

Programma di  
Chimica Fisica dei Sistemi Complessi per l'Anno  
Accademico 2006-07  
mutuato da parte del corso di Termodinamica Chimica

Gianni Cardini

Laboratorio di Spettroscopia Molecolare, Dipartimento di Chimica

Università di Firenze

E-Mail [gianni.cardini at unifi.it](mailto:gianni.cardini@unifi.it)

Phone +39-55-457 3072

FAX +39-55-457 3077

12 giugno 2007

# Indice

<b>1</b>	<b>Fondamenti</b>	<b>4</b>
1.1	Introduzione . . . . .	4
1.1.1	Perchè studiare le fluttuazioni . . . . .	4
1.1.2	II legge della termodinamica . . . . .	4
1.1.3	I legge e equilibrio . . . . .	5
1.1.4	Di nuovo II legge . . . . .	6
1.1.5	Alcune proprietà dell'Entropia . . . . .	6
1.1.6	Equilibrio Termico . . . . .	9
1.1.7	Assenza di equilibrio termico . . . . .	10
1.2	Funzioni ausiliare e trasformate di Legendre . . . . .	11
1.2.1	Nota matematica: trasformate di Legendre . . . . .	12
1.2.2	Applicazioni . . . . .	13
1.3	Relazioni di Maxwell . . . . .	15
1.4	Funzioni estensive: equazione di Gibbs-Duhem . . . . .	19
1.4.1	Nota matematica: funzioni omogenee . . . . .	20
1.4.2	Nota Matematica: Teorema di Eulero . . . . .	20
1.4.3	Equazione di Gibbs-Duhem . . . . .	21
1.5	Funzioni Intensive . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Condizioni per l'equilibrio e stabilità</b>	<b>25</b>
2.0.1	Equilibrio multifase . . . . .	25
2.1	Stabilità . . . . .	28
2.1.1	Esempio . . . . .	29
2.1.2	Ulteriori considerazioni . . . . .	31
2.1.3	Regola generale di stabilità . . . . .	32
2.1.4	Riepilogo . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Fondamenti della meccanica statistica</b>	<b>33</b>
3.0.5	Metodo statistico e insiemi . . . . .	33
3.1	Insieme microcanonico . . . . .	36
3.1.1	Insieme Canonico (NVT) . . . . .	38

3.2	Nota matematica: Trasformate di Laplace . . . . .	41
3.3	Trasformate di Laplace e relazioni fra insiemi . . . . .	44
3.4	Insiemi Generalizzati . . . . .	48
3.5	Formula di Gibbs per l'entropia . . . . .	50
3.6	Insieme gran canonico . . . . .	51
3.7	Fluttuazioni di particelle scorrelate . . . . .	52
3.8	Estensività dell'entropia . . . . .	54
3.9	Insieme microcanonico(N,V,E) . . . . .	55
3.9.1	Insieme canonico (NVT) . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Metodo Monte Carlo</b>	<b>60</b>
4.0.2	Traiettoria Monte Carlo . . . . .	62
4.0.3	Schema MC per magneti di Ising . . . . .	63
4.0.4	Matrici di transizione . . . . .	63
4.0.5	Ulteriori riflessioni su Metropolis Monte Carlo . . . . .	64
4.0.6	Potenziali di interazione a corto raggio . . . . .	64
4.0.7	Variante dell'algoritmo . . . . .	65
4.1	Campionamento non Boltzmanniano . . . . .	66
4.2	Monte Carlo Quantistico . . . . .	69
4.2.1	Path Integral MC . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Meccanica Statistica di sistemi fuori dall'equilibrio</b>	<b>72</b>
5.1	Sistemi vicino all'equilibrio . . . . .	72
5.2	Ipotesi di regressione . . . . .	74
5.2.1	Approccio alternativo . . . . .	75
5.3	Teorema di fluttuazione e Dissipazione . . . . .	75
5.4	Funzioni risposta . . . . .	77
5.5	Attrito . . . . .	79
<b>A</b>	<b>Appendici</b>	<b>84</b>
A.1	Nota Matematica . . . . .	84
A.1.1	Funzionali . . . . .	84
A.2	Rappresentazione di Heisenberg . . . . .	86
A.3	Nota: descrizione sistema fisico. . . . .	89

# Elenco delle figure

1.1	Inserire la figura che illustra il processo . . . . .	8
1.2	sistema isolato diviso in 2 parti connesse da parete conduttrice di calore . . .	8
1.3	sistema isolato diviso in 2 parti isolate che vengono messe in connessione con un conduttrice di calore . . . . .	8
1.4	Diagramma di stato dell'acqua a $p=1\text{atm}$ . . . . .	24
2.1	Il sottosistema A è caratterizzato da $n_1, \mu_1$ , il sottosistema B da $n_2, \mu_2$ . . . .	27
2.2	figura che illustra il sistema . . . . .	29
3.1	Stati caratterizzati dallo stesso volume( $V$ ) e numero di particelle ( $N$ ) circondati da bagno termico a $T = \text{Costante}$ . . . . .	38
3.2	Sistema globale NVE con sottosistema NVT . . . . .	39
3.3	Sistema globale NVE con sottosistema $N\beta\xi$ . . . . .	49
3.4	2 sistemi indipendenti . . . . .	54
4.1	Traiettoria . . . . .	60
4.2	running average . . . . .	61
4.3	Procedura di umbrella sampling. Figura estratta dal Chandler . . . . .	68
5.1	tempi di rilassamento . . . . .	72
5.2	Oscillatore in un bagno . . . . .	79

# Capitolo 1

## Fondamenti

### 1.1 Introduzione

Lo scopo del corso è illustrare i principi della meccanica statistica moderna si introdurranno quindi i concetti di parametri d'ordine e di funzioni di correlazione.

Si assume la conoscenza della termodinamica classica, della conoscenza dei principi della meccanica classica e quantistica.

Per quanto riguarda le conoscenze matematiche si assume la conoscenza del calcolo differenziale ed integrale.

Verranno richiamati i principi base delle tecniche di simulazione numeriche e si affronterà il problema della struttura dei liquidi.

#### 1.1.1 Perché studiare le fluttuazioni

Le fluttuazioni rappresentano una guida verso il caos è quindi importante capire l'ordine di grandezza e la scala dei tempi delle fluttuazioni.

La presenza di fluttuazioni è una conseguenza della complessità dei sistemi.

Se studiamo un sistema classico di dimensioni macroscopiche ci troviamo nell'impossibilità pratica di controllare completamente o specificare lo stato del sistema e quindi di usare un trattamento deterministico.

Si deve tener presente che proprietà massive che sono percepite come costanti a livello macroscopico sono caratterizzate da fluttuazioni a livello microscopico (es. densità dei gas).

#### 1.1.2 II legge della termodinamica

La II legge della termodinamica può essere formulata come:

All'equilibrio, tutte le fluttuazioni compatibili con la stessa energetica sono ugualmente probabili.

### 1.1.3 I legge e equilibrio

La I legge postula l'esistenza di una grandezza che viene chiamata "Energia Interna" che ha le seguenti proprietà

1. è estensiva

$$E = \sum_i^N E_i \quad (1.1)$$

dove l'indice  $i$  scorre su tutti gli  $N$  sottoinsiemi in cui abbiamo diviso il sistema

2. è conservata

E non dipende dal tempo.

E cambia solo se si consente un flusso di energia

La prima legge si può quindi scrivere

$$dE = dQ + dW$$

dove:

$dW$  è il lavoro differenziale fatto sul sistema

$dQ$  è il flusso differenziale di calore nel sistema.

In generale  $dW$  è il prodotto fra una *forza generalizzata* applicata  $\mathbf{f}$  per il differenziale di una variabile estensiva  $\mathbf{X}$

$$dW = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$$

Tipico esempio la pressione,  $P$ , per una variazione di volume,  $V$

$$dW = P_{ext} dV$$

Si compie lavoro ogni volta che si cambia una variabile estensiva (e sono molte!!!) per cui se si modificano  $N$  variabili:

$$dW = \sum_i^N \mathbf{f}_i \cdot d\mathbf{X}_i$$

Assumiamo che possano esistere delle *pareti adiabatiche* (adiabatic wall) che possiamo considerare dei vincoli da applicare al sistema in modo da impedire il flusso di calore in questo caso per portare un sistema dallo stato A ad uno stato B si compie un lavoro  $\Delta W$  pari alla differenza di energia interna

$$\Delta W = E_A - E_B = \Delta E$$

**Esiste un metodo per determinare l'energia di uno stato?**

Un sistema isolato evolve spontaneamente verso uno stato *semplice* ossia macroscopicamente identificabile da poche variabili  $E, \mathbf{X}$  (variabili estensive quali Volume, numero di particelle).

**1.1.4 Di nuovo II legge**

Postulato:

$\exists$  una funzione di stato estensiva  $S(E, \mathbf{X})$  che è una funzione monotona crescente<sup>1</sup> di  $E$ , se lo stato B è accessibile adiabaticamente dallo stato A allora  $S_A \geq S_B$ . Per ogni processo adiabatico

$$\Delta S = 0$$

Se il processo è reversibile vale  $S_A = S_B$ .

Un processo è reversibile se può essere eseguito a ritroso attraverso variazioni infinitesime in variabili di controllo.

Rappresenta quindi una sequenza di stati di equilibrio (la trasformazione sarà descritta da poche variabili e quindi è controllabile!)

La funzione di stato estensiva  $S(E, \mathbf{X})$  viene chiamata entropia.

**1.1.5 Alcune proprietà dell'Entropia**

Iniziamo scrivendo il differenziale totale di  $S$ :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathbf{X}} dE + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_E dX_i$$

se il processo è reversibile

$$dE = (\delta Q)_{rev} + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$$

combinando

$$\begin{aligned} dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathbf{X}} [(\delta Q)_{rev} + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}] + \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_E \cdot d\mathbf{X} \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathbf{X}} (\delta Q)_{rev} + \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathbf{X}} \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X} + \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_E \cdot d\mathbf{X} \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathbf{X}} (\delta Q)_{rev} + \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_E + \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathbf{X}} \mathbf{f} \right] \cdot d\mathbf{X} \end{aligned} \tag{1.2}$$

---

<sup>1</sup>Si ricorda che si definisce  $\forall x_1 \leq x_2 \rightarrow f(x_1) \leq f(x_2)$  si conserva l'ordinamento!

Se la trasformazione è reversibile,  $dS = 0$ , e adiabatica,  $dQ = 0$  allora

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}}\right)_E = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\mathbf{X} \mathbf{f} \quad (1.3)$$

sono tutte quantità funzioni di stato pertanto la relazione 1.3 è valida sia per processi adiabatici che non adiabatici.

Abbiamo postulato che  $S$  è una funzione monotona crescente di  $E$  quindi

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\mathbf{X} > 0$$

pertanto

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_\mathbf{X} \geq 0$$

questo porta alla definizione di temperatura

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_\mathbf{X}$$

È evidente che essendo espressa come “rapporto” di due grandezze estensive la temperatura è una grandezza intensiva.

Combinando con l'eq. 1.3 si ottiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}}\right)_E = -\frac{\mathbf{f}}{T}$$

Poiché

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\mathbf{X} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}}\right)_E \cdot d\mathbf{X}$$

sostituendo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\mathbf{X} = \frac{1}{T}$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}}\right)_E = -\frac{\mathbf{f}}{T}$$

si ottiene

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\mathbf{f}}{T} \cdot d\mathbf{X}$$

che implica

$$dE = TdS + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$$

All'equilibrio si ha quindi che

$$E = E(S, \mathbf{X})$$

Figura 1.1: Inserire la figura che illustra il processo

Figura 1.2: sistema isolato diviso in 2 parti connesse da parete conduttrice di calore

Consideriamo un processo in cui un *vincolo interno* è applicato quasi-staticamente mantenendo invariato  $E$  e  $\mathbf{X}$ .

Consideriamo il sistema inizialmente in equilibrio e caratterizzato da un'entropia  $S = S(E, \mathbf{X})$ .

1. applichiamo un vincolo interno per portare il sistema in modo reversibile in  $S' = S(E, \mathbf{X}, \text{vincolo})$
2. isoliamo il sistema in modo adiabatico
3. togliamo il vincolo
4. il sistema rilascerà con  $E$  e  $\mathbf{X}$  costanti nello stato iniziale.

per la II legge  $S - S' > 0$  Lo stato di equilibrio è quello in cui  $S(E, \mathbf{X}, \text{vincolo})$  ha il massimo globale. Questo è il **Principio della massima entropia**.

### Corollario

#### Principio della minima energia

Il sistema è all'equilibrio quando  $E_1$  e  $E_2$  tali che  $E_1 + E_2 = E$  massimizzano  $S(E, \mathbf{X}; E_1, E_2)$  quindi

$$S(E_1 - \Delta E_1, \mathbf{X}_1) + S(E_2 - \Delta E_1, \mathbf{X}_2) < S(E, \mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2)$$

dove  $\Delta E_1$  è una quantità di energia tolta dal sottosistema 1 e trasferita al sottosistema 2. Poiché  $S$  è una funzione monotona crescente di  $E$  esisterà un'energia  $E' < E_1 + E_2$  tale che

$$S(E_1 - \Delta E_1, \mathbf{X}_1) + S(E_2 - \Delta E_1, \mathbf{X}_2) = S(E', \mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2)$$

$E(S, \mathbf{X})$  è un minimo globale di  $E(S, \mathbf{X}, \text{vincoli})$

Figura 1.3: sistema isolato diviso in 2 parti isolate che vengono messe in connessione con un conduttrice di calore

### 1.1.6 Equilibrio Termico

Consideriamo 2 sistemi inizialmente caratterizzati da  $E_1, T_1, S_1$  e  $E_2, T_2, S_2$ , se li mettiamo in contatto come diventano all'equilibrio  $T_1$  e  $T_2$ ?

Applichiamo il teorema variazionale per  $S$  all'equilibrio

$$(\delta S)_{E, \mathbf{x}} \leq 0$$

Poiché  $E = E_1 + E_2$  durante la trasformazione a  $E = \text{costante}$  si avrà:

$$\delta E_1 = -\delta E_2$$

Poiché l'entropia è estensiva possiamo scrivere:

$$S = S_1 + S_2$$

Se applichiamo una perturbazione

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 \tag{1.4}$$

$$= \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \delta E_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \delta E_2 \tag{1.5}$$

$$= \left( \frac{1}{T_1} \right) \delta E_1 + \left( \frac{1}{T_2} \right) \delta E_2 \tag{1.6}$$

$$= \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1 \leq 0 \quad \forall \delta E_1 \in \mathcal{R} \tag{1.7}$$

Questo è vero se e solo se all'equilibrio  $T_1 = T_2$ .

