} = T \langle N \rangle \left( \frac{ds}{dT} \right)_v,$$

$$v(\mu, T) \equiv \frac{V}{\langle N \rangle} = \lambda_T^3 [f_{3/2}(z)]^{-1};$$

$$C_P \equiv \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{P, N} = T \langle N \rangle \left( \frac{ds}{dT} \right)_P,$$

$$P(\mu, T) = kT \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z).$$

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

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

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 magnetica di volume del gas nel caso di bassa degenerazione;
- (iii) il valore medio della forza generalizzata corrispondente al parametro  $\omega$  nel caso quantistico poco degenere e nel limite classico.

*Soluzione*

(i) Convieni 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 funzione di Hamilton 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 funzione di Hamilton 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 grancanonica 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 o polarizzazione magnetica, cioè il momento magnetico medio per unità di volume, si ottiene dalla formula

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

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 per bassa degenerazione

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

dove  $\mu_{\text{Bohr}} \equiv e\hbar/2mc$  è il magnetone di Bohr mentre  $\langle n \rangle = \langle N \rangle/V$ . Il limite di campo debole è 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

$$\coth\left(\frac{\hbar\omega_{\pm}}{2kT}\right) = \frac{1 \pm \tanh(\beta\hbar\omega/2) \tanh(\beta\hbar\omega\xi/2)}{\tanh(\beta\hbar\omega/2) \pm \tanh(\beta\hbar\omega\xi/2)}$$

$$\stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \pm \frac{B\mu_{\text{Bohr}}}{2kT} \mp \frac{B\mu_{\text{Bohr}}}{2kT} \coth^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) .$$

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

$$\overline{M}(T; B) \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} - \langle n \rangle B \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{\hbar\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

$$- \langle n \rangle B \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{2kT} \left[ 1 - \coth^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right] ,$$

$$\chi_m \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} - \langle n \rangle \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{\hbar\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

$$- \langle n \rangle \frac{\mu_{\text{Bohr}}^2}{2kT} \left[ 1 - \coth^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right] .$$

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

$$\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \stackrel{\hbar\omega \ll kT}{\approx} \frac{2kT}{\hbar\omega} + \frac{\hbar\omega}{6kT} ,$$

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

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

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

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

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

$$\ln \mathcal{Z}(z, T; B, \omega) \stackrel{z \ll 1}{\approx} z Z_1(T, B, \omega) ,$$

$$\langle N \rangle \stackrel{z \ll 1}{\approx} z Z_1(T, B, \omega) ,$$

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<sup>1</sup> 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.

---

<sup>1</sup> *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  $(\rho, \phi, z)$  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

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