

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

12 Ottobre 1999

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

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

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

Suggerimento:

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

Soluzione

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

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

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

- (ii) Introducendo la frequenza di ciclotrone $\omega \equiv eB/mc$ l'operatore hamiltoniano si può mettere nella forma

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \bar{P} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)_{\nu, T, V; B} & \stackrel{z \ll 1}{\approx} \langle n \rangle \left\{ \frac{mc^2}{B^2} W + eL_y \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \right\} \\ & \stackrel{\xi \ll 1}{\approx} \langle n \rangle W \left\{ \frac{mc^2}{B^2} + \frac{e^2 L_y^2}{3kT} \right\} , \end{aligned}$$

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

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

15 Settembre 1999

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

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

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

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

Soluzione

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

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

l'operatore hamiltoniano di singola molecola si scrive

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

e lo spettro é pertanto dato da

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

La funzione di partizione canonica di singola molecola risulta

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

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

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

da cui

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

La polarizzazione elettrica media si definisce come

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

che risulta indipendente dalla temperatura.

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

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

dove si é posto per brevità

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

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

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

Pertanto potremo scrivere

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

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

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

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

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

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

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

La polarizzazione elettrica media si ricava dalla formula termodinamica

$$\bar{P} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mu, T, \omega} = \frac{1}{V} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^2 f_2 (z \exp \{ -\beta\epsilon_0 \}) \frac{e^2 \mathcal{E}}{m\omega^2} = \frac{\langle n \rangle e^2}{m\omega^2} \mathcal{E} ,$$

che coincide con il risultato classico.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

13 Luglio 1999

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

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

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

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

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

e si confronti con il risultato classico.

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

Soluzione

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

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

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

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

mentre per un gas ideale di N molecole a manubrio avremo

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

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

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

e pertanto

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

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

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

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

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

da cui otteniamo l'entropia

$$S_N = k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N(\beta) \stackrel{\beta \hbar^2 \gg 2I}{\sim} Nk \ln (1 + 3 \exp \{-\beta \hbar^2/I\}) - k \ln N! + 3Nk \frac{\beta \hbar^2}{I} \frac{\exp \{-\beta \hbar^2/I\}}{1 + 3 \exp \{-\beta \hbar^2/I\}} ,$$

e la capacità termica molare a basse temperature

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

(ii) In presenza di un campo elettrostatico uniforme avremo

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

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

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

da cui la polarizzazione elettrica, cioè il momento di dipolo elettrico medio per unità di volume,

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

dove al solito $n = N/V$. Nel caso di campi elettrici molto deboli $\varepsilon \ll 1$, si riduce a

$$\bar{P} \stackrel{\varepsilon \ll 1}{\sim} \frac{n(\alpha \hbar)^2}{3kT} E .$$

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

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

da cui si ottiene subito

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

Da quest'ultima espressione, valida per basse temperature, nel caso di campi elettrici molto deboli $\varepsilon \ll 1$ otteniamo la suscettività elettrica di volume

$$\chi_e \equiv \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial E} \right)_{E=0} \stackrel{\beta\hbar^2 \gg 2I}{\sim} \frac{6n(\alpha\hbar)^2}{kT} \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{IkT} \right\} .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

22 Febbraio 1999

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

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

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

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

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

dove H è la funzione di Hamilton del sistema.

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

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

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

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

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

Soluzione

(i) Poiché la funzione di Hamilton di singola molecola é data da

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

la funzione di partizione canonica classica per il sistema risulta evidentemente

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

da cui si ricavano immediatamente la pressione sulla parete del recipiente

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

e l'equazione di stato

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

(ii) I valori medi delle forze generalizzate risultano

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

(iii) Dalle definizioni suggerite nel testo risulta

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

Ponendo

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

dalle identità

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

si ottiene la relazione

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

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

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

Dagli andamenti asintotici dominanti

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

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

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

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

08 Settembre 1998

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

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

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

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

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

Soluzione

I (i) La distribuzione di probabilità risulta

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

che soddisfa le condizioni

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

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

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

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

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

Infatti

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

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

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

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

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

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

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

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

II La funzione di partizione canonica classica di singola molecola risulta

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

dove $x \equiv Ed/kT$, da cui si ottiene la polarizzazione elettrica o il momento di dipolo elettrico medio per unità di volume

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

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

$$\bar{P} \stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{nd^2}{3kT} E.$$

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 χ_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 Luglio 1998

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

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

dove

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

in cui

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

dove Φ_0 ed r_0 sono costanti, mentre

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

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

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

Si noti che:

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

Soluzione

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

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

da cui la pressione

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

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

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

da cui si ricavano facilmente le forze generalizzate

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

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

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

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \stackrel{\Phi_0 \ll kT}{\approx} Nk \left\{ 4 + 2 \ln(kT) + \frac{3}{2} \ln \frac{2m\pi^2}{\alpha_2 h^2} + \ln(kT + 2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}) - \frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{kT + 2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}} \right\}.$$

- (ii) Nel caso in cui $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ la funzione di Hamilton del gas è

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

La funzione di partizione classica per il gas diluito sarà dunque

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

Abbiamo poi

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty dr r^2 f(\beta; r) &= -\frac{r_0^3}{3} + \int_{r_0}^\infty dr r^2 [\exp\{\beta\Phi_0(r_0/r)^6\} - 1] \\
 &= -\frac{r_0^3}{3} \left[1 - \sum_{n=1}^\infty \frac{(\beta\Phi_0)^n}{n!(2n-1)} \right],
 \end{aligned}$$

da cui si ricava il contributo dominante alla funzione di partizione canonica classica nell'ipotesi di $N^2 r_0^3/V \leq 1$

$$Z_N(T, V) \approx \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 - \frac{V_0 N^2}{2V} \left[1 - \sum_{n=1}^\infty \frac{(\beta\Phi_0)^n}{n!(2n-1)} \right] \right\}.$$

dove $V_0 \equiv 4\pi r_0^3/3$. L'equazione di stato approssimata assume dunque la forma

$$\beta P v \approx 1 + \frac{V_0}{2v} \left[1 - \sum_{n=1}^\infty \frac{(\beta\Phi_0)^n}{n!(2n-1)} \right], \quad \frac{V_0}{v} \ll 1,$$

da cui si evince, nei casi realistici, una diminuzione della pressione rispetto al caso del gas perfetto dovuto alla presenza del potenziale intermolecolare attrattivo in quanto $\beta\Phi_0 \simeq 10^{-2}$ in condizioni standard.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

23 Giugno 1998

Problema I Si consideri un gas ideale costituito di N molecole monoatomiche ultra-relativistiche, tali cioè che la funzione di Hamilton sia data da

$$H_N = \sum_{j=1}^N |\mathbf{p}_j|c ,$$

dove c è la velocità della luce. Il gas è racchiuso entro un recipiente di volume V , all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . Si determinino:

- i) la funzione di partizione;
- ii) l'equazione di stato;
- iii) il calore specifico a volume costante;
- iv) il valore di $\gamma = (C_P/C_V)$.
- v) Mostrare inoltre che, nel caso generale in cui

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

dove m è la massa a riposo delle molecole, il teorema di equipartizione si riduce a

$$\left\langle \frac{mv_j^2}{\sqrt{1 - v_j^2/c^2}} \right\rangle = 3kT , \quad \forall j = 1, 2, \dots, N ,$$

dove $v_j = |\mathbf{v}_j|$ è la velocità della j -esima molecola.