#### Procedura generale

1. Hp. sistema all'equilibrio
2. applicare perturbazione
3. confrontare con il II principio
4. trarre conclusioni sullo stato di equilibrio

#### Energia

Uguagliare le fluttuazioni di entropia

$$\delta S_1 = -\delta S_2$$

Considerare l'energia interna

$$E = E_1 + E_2$$

Calcolare la variazione di energia

$$\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 \quad (1.8)$$

$$= \left( \frac{\partial E_1}{\partial S_1} \right)_{\mathbf{x}} \delta S_1 + \left( \frac{\partial E_2}{\partial S_2} \right)_{\mathbf{x}} \delta S_2 \quad (1.9)$$

$$= T_1 \delta S_1 + T_2 \delta S_2 \quad (1.10)$$

$$= (T_1 - T_2) \delta S_1 \geq 0 \quad (1.11)$$

pertanto  $T_1 = T_2$ .

### 1.1.7 Assenza di equilibrio termico

Consideriamo due sistemi a temperature diverse,  $T_1 \neq T_2$ , messi in contatto i 2 sistemi raggiungeranno una situazione di equilibrio con  $T_1 = T_2$ . Come avviene?

Processo spontaneo implica  $\Delta S > 0$

Per un sistema

$$dS > T^{-1} dQ$$

per il sistema totale  $dQ = 0$  e essendo l'entropia estensiva si può scrivere:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S > 0$$

Assumendo variazioni piccole ma non infinitesime

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\mathbf{x}} \Delta E_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\mathbf{x}} \Delta E_2 > 0$$

Poiché l'energia del sistema globale non cambia

$$\Delta E_1 = -\Delta E_2$$

e

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathbf{x}} = \frac{1}{T}$$

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\mathbf{x}} \delta E_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\mathbf{x}} \delta E_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E_1 > 0$$

Quindi

$$T_1 > T_2 \quad \longrightarrow \quad \Delta E_1 < 0 \quad (1.12)$$

$$T_1 < T_2 \quad \longrightarrow \quad \Delta E_1 > 0 \quad (1.13)$$

ossia il calore fluisce dal sistema a temperatura maggiore all'altro.

Possiamo quindi affermare che **il calore è una forma di flusso di energia dovuto ad un gradiente di temperatura e il flusso è da un corpo caldo ad uno freddo.**

La relazione fra temperatura e flusso di energia termica porta a definire le capacità termiche:

$$C = \frac{dQ}{dT} = T \frac{dQ/T}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

$$C_f = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_f \quad (1.14)$$

$$C_X = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \quad (1.15)$$

Poiché l'entropia è estensiva anche le capacità termiche sopra definite saranno estensive.

## 1.2 Funzioni ausiliare e trasformate di Legendre

Consideriamo il tipico lavoro reversibile usato in chimica:

$$\mathbf{f} \cdot d\mathbf{X} = -pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.16)$$

dove

- $p$  = pressione del sistema
- $V$  = volume
- $r$  = specie presenti
- $\mu$  = potenziale chimico
- $n_i$  = numero moli specie  $i$ -esima

Il potenziale chimico rappresenta una variazione infinitesima reversibile di energia e si definisce come

$$\mu_i = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, \forall n_k, k \neq i}$$

Essendo  $E$  e  $n_i$  estensive  $\mu_i$  è intensiva. Controlla l'equilibrio delle masse.

Consideriamo il differenziale dell'energia

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

dove  $E(S, V, \{n_i\})$  è una funzione di  $S, V, \{n_i\}$ .

I principi variazionali

$$(\Delta E)_{S,V,\{n_i\}} > 0 \quad (1.17)$$

$$(\delta E)_{S,V,\{n_i\}} \geq 0 \quad (1.18)$$

danno informazioni sui sistemi all'equilibrio.

Supponiamo di voler usare la temperatura invece dell'entropia per caratterizzare il sistema, questo si può fare ricorrendo alle trasformate di Legendre.

### 1.2.1 Nota matematica: trasformate di Legendre

2 funzioni derivabili  $f$  e  $g$  si definiscono trasformate di Legendre una dell'altra se le loro derivate prime sono funzioni inverse una dell'altra

$$Df = (Dg)^{-1} \quad (1.19)$$

$f$  e  $g$  sono in relazione fra loro mediante una trasformata di Legendre.

Le trasformate di Legendre sono univoche a meno di una costante addittiva che può essere determinata dalla condizione aggiuntiva

$$f(x) + g(y) = xy \quad (1.20)$$

La trasformata di Legendre è il suo stesso inverso ed è correlata ad un'integrazione per parti.

Supponiamo che  $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  sia una funzione naturale di  $\{x_i\}$  allora

$$df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i \quad (1.21)$$

con

$$u_i = \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$$

sia

$$g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i \quad (1.22)$$

Scriviamo il differenziale di  $g$

$$dg = df - \sum_{i=r+1}^n u_i dx_i - \sum_{i=r+1}^n x_i du_i \quad (1.23)$$

sostituiamo

$$df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i \quad (1.24)$$

si ottiene

$$dg = \sum_{i=1}^n u_i dx_i - \sum_{i=r+1}^n u_i dx_i - \sum_{i=r+1}^n x_i du_i \quad (1.25)$$

$$= \sum_{i=1}^r u_i dx_i + \sum_{i=r+1}^n (-x_i) du_i \quad (1.26)$$

pertanto  $g = g(x_1, \dots, x_r, u_{r+1}, \dots, u_n)$  è una funzione naturale di  $x_1, \dots, x_r, u_{r+1}$  e delle variabili coniugate a  $x_{r+1}, \dots, x_n$ .

Con questo schema si può quindi inserire come variabile naturale  $T$  al posto di  $S$  o  $p$  al posto di  $V$  o  $n_i$  al posto di  $\mu_i$ .

Affinché questo schema possa funzionare occorre che  $g$  contenga le stesse informazioni di  $f$ , ne più ne meno.

## 1.2.2 Applicazioni

Per costruire una funzione naturale di  $T, V, n$  dobbiamo sottrarre a  $E(S, V, n)$  la quantità  $TS$  poiché  $T$  è la variabile coniugata di  $S$

$$A(T, V, n) = E(S, V, n) - TS \quad (1.27)$$

A questa funzione viene dato il nome di **Energia libera di Helmholtz**.

Scriviamo il differenziale

$$dA = dE - TdS - SdT$$

sostituiamo

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

si ottiene

$$dA = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i - TdS - SdT \quad (1.28)$$

$$= -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.29)$$

Le trasformate di Legendre ci consentono di scambiare fra loro variabili coniugate

$$S \longleftrightarrow T \quad (1.30)$$

$$V \longleftrightarrow p \quad (1.31)$$

$$n_i \longleftrightarrow \mu_i \quad (1.32)$$

**Energia libera di Gibbs**  $G(T, p, n)$ 

Si parte dall'Energia libera di Helmholtz  $A(T, V, n)$

$$G(T, p, n) = A(T, V, n) - (-pV) = E - TS + pV \quad (1.33)$$

che in forma differenziale diventa

$$dG = dA + pdV + Vdp \quad (1.34)$$

$$= -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + pdV + Vdp \quad (1.35)$$

$$= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.36)$$

**Entalpia**  $H(S, p, n)$ 

Altra grandezza spesso usata è l'entalpia che si può ottenere dall'energia:

$$H(S, p, n) = E(S, V, n) - (-pV) \quad (1.37)$$

$$= E + pV \quad (1.38)$$

e in forma differenziale

$$dH = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + pdV + Vdp \quad (1.39)$$

$$= TdS + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.40)$$

Riassumendo

$$E(S, V, n) \longrightarrow dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.41)$$

$$A(T, V, n) \longrightarrow dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.42)$$

$$G(T, p, n) \longrightarrow dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.43)$$

$$H(S, p, n) \longrightarrow dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.44)$$

I principi variazionali associati possono essere riassunti come segue:

$$(\Delta E)_{S,V,n} > 0 \quad (\delta E)_{S,V,n} \geq 0 \quad (1.45)$$

$$(\Delta H)_{S,p,n} > 0 \quad (\delta H)_{S,p,n} \geq 0 \quad (1.46)$$

$$(\Delta A)_{T,V,n} > 0 \quad (\delta A)_{T,V,n} \geq 0 \quad (1.47)$$

$$(\Delta G)_{T,p,n} > 0 \quad (\delta G)_{T,p,n} \geq 0 \quad (1.48)$$

### Es. 1.6 Chandler

Costruire le trasformate di Legendre dell'entropia che sono funzioni naturali di  $(1/T, V, n)$  e di  $(\beta, V, n)$ .

Si parte dal differenziale dell'entropia

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{1}{T}pdV - \frac{\mu}{T}dn$$

L'entropia è scritta come funzione naturale di  $(E, V, n)$ . Iniziamo sostituendo  $E$  con  $\frac{1}{T} = \beta$  per ottenere

$$\mathcal{T}(\beta, V, n) = S(E, V, n) - \beta E$$

In forma differenziale

$$d\mathcal{T} = dS - \beta dE - E d\beta \quad (1.49)$$

$$= \beta dE + \beta pdV - \beta \mu dn - \beta dE - E d\beta \quad (1.50)$$

$$= -E d\beta + \beta pdV - \beta \mu dn \quad (1.51)$$

Per ottenere una funzione naturale di  $(\beta, V, \beta\mu)$

$$\mathcal{S}(\beta, V, n) = \mathcal{T}(\beta, V, \beta\mu) - (-n\beta\mu)$$

che in forma differenziale è

$$d\mathcal{S} = -E d\beta + \beta pdV - \beta \mu dn + \beta \mu dn + nd(\beta\mu) \quad (1.52)$$

$$= -E d\beta + \beta pdV + nd(\beta\mu) \quad (1.53)$$

## 1.3 Relazioni di Maxwell

Abbiamo definito delle funzioni quali  $A, G, H$  vogliamo ora utilizzare queste funzioni per mettere in relazione fra di loro varie "misure" o osservabili diverse.

Partiamo considerando

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n}$$

le variabili sono quindi  $(V, T, n)$  e la funzione naturale è  $A(V, T, n)$  che in forma differenziale è

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

consideriamo una sola specie per semplicità

$$dA = -SdT - pdV + \mu dn$$

ricordiamo che se  $df$  è un differenziale esatto

$$df = adx + bdy$$

allora

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y$$

pertanto da

$$dA = -SdT - pdV + \mu dn$$

otteniamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

Consideriamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n}$$

le variabili sono quindi  $(p, T, n)$  e la funzione naturale è  $G(T, p, n)$  che in forma differenziale è

$$dG = -SdT - Vdp + \mu dn$$

al solito essendo  $dG$  un differenziale esatto possiamo scrivere

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{V,n}$$

Esaminiamo ora degli esempi per mostrare il legame fra esperimenti termici ed equazioni di stato.

$C_v$

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} \tag{1.54}$$

deriviamo rispetto al volume a  $T, n = \text{Costanti}$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_{T,n} &= T \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} \right)_{T,n} \\
 &= T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} \right)_{V,n} && \text{scambio ordine di derivazione} \\
 \text{ricordando che} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n} && (1.55) \\
 &= T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n} \right)_{V,n} \\
 &= T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{V,n}
 \end{aligned}$$

**Formula analoga nel caso di  $C_p$  (es 1.8 Chandler)**

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (1.56)$$

deriviamo rispetto alla pressione a  $T, n = \text{Costanti}$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_{T,n} &= T \left( \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} \right)_{T,n} \\
 &= T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n} \right)_{p,n} && \text{scambio ordine di derivazione} \\
 \text{ricordando che} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n} &= - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} && (1.57) \\
 &= -T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \right)_{p,n} \\
 &= T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_{p,n}
 \end{aligned}$$

### Nota matematica

Prima di procedere con un'altro esempio ricordiamo un'altra relazione fra differenziali

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (1.58)$$

sia  $z$  una funzione di  $(x, y)$  allora

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

moltiplichiamo per

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

si ottiene

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx$$

dividiamo per  $dy$  a  $z$  costante

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (1.59)$$

cvd

### Esempio ricavare $C_p - C_v$

Partiamo ponendo

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n}$$

L'entropia è funzione di  $(T, V, n)$ , poniamo  $n$  costante e quindi per semplificare la notazione lo omettiamo nelle espressioni che seguono. Iniziamo scrivendo il differenziale dell'Entropia

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

questo consente di scrivere a  $p$  costante

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Poiché

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{1}{T} C_p$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{1}{T} C_V$$

possiamo scrivere

$$\frac{1}{T}C_p = \frac{1}{T}C_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.60)$$

$$\frac{1}{T}(C_p - C_V) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.61)$$

Sostituendo la relazione di Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

si ottiene

$$\frac{1}{T}(C_p - C_V) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.62)$$

Applicando la relazione

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (1.63)$$

a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

si ottiene la relazione

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

che sostituita i eq. 1.62

$$\frac{1}{T}(C_p - C_V) = - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]^2 \quad (1.64)$$

questa famosa relazione mette in relazione la differenza  $C_p - C_V$  alla **compressibilità isoterma**  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$  e al **coefficiente di espansione termica a pressione costante**  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

## 1.4 Funzioni estensive: equazione di Gibbs-Duhem

L'energia interna  $E$  è una grandezza estensiva dipende pertanto linearmente dalle dimensioni del campione.  $E$  è una funzione di  $S$  e  $\mathbf{X}$  che sono a loro volta estensive

$$E(\lambda S, \lambda \mathbf{X}) = \lambda E(S, \mathbf{X})$$

Le grandezze estensive sono funzioni omogenee del I ordine.

### 1.4.1 Nota matematica: funzioni omogenee

Una funzione omogenea di grado  $n$  è definita

$$f(\lambda x) = \lambda^n f(x)$$

se  $n = 1$  la funzione  $f$  si dice omogenea del I ordine.