Problema II I livelli energetici di un oscillatore quantistico *anarmonico* unidimensionale possono essere approssimati con la relazione:

$$\varepsilon_n \simeq \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left\{ 1 - x \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} ; \quad n = 0, 1, 2, \dots .$$

Il parametro x , che supponiamo molto minore di uno, rappresenta il grado di anarmonicità. Determinare, al primo ordine in x ed al secondo ordine in $y \equiv \beta\hbar\omega$, la capacità termica per un sistema ideale di N oscillatori anarmonici all'equilibrio termico a temperatura assoluta T , trascurando gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda del sistema.

Soluzione

I (i) Funzione di partizione canonica classica

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

(ii) equazione di stato

$$PV = NkT .$$

(iii) L'energia interna risulta

$$U = 3NkT ,$$

da cui

$$PV = \frac{U}{3} , \quad c_V = \frac{3k}{m} .$$

(iv) Entropia

$$S = k \ln Z_N + \frac{U}{T} = kN \left[\ln(8\pi V) - \ln N + 4 - 3 \ln \left(\frac{2\pi \hbar c}{kT} \right) \right]$$

per cui

$$dS = 0 \quad \Leftrightarrow \quad PV^{4/3} = \text{costante} ,$$

e quindi

$$c_P = \frac{4k}{m} ,$$

come é evidente dal momento che l'equazione di stato é sempre quella del gas perfetto.

(v) Posto

$$\tau_j \equiv \frac{mv_j^2}{\sqrt{1 - v_j^2/c^2}} ,$$

ricordiamo che la relazione relativistica tra impulso e velocità della j -esima particella si scrive

$$\mathbf{p}_j = \frac{m\mathbf{v}_j}{\sqrt{1 - v_j^2/c^2}} ,$$

da cui si ricava subito

$$\mathbf{v}_j = \frac{c\mathbf{p}_j}{\sqrt{p_j^2 + m^2c^2}} ,$$
$$\tau_j = \frac{cp_j^2}{\sqrt{p_j^2 + m^2c^2}} .$$

Il valore medio della quantità τ_j risulta pertanto

$$\begin{aligned} \langle \tau_j \rangle &= \frac{\int d^3 p_j \, c p_j^2 (p_j^2 + m^2 c^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}{\int d^3 p_j \, \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}} \\ &= \frac{c \int_0^\infty dp_j \, p_j^4 (p_j^2 + m^2 c^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}{\int_0^\infty dp_j \, p_j^2 \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}} \\ &= \frac{c \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \, p_j^4 (p_j^2 + m^2 c^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \, p_j^2 \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}} . \end{aligned}$$

Integrando per parti l'espressione al numeratore si ottiene

$$\begin{aligned} c \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \, p_j^4 (p_j^2 + m^2 c^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\} = \\ - kT p^3 \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\} \Big|_{-\infty}^{+\infty} \\ + 3kT \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \, p_j^2 \exp \left\{ -\beta \sqrt{p_j^2 c^2 + m^2 c^4} \right\} , \end{aligned}$$

da cui l'asserto

$$\langle \tau_j \rangle = 3kT , \quad \forall j = 1, 2, \dots, N .$$

Si osservi che la quantità τ_j non corrisponde all'energia cinetica relativistica della j -esima particella: quest'ultima é data da

$$T_j = mc^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - v_j^2/c^2}} - 1 \right] ,$$

[*cfr.* Robert Resnick (1968): *Introduzione alla Relatività Ristretta*, Casa Editrice Ambrosiana (Milano)] per cui, nel caso relativistico, non é piú l'energia cinetica che si equipartisce tra i gradi di libertà del sistema.

II La funzione di partizione canonica per un singolo oscillatore si scrive

$$\begin{aligned} Z_1(\beta; \omega, x) &\equiv \text{Tr} \exp \left\{ -\beta \hat{H}_1(\omega, x) \right\} \\ &\simeq \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} , \end{aligned}$$

che, al primo ordine in x , si può approssimare come

$$\begin{aligned} Z_1(\beta; \omega, x) &\stackrel{x \ll 1}{\approx} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -y \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} \left[1 + xy \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{csch}(y/2) + \frac{xy}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \operatorname{csch}(y/2) \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{csch}(y/2) \left[1 - \frac{xy}{4} + \frac{xy}{2} \operatorname{coth}^2(y/2) \right] . \end{aligned}$$

Trascurando le proprietà di simmetria della funzione d'onda del gas ideale di oscillatori identici (limite di Boltzmann), la funzione di partizione canonica si scrive

$$Z_N(\beta; \omega, x) \stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{\operatorname{csch}^N(y/2)}{2^N} \left[1 - \frac{xy}{4} + \frac{xy}{2} \operatorname{coth}^2(y/2) \right]^N ,$$

da cui, tenendo conto dell'identità

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \hbar \omega \frac{\partial}{\partial y} ,$$

si ricava subito la formula approssimata per l'energia interna

$$\begin{aligned} U_N(T; \omega, x) &\stackrel{x \ll 1}{\approx} N \hbar \omega \frac{\partial}{\partial y} \left[\ln \sinh(y/2) + \frac{xy}{4} - \frac{xy}{2} \operatorname{coth}^2(y/2) \right] \\ &= \frac{N \hbar \omega}{2} \left[\frac{x}{2} + (1 - xy) \operatorname{coth} \frac{y}{2} - x \left(\operatorname{coth} \frac{y}{2} \right)^2 + xy \left(\operatorname{coth} \frac{y}{2} \right)^3 \right] . \end{aligned}$$

Dall'identità

$$\frac{\partial}{\partial T} = - \frac{ky^2}{\hbar \omega} \frac{\partial}{\partial y} ,$$

e dallo sviluppo

$$\operatorname{coth}(y/2) = \frac{2}{y} + \frac{y}{6} - \frac{y^3}{360} + O(y^5) ,$$

otteniamo l'espressione approssimata della capacità termica

$$C \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, \omega, x} \stackrel{x \ll 1}{\approx} Nk \left(1 - \frac{y^2}{12} + \frac{4x}{y} \right) + O(y^3) .$$

Si osservi che il contributo anarmonico, proporzionale ad x , cresce con la temperatura.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

18 Febbraio 1998

Problema Un gas non relativistico di N molecole monoatomiche di massa m e carica elettrica q è racchiuso entro un parallelepipedo di spigoli X, Y, Z . Il sistema è immerso in un campo elettrico uniforme diretto secondo l'asse Ox positivo e di intensità W - si ponga $qW > 0$. Si supponga il sistema in condizioni di equilibrio termico tali da potere trascurare l'interazione coulombiana tra le molecole.

- i) Supponendo il sistema isolato con energia totale E , si calcolino le pressioni sulle pareti.
- ii) Si calcolino le medesime quantità nel caso in cui il sistema si trovi all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T .
- iii) Si discuta la relazione tra i risultati ottenuti.