### 1.4.2 Nota Matematica: Teorema di Eulero

Consideriamo una funzione  $f(x_1, \dots, x_n)$  omogenea del I ordine nelle variabili  $\{x_i\}$ . Il teorema di Eulero stabilisce che

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) x_i \quad (1.65)$$

#### dimostrazione

Poniamo  $u_i = \lambda x_i$  allora

$$f(\{u_i\}) = \lambda f(\{x_i\})$$

Deriviamo l'equazione precedente rispetto a  $\lambda$  con  $\{x_i\}$  costanti

$$\left( \frac{\partial f(\{u_i\})}{\partial \lambda} \right)_{\{x_i\}} = f(\{x_i\}) \quad (1.66)$$

Possiamo anche scrivere il differenziale di  $f$

$$df(u_1, \dots, u_i, \dots, u_n) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial u_i} \right)_{u_j, j \neq i} du_i$$

derivando rispetto a  $\lambda$

$$\left( \frac{\partial f(\{u_i\})}{\partial \lambda} \right)_{\{u_i\}} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial u_i} \right)_{u_j, j \neq i} \left( \frac{\partial u_i}{\partial \lambda} \right)_{\{x_i\}} \quad (1.67)$$

$$= \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial u_i} \right)_{u_j, j \neq i} x_i \forall \lambda \quad (1.68)$$

Combinando eq.1.66 con 1.68

$$f(\{x_i\}) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial u_i} \right)_{u_j, j \neq i} x_i$$

Ponendo  $\lambda = 1$  si ottiene il teorema di Eulero per funzioni omogenee del I ordine

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) x_i \quad (1.69)$$

cvd

### 1.4.3 Equazione di Gibbs-Duhem

Poiché  $E = E(S, \mathbf{X})$  è una funzione omogenea del I ordine possiamo applicare il teorema di Eulero e scrivere

$$E = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}} S + \left( \frac{\partial E}{\partial \mathbf{X}} \right)_S \mathbf{X} \quad (1.70)$$

$$= TS + \mathbf{f} \cdot \mathbf{X} \quad (1.71)$$

Poniamo

$$\mathbf{f} \cdot \mathbf{X} = -pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

allora

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.72)$$

questo significa che  $E = E(S, V, n_1, \dots, n_r)$  e applicando il teorema di Eulero

$$E = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$

Scriviamo il differenziale totale di  $E$

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^r [\mu_i dn_i + n_i d\mu_i] \quad (1.73)$$

sottraendo eq.1.72 da 1.73 si ottiene l'equazione di Gibbs-Duhem

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0 \quad (1.74)$$

Applichiamo ora il teorema di Eulero per funzioni omogenee del I ordine all'energia libera di Gibbs

$$G = E - TS + pV \quad (1.75)$$

$$= (TS - pV + \sum_{i=1}^r n_i \mu_i) - TS + pV \quad (1.76)$$

$$= \sum_{i=1}^r n_i \mu_i \quad (1.77)$$

Pertanto per un sistema ad un solo componente  $\mu$  è semplicemente l'energia libera di Gibbs per mole  $G/n$ .

Il risultato  $G = \sum_{i=1}^r n_i \mu_i$  è un caso particolare del risultato generale per una funzione estensiva  $X$

$$X(T, p, n_1, \dots, n_r) = \sum_{i=1}^r n_i x_i \quad (1.78)$$

e  $T, p$  e  $\{x_i\}$  sono usate per caratterizzare lo stato. Definiamo

$$x_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, \forall j \neq i} = x_i(T, p, n_1, \dots, n_r)$$

la dimostrazione del risultato si basa sul teorema di Eulero poiché con  $t, p$  costanti  $X$  è una funzione omogea del I ordine nei numeri di mole

$$X(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda X(T, p, n_1, \dots, n_r)$$

## 1.5 Funzioni Intensive

Sono funzioni omogenee di grado 0 nelle variabili estensive.

### Es. 1.11 Chandler

Se  $X$  e  $Y$  sono estensive allora  $X/Y$  e  $\frac{\partial X}{\partial Y}$  sono intensive.

Essendo  $X$  e  $Y$  funzioni omogenee del I ordine:

$$X(\lambda \mathbf{x}) = \lambda X(\mathbf{x}) \quad (1.79)$$

$$Y(\lambda \mathbf{x}) = \lambda Y(\mathbf{x}) \quad (1.80)$$

Il rapporto

$$\frac{X(\lambda \mathbf{x})}{Y(\lambda \mathbf{x})} = \frac{\lambda X(\mathbf{x})}{\lambda Y(\mathbf{x})} \quad (1.81)$$

$$= \frac{X(\mathbf{x})}{Y(\mathbf{x})} \quad (1.82)$$

è indipendente da  $\lambda$  e quindi rappresenta una grandezza intensiva. Stesso procedimento per la derivata.

Consideriamo come esempio di funzione intensiva

$$p = p(S, V, n_1, \dots, n_r) = p(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) \quad \forall \lambda$$

definiamo

$$\lambda^{-1} = \sum_{i=1}^r n_i = n \quad (1.83)$$

dove  $n$  è il numero totali di moli.

Definiamo la frazione molare  $x_i = n_i/n$ . Poiché  $p$  è intensiva non dipenderà dal numero di moli ma dalle frazioni molari e quindi

$$p = p(S/n, V/n, x_1, \dots, x_r)$$

Ma le frazioni molari non sono  $r$  variabili indipendenti infatti

$$\sum_{i=1}^r x_i = 1$$

pertanto

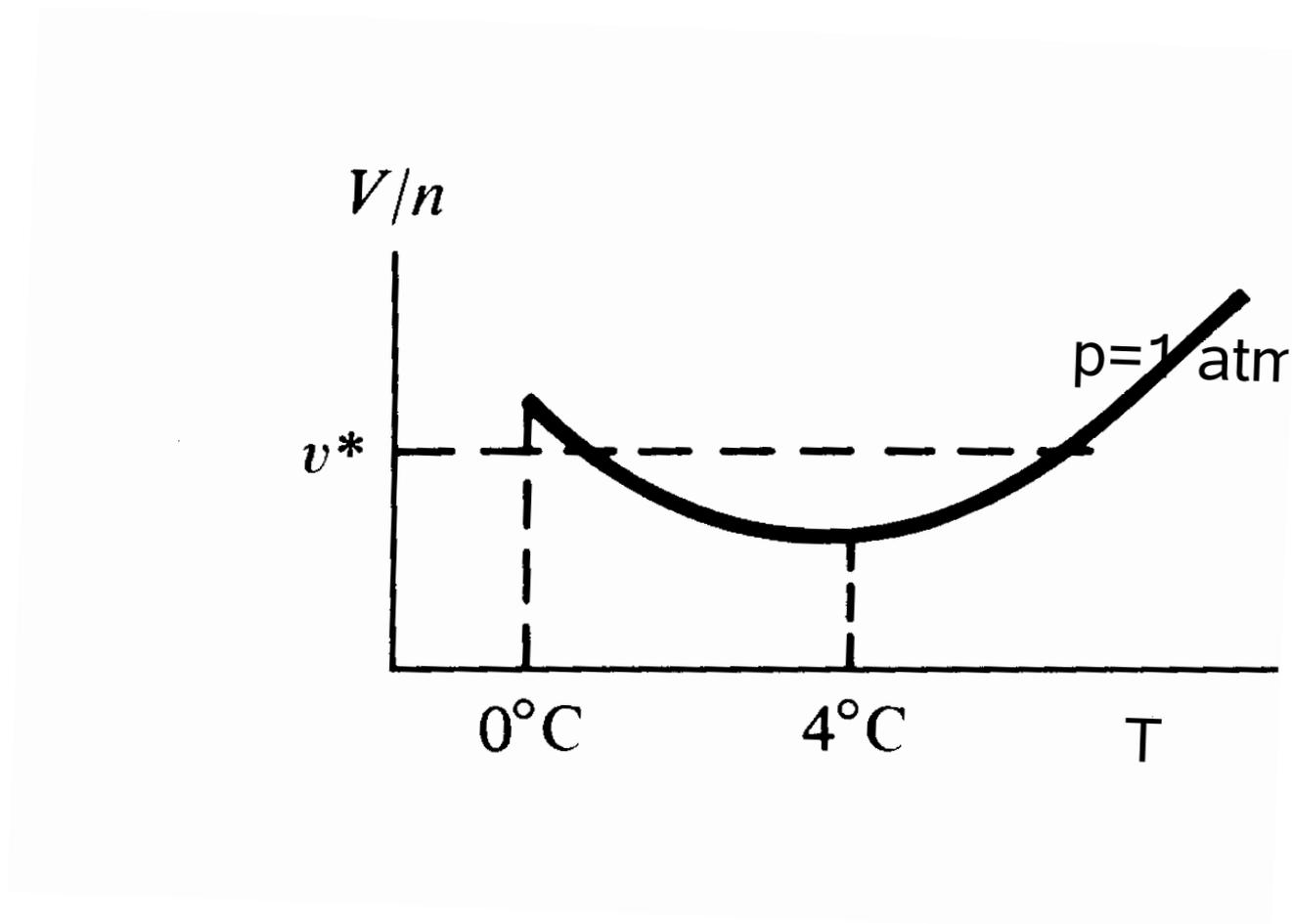
$$p = p(S/n, V/n, x_1, \dots, x_{r-1}, 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i)$$

Questo mostra che mentre occorrono  $2 + r$  variabili estensive per determinare una proprietà estensiva di un sistema all'equilibrio servono solo  $r + 1$  variabili intensive per determinare valori di proprietà intensive. La necessità di una variabile in meno è un altro modo per dire che la grandezza non dipende dalle dimensioni del sistema.

Le variabili scelte non devono essere coniugate!

Per illustrare questo si può esaminare la figura che illustra l'andamento del volume molare dell'acqua in funzione della temperatura (Fig.1.4).

Se si riporta la curva sperimentale corrispondente ad una pressione di una atmosfera. Si ha lo stesso volume molare a 2 temperature in quanto  $V$  e  $p$  sono variabili coniugate!

Figura 1.4: Diagramma di stato dell'acqua a  $p=1\text{atm}$

# Capitolo 2

## Condizioni per l'equilibrio e stabilità

Per studiare le condizioni di equilibrio e la stabilità possiamo procedere nel seguente modo:

1. assumiamo il sistema inizialmente all'equilibrio e che sia stabile
2. applichiamo una perturbazione *vincoli interni*
3. esaminiamo i cambiamenti termodinamici o la risposta del sistema
4. il II principio implica l'abbassamento dell'entropia o l'innalzamento dell'energia interna
5. dall'analisi dei segni delle variazioni di grandezze termodinamiche arriviamo a disuguaglianze consistenti con criteri per la stabilità e l'equilibrio

Mostreremo che  $S$  e  $E$  sono estremi rispetto al partizionamento di variabili estensive. La stabilità verrà esaminata analizzando il segno della curvatura per stabilire se si tratta di massimo o di minimo.

### 2.0.1 Equilibrio multifase

Consideriamo un sistema multicomponente eterogeneo (+fasi).

Ogni fase è un sottosistema.

Ogni grandezza estensiva  $\mathcal{E}$  la possiamo scrivere:

$$\mathcal{E} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mathcal{E}_{\alpha}$$

con  $\nu$  il numero di fase.

Consideriamo  $\mathcal{E}$  invariante ma che sia possibile variare le  $\mathcal{E}_{\alpha}$ .

In questo trattamento trascuriamo l'esistenza delle interfasi. Questa è un'approssimazione che però genera un errore piccolo quando si considerano sistemi grandi.

**Esempio  $E$** 

L'energia di una fase massiva dipende da  $N$  (numero di molecole nella fase), l'energia superficiale dipende da  $N^{2/3}$  il rapporto è  $N^{-1/3}$  quindi per  $N \sim N_0$  (Numero di Avogadro) l'errore è  $\sim 10^{-8}$

Consideriamo alcune variabili estensive.

Per l'energia:

$$E = \sum_{\alpha=1}^{\nu} E_{\alpha}$$

per l'entropia:

$$S = \sum_{\alpha=1}^{\nu} S_{\alpha}$$

per il volume:

$$V = \sum_{\alpha=1}^{\nu} V_{\alpha}$$

numero di moli per la specie  $i$ -esima:

$$n_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_{i\alpha}$$

La variazione al I ordine di  $E$  sarà:

$$\delta E = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[ T_{\alpha} \delta S_{\alpha} - p_{\alpha} \delta V_{\alpha} + \sum_{i=1}^r \mu_{\alpha i} \delta n_{\alpha i} \right]$$

La condizione di equilibrio è

$$(\delta E)_{S,V,\{n_i\}} \geq 0$$

Poiché  $S, V, \{n_i\}$  sono fissi dovrà essere:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta S_{\alpha}$$

per il volume:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta V_{\alpha}$$

numero di moli per la specie  $i$ -esima:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta n_{i\alpha} \quad \forall i = 1, \dots, r$$

Figura 2.1: Il sottosistema A è caratterizzato da  $n_1, \mu_1$ , il sottosistema B da  $n_2, \mu_2$

Per semplicità consideriamo un sistema bifasico ( $\nu = 2$ ), allora

$$\delta S_1 = -\delta S_2 \quad (2.1)$$

$$\delta V_1 = -\delta V_2 \quad (2.2)$$

$$\delta n_{1i} = -\delta n_{2i} \quad (2.3)$$

E la variazione al I ordine di  $E$  con  $S, V, \{n_i\}$  costanti è

$$0 \leq (\delta E)_{S,V,\{n_i\}} = (T_1 - T_2)\delta S_1 - (p_1 - p_2)\delta V_1 + \sum_{i=1}^r (\mu_{1i} - \mu_{2i})\delta n_{1i}$$

Poiché la relazione deve valere  $\forall \delta S_1, \forall \delta V_1, \forall \delta n_{1i}$  e queste variazioni sono disaccoppiate occorre che

$$T_1 = T_2 \quad (2.4)$$

$$V_1 = V_2 \quad (2.5)$$

$$\mu_{1i} = \mu_{2i} \quad \forall i = 1, \dots, r \quad (2.6)$$

per garantire

$$(\delta E)_{S,V,\{n_i\}} = 0$$

per piccoli spostamenti dall'equilibrio.

Il criterio  $(\delta E)_{S,V,\{n_i\}} \geq 0$  ha portato ad un insieme di criteri per l'equilibrio che sono condizioni necessarie e sufficienti.

### Qual'è il significato dei potenziali chimici?

$\mu_1 = \mu_2$  garantisce l'equilibrio della massa.

Cosa provoca un gradiente in  $\mu$ ?

Consideriamo il sistema isolato

supponiamo  $\mu_1 > \mu_2$ . il flusso di massa porterà all'equilibrio  $\mu_1 = \mu_2$ .

Se non si compie lavoro e non c'è flusso di calore nel sistema

$$\Delta S > 0$$

o

$$\Delta S = -\frac{\mu_1}{T}\Delta n_1 - \frac{\mu_2}{T}\Delta n_2$$

ma poiché

$$\Delta n_1 = -\Delta n_2$$

possiamo scrivere

$$\Delta S = - \left( \frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T} \right) \Delta n_1 > 0$$

per ipotesi  $(\mu_1 - \mu_2) > 0$  quindi  $\Delta n_1 < 0$ .

La materia fluisce dalle regioni ad alto  $\mu$  a quelle a basso.

$$-\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right)$$

è una forza generalizzata che provoca un flusso di materia. Analogamente

$$-\nabla \left( \frac{1}{T} \right)$$

è una forza generalizzata che provoca un flusso di calore.

Le grandezze intensive il cui gradiente causa un flusso della loro variabile coniugata sono spesso indicate come campi o affinità termodinamiche.

## 2.1 Stabilità

La condizione per un equilibrio stabile è

$$(\Delta E)_{S,V,n} > 0$$

per tutti gli spostamenti fuori dall'equilibrio.

Per spostamenti sufficientemente piccoli

$$(\delta E)_{S,V,n} \geq 0$$

per sistemi non vincolati, dove le variabili estensive possono fluttuare

$$(\delta E)_{S,V,n} = 0$$

Per cui all'equilibrio e vicino

$$(\Delta E)_{S,V,n} = (\delta^2 E)_{S,V,n} + (\delta^3 E)_{S,V,n} + \dots$$

per spostamenti sufficientemente piccoli il termine quadratico domina, Per cui si ha  $(\delta^2 E)_{S,V,n} \geq 0$  come criterio di stabilità.

Se vale  $> 0$  il sistema è stabile a piccole fluttuazioni dall'equilibrio.

Se vale  $= 0$  la stabilità è indeterminata e si devono esaminare i termini successivi dello sviluppo in serie.

Se vale  $< 0$  allora il sistema non è stabile e la più piccola fluttuazione causerà il sistema a cambiare macroscopicamente.

Figura 2.2: figura che illustra il sistema

### 2.1.1 Esempio

Consideriamo un sistema composto da due compartimenti e le seguenti fluttazioni:

$$\delta S = 0 = \delta S_1 + \delta S_2 \quad (2.7)$$

$$\delta V_1 = \delta V_2 = \delta n_1 = \delta n_2 = 0 \quad (2.8)$$

$$\delta^2 E = \delta^2 E_1 + \delta^2 E_2 = \quad (2.9)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E_1}{\partial S_1^2} \right) (\delta S_1)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E_2}{\partial S_2^2} \right) (\delta S_2)^2 \quad (2.10)$$

Poiché

$$\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n} = T$$

e

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,n} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,n} = \frac{T}{C_v}$$

si avrà

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} = \frac{1}{2} (\delta S_1)^2 \left[ \frac{T_1}{C_{v_1}} + \frac{T_2}{C_{v_2}} \right]$$

ma all'equilibrio  $T_1 = T_2 = T$  per cui

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} = \frac{1}{2} (\delta S_1)^2 T \left[ \frac{1}{C_{v_1}} + \frac{1}{C_{v_2}} \right]$$

Poiché

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} \geq 0$$

questo implica che

$$T \left[ \frac{1}{C_{v_1}} + \frac{1}{C_{v_2}} \right] \geq 0$$

Poiché la suddivisione del sistema è arbitraria

$$\frac{T}{C_v} \geq 0$$

e quindi

$$C_v \geq 0$$

Pertanto un sistema stabile avrà  $C_v \geq 0$ .

Procediamo per assurdo e ipotizziamo  $C_v < 0$  considerando 2 sistemi in contatto ma non in equilibrio termico ( $T_1 \neq T_2$ ).

Il gradiente di  $T$  causerà un flusso dal sistema a  $T$  grande a quello a  $T$  inferiore.

Se  $C_v < 0$  si avrebbe un aumento del gradiente e il sistema non raggiungerebbe l'equilibrio.

**Il processo spontaneo indotto da una deviazione dall'equilibrio sarà nella direzione di ristabilire l'equilibrio.**

### esempio

Consideriamo l'energia libera di Helmholtz che in forma differenziale abbiamo visto essere

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

le condizioni di stabilità sono

$$(\Delta A)_{T,V,n} > 0 \quad (2.11)$$

$$(\delta A)_{T,V,n} = 0 \quad (2.12)$$

$$(\delta^2 A)_{T,V,n} \geq 0 \quad (2.13)$$

I vincoli interni agiscono su variabili estensive provocandone una redistribuzione mantenendo il valore totale invariato per cui le variabili intensive  $(T, p)$  non fluttuano.

Consideriamo 2 sottosistemi

$$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \quad (2.14)$$

$$\longrightarrow \delta V_1 = -\delta V_2 \quad (2.15)$$

$$\delta n_1 = \delta n_2 = 0 \quad (2.16)$$

La variazione al II ordine di  $A$ :

$$(\delta^2 A)_{T,V,n} = \frac{1}{2}(\delta V_1)^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 A_1}{\partial V_1^2} \right) + \left( \frac{\partial^2 A_2}{\partial V_2^2} \right) \right] \geq 0$$

Ricordando che

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

implica che

$$\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,n} = -p$$

allora

$$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,n} = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n}$$

si ha

$$- \left[ \left( \frac{\partial p_1}{\partial V_1} \right) + \left( \frac{\partial p_2}{\partial V_2} \right) \right] \geq 0$$

e per l'arbitrarietà della divisione del sistema in 2 sottosistemi

$$- \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right) \geq 0$$

Questo risultato porta a fare delle considerazioni sulla compressibilità isoterma

$$- \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)$$

Se incrementiamo isotericamente la pressione di un sistema stabile il suo volume diminuisce.

### 2.1.2 Ulteriori considerazioni

Consideriamo il caso

$$\begin{aligned} (\delta^2 A)_{T,V,n} &= 0 \\ \longrightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} &= 0 \end{aligned}$$

Poniamo

$$\begin{aligned} v = \frac{V}{n} \longrightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= 0 \\ \delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 = 0 \longrightarrow \Delta V_1 = -\Delta V_2 \end{aligned}$$

e

$$\delta n_1 = \delta n_2 = 0$$

Con queste condizioni possiamo scrivere

$$(\Delta A)_{T,V,n} = (\delta^3 A)_{T,V,n} + (\delta^3 A)_{T,V,n} + \dots > 0$$

Per piccole perturbazioni il termine cubico domina per cui se

$$(\delta^3 A)_{T,V,n} \geq 0$$

avremo

$$(\delta V_1)^3 \left[ \left( \frac{\partial^3 A_1}{\partial V_1^3} \right)_{T,n} - \left( \frac{\partial^3 A_2}{\partial V_2^3} \right)_{T,n} \right] \geq 0$$

Poiché deve valere  $\forall \delta V_1 \in \mathcal{R}$  e poiché

$$\left(\frac{\partial^3 A_1}{\partial V_1^3}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial^2 p_1}{\partial V_1^2}\right)_{T,n} = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial^2 p_1}{\partial v_1^2}\right)_T$$

pertanto

$$\frac{1}{n_1^2} \left(\frac{\partial^2 p_1}{\partial v_1^2}\right)_T - \frac{1}{n_2^2} \left(\frac{\partial^2 p_2}{\partial v_2^2}\right)_T = 0$$

e poiché la suddivisione in sottosistemi è arbitraria

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \longrightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

### 2.1.3 Regola generale di stabilità

Sia  $\Phi$  l'energia interna o una sua trasformata di Legendre, sia  $\Phi$  una funzione naturale delle variabili estensive  $\{X_i\}_{i=1,r}$  e delle variabili intensive  $\{I_i\}_{i=r+1,n}$  allora il differenziale totale di  $\Phi$

$$d\Phi = \sum_{i=1}^r I_i dX_i - \sum_{i=r+1}^n X_i dI_i$$

e i criteri di stabilità sono

$$\left(\frac{\partial I_j}{\partial X_j}\right)_{\{X_i\}_{i \neq j}} \geq 0$$

con  $I_j$  e  $X_j$  variabili coniugate!!!

### 2.1.4 Riepilogo

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S \geq 0 \tag{2.17}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,V,\{n_j\}_{j \neq i}} \geq 0 \tag{2.18}$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} = C_p \geq 0 \tag{2.19}$$

mentre non si hanno informazioni dalla II legge sul segno di

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

e

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,V,\{n_k\}_{k \neq i, i \neq j}}$$

in quanto non sono derivate di proprietà intensive rispetto alle loro variabili coniugate.

# Capitolo 3

## Fondamenti della meccanica statistica

La meccanica statistica rappresenta la fondamenta a livello molecolare della termodinamica.

Consideriamo la materia composta di particelle (atomi, molecole, elettroni, nuclei) che obbediscono a livello microscopico a particolari leggi e che hanno una funzione che descrive come interagiscono fra di loro.

Assumiamo che il numero di queste particelle sia molto grande.

Vogliamo mettere in relazione proprietà microscopiche con osservabili macroscopiche.

Dinamica microscopica  $\longrightarrow$  Osservabili

Relazione fra dinamica microscopica e fluttuazioni.

Risolvere le equazioni del moto per  $N \sim 10^{23}$ .

Limite attuale? molto lontano da  $N$

Quando  $N$  cresce la complessità cresce dobbiamo ricercare delle “regolarità” (parametri d’ordine,  $\dots$ ).

La termodinamica insegna che per caratterizzare sistemi grandi all’equilibrio bastano poche variabili.

**Hp**

Le regolarità che consentono di descrivere i sistemi grandi con poche variabili sono una conseguenza di leggi statistiche.

Si può predire quali grandezze sono costanti o caratterizzabili dal loro valor medio?

In generale, se un’osservabile di un sistema dipende da poche variabili allora possiamo assumere che possa essere descritta con la meccanica statistica.

### 3.0.5 Metodo statistico e insiemi

**Hp**

Supponiamo di osservare un sistema a molti corpi in un particolare stato microscopico.

La sua caratterizzazione richiede un numero enormi di variabili.

es.

Sistema quantomeccanico che obbedisce all'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \mathcal{H} |\psi\rangle$$

Per specificare il vettore di stato  $|\psi\rangle$  ad un dato istante occorre un numero di variabili  $\mathcal{O}(N)$  con  $N$  numero delle particelle.

Consideriamo il caso stazionario

$$\mathcal{H} |\psi_\nu\rangle = E_\nu |\psi_\nu\rangle$$

l'indice  $\nu$  rappresenta la contrazione di  $DN$  numeri quantici (dove  $D$ =dimensionalità).

Specificato lo stato iniziale, la sua evoluzione temporale è determinata dall'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo.

Si può fare una considerazione analoga per un sistema classico.

Si considerino punti nello spazio delle fasi

$$(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$$

I punti dello spazio delle fasi caratterizzano completamente lo spazio meccanico (microscopico!) di un sistema classico.

L'evoluzione è determinata risolvendo l'equazioni del moto, una volta fissate le condizioni iniziali specificando completamente il primo punto dello spazio delle fasi.

L'evoluzione temporale di un sistema a molti corpi può essere descritta come una linea nello "spazio degli stati" (nel caso classico "spazio delle fasi" o spazio di Hilbert esplorato dai vettori di stato  $|\psi_\nu\rangle$  nel caso quantistico).

Quando si prepara il sistema possiamo fissare alcune variabili per esempio:  $E$  energia totale;  $N$  numero di particelle;  $V$  volume.....

questo vincola il sistema a muoversi su una superficie dello spazio degli stati.

La dimensionalità della superficie rimane enormemente alta.

### **I concetto base**

Se aspettiamo un tempo sufficientemente lungo il sistema esplorerà (o andrà sufficientemente vicino a esplorare) tutti gli stati microscopici compatibili con i vincoli imposti per definire (o controllare) il sistema.

Immaginiamo di compiere, mentre il sistema evolve, un numero  $N$  di misure indipendenti sul sistema.

Il valore ottenuto da queste misure per una grandezza  $G$  è

$$G_{obs} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G_i$$

$G_i$  è il valore che corrisponde all' $i$ -esima misura.

Si assume che il tempo necessario ad effettuare la misura sia molto corto in modo da poter considerare il sistema al tempo  $i$  in un solo stato microscopico.

Ripartizioniamo la somma.

Se il sistema si trova nello stato  $\nu$  allora  $\langle \nu | G | \nu \rangle = G_\nu$  è il valore di aspettazione per la grandezza  $G$  nello stato  $\nu$ .

Definiamo il numero di volte che viene osservato lo stato  $\nu$

$$n_\nu = \sum_{i=1}^N \delta(G_i - G_\nu)$$

allora

$$G_{obs} = \sum_{\nu} \frac{n_\nu}{N} G_\nu$$

$\frac{n_\nu}{N} = P_\nu$  è la probabilità di trovare il sistema nello stato  $\nu$ .

**IMPORTANTE!!!** deve essere valida l'assunzione che il tempo su cui si media è sufficientemente lungo!

$$G_{obs} = \sum_{\nu} P_\nu G_\nu = \langle G \rangle \quad \textit{ensemble average}$$

Il termine "ensemble" o insieme indica la collezione di tutti i possibili stati microscopici compatibili con i vincoli con cui abbiamo caratterizzato il sistema macroscopicamente.

Per esempio l'insieme microcanonico è caratterizzato da NVE costanti, l'insieme canonico da NVT costanti  $\rightarrow$  E fluttua!

Per un sistema a molti corpi si assume valida l'ergodicità.

media temporale = media nello spazio degli stati

Il sistema è caotico a livello delle particelle.

Il tempo della misura deve essere molto maggiore del tempo di rilassamento ( $\tau_{relax}$ ).

$\tau_{relax}$  = tempo in cui il sistema perde completamente la memoria (o correlazione) delle sue condizioni iniziali.

Se il tempo della misura

$$\tau_{mis} = N\tau_{relax}$$

significa che abbiamo  $N$  misure indipendenti.

In pratica si considerano misure su sistemi macroscopici per periodi di tempo piccoli ma il concetto di media sull'insieme è applicabile.

Il sistema lo possiamo vedere come suddiviso in un insieme di molti sistemi macroscopici.

Se i sottosistemi sono sufficientemente grandi il comportamento a livello delle particelle in un sottosistema è scorrelato da quello degli altri sottosistemi (comportamento indipendente).

Affinché questo sia vero occorre che la dimensione minima del campione sia maggiore della lunghezza della correlazione spaziale.

In queste condizioni una singola misura corrisponde a molte misure indipendenti.

Molte misure indipendenti corrispondono ad una media sull'insieme.

### 3.1 Insieme microcanonico

Ogni stato microscopico che può occorrere è possibile e le proprietà osservate sono la media su tutti gli stati microscopici.

#### Probabilità o distribuzione dei vari stati microscopici

Assunzione:

per un sistema isolato con energia totale,  $E$ , e dimensioni fissate (numero delle particelle e volume) tutti gli stati microscopici hanno all'equilibrio termodinamico la stessa probabilità.

Lo stato di equilibrio macroscopico corrisponde alla situazione più caotica.

La distribuzione degli stati microscopici con la stessa energia ( $E$ ), volume ( $V$ ) e numero di particelle ( $N$ ) è completamente uniforme.

Definiamo:

$\Omega(N, V, E)$  = numero degli stati microscopici caratterizzati da numero di particelle,  $N$ , volume,  $V$ , e energia,  $E$ , compresa fra  $E$  e  $E + \delta E$ .

$\delta E$  è un intervallo di energia dovuto all'impossibilità di specificare in modo assolutamente preciso l'energia di un sistema macroscopico.

Se  $\delta E = 0$  allora  $\Omega(N, V, E)$  è una funzione discontinua che misura la degenerazione degli stati.

Usando un  $\delta E \neq 0$  si ottiene una funzione  $\Omega(N, V, E)$  continua.

Le proprietà termodinamiche risultano sostanzialmente non influenzate dalla scelta di  $\delta E$  purché  $\delta E \ll E$  poiché  $\Omega(N, V, E)$  è una funzione rapidamente crescente di  $E$ .

Di solito il  $\delta E$  viene omissso per semplicità di notazione.