Soluzione

- (i) Indicando con $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ le coordinate cartesiane della i -esima molecola, il volume in fase del sistema é dato da

$$\begin{aligned}\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W) &= \mathcal{C}_N \int d^{3N} p \int d^{3N} r \vartheta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - qWx_i \right) \right] \\ &= \mathcal{C}_N Y^N Z^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 3N/2)} \\ &\quad \times \int_x^X dx_1 \dots \int_x^X dx_N (E + qWx_1 + \dots + qWx_N)^{3N/2} .\end{aligned}$$

Eseguendo iterativamente uno ad uno gli integrali si arriva alla formula

$$\begin{aligned}\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W) &= \mathcal{C}_N \left(\frac{YZ}{qW} \right)^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 5N/2)} \times \\ &\quad \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [E + (N - n)qWX + nqWx]^{5N/2} ,\end{aligned}$$

dove, ovviamente, si richiede che $X \geq x$. La misura invariante della superficie ergodica risulta

$$\begin{aligned}\omega_N(E, x, X, Y, Z; W) &\equiv \frac{\partial \Omega_N}{\partial E}(E, x, X, Y, Z; W) = \\ &\mathcal{C}_N \left(\frac{YZ}{qW} \right)^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(5N/2)} \sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [E + (N - n)qWX + nqWx]^{5N/2-1} ,\end{aligned}$$

per cui la pressione sulle superfici $y = 0$, $y = Y$, $z = 0$, $z = Z$ é data da

$$\begin{aligned}P &= \frac{(\partial/\partial Y)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{XZ \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} = \frac{(\partial/\partial Z)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{XY \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} \\ &= \frac{N}{V} \frac{\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{\omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} .\end{aligned}$$

Dal teorema di equipartizione dell'energia cinetica segue la definizione di temperatura assoluta microcanonica, cioè $\Omega_N/\omega_N = kT$ da cui si ottiene che la pressione sulle pareti laterali é quella di un gas perfetto come risulta peraltro evidente intuitivamente. In maniera del tutto analoga si ottengono le pressioni sulle faccie superiore ed inferiore

del parallelepipedo. Ponendo per semplicità $x \downarrow 0$ si ricava

$$\begin{aligned}
P_{\leftarrow} &= \lim_{x \downarrow 0} \frac{(\partial/\partial x)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{YZ \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} \\
&= \frac{qW}{YZ} \frac{\sum_{n=0}^N n (-1)^n \binom{N}{n} [1 + (N-n)qWX/E]^{5N/2-1}}{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [1 + (N-n)qWX/E]^{5N/2-1}} \leq 0, \\
P_{\rightarrow} &= \lim_{x \downarrow 0} \frac{(\partial/\partial X)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{YZ \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} \\
&= \frac{qW}{YZ} \frac{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} (N-n) [1 + (N-n)qWX/E]^{5N/2-1}}{\sum_{n=0}^N (-1)^n \binom{N}{n} [1 + (N-n)qWX/E]^{5N/2-1}} \\
&= N \frac{qW}{YZ} - P_{\leftarrow} = N \frac{qW}{YZ} + |P_{\leftarrow}|,
\end{aligned}$$

da cui appare evidente che $|P_{\leftarrow}| < P_{\rightarrow}$ come ci si aspetta intuitivamente. Vale la pena osservare che il segno negativo della componente della pressione sulla faccia $x = 0$ risulta palese dalla formula

$$\begin{aligned}
P_{\leftarrow} &= \lim_{x \downarrow 0} \frac{(\partial/\partial x)\Omega_N(E, x, X, Y, Z; W)}{YZ \omega_N(E, x, X, Y, Z; W)} \\
&= -\frac{2}{3NYZ} \frac{\int_0^X dx_2 \dots \int_0^X dx_N (E + qWx_2 + \dots + qWx_N)^{3N/2}}{\int_0^X dx_1 \dots \int_0^X dx_N (E + qWx_1 + \dots + qWx_N)^{3N/2-1}} \leq 0.
\end{aligned}$$

(ii) La funzione di partizione canonica classica per il sistema risulta

$$Z_N(\beta, x, X, Y, Z; W) = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} (YZ)^N \left(\frac{e^{\beta qWX} - e^{\beta qWx}}{\beta qW} \right)^N,$$

da cui si ricavano immediatamente le pressioni

$$P = \frac{NkT}{V}, \quad P_{\rightarrow} = \frac{qW}{YZ} \frac{N}{1 - e^{-\beta qWX}}, \quad P_{\leftarrow} = \frac{qW}{YZ} \frac{N}{1 - e^{\beta qWX}} \leq 0.$$

(iii) Tenendo conto della ben nota approssimazione

$$(1 + x/\alpha)^\alpha \stackrel{\alpha \gg 1}{\approx} e^x, \quad x, \alpha \in \mathbf{R},$$

se supponiamo che $E \simeq 3NkT/2$ con $N \gg 1$, allora potremo utilizzare la formula asintotica per gli integrali sullo spazio delle fasi, vale a dire

$$\begin{aligned}
&\int_x^X dx_1 \int_x^X dx_2 \dots \int_x^X dx_N (E + qWx_1 + qWx_2 + \dots + qWx_N)^{3N/2} \\
&\stackrel{N \gg 1}{\approx} \left(\frac{3}{2} NkT \right)^{3N/2} (\beta qW)^{-N} (\exp\{\beta qWX\} - \exp\{\beta qWx\})^N
\end{aligned}$$

da cui é immediato verificare che le formule per le componenti della pressione corrispondenti alle medie microcanoniche si riducono a quelle canoniche.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

18 Dicembre 1997

Problema Un gas ideale di molecole monoatomiche di massa m (non relativistiche) è racchiuso entro un recipiente sferico di raggio R . In corrispondenza del al punto sulla superficie della sfera di coordinate polari $(r, \phi, \Theta) = (R, 0, 0)$, viene praticata una piccola apertura di area σ , tale che $(\sigma/4\pi R^2) \ll 1$.

Le molecole sono dotate di momento magnetico intrinseco μ e sono in presenza di un campo magnetico costante ed omogeneo B , tale che l'interazione tra campo e j -esima molecola sia descritta dalla funzione di Hamilton

$$H_j = -\mu B \cos \theta_j, \quad 0 \leq \theta_j \leq \pi.$$

Nell'istante $t = 0$ in cui viene praticata l'apertura il recipiente contiene N molecole e si trova all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . Si chiede di calcolare* :

- (i) la rapidità di effusione, cioè il numero medio di molecole che escono dall'apertura nell'unità di tempo e per unità di superficie dell'apertura;
- (ii) la variazione della temperatura nell'unità di tempo, cioè $(d/dt)T(t)$, nel corso di un intervallo di tempo tanto piccolo da potere considerare il gas all'equilibrio termico ;
- (iii) l'andamento nel tempo del momento magnetico medio per unità di volume, nei casi di approssimazione di campo molto debole e molto intenso, sempre nell'ipotesi di cui al punto (ii).

* Si ponga $\beta\mu B \equiv (\mu B/kT) = x$.

Soluzione

- (i) Il numero medio di molecole che escono dall'apertura di area unitaria nell'unità di tempo é

$$\begin{aligned}\mathcal{R} &= \frac{N(t)}{V} (2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \vartheta(p_z) \frac{p_z}{m} \exp\{-\beta \mathbf{p}^2/2m\} \\ &= n(t) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \quad n \equiv \frac{N}{V} .\end{aligned}$$

Abbiamo dunque

$$\frac{d}{dt} N(t) = -\sigma \mathcal{R} \quad \Rightarrow \quad N(t) = N(0) e^{-t/\tau}, \quad \tau \equiv \frac{V}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} .$$

- (ii) dal teorema di equipartizione dell'energia cinetica si ottiene la temperatura si ha

$$T = \frac{2}{3k} \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right\rangle ,$$

per cui la variazione di temperatura dovuta all'effusione sará

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dt} &= \sigma \frac{N(t)}{V} (2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \frac{p_z}{m} \vartheta(p_z) \frac{\mathbf{p}^2}{3km} \exp\{-\beta \mathbf{p}^2/2m\} \\ &= \frac{n(t)\sigma}{3k\pi^2 m^2} [2\pi mkT(t)]^{3/2} .\end{aligned}$$

- (iii) Dalla formula classica di Langevin

$$\overline{M} = n\mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) ,$$

otteniamo nel regime di campo debole $x \ll 1$

$$\overline{M}(t) \stackrel{x \ll 1}{\approx} n(t) \frac{\mu^2 B}{3kT(t)} ,$$

mentre nel regime di campo forte $x \gg 1$

$$\overline{M}(t) \stackrel{x \gg 1}{\approx} n(t) \mu .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

08 Ottobre 1997

Problema Un gas reale è costituito di N molecole monoatomiche racchiuse entro un recipiente di volume V . Le molecole interagiscono tra loro attraverso un potenziale della forma

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq j < k \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|),$$

dove il potenziale di interazione a coppie ha la forma:

$$\Phi(r) \equiv \begin{cases} +\infty, & \text{per } 0 \leq r < r_0; \\ -\varepsilon, & \text{per } r_0 \leq r \leq r_1; \\ -\varepsilon (r_1/r)^n, & \text{per } r \geq r_1, \end{cases}$$

dove $n \in \mathbf{N}$ e $\varepsilon \approx 10^{-15}$ erg. Il gas si trova all'equilibrio in contatto termico con un termostato a temperatura assoluta $T \approx 300$ °K. Si richiede di:

- (i) ottenere l'equazione di stato approssimata nel caso in cui il gas sia molto diluito, discutendo le condizioni di validità dell'approssimazione stessa in funzione dei parametri del potenziale intermolecolare;
- (ii) sempre nelle stesse condizioni, calcolare l'entropia e discutere l'equazione delle adiabatiche per il gas considerato;
- (iii) nelle stesse condizioni, calcolare i calori specifici a volume costante ed a pressione costante.

Soluzione

(i) La funzione di Hamilton del gas è

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

La funzione di partizione classica per il gas diluito sarà dunque

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

Ponendo $\varrho \equiv (r_1/r_0)^3 \leq 1$ abbiamo poi per $n \geq 4$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr r^2 f(\beta; r) &= -\frac{r_0^3}{3} + (e^{\beta\varepsilon} - 1) \left(\frac{r_1^3}{3} - \frac{r_0^3}{3} \right) \\ &\quad + \int_{r_1}^\infty dr r^2 \left[\exp\left\{ \beta\varepsilon \left(\frac{r_1}{r} \right)^n \right\} - 1 \right] \\ &= -\frac{r_0^3}{3} \left[\varrho + e^{\beta\varepsilon} (1 - \varrho) - 3\varrho \sum_{j=1}^\infty \frac{(\beta\varepsilon)^j}{j!(nj-3)} \right] , \end{aligned}$$

da cui si ricava il contributo dominante alla funzione di partizione canonica classica, nell'ipotesi di *gas estremamente diluito*, cioè $N^2 r_1^3/V \leq 1$: in effetti,

$$Z_N(T, V) \approx \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \left\{ 1 - \frac{V_1 N^2}{2V} g(\beta; \varrho, \varepsilon) \right\} ,$$

dove si è posto

$$V_1 \equiv \frac{4\pi r_1^3}{3} , \quad g(\beta; \varrho, \varepsilon) \equiv 1 + e^{\beta\varepsilon} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) - 3 \sum_{j=1}^\infty \frac{(\beta\varepsilon)^j}{j!(nj-3)} .$$

L'equazione di stato approssimata assume dunque la forma

$$\beta P v \approx 1 + \frac{V_1}{2v} g(\beta; \varrho, \varepsilon) , \quad \frac{V_1}{v} \ll 1 ,$$

da cui si evince, a seconda del segno di $g(\beta; \varrho, \varepsilon)$, una diminuzione o un aumento della pressione rispetto al caso del gas perfetto dovuto alla presenza del potenziale

intermolecolare attrattivo. Vale la pena ricordare che, per un gas ideale in condizioni standard, il volume occupato da una mole del gas risulta

$$\begin{aligned} V_{\text{mole}}^{\text{standard}} &= \mathcal{N}_A k \frac{T_*}{P_*} \\ &\simeq (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}) \frac{273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \\ &= 2.24 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} , \end{aligned}$$

per cui, tenendo conto del fatto che $V_1 \simeq 10^{-24} \text{ cm}^3$, il parametro NV_1/V risulta dell'ordine di 10^{-5} , ciò che corrisponde al regime di *gas diluito*. Questo significa che, in definitiva, la correzione all'equazione di stato risulta piccola anche nel regime di gas diluito. Al contrario, per quanto riguarda la funzione di partizione, la correzione rispetto al caso del gas perfetto risulta piccola solo nel regime di gas estremamente diluito.

(ii) Dalla formula per l'entropia nell'insieme canonico

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

nel caso del gas estremamente diluito ricaviamo la formula approssimata

$$\begin{aligned} S(\beta, V) &\approx S_0(\beta, V) + k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln \left[1 - N \frac{V_1}{2v} g(\beta; \varrho, \varepsilon) \right] \\ &\approx S_0(\beta, V) - kN \frac{V_1}{2v} \left[g(\beta; \varrho, \varepsilon) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} g(\beta; \varrho, \varepsilon) \right] , \end{aligned}$$

dove $S_0(\beta, V)$ denota l'entropia del gas perfetto. Tenendo conto delle espressioni di $S_0(\beta, V)$ e di $g(\beta; \varrho, \varepsilon)$ si arriva facilmente alla formula approssimata

$$\begin{aligned} S(\beta, V) &\approx Nk \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mv^{2/3}}{2\pi\beta\hbar^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{V_1}{2v} \left[(1 - \beta\varepsilon) \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) e^{\beta\varepsilon} + 3 \sum_{j=2}^{\infty} \frac{(j-1)(\beta\varepsilon)^j}{j!(nj-3)} \right] \right\} , \end{aligned}$$

da cui si può ancora osservare che la correzione all'entropia del gas ideale risulta piccola anche nel regime di gas diluito. In condizioni standard e per potenziali interatomici realistici risulta $\beta\varepsilon$ dell'ordine di 10^{-2} , per cui possiamo ulteriormente approssimare l'entropia nella forma

$$S(\beta, V) \approx Nk \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mv^{2/3}}{2\pi\beta\hbar^2} \right) - \frac{V_1}{2v} \left[\frac{1}{\varrho} - 1 + O(\beta^2\varepsilon^2) \right] \right\} .$$

L'equazione approssimata dell'adiabatica si ricava dalla condizione $dS = 0$ che dá luogo all'equazione differenziale

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \left[1 + \frac{V_1}{2v} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) \right] \frac{dv}{v} = 0 ,$$

il cui integrale si scrive

$$T = \text{costante} \times v^{-2/3} \exp \left\{ \frac{V_1}{3v} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) \right\} .$$

Tenendo conto dell'equazione di stato nel regime di gas diluito e del fatto che $\beta\varepsilon \ll \varrho^{-1}$ si ricava facilmente l'equazione approssimata per le trasformazioni adiabatiche

$$Pv^{5/3} \approx 1 + \frac{V_1}{3v} \left(\frac{5}{2\varrho} - 1 \right) .$$

(iii) Dall'espressione approssimata dell'entropia

$$S(\beta, V) \approx Nk \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mv^{2/3}}{2\pi\beta\hbar^2} \right) - \frac{V_1}{2v} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) \right\} ,$$

é immediato riconoscere che il calore specifico a volume costante non subisce correzione, al primo ordine in $\beta\varepsilon$, rispetto al caso del gas perfetto. Dalla definizione della capacità termica a pressione costante otteniamo

$$C_P = -\beta \left(\frac{dS}{d\beta} \right)_P \approx Nk \left\{ \frac{3}{2} + \frac{T}{v} \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{V_1 T}{2v^2} \left(\frac{1}{\varrho} - 1 \right) \frac{\partial v}{\partial T} \right\} ,$$

tenuto conto che all'ordine piú basso

$$\frac{\partial v}{\partial T} \approx \frac{v}{T} \left(1 - \frac{V_1}{2v\varrho} \right) ,$$

si arriva subito all'espressione approssimata del calore specifico a pressione costante

$$c_p \approx \frac{k}{m} \left(\frac{5}{2} - \frac{V_1}{2v} \right) .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

10 Settembre 1997

Problema 1. Un gas ideale è composto di molecole biatomiche con atomi puntiformi di masse m_1 ed m_2 , cariche q_1 e q_2 e vincolati a rimanere ad una distanza d l'uno dall'altro. Il gas si trova entro un recipiente di volume V ed immerso in un campo elettrico uniforme \mathbf{E} ; inoltre il gas è mantenuto ad una temperatura assoluta T .