Per sistemi macroscopici i livelli energetici sono spesso molto vicini per cui possono essere assimilati ad un continuo, in questo caso si può introdurre la densità degli stati:

$$\bar{\Omega}(N, V, E)dE$$

che conta il numero degli stati con energia compresa fra  $E$  e  $E + dE$

$$\bar{\Omega}(N, V, E) = \sum_i^{\text{stati}} \delta(\mathcal{E}_i - E)$$

La probabilità di uno stato macroscopico  $\nu$  per un sistema all'equilibrio nell'insieme NVE è

$$P_\nu = \frac{1}{\bar{\Omega}(N, V, E)}$$

per tutti gli stati nell'insieme altrimenti  $P_\nu = 0 \forall E_\nu \neq E$ .

Quest'insieme è chiamato microcanonico.

Definiamo l'entropia come

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

con  $k_B = 1.380 \cdot 10^{-16} \text{ergK}^{-1}$  costante di Boltzmann.

S è estensiva.

**hp** consideriamo un sistema composto da due stati A e B con  $\Omega_A$  e  $\Omega_B$  allora il sistema A+B avrà un numero di stati  $\Omega_A \cdot \Omega_B$  quindi

$$S_{A+B} = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B \ln(\Omega_A) + k_B \ln(\Omega_B) = S_A + S_B$$

## II legge espressa in forma differenziale.

Consideriamo un sistema NVE dividiamolo con un vincolo interno in due parti  $N_1, V_1, E_1$  e

$$\Omega(N_1, V_1, E_1) + \Omega(N_2, V_2, E_2) < \Omega(N, V, E) = \Omega(N_1, V_1, E_1) \cdot \Omega(N_2, V_2, E_2)$$

quindi

$$S(N, V, E) > S(N, V, E + \text{vincoli})$$

→ significato statistico dell'entropia:

all'equilibrio la massimazione dell'entropia corrisponde alla massimazione del disordine.

La temperatura è stata precedentemente definita

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

sostituiamo  $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$

$$\left( \frac{\partial k_B \ln \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

quindi

$$k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

da cui

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$

Poiché  $T > 0 \rightarrow \Omega(N, V, E)$  è una funzione crescente monotona di E.

### 3.1.1 Insieme Canonico (NVT)

In termodinamica un cambio di variabili corrisponde ad effettuare una trasformata di Legendre, in termodinamica statistica ad un cambio di insieme.

Insieme canonico:  $E$  fluttua,  $T$  è costante (contatto con bagno termico a temperatura  $T$  o temperatura inversa  $\beta$ ).

Consideriamo un insieme di stati di energia definita

$$E_\nu \psi_\nu = \mathcal{H} \psi_\nu$$

soluzioni dell'equazione di Schroedinger, immersi in un bagno termico (Fig. 3.1).

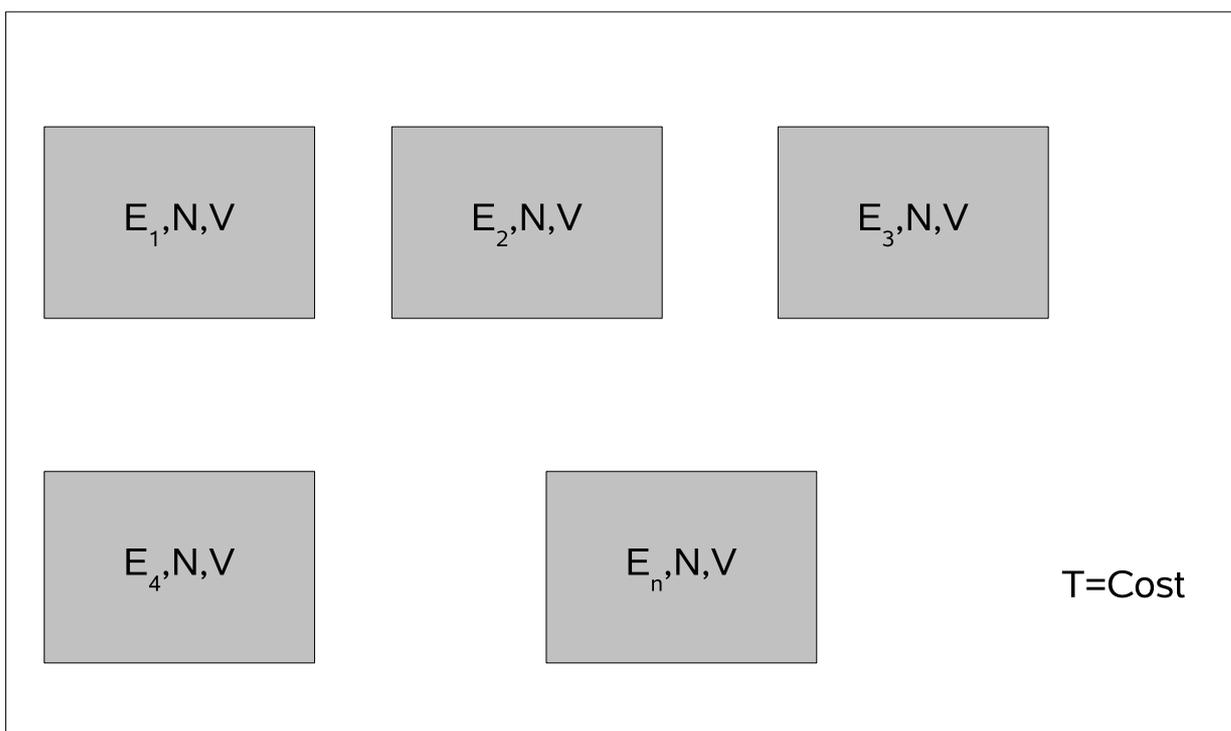


Figura 3.1: Stati caratterizzati dallo stesso volume ( $V$ ) e numero di particelle ( $N$ ) circondati da bagno termico a  $T = Costante$

Possiamo considerare il sistema canonico come un sottosistema di un sistema microcanonico: un sistema a  $T$  costante circondato da un bagno termico, il sistema globale è a Energia costante. (Fig. 3.2).

L'energia totale del sistema  $E = E_B + E_\nu = costante$ .

Gli stati energetici del bagno formano un continuo.

Quindi

$$\frac{d\Omega}{dE}$$

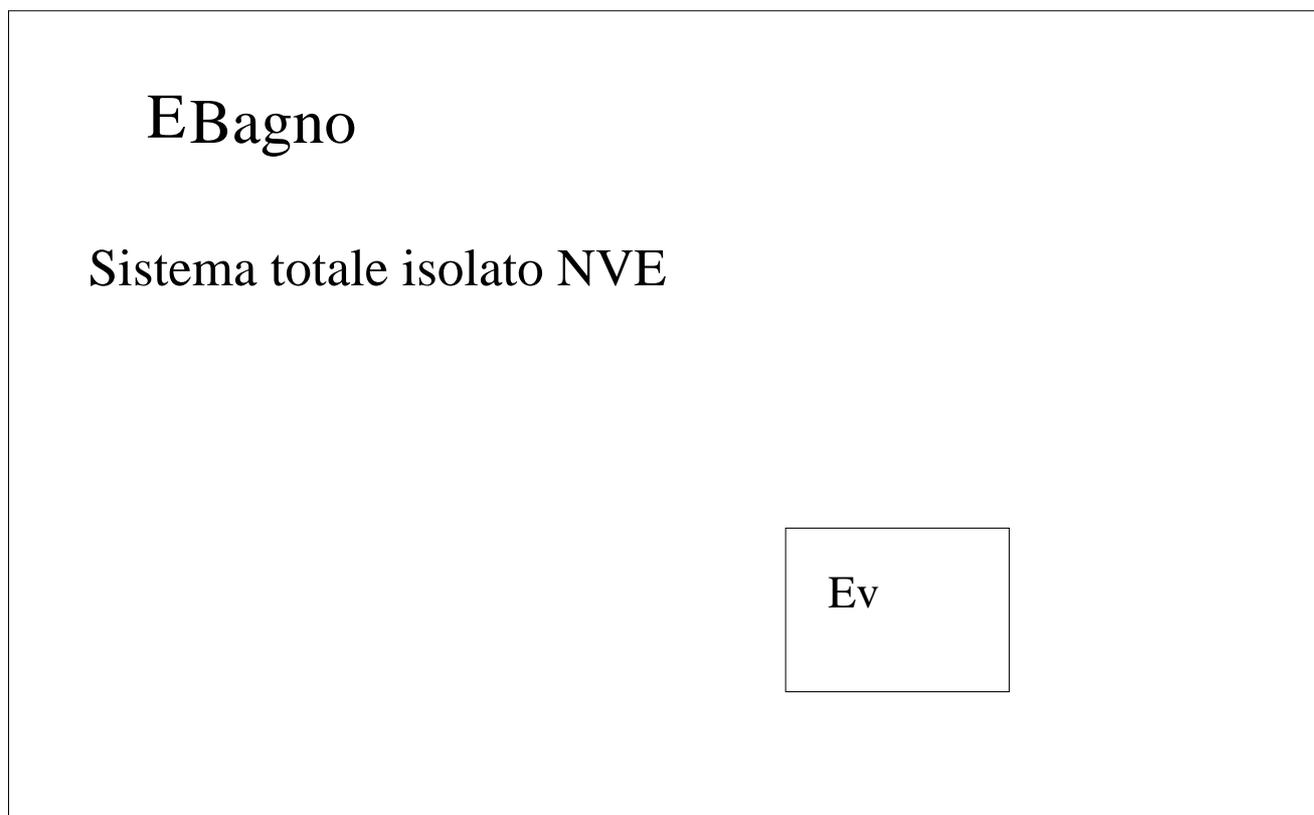


Figura 3.2: Sistema globale NVE con sottosistema NVT

è ben definita.

Assumiamo che il sistema sia in uno stato ben definito  $\nu$  allora il numero degli stati accessibili al sistema + bagno

$$\Omega(E_B) = \Omega(E - E_\nu)$$

per il principio dei pesi uguali la probabilità di osservare il sistema nello stato  $\nu$

$$P_\nu \propto \Omega(E - E_\nu) = \exp\{\ln[\Omega(E - E_\nu)]\}$$

Poiché  $E_\nu \ll E$  possiamo espandere  $\ln[\Omega(E - E_\nu)]$  in serie di Taylor

$$\ln[\Omega(E - E_\nu)] = \ln \Omega(E) - E_\nu \left( \frac{d \ln \Omega}{dE} \right) + \dots$$

poiché  $S = k \ln \Omega$  è una funzione che si comporta bene e

$$\left( \frac{d \ln \Omega}{dE} \right)_{NV} = \frac{1}{k} \left( \frac{dS}{dE} \right)_{NV} = \frac{1}{kT} = \beta$$

allora

$$\ln[\Omega(E - E_\nu)] = \ln \Omega(E) - E_\nu \beta$$

e quindi

$$P_\nu \propto \exp[-\beta E_\nu]$$

legge di distribuzione canonica o di Boltzmann.

La costante di normalizzazione si determina da  $\sum_\nu P_\nu = 1$ .

Pertanto

$$P_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu}} = \frac{e^{-\beta E_\nu}}{Q}$$

dove

$$Q = Q(\beta, N, V) = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu}$$

è la funzione di partizione canonica.

### Calcolo dell'energia media

$$\langle E \rangle = \langle E_\nu \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu \quad (3.1)$$

$$= \frac{\sum_\nu E_\nu e^{-\beta E_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu}} \quad (3.2)$$

ma

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = \sum_\nu \frac{\partial e^{-\beta E_\nu}}{\partial \beta} = - \sum_\nu E_\nu e^{-\beta E_\nu}$$

quindi

$$\langle E \rangle = \frac{- \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{NV}}{Q} = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{NV}$$

**$\ln Q$  a meno di una costante moltiplicativa è una funzione termodinamica.**

Consideriamo l'energia libera

$$A = E - TS$$

e la sua derivata parziale rispetto alla temperatura inversa

$$\left( \frac{\partial \beta A}{\partial \beta} \right)_{NV} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \beta E - \frac{S}{k_B} \right] = E$$

Si può quindi dimostrare che

$$A = -k_B T \ln Q = - \frac{\ln Q}{\beta}$$

Le energie  $E_\nu$  sono autovalori dell'equazione di Schroedinger del sistema, difficili se non impossibili da ottenere, fortunatamente non occorre risolvere l'equazione poichè

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu} = \sum_{\nu} \langle \nu | e^{-\beta \mathcal{H}} | \nu \rangle = \text{tr} e^{-\beta \mathcal{H}}$$

La traccia è indipendente dalla rappresentazione

$$\text{tr}(A) = \text{tr}(SS^{-1}A) = \text{tr}(S^{-1}AS)$$

(inserita identità, proprietà ciclica della traccia).

Una volta noto  $\mathcal{H}$  si può usare un qualsiasi insieme completo di funzioni d'onda per calcolare  $Q$ .

$Q = e^{-\beta \mathcal{H}}$  può essere calcolato senza risolvere l'equazione di Schroedinger!!!

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{\nu} E_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}}{\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}} = \frac{\text{tr}(\mathcal{H} e^{-\beta E_{\nu}})}{\text{tr}(e^{-\beta E_{\nu}})}$$

Nel limite di sistemi grandi l'insieme microcanonico e canonico hanno la stessa energia (aumentando le dimensioni si riducono le fluttuazioni).

La somma sugli stati  $\nu$  può essere ripartizionata

$$Q = \sum_{\nu}^{\text{stati}} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (3.3)$$

$$= \sum_l^{\text{livelli}} \Omega(E_l) e^{-\beta E_l} \quad (3.4)$$

dove  $\Omega(E_l)$  è la degenerazione dello stato  $E_l$ .

Nel limite di un sistema molto grande  $\Omega(E_l) \rightarrow \bar{\Omega}(E)$ , densità degli stati, e

$$Q = \int_0^{\infty} \bar{\Omega}(E) e^{-\beta E} dE$$

Per un sistema grande la funzione di partizione canonica è la trasformata di Laplace della funzione  $\bar{\Omega}(E)$  del microcanonico.

## 3.2 Nota matematica: Trasformate di Laplace

La trasformata di Laplace,  $f(s)$ , di una funzione  $F(t)$  è definita

$$f(s) = \mathcal{L}\{F(t)\} = \lim_{a \rightarrow \infty} \int_0^a e^{-st} F(t) dt \quad (3.5)$$

$$= \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt \quad s \in \mathcal{R} \vee s \in \mathcal{C} \wedge \Re(s) > 0 \quad (3.6)$$

Non è necessario che esista  $\int_0^\infty F(t)dt$ , è sufficiente che esista un  $s_0$  tale che

$$| e^{-s_0 t} F(t) | \leq M$$

dove  $M$  è un numero grande ma finito. Per  $\forall t > t_0$  la trasformata esiste  $\forall s > s_0$ .

$\mathcal{L}\{e^{t^2}\}$  non esiste!

La trasformata di Laplace non esiste anche in casi di forte singolarità per  $t \rightarrow 0$ , per esempio non esiste  $\mathcal{L}\{t^{-1}\}$ .