- (i) Si calcoli la polarizzazione media del gas.
- (ii) Si calcolino il calore specifico a volume costante e l'entropia del gas.
- (iii) Si calcoli l'energia media per singolo atomo.

Problema 2. Si consideri un gas di Fermi-Dirac di particelle identiche di massa m e spin $1/2$ non interagenti, racchiuse entro un recipiente di volume V a temperatura T . Si dimostri che l'entropia tende a zero quando $T \rightarrow 0$.

Soluzione

1. (i) Se poniamo l'asse zeta di un sistema di assi cartesiani monometrici parallelo e concorde al campo elettrostatico, la funzione di Hamilton della molecola biatomica a manubrio si scrive

$$H = H_1 + H_2 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} - q_1 E z_1 + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} - q_2 E z_2 ,$$

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

$$\mathbf{R} \equiv (X, Y, Z) = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} ; \quad m_1 + m_2 = M ;$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 ; \quad |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = d ,$$

$$\mathbf{P} = M \dot{\mathbf{R}} , \quad \mathbf{p} = \mu \dot{\mathbf{r}} , \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{M} ,$$

la funzione di Hamilton diviene

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} - (q_1 + q_2)EZ + H_{\text{relativa}} .$$

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

$$\mathbf{r}_1 = (X + d_1 \sin \theta \cos \phi, Y + d_1 \sin \theta \sin \phi, Z + d_1 \cos \theta) ,$$

$$\mathbf{r}_2 = (X - d_2 \sin \theta \cos \phi, Y - d_2 \sin \theta \sin \phi, Z - d_2 \cos \theta) ;$$

$$I = m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2 = \mu d^2 , \quad p_\theta \equiv I \dot{\theta} , \quad p_\phi \equiv I \dot{\phi} \sin^2 \theta .$$

Di conseguenza la funzione di Hamilton si scrive nella forma

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} - (q_1 + q_2)EZ + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} - (q_1 d_1 - q_2 d_2)E \cos \theta .$$

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

$$\begin{aligned} Z_2(T, V; E) &= \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^5} \int d^3 P \exp \left\{ -\frac{\beta \mathbf{P}^2}{2M} \right\} \int_0^L \frac{dZ}{L} \exp \{ \beta E (q_1 + q_2) Z \} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \exp \left\{ -\frac{\beta p_\theta^2}{2I} \right\} \\ &\times \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \exp \left\{ -\frac{\beta p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} + \beta (q_1 d_1 - q_2 d_2) E \cos \theta \right\} \\ &= V \frac{8\pi^2 I}{(2\pi\hbar)^5} (2\pi M)^{3/2} (kT)^{5/2} \frac{(e^\xi - 1) \sinh \eta}{\xi \eta} , \\ \xi &\equiv \beta E (q_1 + q_2) L , \quad \eta \equiv \beta E (d_1 q_1 - d_2 q_2) = \beta E d (m_2 q_1 - m_1 q_2) / M . \end{aligned}$$

La funzione di partizione canonica classica del gas ideale di molecole biatomiche vale evidentemente $Z_N(T, V; E) = Z_2^N(T, V; E)/N!$, da cui la polarizzazione media

$$\begin{aligned}\bar{P}(T; E) &\equiv \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_N(T, V; E) \\ &= \frac{N}{V} (q_1 + q_2) L \left(\frac{1}{1 - e^{-\xi}} - \frac{1}{\xi} \right) + \frac{N}{V} (d_1 q_1 - d_2 q_2) \left(\coth \eta - \frac{1}{\eta} \right).\end{aligned}$$

1. (ii) Dalla formula per l'energia interna

$$U_N(T; E) \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta, V; E) = NkT \left(\frac{9}{2} - \frac{\xi}{1 - e^{-\xi}} - \eta \coth \eta \right),$$

segue subito l'espressione del calore specifico a volume costante

$$c_V = \frac{k}{M} \left[\frac{9}{2} - \frac{\xi^2/2}{\cosh \xi - 1} - \frac{\eta^2}{\sinh^2 \eta} \right].$$

Anche l'entropia del gas ideale biatomico si ricava subito dalla definizione

$$\begin{aligned}S(T, V; E) &\equiv k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N(\beta, V; E) \\ &= S_0(T, V; E) + Nk \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln \frac{(e^\xi - 1) \sinh \eta}{\xi \eta},\end{aligned}$$

dove $S_0(T, V; E)$ indica l'entropia del gas ideale biatomico in assenza del campo elettrico, cioè

$$S_0(T, V; E) = Nk \left[\ln v + \ln(8\pi^2 I) + \frac{7}{2} + \frac{5}{2} \ln \left(\frac{kT}{4\pi^2 \hbar^2} \right) + \frac{3}{2} \ln(2\pi M) \right].$$

Otteniamo in definitiva

$$S(T, V; E) = S_0(T, V; E) + Nk \left\{ 2 + \ln \left[\frac{(e^\xi - 1) \sinh \eta}{\xi \eta} \right] - \frac{\xi}{1 - e^{-\xi}} - \eta \coth \eta \right\}.$$

1. (iii) Dalle relazioni

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

segue subito che

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

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

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

Di conseguenza abbiamo

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

mentre in modo del tutto analogo troviamo

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

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

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

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

$$\begin{aligned} z_1 &= Z + \frac{m_2}{M} d \cos \theta ; & z_2 &= Z - \frac{m_1}{M} d \cos \theta , \\ -q_i E z_i e^{-\beta H} &= -kT q_i \frac{\partial}{\partial q_i} e^{-\beta H} , & i &= 1, 2 , \end{aligned}$$

segue subito che

$$\begin{aligned} -q_1 E \langle z_1 \rangle &= -q_1 EL \left(\frac{e^\xi}{e^\xi - 1} - \frac{1}{\xi} \right) - q_1 d \frac{m_2}{M} \left(\coth \eta - \frac{1}{\eta} \right) , \\ -q_2 E \langle z_2 \rangle &= -q_2 EL \left(\frac{e^\xi}{e^\xi - 1} - \frac{1}{\xi} \right) + q_2 d \frac{m_1}{M} \left(\coth \eta - \frac{1}{\eta} \right) . \end{aligned}$$

2. Nel limite del continuo in tre dimensioni spaziali, l'equazione di stato parametrica del gas ideale di Fermi-Dirac di molecole monoatomiche puntiformi con spin 1/2 é data da

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

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

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

é la funzione di Fermi-Dirac di ordine s . L'entropia si ricava dalla formula termodinamica

$$S_N(T, V) \equiv \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = 5k \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) - 2k \ln z \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z).$$

Al fine di studiare il limite di bassa temperatura nel limite del continuo, poiché la temperatura e il potenziale chimico sono parametri indipendenti, bisogna distinguere i casi $\mu < 0$ e $\mu > 0$. Nel primo caso, abbiamo che per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi diviene molto piccolo e quindi

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

Di conseguenza, per basse temperature e quando $\mu < 0$, il numero medio delle molecole si annulla come

$$\langle N \rangle \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \frac{2V}{\lambda_T^3} \exp\left\{-\frac{|\mu|}{kT}\right\},$$

mentre l'entropia come

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} 5k \frac{V}{\lambda_T^3} \exp\left\{-\frac{|\mu|}{kT}\right\}.$$

Nell'altro caso $\mu > 0$, che é quello di interesse fisico in quanto compatibile con una densitá di punto zero diversa da zero di particelle, per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi-Dirac diviene molto grande. Vale allora lo sviluppo asintotico di Sommerfeld per le funzioni di Fermi-Dirac:

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

da cui ricaviamo

$$\mu \approx \left(\frac{3 \langle N \rangle}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m}$$

mentre

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \langle N \rangle \frac{\pi^2 k^2}{2\mu} T \approx \frac{m N^{1/3}}{4\hbar^2} k^2 T \left(\frac{8\pi V}{3} \right)^{2/3},$$

che dimostra l'annullarsi dell'entropia come $O(T)$ per $T \downarrow 0$, come per il calore specifico a volume costante

$$c_V \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \frac{k^2 T}{4\hbar^2} \left(\frac{8\pi v}{3} \right)^{2/3}.$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

08 Ottobre 1996

Problema 1. Un punto materiale di massa m e di peso mg é vincolato a muoversi senza attrito su di una superficie sferica di raggio a . Si calcolino, utilizzando coordinate angolari sferiche (ϕ, θ) e relativi momenti coniugati (p_ϕ, p_θ) , i valori medi di p_ϕ , di p_θ e dell'energia potenziale, supponendo che la particella sia in contatto termico con un termostato a temperatura T .

Problema 2. Si consideri un gas ideale di Fermi-Dirac di particelle libere di massa m , racchiuse entro un recipiente cubico di spigolo L , all'equilibrio termico a temperatura T e potenziale chimico μ .

- (i) Si calcolino le capacità termiche a volume costante C_V e a pressione costante C_P .
- (ii) Si determini l'equazione dell'adiabatica e si confronti il risultato con la corrispondente espressione del caso classico.

Soluzione

1. Il vettore posizione del punto materiale sulla sfera ha coordinate

$$\mathbf{r} = (a \sin \theta \cos \phi, a \sin \theta \sin \phi, a \cos \theta)$$

da cui si ricavano facilmente le funzioni di Lagrange e Hamilton

$$\begin{aligned} L &= \frac{ma^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) - mga \cos \theta , \\ H &= \frac{p_\theta^2}{2ma^2} + \frac{p_\phi^2}{2ma^2 \sin^2 \theta} + mga \cos \theta , \\ p_\theta &= ma^2 \dot{\theta} , \quad p_\phi = ma^2 \dot{\phi} \sin^2 \theta . \end{aligned}$$

La funzione di partizione canonica classica risulta

$$Z(T, a; g) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi e^{-\beta H} = \frac{2a}{g\hbar^2} (kT)^2 \sinh\left(\frac{mga}{kT}\right) ,$$

da cui appare evidente che i valori medi di p_θ e p_ϕ sono nulli per parit , mentre otteniamo

$$\langle mga \cos \theta \rangle = -kT g \frac{\partial}{\partial g} \ln Z(T, a; g) = kT [1 - \beta mga \coth(\beta mga)] .$$

2. Si veda la soluzione della prova scritta del 5 Giugno 2000.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

30 Luglio 1996

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

Suggerimento: si faccia uso di formule di ricorrenza.

Problema 2. Si consideri un gas ideale di particelle di massa m e carica elettrica e , immerse in un campo magnetico uniforme di intensità B diretto secondo l'asse Oz positivo e in campo elettrico uniforme di intensità W diretto secondo l'asse Oy negativo (configurazione Hall). Il sistema è racchiuso entro un parallelepipedo simmetrico rispetto all'origine del sistema di assi cartesiani e di spigoli $2L_x, 2L_y, 2L_z$ rispettivamente. Il sistema è posto in contatto termico con un termostato a temperatura assoluta T .

- (i) Si calcolino le polarizzazioni magnetica ed elettrica medie nel caso della Meccanica Statistica classica.
- (ii) Si calcolino le medesime quantità nel caso quantistico, supponendo la funzione d'onda completamente antisimmetrica e il gas poco degenere.

Soluzione

1. Si veda la soluzione della prova scritta del 2 Settembre 2003.
2. (i) Trascurando l'interazione coulombiana tra le molecole, a seguito del teorema di Bohr-van Leeuwen la funzione di partizione canonica di N molecole risulta indipendente dal campo magnetico e data da

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

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

- (ii) Introducendo la frequenza di ciclotrone $\omega \equiv eB/mc$ l'operatore hamiltoniano si può mettere nella forma

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\psi_{n,p_x,p_z}(x,q,z) = \frac{1}{2\pi} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(xp_x + zp_z)\right\} \\ \times \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{3/4} \frac{1}{\sqrt{n!2^n\sqrt{\pi}}} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}\left(q - \frac{eW}{m\omega^2}\right)^2\right\} H_n\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\left(q - \frac{eW}{m\omega^2}\right)\right],$$

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dz \psi_{n,p_x,p_z}(x,q,z) \psi_{N,P_x,P_z}^*(x,q,z) \\ = \delta_{n,N} \delta(p_z - P_z) \delta(p_x - P_x) \sqrt{m\hbar\omega}.$$

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

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

dove $\mu \equiv e\hbar/2mc$ é il magnetone di Bohr mentre $b \equiv \beta\mu B$, $\rho \equiv \beta mc^2 W^2/B^2$. Nel caso del gas poco degenero, l'equazione di stato all'ordine piú basso si scrive

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

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

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

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

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

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

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

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

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

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

13 Luglio 1995

Problema 1. Un gas perfetto é racchiuso entro un recipiente costituito da due cavità di volumi V_1 e V_2 separate da una parete divisoria impenetrabile. Siano P_1 e P_2 le pressioni esercitate dal gas sulle pareti delle cavità 1 e 2 rispettivamente. Supponendo che $P_1 > P_2$ e che il sistema si trovi all'equilibrio termico a temperatura assoluta T , calcolare:

- (i) il tempo necessario affinché si ristabilisca l'equilibrio termodinamico, supponendo di avere prodotto all'istante iniziale sulla parete divisoria un'apertura di area σ molto piccola rispetto all'area della parete medesima e supponendo che le molecole passino soltanto dal recipiente 1 al recipiente 2;
- (ii) l'energia media trasferita dal recipiente 1 al recipiente 2 dopo che é trascorso il tempo necessario perché si ristabilisca l'equilibrio.