Le trasformate di Laplace sono lineari: ammettiamo che esistano le seguenti trasformate

$$\mathcal{L}\{F(t)\} = f(s) \wedge \mathcal{L}\{G(t)\} = g(s)$$

allora

$$\mathcal{L}\{aF(t) + bG(t)\} = a\mathcal{L}\{F(t)\} + b\mathcal{L}\{G(t)\}$$

### Esempio 1

$$F(t) = 1 \quad \forall t > 0 \quad (3.7)$$

$$\mathcal{L}\{1\} = \int_0^\infty e^{-st} dt = \frac{1}{s} \quad \forall s > 0 \quad (3.8)$$

### Esempio 2

$$F(t) = e^{kt} \quad \forall t > 0 \quad (3.9)$$

$$\mathcal{L}\{e^{kt}\} = \int_0^\infty e^{kt} e^{-st} dt = \frac{1}{s-k} \quad \forall s > k \quad (3.10)$$

### Esempio 3

$$\cosh(kt) = \frac{1}{2} (e^{kt} + e^{-kt}) \quad (3.11)$$

$$\mathcal{L}\{\cosh(kt)\} = \frac{s}{s^2 - k^2} \quad (3.12)$$

### Esempio 4

$$\sinh(kt) = \frac{1}{2} (e^{kt} - e^{-kt}) \quad (3.13)$$

$$\mathcal{L}\{\sinh(kt)\} = \frac{k}{s^2 - k^2} \quad (3.14)$$

**Esempio 5**

$$\cos(kt) = \cosh(ikt) \quad (3.15)$$

$$\mathcal{L}\{\cos(kt)\} = \frac{s}{s^2 + k^2} \quad (3.16)$$

**Esempio 6**

$$\sin(kt) = -i \sinh(ikt) \quad (3.17)$$

$$\mathcal{L}\{\sin(kt)\} = \frac{k}{s^2 + k^2} \quad (3.18)$$

**Esempio 7**

$$F(t) = t^n \quad (3.19)$$

$$\mathcal{L}\{t^n\} = \int_0^\infty e^{-st} t^n dt = \frac{n!}{s^{n+1}} \quad \forall s > 0 \wedge \forall n > -1 \quad (3.20)$$

**Teorema**

Esiste la funzione inversa.

$$\mathcal{L}\{F(t)\} = f(s) \longrightarrow \mathcal{L}^{-1}\{f(s)\} = F(t)$$

**Teorema di unicità**

Se due funzioni  $F_1(t)$  e  $F_2(t)$  hanno la stessa trasformata di Laplace

$$\mathcal{L}\{F_1(t)\} = f(s) = \mathcal{L}\{F_2(t)\}$$

allora

$$F_1(t) - F_2(t) = N(t)$$

dove  $N(t)$  è una funzione nulla

$$\int_0^{t_0} N(t) dt = 0 \quad \forall t_0 > 0$$

Per tutte le applicazioni pratiche  $N(t)$  può essere presa uguale a zero per qualsiasi valore di  $t$ .

Pertanto la trasformata di Laplace può essere considerata unica (teorema di Lerch).

La trasformata inversa ( $\mathcal{L}^{-1}$ ) si ottiene generalmente con il calcolo dei residui ma in ogni caso le trasformate dirette e inverse di Laplace si trovano tabulate.

**Esempio 8**

Trasformata di Laplace di una derivata prima

$$\mathcal{L}\{F'(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{dF(t)}{dt} dt \quad \text{integrazione per parti} \quad (3.21)$$

$$= e^{-st} F(t) \Big|_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt \quad (3.22)$$

$$= -F(0) + s\mathcal{L}\{F(t)\} \quad (3.23)$$

**Esempio di applicazione: Oscillatore armonico**

Condizioni iniziali:

$$\begin{cases} x(0) = 0 \\ \dot{x}(0) = 0 \end{cases}$$

Equazione del moto

$$m\ddot{x}(t) + Kx(t) = 0$$

Prendiamo la trasformata di Laplace

$$m\mathcal{L}\{\ddot{x}(t)\} + K\mathcal{L}\{x(t)\} = 0$$

(per la derivata seconda si applica 2 volte la trasformata della derivata prima) si ottiene

$$ms^2x(s) - msx(0) + Kx(s) = 0$$

abbiamo ottenuto un'equazione di II grado!!! Risolvendo

$$x(s) = x(0) \frac{s}{s^2 + \omega_0^2}$$

dove  $\omega_0^2 = \frac{K}{m}$ . Effettuiamo la trasformata inversa

$$x(t) = x(0) \cos \omega_0 t$$

che è il risultato che ci si aspettava.

**3.3 Trasformate di Laplace e relazioni fra insiemi**

Avevamo trovato che la funzione di partizione canonica è

$$Q(\beta, N, V) = \mathcal{L}\{Q(N, V, E)\}$$

poiché la trasformata di Laplace è unica le due funzioni contengono le stesse informazioni.

Pertanto l'ampiezza delle fluttuazioni in  $T$  nel microcanonico e in  $E$  nel canonico devono tendere a 0 per un sistema grande. Ricordando che

$$Q = \sum_{\nu} \exp[-\beta E_{\nu}]$$

consideriamo la media del quadrato della fluttuazione dell'energia nel canonico

$$\begin{aligned} \langle (\delta E)^2 \rangle &= \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= \sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu}^2 - \left( \sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Ricordando che

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{NV} = - \sum_{\nu} E_{\nu} \exp[-\beta E_{\nu}] = Q \langle E \rangle$$

e

$$\left( \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{NV} = - \sum_{\nu} E_{\nu}^2 \exp[-\beta E_{\nu}] = Q \langle E^2 \rangle$$

l'eq.(3.24) diventa

$$\begin{aligned} \langle (\delta E)^2 \rangle &= \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{NV} - \frac{1}{Q^2} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{NV}^2 \\ &= \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{NV} \\ &= - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{NV} \end{aligned} \quad (3.25)$$

effettuiamo il cambio di variabile

$$\begin{aligned} \beta = \frac{1}{k_B T} &\longrightarrow d\beta = -\frac{1}{k_B T^2} dT \\ &\longrightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \end{aligned} \quad (3.26)$$

possiamo scrivere

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = - \left( -k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{NV}$$

ed essendo

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{NV}$$

si ottiene

$$\langle(\delta E)^2\rangle = - \left( -k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{NV} = k_B T^2 C_V$$

Questo correla l'ampiezza delle fluttuazioni dell'energia al tasso di cambiamento dell'energia con la temperatura.

Il rapporto fra la dispersione dell'energia e il suo valor medio è:

$$\frac{\sqrt{\langle(E - \langle E \rangle)^2\rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle} \sim \frac{\mathcal{O}(N^{1/2})}{\mathcal{O}(N)} \sim \mathcal{O}(N^{-1/2})$$

quando  $N$  è dell'ordine del numero di Avogadro questo rapporto è trascurabile.

### Esempio

Consideriamo  $N$  particelle indistinguibili e 2 stati energetici che differiscono di un'energia  $\epsilon$ . Lo stato del sistema è descritto da  $\nu = (n_1, n_2, \dots, n_N)$  con  $n_i = 0, 1$ , l'energia

$$E_\nu = \sum_{j=1}^N n_j \epsilon$$

Consideriamo il trattamento nel microcanonico.

La degenerazione del livello  $m = E/\epsilon$  è il numero di modi in cui posso scegliere  $m$  oggetti da un totale di  $N$  per cui

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{(N-m)!m!}$$

Ricordiamo che

$$S = k_B \ln \Omega(E, N)$$

e

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \left( \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{\epsilon} \left( \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial m} \right)_N$$

Applichiamo l'approssimazione di Stirling <sup>1</sup>  $\ln M! \approx M \ln M - M$

---

<sup>1</sup>L'approssimazione di Stirling assume  $M$  grande infatti

$$\ln M! = \sum_{i=1}^M \ln i \simeq \int_1^M \ln i di \quad \text{integrando per parti} = M \ln M - M$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial m} \ln \frac{N!}{(N-m)!m!} &= \frac{\partial}{\partial m} [\ln N! - \ln(N-m)! - \ln m!] \\
&= - \frac{\partial}{\partial m} [(N-m) \ln(N-m) - (N-m)m \ln m - m] \\
&= \ln \left( \frac{N}{m} - 1 \right)
\end{aligned} \tag{3.27}$$

da cui si ricava che

$$\beta\epsilon = \ln \left( \frac{N}{m} - 1 \right)$$

e

$$\frac{m}{N} = \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

Pertanto l'energia è

$$E = m\epsilon = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

Consideriamo i casi limite

$$\begin{aligned}
T = 0 &\longrightarrow E = 0 \\
T = \infty &\longrightarrow E = \frac{N\epsilon}{2}
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Consideriamo adesso lo stesso sistema nell'insieme canonico. Partiamo da

$$-\beta A = \ln Q = \ln \sum_{\nu} \exp[-\beta E_{\nu}] \quad \text{con} \quad E_{\nu} = \sum_{j=1}^N n_j \epsilon$$

La funzione di partizione canonica

$$\begin{aligned}
Q(\beta, N) &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N=0,1} \exp[-\beta \sum_{j=1}^N \epsilon n_j] \\
&= \prod_{j=1}^N \sum_{n_j=0,1} \exp[-\beta \epsilon n_j] \\
&= \prod_{j=1}^N \{1 + \exp[-\beta \epsilon]\} \\
&= (1 + \exp[-\beta \epsilon])^N
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Per cui

$$-\beta A = N \ln(1 + \exp[-\beta \epsilon])$$

L'energia interna è pertanto

$$\langle E \rangle = \left( \frac{\partial(-\beta A)}{\partial(-\beta)} \right)_N = N \frac{\epsilon \exp[-\beta\epsilon]}{1 + \exp[-\beta\epsilon]} = \frac{N\epsilon}{\exp[\beta\epsilon] + 1}$$

stesso risultato del microcanonico

### 3.4 Insiemi Generalizzati

Abbiamo visto che cambiamenti negli insiemi si possono ottenere mediante trasformate di Legendre.

Vediamo ora perché si possono ottenere con trasformate di Legendre dell'entropia.

Indichiamo delle variabili estensive con  $X$ , allora

$$S = k_B \ln \Omega(E, X)$$

per cui il differenziale sarà

$$\begin{aligned} k_B^{-1} dS &= \beta dE + \xi dX \\ T dS &= dE + k_B T \xi dX \\ dE &= T dS - k_B T \xi dX \\ dE &= T dS - \frac{\xi}{\beta} dX \\ &= T dS + f dX \end{aligned} \tag{3.30}$$

se  $X = N \longrightarrow \xi = -\beta\mu$ ; se  $X = V, N_1, N_2, \dots \longrightarrow \xi = \beta p, -\beta\mu_1, -\beta\mu_2, \dots$  da cui  $-\xi/\beta = f$  forza generalizzata.

#### Esempio

Consideriamo un sistema aperto con una riserva di particelle e calore, (vedi Fig.3.3)

allora si ha per analogia a quanto dimostrato nel canonico:

$$P_\nu = \frac{\exp[-\beta E_\nu - \xi X_\nu]}{\Xi}$$

dove

$$\Xi = \sum_\nu \exp[-\beta E_\nu - \xi X_\nu]$$

$\Xi$  si può ottenere da

$$Q(X, \beta) = \sum_\nu \exp[-\beta E_\nu]$$

mediante trasformata di Laplace.

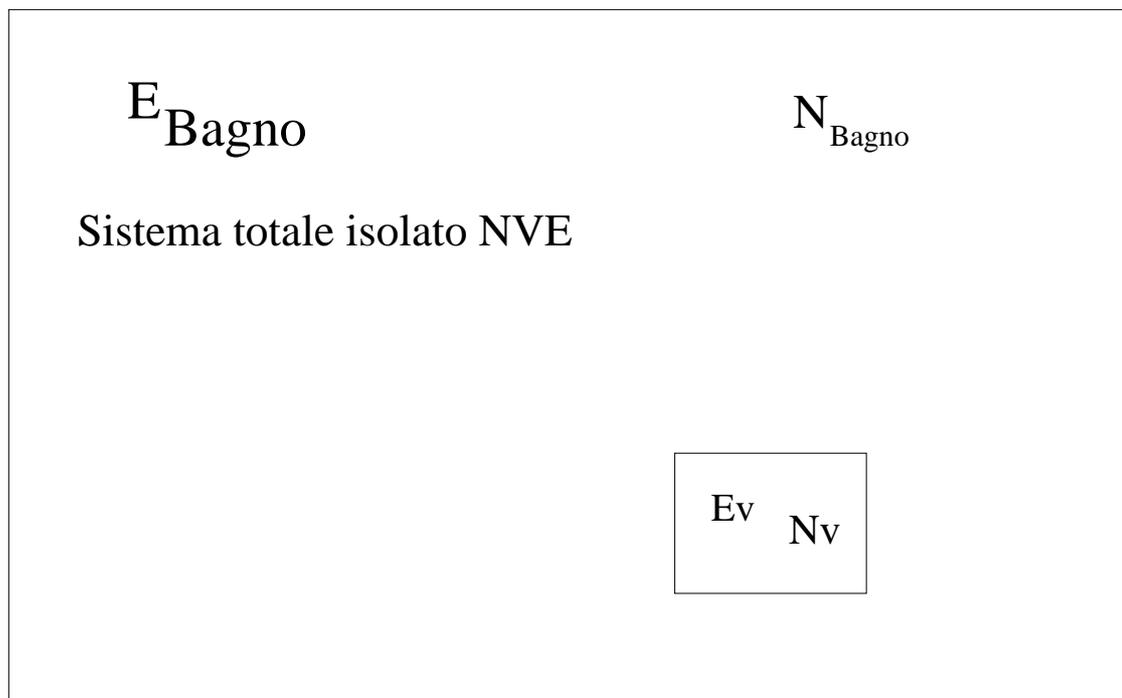


Figura 3.3: Sistema globale NVE con sottosistema  $N\beta\xi$

### Energia media

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu} \quad \text{sostituiamo la probabilità} \\
 &= \frac{\sum_{\nu} \exp[-\beta E_{\nu}] E_{\nu} \exp[-\xi X_{\nu}]}{\sum_{\nu} \exp[-\beta E_{\nu} - \xi X_{\nu}]} \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu} \left( \frac{\partial \exp[-\beta E_{\nu}]}{\partial(-\beta)} \right) \exp[-\xi X_{\nu}] \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu} \left( \frac{\partial \exp[-\beta E_{\nu} - \xi X_{\nu}]}{\partial(-\beta)} \right) \\
 &= \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial(-\beta)} \right) = \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial(-\beta)} \right)_{\xi, Y} \quad \xi, Y \text{ sono variabili estensive che non fluttuano}
 \end{aligned}
 \tag{3.31}$$

In genere per una variabile estensiva  $X$  si ha

$$\langle X \rangle = \sum P_{\nu} X_{\nu} = \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial(-\beta)} \right)_{\beta, Y}$$

dove  $\xi$  è la variabile intensiva coniugata a  $X$ .