Problema 2. Un recipiente sferico di raggio R contiene un gas ideale composto da N molecole puntiformi di massa m sottoposte al campo gravitazionale uniforme con accelerazione di gravità g . Il gas si trova all'equilibrio termico a temperatura assoluta costante T . Determinare il calore specifico a volume costante del gas $c_V(g, T)$ e verificare che

$$\lim_{g \downarrow 0} c_V(g, T) = \frac{3k}{2m} .$$

Problema 3. Un punto materiale di massa m e carica elettrica e , vincolato a muoversi sul piano Oxy , é soggetto ad una forza elastica di costante k , che richiama il punto verso l'origine, e ad un campo magnetico uniforme di intensità B diretto lungo l'asse Oz positivo. Si richiede di :

- (i) scrivere la funzione di Hamilton e, con una trasformazione canonica, trasformarla nella funzione di Hamilton di due oscillatori armonici disaccoppiati ;
- (ii) determinare in meccanica quantistica la media canonica del momento magnetico.

Soluzione

1. Si scelga un sistema di coordinate cartesiane monometriche in cui la normale esterna alla piccola apertura di area σ giaccia lungo l'asse Oz positivo. Il numero medio di molecole che escono nell'unità di tempo dall'apertura é

$$\mathcal{R} = \frac{N_1(t)}{V_1} (2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \vartheta(p_z) \frac{p_z}{m} \exp\{-\beta \mathbf{p}^2/2m\} = \frac{N_1(t)}{V_1} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} .$$

Abbiamo dunque

$$\frac{d}{dt} N_1(t) = -\sigma \mathcal{R} \quad \Rightarrow \quad N_1(t) = N_1(0) e^{-t/\tau} , \quad \tau \equiv \frac{V_1}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} ,$$

dove τ é la cosiddetta *durata media* del processo di effusione. Per la conservazione della massa, la variazione nell'unità di tempo del numero medio di molecole del recipiente 2 sará

$$\frac{d}{dt} N_2(t) = \sigma \mathcal{R} ,$$

da cui, integrando,

$$N_2(t) = N_2(0) + N_1(0) \left(1 - e^{-t/\tau}\right) .$$

Dal momento che la temperatura del sistema é fissata uguale a T , la condizione di equilibrio termodinamico per il sistema sará

$$P_1(t) = P_2(t) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{N_1(t)}{V_1} = \frac{N_2(t)}{V_2} ,$$

da cui

$$\frac{N_1(0)}{V_1} e^{-t/\tau} = \frac{N_2(0)}{V_2} + \frac{N_1(0)}{V_2} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) .$$

Risolvendo, si ottiene subito il tempo t_* necessario al ristabilimento dell'equilibrio

$$t_* = \tau \ln \left\{ \frac{N_1(0) [V_1 + V_2]}{[N_1(0) + N_2(0)] V_1} \right\}$$

che risulta manifestamente positivo, come deve essere, in quanto l'argomento del logaritmo é maggiore di uno.

- (ii) L'energia media trasferita risulta evidentemente

$$\Delta U(t_*) = \frac{3}{2} N_1(0) kT \left(1 - e^{-t_*/\tau}\right) .$$

2. La funzione di Hamilton di una particella risulta

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz ,$$

da cui la funzione di partizione canonica classica di singola molecola

$$\begin{aligned} Z_1(T, R; g) &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^R dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp\{-\beta mgr \cos \theta\} \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} R^3 \left(\frac{\cosh \eta}{\eta^2} - \frac{\sinh \eta}{\eta^3} \right), \quad \eta \equiv \beta mgR. \end{aligned}$$

L'energia media del gas ideale si ottiene dalla formula

$$\begin{aligned} U_N(\beta, R; g) &\equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln[Z_1(T, R; g)^N / N!] \\ &= \frac{3}{2} NkT - NkT \frac{\eta^2 \sinh \eta - 3\eta \cosh \eta + 3 \sinh \eta}{\eta \cosh \eta - \sinh \eta} \\ &\stackrel{\eta \ll 1}{\approx} \frac{3}{2} NkT \left[1 - \frac{2}{15} \eta^2 \right], \end{aligned}$$

da cui si ricava il calore specifico

$$c_V = \frac{1}{Nm} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,R,g} \stackrel{\eta \ll 1}{\approx} \frac{3k}{2m} \left[1 + \frac{2}{15} \eta^2 \right] \xrightarrow{g \rightarrow 0} \frac{3k}{2m}.$$

- 3.** (i) Posto $\omega \equiv \sqrt{k/m}$, conviene scrivere il potenziale vettore nella *gauge simmetrica*

$$A_x = -\frac{1}{2} B y, \quad A_y = \frac{1}{2} B x,$$

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

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

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

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

Da questa funzione di Hamilton seguono le equazioni canoniche

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

da cui

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

Pertanto, se poniamo

$$\omega_{\pm} \equiv \frac{1}{2} \left[\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2} \pm \Omega \right] ,$$

$$m_{\pm} \equiv \frac{2m(\Omega^2 + 4\omega^2)}{\Omega^2 + 2\omega^2 \pm \Omega\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} ,$$

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

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

- 3.** (ii) Dal principio di corrispondenza segue allora che, per mezzo di una trasformazione unitaria, é possibile scrivere l'operatore hamiltoniano nella forma

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

dove a_{\pm}^\dagger, a_{\pm} sono gli usuali operatori di creazione e distruzione, da cui lo spettro

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

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

$$Z_1(T, \omega_{\pm}) = \sum_{n_-=0}^{\infty} \sum_{n_+=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta\hbar\omega_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right) - \beta\hbar\omega_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) \right\}$$

$$= \frac{1}{4 \sinh(\beta\hbar\omega_-/2) \sinh(\beta\hbar\omega_+/2)} .$$

Il momento magnetico medio si ottiene dalla formula

$$\mathcal{M} = kT \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1(T; B, \omega)$$

e poiché risulta

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

ricaviamo subito

$$\mathcal{M} = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} - 1 \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega_-}{2kT} \right)$$

$$- \frac{\mu}{2} \left(\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + 4\omega^2}} + 1 \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega_+}{2kT} \right) ,$$

dove $\mu \equiv e\hbar/2mc$ é il magnetone di Bohr.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

31 Marzo 1995

Problema 1. Un recipiente di volume V contiene un gas ideale di N particelle puntiformi all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . Ad un dato istante si crea una piccola apertura di area σ in una parete del contenitore.

- (i) Si determini la rapidità di effusione, cioè il numero medio di particelle che fuoriescono nell'unità di tempo dall'apertura.
- (ii) Assumendo che l'effusione sia talmente lenta che il gas si possa sempre considerare in condizioni di equilibrio termico, determinare il modo in cui la densità varia nel tempo, supponendo di potere trascurare gli effetti quantistici e relativistici.

Problema 2. Una sfera nera – cioè con coefficiente di assorbimento della radiazione elettromagnetica incidente pari a uno – conduce perfettamente il calore, in modo tale che la sua temperatura sia la stessa in tutti i suoi punti, ha raggio R ed il suo centro è posto ad una distanza d da una sorgente luminosa puntiforme e isotropa di potenza totale W . Si calcoli la temperatura raggiunta dalla sfera all'equilibrio termico, supponendo che non vi incida altra radiazione oltre quella emessa dalla sorgente puntiforme.

Problema 3. Due oscillatori armonici unidimensionali identici hanno massa m e frequenza angolare ω . Essi sono tra loro accoppiati da un potenziale elastico

$$V(q_1, q_2) = \frac{1}{2} \kappa (q_1 - q_2)^2 ,$$

dove q_1 e q_2 rappresentano le coordinate dei due oscillatori e κ è la costante elastica. Gli oscillatori si trovano all'equilibrio termico a temperatura assoluta T . Si calcoli il valore medio delle grandezze q_1^2 , q_2^2 e $q_1 q_2$ nei casi classico e quantistico.