In forma differenziale

$$d \ln \Xi = -\langle E \rangle - \langle X \rangle d\xi$$

### 3.5 Formula di Gibbs per l'entropia

Consideriamo la quantità

$$\mathcal{S} = -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \ln P_{\nu} \quad (3.32)$$

con

$$P_{\nu} = \frac{\exp[-\beta E_{\nu} - \xi X_{\nu}]}{\Xi}$$

e quindi

$$\ln P_{\nu} = -\ln \Xi - \beta E_{\nu} - \xi X_{\nu}$$

sostituendo  $\ln P_{\nu}$  in (3.32)

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} (-\ln \Xi - \beta E_{\nu} - \xi X_{\nu}) \\ &= k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \ln \Xi + k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \beta E_{\nu} + k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \xi X_{\nu} \\ &= k_B \ln \Xi + k_B \beta \langle E \rangle + k_B \xi \langle X \rangle \\ \frac{\mathcal{S}}{k_B} &= \ln \Xi + \beta \langle E \rangle + \xi \langle X \rangle \end{aligned} \quad (3.33)$$

Quindi  $\mathcal{S}/k_B$  è la trasformata di Legendre che trasforma  $\Xi$  in una funzione di  $\langle E \rangle$  e  $\langle X \rangle$ .  $\mathcal{S}$  in forma differenziale è:

$$\frac{1}{k_B} d\mathcal{S} = \beta d\langle E \rangle + \xi d\langle X \rangle \quad (3.34)$$

Pertanto

$$\boxed{\mathcal{S} = S \quad \text{Entropia}}$$

In genere l'entropia è data dalla formula di Gibbs

$$\boxed{S = -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \ln P_{\nu}}$$

da confrontarsi con il risultato microcanonico

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

La formula del microcanonico si ottiene dalla formula di Gibbs sostituendo la probabilità del microcanonico

$$\begin{aligned}
 P_\nu &= \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \\
 S &= -k_B \sum_\nu P_\nu \ln P_\nu \\
 &= -k_B \sum_\nu \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \ln \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \\
 &= k_B \sum_\nu \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \ln \Omega(N, V, E) \\
 &= k_B \ln \Omega(N, V, E) \sum_\nu \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \\
 &= k_B \ln \Omega(N, V, E) \sum_\nu P_\nu \\
 &= k_B \ln \Omega(N, V, E)
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

### 3.6 Insieme gran canonico

Sistema aperto di volume  $V$ , e temperatura  $T$ .  $E$  e  $N$  fluttuano. I campi coniugati sono  $\beta$  e  $-\beta\mu$ .  $\nu$  denota lo stato con  $N_\nu$  particelle ed energia  $E_\nu$ .

La probabilità dello stato  $\nu$  è

$$P_\nu = \Xi^{-1} \exp[-\beta E_\nu + \beta\mu N_\nu]$$

con

$$\Xi = \sum_\nu \exp[-\beta E_\nu + \beta\mu N_\nu]$$

Applichiamo la formula di Gibbs per l'entropia

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum_\nu P_\nu \ln P_\nu \\
 &= -k_B \sum_\nu P_\nu \ln \{\Xi^{-1} \exp[-\beta E_\nu + \beta\mu N_\nu]\} \\
 &= -k_B \sum_\nu P_\nu \{-\ln \Xi - \beta E_\nu + \beta\mu N_\nu\} \\
 &= -k_B \{-\ln \Xi \sum_\nu P_\nu - \beta \sum_\nu P_\nu E_\nu + \beta\mu \sum_\nu P_\nu N_\nu\} \\
 &= -k_B \{-\ln \Xi - \beta \langle E \rangle + \beta\mu \langle N \rangle\}
 \end{aligned} \tag{3.36}$$

Poniamo  $\langle E \rangle = E$  e  $\langle N \rangle = N$  e riscriviamo l'entropia

$$TS = T k_B \ln \Xi + E - \mu N$$

e confrontiamola con

$$TS = PV + E - \mu N$$

possiamo quindi scrivere che

$$\boxed{\ln \Xi = \beta p V}$$

Notiamo che

$$\Xi = \sum_{\nu} [\exp[-\beta E_{\nu}] \exp[\beta \mu N_{\nu}]]$$

dipende da  $\beta$ ,  $\beta \mu$  e poiché l'energia è estensiva dal volume.

L'energia libera per un sistema aperto è funzione naturale di  $\beta$ ,  $\beta \mu$  e  $V$ .

Consideriamo le fluttuazioni di  $N$

$$\begin{aligned} \langle (\delta N)^2 \rangle &= \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \sum_{\nu} N_{\nu}^2 P_{\nu} - \sum_{\nu \nu'} N_{\nu} N_{\nu'} P_{\nu} P_{\nu'} \\ &= \left( \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_{\beta V} = \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta V} \end{aligned} \quad (3.37)$$

In termodinamica avevamo trovato

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} \geq 0$$

adesso

$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta V} = \langle (\delta N)^2 \rangle \geq 0$$

Regola generale

$$\boxed{- \left( \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial \xi} \right) = \langle (\delta X)^2 \rangle \geq 0}$$

### 3.7 Fluttuazioni di particelle scorrelate

La legge dei gas perfetti,  $PV = nRT$ , deriva dall'assunzione di assenza di correlazione fra le particelle.

Descriviamo il sistema come un reticolo di celle.

Le celle possono contenere una sola particella.

Gli indici  $\{n_i\}$ ,  $i = 1, \dots, m$  numerano le celle e valgono 1 se la cella è occupata altrimenti 0.

Il numero di particelle è pertanto  $N = \sum_{i=1}^m n_i$ .  
 La fluttuazione quadratica media di  $N$  è

$$\begin{aligned} \langle (\delta N)^2 \rangle &= \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \sum_{ij}^m [\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle] \end{aligned} \quad (3.38)$$

assumiamo le particelle scorrelate

$$\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \quad \forall i \neq j$$

assumiamo anche che la concentrazione sia molto piccola  $\langle n_i \rangle \ll 1$ ,  $n_i = 0, 1$  allora  $n_i^2 = n_i$  e

$$\langle n_i^2 \rangle = \langle n_i \rangle = \langle n_1 \rangle \quad \text{essendo le celle equivalenti}$$

sostituendo

$$\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \quad \forall i \neq j$$

in  $\langle (\delta N)^2 \rangle$  si ottiene

$$\begin{aligned} \langle (\delta N)^2 \rangle &= \sum_{i=1}^m [\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_i \rangle] \\ &= \sum_{i=1}^m [\langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle)] \quad \text{tutti gli } i \text{ sono equivalenti} \quad (3.39) \\ &= m \langle n_1 \rangle (1 - \langle n_1 \rangle) \quad \text{poiché } (1 - \langle n_1 \rangle) \approx 1 \\ &= m \langle n_1 \rangle = \langle N \rangle \end{aligned}$$

nel sistema gran canonico

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta V} = \langle N \rangle$$

dividendo per  $V$  poiché  $\frac{\langle N \rangle}{V} = \rho$

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta} = \rho$$

integrando

$$\beta \mu = \ln \rho + \text{costante}$$

da cui

$$\rho \left( \frac{\partial \beta \mu}{\partial \rho} \right)_{\beta} = 1$$

Figura 3.4: 2 sistemi indipendenti

Riprendiamo l'equazione di stato

$$Nd\mu = -SdT + Vdp$$

riarrangiando

$$SdT = Vdp - Nd\mu$$

dividendo per  $V$

$$\frac{S}{V}dT = dp - \rho d\mu$$

da cui

$$\frac{dp}{d\rho} = \rho \frac{\partial\mu}{\partial\rho}$$

che implica

$$\frac{\partial\beta p}{\partial\rho} = \rho \frac{\partial\beta\mu}{\partial\rho} = 1$$

integrando

$$\beta p = \rho + \text{costante}$$

Prendiamo il limite  $\rho \rightarrow 0$  allora  $p \rightarrow 0$  e la costante  $\rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \beta p &= \rho \\ \frac{1}{k_B T} p &= \frac{N}{V} \\ pV &= k_B N T && \text{ponendo } N = nN_0 && N_0 = \text{Numero di Avogadro} \\ pV &= k_B n N_0 T && \text{ponendo } N_0 k_B = R \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$\boxed{pV = nRT}$$

### 3.8 Estensività dell'entropia

Partiamo dalla formula di Gibbs dell'entropia e dalla II legge

$$S = -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \ln P_{\nu}$$

Consideriamo 2 sistemi indipendenti A e B

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

formula di Gibbs

$$S_{AB} = -k_B \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_{AB}(\nu_A, \nu_B) \ln P_{AB}(\nu_A, \nu_B)$$

i 2 sistemi sono disaccoppiati per ipotesi e quindi

$$P_{AB}(\nu_A, \nu_B) = P_A(\nu_A)P_B(\nu_B)$$

sostituendo

$$\begin{aligned} S_{AB} &= -k_B \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_A(\nu_A)P_B(\nu_B) [\ln P_A(\nu_A) + \ln P_B(\nu_B)] \\ &= -k_B \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_A(\nu_A)P_B(\nu_B) \ln P_A(\nu_A) - k_B \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_A(\nu_A)P_B(\nu_B) \ln P_B(\nu_B) \\ &= -k_B \left( \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) \right) \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \ln P_A(\nu_A) - k_B \left( \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \right) \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) \ln P_B(\nu_B) \\ &= -k_B \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \ln P_A(\nu_A) - k_B \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) \ln P_B(\nu_B) \\ &= S_A + S_B \end{aligned} \tag{3.41}$$

### 3.9 Insieme microcanonico(N,V,E)

Ricaviamo la probabilità dello stato  $j$ -esimo,  $P_j$  imponendo la condizione di equilibrio termodinamico.

Per la II legge

$$\begin{aligned} (\delta S)_{NVE} &= 0 \\ \langle E \rangle &= \sum_j E_j P_j \\ \langle N \rangle &= \sum_j N_j P_j \\ \sum_j P_j &= 1 \end{aligned} \tag{3.42}$$

Nel microcanonico  $N_j = N = \langle N \rangle$  e  $E_j = E = \langle E \rangle$ .

Utilizzando il metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange

$$\delta(S + \gamma \sum_j P_j) = 0 \longrightarrow \delta(S + \gamma) = 0$$

Sostituiamo la definizione di  $S$  di Gibbs

$$\begin{aligned}
 \delta(-k_B \sum_j P_j \ln P_j + \gamma \sum_j P_j) &= 0 \\
 -k_B \sum_j \delta P_j \ln P_j - k_B \sum_j P_j \frac{1}{P_j} \delta P_j + \gamma \sum_j \delta P_j &= 0 \\
 -k_B \sum_j \delta P_j \ln P_j - k_B \sum_j \delta P_j + \gamma \sum_j \delta P_j &= 0 \\
 \sum_j \delta P_j (-k_B \ln P_j - k_B + \gamma) &= 0
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

poiché la relazione deve valere  $\forall \delta P_j$

$$\begin{aligned}
 -k_B \ln P_j - k_B + \gamma &= 0 \\
 -k_B \ln P_j &= k_B - \gamma \\
 \ln P_j &= \frac{\gamma - k_B}{k_B} = \text{Costante} = C \\
 P_j &= e^C
 \end{aligned}$$

La condizione di normalizzazione determina la costante

$$1 = \sum_j P_j = \sum_j e^C \equiv \sum_j \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \sum_j 1$$

$\Omega$  è il numero di stati con energia  $E$

$$P_j = \frac{1}{\Omega} \quad \forall E_j = E \tag{3.44}$$

$$P_j = 0 \quad \forall E_j \neq E \tag{3.45}$$

Calcoliamo l'Entropia a partire dalla formula di Gibbs

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum_j P_j \ln P_j \\
 &= -k_B \sum_j \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \\
 &= k_B \sum_j \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \\
 &= k_B \ln \Omega \sum_j \frac{1}{\Omega} \\
 &= k_B \ln \Omega
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

abbiamo ottenuto l'espressione dell'Entropia che avevamo postulato per il microcanonico.

**3.9.1 Insieme canonico (NVT)**

All'equilibrio termodinamico

$$\delta(S + \alpha\langle E \rangle + \gamma 1) = 0$$

con  $\alpha$  e  $\gamma$  moltiplicatori indeterminati di Lagrange. Sostituendo le probabilità

$$\begin{aligned} \delta(-k_B \sum_j P_j \ln P_j + \alpha \sum_j P_j E_j + \gamma \sum_j P_j) &= 0 \\ -k_B \sum_j \delta P_j \ln P_j - k_B \sum_j \delta P_j + \alpha \sum_j \delta P_j E_j + \gamma \sum_j \delta P_j &= 0 \\ \sum_j \delta P_j [-k_B \ln P_j - k_B + \alpha E_j + \gamma] &= 0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

la relazione deve valere  $\forall \delta P_j$

$$-k_B \ln P_j - k_B + \alpha E_j + \gamma = 0$$

$$\ln P_j = \frac{\alpha E_j + \gamma - k_B}{k_B}$$

dobbiamo determinare  $\alpha$  e  $\gamma$ . Utilizziamo le seguenti relazioni:

$$\left( \frac{\delta\langle E \rangle}{\delta S} \right)_{VN} = T \quad \text{temperatura}$$

$$(\delta\langle E \rangle)_{VN} = \sum_j E_j \delta P_j$$

$$(\delta\langle S \rangle)_{VN} = -k_B \delta \sum_j P_j \ln P_j = -k_B \sum_j \delta P_j \frac{\alpha E_j + \gamma - k_B}{k_B}$$

assumendo  $\frac{\alpha E_j}{k_B} \gg -1 + \frac{\gamma}{k_B}$  si ottiene

$$(\delta\langle S \rangle)_{VN} = -k_B \sum_j \delta P_j E_j \frac{\alpha}{k_B} = - \sum_j \delta P_j E_j \alpha$$

stesso risultato si ottiene ricordando che  $\sum_j \delta P_j = 0$

$$(\delta\langle S \rangle)_{VN} = - \sum_j \delta P_j \alpha E_j - \sum_j \delta P_j \gamma + \sum_j \delta P_j k_B = - \sum_j \delta P_j \alpha E_j$$

Pertanto

$$\begin{aligned} T = \left( \frac{\delta\langle E \rangle}{\delta S} \right)_{VN} &= \frac{- \sum_j \delta P_j E_j}{- \sum_j \delta P_j \alpha E_j} = -\frac{1}{\alpha} \\ &\longrightarrow \boxed{\alpha = -\frac{1}{T}} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Sostituendo  $\alpha$

$$\begin{aligned}
 \ln P_j &= \frac{\alpha E_j + \gamma - k_B}{k_B} \\
 &= \frac{\alpha E_j}{k_B} + \frac{\gamma}{k_B} - 1 \\
 &= -\frac{E_j}{k_B T} + \frac{\gamma}{k_B} - 1 \\
 &= -\beta E_j - 1 + \frac{\gamma}{k_B}
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