Problema 4. Un gas ideale non relativistico è costituito da N molecole identiche puntiformi di massa m , confinate a muoversi entro un quadrato di lato L con barriere impenetrabili sui lati. Il gas si trova all'equilibrio termico a contatto con un termostato a temperatura assoluta T .

- (i) Si scriva l'equazione di stato in forma parametrica nel caso in cui la funzione d'onda del gas sia completamente simmetrica rispetto allo scambio delle molecole e supponendo L molto grande in modo tale che $\beta \hbar^2 / mL^2 \ll 1$.
- (ii) Si discuta il numero medio di occupazione dello stato fondamentale di singola molecola.

Soluzione

1. Si scelga un sistema di coordinate cartesiane monometriche in cui la normale esterna alla piccola apertura di area σ giaccia lungo l'asse Oz positivo. Il numero medio di molecole che escono nell'unità di tempo dall'apertura é

$$\mathcal{R} = \frac{N(t)}{V} (2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \vartheta(p_z) \frac{p_z}{m} \exp\{-\beta \mathbf{p}^2/2m\} = \frac{N(t)}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} .$$

Abbiamo dunque

$$\frac{d}{dt} N(t) = -\sigma \mathcal{R} \quad \Rightarrow \quad N(t) = N(0) e^{-t/\tau} , \quad \tau \equiv \frac{V}{\sigma} \sqrt{2\pi m \beta} ,$$

dove $\beta \equiv 1/kT$ mentre τ é il cosiddetto *tempo di dimezzamento* del processo di effusione. Per una mole di gas perfetto in condizioni standard, considerando molecole con massa pari a 10 unità di massa atomica unificata $u=1.66 \times 10^{-24}$ g e un'apertura di 1 mm^2 , il tempo di dimezzamento risulta dell'ordine del minuto.

2. All'equilibrio termico la potenza emessa dalla sfera nera deve uguagliare quella incidente sulla sfera medesima

$$\frac{d}{dt} U_{\text{emessa}} = \frac{d}{dt} U_{\text{assorbita}} ,$$

cioé

$$4\pi\sigma T^4 = \Omega W ,$$

dove $\sigma = \pi^2 k^4 / 60 \hbar^3 c^2$ é la *costante di Stefan-Boltzmann* mentre Ω é l'angolo solido occupato dalla sfera. Posto $d \sin \theta_* = R$ avremo evidentemente

$$\Omega = 2\pi \int_0^{\theta_*} d\theta \sin \theta = 2\pi \left(1 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{d^2}} \right) , \quad d \geq R ,$$

da cui si ottiene subito la temperatura di equilibrio

$$T_* = \left[\frac{W}{2\sigma} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{d^2}} \right) \right]^{1/4} .$$

3. Convieni scrivere la funzione di Lagrange per gli oscillatori nella forma

$$L = \frac{m}{2} (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) - \frac{\kappa + m\omega^2}{2} (q_1^2 + q_2^2) + \kappa q_1 q_2 ,$$

che risulta manifestamente simmetrica nello scambio $1 \leftrightarrow 2$ [simmetria Z_2]. Con una rotazione delle coordinate lagrangiane

$$\begin{aligned} q_1 &= Q_1 \cos \varphi + Q_2 \sin \varphi , \\ q_2 &= -Q_1 \sin \varphi + Q_2 \cos \varphi , \end{aligned}$$

otteniamo

$$L = \frac{m}{2} (\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2) - \frac{\kappa + m\omega^2}{2} (Q_1^2 + Q_2^2) \\ + \kappa Q_1 Q_2 \cos(2\varphi) - \frac{\kappa}{2} (Q_1^2 - Q_2^2) \sin(2\varphi) .$$

Gli oscillatori si disaccoppiano per

$$\cos(2\varphi) = 0 , \quad \Leftrightarrow \quad \varphi = \frac{\pi}{4} + n \frac{\pi}{2} , \quad n \in \mathbf{Z}$$

e le due soluzioni $\sin(2\varphi) = \pm 1$ corrispondono allo scambio $1 \leftrightarrow 2$. Otteniamo in definitiva due modi normali con frequenze angolari $\omega, \Omega = \sqrt{\omega^2 + 2\kappa/m}$ e, scegliendo per esempio la soluzione $\varphi = \pi/4$, la funzione di Hamilton classica del sistema si scrive

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2 + \frac{P^2}{2m} + \frac{m\Omega^2}{2} Q^2 ,$$

dove

$$q = \frac{q_1 - q_2}{\sqrt{2}} , \quad Q = \frac{q_1 + q_2}{\sqrt{2}} .$$

Di conseguenza, le funzioni di partizione canoniche classiche e quantistiche sono rispettivamente date da

$$Z^{(\text{classica})} = \frac{(kT)^2}{\hbar^2 \omega \Omega} , \quad Z^{(\text{quantistica})} = \frac{1}{4 \sinh(\beta \hbar \omega / 2) \sinh(\beta \hbar \Omega / 2)} .$$

Dalle relazioni evidenti

$$q_1^2 = \frac{1}{2} (Q^2 + q^2) + Qq , \quad q_2^2 = \frac{1}{2} (Q^2 + q^2) - Qq , \quad q_1 q_2 = \frac{1}{2} (Q^2 - q^2) ,$$

e tenuto conto delle identità

$$\langle Q^2 \rangle = -\frac{kT}{m\Omega} \frac{\partial}{\partial \Omega} \ln Z , \quad \langle q^2 \rangle = -\frac{kT}{m\omega} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln Z ,$$

e del fatto che $\langle 2Qq \rangle = \langle q_1^2 - q_2^2 \rangle = 0$ in virtù della simmetria Z_2 , ricaviamo immediatamente i valori medi classici

$$\langle q_1^2 \rangle_{\text{classico}} = \langle q_2^2 \rangle_{\text{classico}} = \frac{kT}{2m} \left(\frac{1}{\Omega^2} + \frac{1}{\omega^2} \right) , \quad \langle q_1 q_2 \rangle_{\text{classico}} = \frac{kT}{2m} \left(\frac{1}{\Omega^2} - \frac{1}{\omega^2} \right)$$

e quelli quantistici

$$\langle q_1^2 \rangle_{\text{quantistico}} = \langle q_2^2 \rangle_{\text{quantistico}} = \frac{\hbar}{4m\Omega} \coth \left(\frac{\hbar\Omega}{2kT} \right) + \frac{\hbar}{4m\omega} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) , \\ \langle q_1 q_2 \rangle_{\text{quantistico}} = \frac{\hbar}{4m\Omega} \coth \left(\frac{\hbar\Omega}{2kT} \right) - \frac{\hbar}{4m\omega} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) ,$$

che riproducono correttamente quelli classici per $\beta\hbar\Omega \ll 1$.

4. Dal momento che, per $L = 1$ cm, $T = 1$ °K e $m = 1$ u, la quantità $\beta\hbar^2/mL^2$ é dell'ordine di 10^{-25} lo spettro dell'energia di singola molecola si puó considerare continuo. Di conseguenza l'equazione di stato parametrica si scrive nella forma

$$\beta P = \lambda_T^{-2} f_2(z), \quad \langle n \rangle = \lambda_T^{-2} f_1(z) = \lambda_T^{-2} z \ln(1 - z), \quad \lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

dove $z = \exp\{\beta\mu\}$ é la fugacitá con $0 \leq z < 1$. Poiché nel limite $z \rightarrow 1$ la densitá media puó crescere indefinitamente, cioé non é superiormente limitata, non si verifica il fenomeno della condensazione di Bose-Einstein per un gas ideale di particelle libere in due dimensioni.