Riprendiamo la formula di Gibbs

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum_j P_j \ln P_j \\
 &= -k_B \sum_j P_j \left( -\beta E_j - 1 + \frac{\gamma}{k_B} \right) \\
 &= k_B \sum_j P_j \beta E_j + k_B \sum_j P_j - \gamma \sum_j P_j \\
 &= \frac{1}{T} \langle E \rangle + k_B - \gamma
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

$$TS = \langle E \rangle + k_B T - \gamma T$$

Sostituendo  $E - A = TS$

$$\begin{aligned}
 E - A &= \langle E \rangle + k_B T - \gamma T \\
 -A &= +k_B T - \gamma T \\
 \gamma &= k_B + \frac{A}{T}
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

Abbiamo ottenuto i moltiplicatori indeterminati di Lagrange sostituiamoli:

$$\begin{aligned}
 \ln P_j &= \frac{\alpha E_j + \gamma - k_B}{k_B} \\
 &= \frac{-E_j}{k_B T} + \frac{k_B + \frac{A}{T}}{k_B} - 1 \\
 &= \frac{A - E_j}{k_B T} \\
 &= \beta(A - E_j) \\
 P_j &= \exp[\beta(A - E_j)] = \exp[-\beta(E_j - A)]
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

Sommiamo su  $j$

$$\begin{aligned}\sum_j P_j &= \sum_j \exp[-\beta(E_j - A)] \\ 1 &= \sum_j \exp[-\beta E_j] \exp[\beta A] \\ \exp[-\beta A] &= \sum_j \exp[-\beta E_j] = Q\end{aligned}\tag{3.53}$$

da cui

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{TN} &= \left(\frac{\partial(-\beta A)}{\partial V}\right)_{TN} = \beta p \\ \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{TN} &= \left(\frac{\partial(-\beta A)}{\partial \beta}\right)_{TN} = -\langle E \rangle\end{aligned}$$

Il principio dei pesi uguali è equivalente alla formula dell'entropia di Gibbs  $S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j$  e alla formulazione variazionale della II legge della termodinamica  $(\delta S)_{EVN} = 0$

# Capitolo 4

## Metodo Monte Carlo

Con l'avvento dei calcolatori la metodologia delle simulazioni al computer è diventata uno strumento insostituibile per lo studio di sistemi interagenti a molti corpi.

L'idea di base è che queste metodologie forniscono risultati esatti per un modello.

Le simulazioni forniscono un banco di prova insostituibile per teorie approssimate.

### Limitazioni

Le limitazioni sono determinate dalla capacità finita dei calcolatori quindi:

- numero limitato di configurazioni
- statistica limitata
- dimensioni del sistema
- assenza di fluttuazioni di grande lunghezza

### Traiettoria nello spazio delle fasi

Una traiettoria è una sequenza cronologica di configurazioni per un sistema.

Per esempio la sequenza per il caso di un reticolo di gas o magneti di Ising è rappresentata dalla lista delle variabili di spin  $s_1, s_2, \dots, s_N$ . Un punto nello spazio delle fasi si abbrevia così  $\nu \equiv (s_1, s_2, \dots, s_N)$ .

Immaginiamo un percorso in questo spazio. Sia  $\nu(t)$  la lista  $s_1, s_2, \dots, s_N$  al  $t$ -esimo passo di questo percorso. La funzione di percorso  $\nu(t)$  è una traiettoria.

Figura 4.1: Traiettoria

Figura 4.2: running average

Le lettere  $a, b, c, d, \dots$  corrispondono a punti diversi dello spazio delle fasi:

$$\begin{aligned}
 a &\equiv (+1, +1, -1, +1, \dots) \\
 b &\equiv (+1, -1, -1, +1, \dots) \\
 c &\equiv (-1, -1, -1, +1, \dots) \\
 d &\equiv (+1, -1, +1, -1, \dots)
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Le proprietà configurazionali cambiano mentre la traiettoria avanza e il valor medio di una proprietà

$$G_\nu \equiv G(s_1, s_2, \dots, s_N)$$

calcolata sulle configurazioni visitate durante una traiettoria con  $T$  passi è

$$\langle G \rangle_T = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T G_\nu(t)$$

Il valore dell'osservabile sarà

$$\langle G \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \langle G \rangle_T$$

In calcoli Monte Carlo si considerano normalmente medie pesate termicamente, Le traiettorie sono assunte ergodiche e costruite in modo tale che le frequenze relative con cui sono visitate le varie configurazioni siano in accordo con la legge di distribuzione di Boltzmann.

L'accuratezza statistica può essere misurata esaminando la media progressiva (o cumulativa) in funzione di  $T$

L'ampiezza delle oscillazioni intorno al valor medio  $\langle G \rangle$  coincide con l'incertezza sulla media.

Per valutare meglio si può effettuare una sottomedio cioè suddividere la traiettoria in varie parti sufficientemente lunghe, calcolare le medie separatamente per le varie parti. Lo scarto fra le medie fornisce una misura dell'incertezza. Nell'ipotesi che le traiettorie siano sufficientemente lunghe da poter considerare le singole parti come misure indipendenti

$$\langle G \rangle_T = \left( \frac{L}{T} \right) \sum_I \langle G \rangle^{(I)}$$

la standard deviation

$$\Delta \langle G \rangle_T = \left[ \frac{L}{T} \sum_I (\langle G \rangle^{(I)} - \langle G \rangle_T)^2 \right]^{1/2}$$

l'errore statistico tende a 0 con  $T^{-1/2}$ .

I problemi sorgono quando il movimento da una configurazione all'altra è "lento" (caratteristica del sistema o algoritmo sbagliato) o il sistema è "intrappolato".

Un test per valutare l'indipendenza statistica si può ottenere calcolando funzioni di correlazione

$$\left[ \frac{L}{T} \sum_I (\langle G \rangle^{(I)} - \langle G \rangle_T) (\langle G \rangle^{(I+1)} - \langle G \rangle_T) \right]^{1/2}$$

e confrontando il risultato con  $\langle G \rangle_T$  (il rapporto deve essere piccolo!!!).

Questo test deve essere compiuto sul più alto numero di osservabili ma non è decisivo.

## 4.0.2 Traiettorie Monte Carlo

Occorre una regola o algoritmo per costruire una traiettoria.

**Una traiettoria Monte Carlo non è una dinamica!!!**

Si percorre un cammino casuale nello spazio configurazionale. In assenza di problemi quasi-ergodici le medie calcolate corrispondono a medie di insiemi all'equilibrio.

Il numero delle configurazioni possibili per qualsiasi sistema non banale è enorme, esplorarle tutte non è praticamente possibile.

L'idea di base è utilizzare un algoritmo che consenta di scegliere una piccola frazione ma che sia rappresentativa del tutto.

Si crea un insieme di stati rappresentativi o configurazioni attraverso un cammino casuale nello spazio delle configurazioni.

La frequenza relativa con cui una configurazione è visitata è consistente con la distribuzione dell'insieme all'equilibrio.

### Esempio

un magnete bidimensionale di Ising con  $20 \times 20 = 400$  spins ha un numero di configurazioni pari a  $2^{400} > 10^{100}$ . Per questo sistema sono sufficienti  $10^6$  mosse Monte Carlo per avere una buona esplorazione dello spazio configurazionale.

Gli schemi Monte Carlo sono ideati in modo da visitare solo le configurazioni più significative (o statisticamente più importanti).

### Importance sampling

sono schemi che sono stati messi a punto per esaminare solo le regioni statisticamente più importanti.

### 4.0.3 Schema MC per magneti di Ising

1. scegliere una configurazione iniziale con  $N$  spins
2. scegliere a caso uno degli spin e invertirlo!

per fare questo si ricorre ad un generatore di numeri pseudo random ( il generatore deve fornire una distribuzione uniforme e non periodica o almeno con un periodo maggiore del più alto numero di mosse che vogliamo fare).

Ammettiamo di aver indicizzato gli spin  $s_i$  con  $1 \leq i \leq N$ , il generatore fornisce un numero reale  $r$  compreso fra 0 e 1, lo spin da invertire sarà

$$i = \text{rint}(N * r)$$

3. Si calcola la differenza di energia fra la configurazione ottenuta e la precedente

$$\Delta E = E^{new} - E^{old}$$

4. **se**  $\Delta E \leq 0$  la mossa è accettata e si torna al punto 2 **altrimenti**  $\Delta E > 0$  si estrae un numero random

$$0 \leq x \leq 1$$

e si confronta con la variazione di energia.

Se

$$\exp[-\beta\Delta E] \geq x$$

**si accetta la mossa.**

Altrimenti si riconta la configurazione vecchia e si torna al punto 2.

Questa procedura **deve** essere ripetuta milioni di volte.

Questa procedura è nota come Metropolis Monte Carlo [ N. Metropolis, A. Rosembluth, M. Rosembluth, A. Teller, E. Teller (1953)]

### 4.0.4 Matrici di transizione

Verifichiamo che la procedura di Metropolis funziona utilizzando le matrici di transizione.

Poniamo  $W_{\nu\nu'}$ : probabilità per unità di tempo che il sistema dallo stato  $\nu$  faccia una transizione allo stato  $\nu'$ .

Sia  $p_\nu$  la probabilità che il sistema si trovi nello stato  $\nu$ .

Assumiamo una cinetica del primo ordine allora

$$\dot{p}_\nu = \sum_{\nu'} [-W_{\nu\nu'}p_\nu + W_{\nu'\nu}p_{\nu'}]$$

all'equilibrio  $\dot{p}_\nu = 0$  per cui  $\forall \nu'$

$$\frac{W_{\nu\nu'}}{W_{\nu'\nu}} = \frac{p_{\nu'}}{p_\nu} = \exp[-\beta\Delta E_{\nu\nu'}] \quad \text{rapporto di probabilità canonico}$$

Nell'algoritmo di Metropolis

$$W_{\nu\nu'} \propto \begin{cases} 1 & \Delta E_{\nu\nu'} \leq 0 \\ e^{-\beta\Delta E_{\nu\nu'}} & \Delta E_{\nu\nu'} > 0 \end{cases}$$

È evidente che il metodo Metropolis Monte Carlo genera configurazioni in accordo alla distribuzione canonica di Boltzmann.

#### 4.0.5 Ulteriori riflessioni su Metropolis Monte Carlo

Valutare integrali del tipo

$$\int dr^N \exp[-\beta U(r^N)]$$

mediante il metodo diretto di Monte Carlo non è in genere possibile.

Il metodo Metropolis Monte Carlo è stato messo a punto per valutare con accuratezza integrali del tipo

$$\langle A \rangle = \frac{\int dr^N \exp[-\beta U(r^N)] A}{\int dr^N \exp[-\beta U(r^N)]}$$

ma

$$p_i = \frac{\exp[-\beta U(r^N)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(r^N)]}$$

per cui

$$\langle A \rangle = \int p_i A dr^N$$

l'algoritmo pesa direttamente le configurazioni per la loro probabilità.

#### Sistemi infiniti e PBC

discutere!

#### 4.0.6 Potenziali di interazione a corto raggio

$$r_c \leq \frac{L}{2} = \text{raggio della sfera inscritta nella cella di simulazione}$$

se

$$E(r_c) \neq 0$$

si commette un errore sistematico nel calcolo di  $E_{tot}$ .

La correzione

$$E_{tot} = \sum_{ij} u(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr$$

la formula assume che la funzione di distribuzione radiale a coppia  $g(r) = 1$  per  $r > r_c$ . Nella formula precedente  $\rho$  è la densità numerica.

In tre dimensioni il potenziale  $u(r)$  deve decadere più velocemente di  $r^{-3}$ .

Consideriamo per esempio il classico esempio del potenziale di Lennard Jones 6-12

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

la correzione è:

$$\begin{aligned} u_{tail} &= \frac{4\pi\epsilon\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} r^2 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] dr \\ &= 2\pi\epsilon\rho\sigma^3 \int_{r_c}^{\infty} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^4 \right] d\frac{r}{\sigma} \\ &= \frac{8\pi\epsilon\rho\sigma^3}{3} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (4.2)$$

#### 4.0.7 Variante dell'algoritmo

Una variante dell'algoritmo di Metropolis ampiamente utilizzata consiste nel non scegliere una particella a caso ma muovere le particelle in modo sequenziale. Questo viola il bilancio dettagliato (stessa probabilità di una mossa e del suo contrario) ma è stato provato che conduce lo stesso ad un sampling corretto.

È da tener presente che in generale algoritmi che non soddisfano il bilancio dettagliato sono sbagliati.

#### Mosse traslazionali

Le mosse traslazionali si ottengono aggiungendo uno spostamento  $\Delta/2$  moltiplicato per un numero random fra 0 e uno ( $ranf$ ):

$$\begin{aligned} x' &= x + \Delta * (ranf - 0.5) \\ y' &= y + \Delta * (ranf - 0.5) \\ z' &= z + \Delta * (ranf - 0.5) \end{aligned} \quad (4.3)$$

La scelta del parametro  $\Delta$  è cruciale per l'efficienza dell'esplorazione dello spazio delle fasi. In genere i migliori risultati si ottengono scegliendo  $\Delta$  in modo da avere un tasso di accettazione delle mosse minore di 0.5. Nel caso di simulazioni con sfere rigide la miglior efficienza è stata ottenuta con tassi di accettazione  $\sim 0.2$ .

## 4.1 Campionamento non Boltzmanniano

Ammettiamo di essere in grado di generare una traiettoria Monte Carlo con energetica  $E_\nu^{(0)}$  ma di essere interessati nelle medie per un sistema con una differente energetica, p.e.

$$E_\nu = E_\nu^{(0)} + \Delta E_\nu$$

Consideriamo un sistema di magneti di Ising generalizzato in cui oltre all'interazione fra primi vicini vogliamo includere anche le altre.

La traiettoria più conveniente è quella in cui si considera solo l'interazione fra i primi vicini e  $\Delta E_\nu$  rappresenta l'interazione fra non primi vicini.

Si può procedere considerando la fattorizzazione del fattore di Boltzmann

$$e^{-\beta E_\nu} = e^{-\beta E_\nu^{(0)}} e^{-\beta \Delta E_\nu}$$

Definiamo la funzione di partizione del sistema di riferimento

$$Q_0 = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu^{(0)}}$$

la funzione di partizione del sistema di interesse sarà

$$\begin{aligned} Q &= \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} \\ &= Q_0 \sum_\nu \frac{e^{-\beta E_\nu^{(0)}}}{Q_0} e^{-\beta \Delta E_\nu} \\ &= Q_0 \sum_\nu P_\nu^{(0)} e^{-\beta \Delta E_\nu} \end{aligned} \quad (4.4)$$

e scrivere

$$Q = Q_0 \langle e^{-\beta \Delta E_\nu} \rangle_0$$

è un esempio di campionamento non Boltzmanniano dove con  $\langle \dots \rangle_0$  indichiamo la media canonica presa con energetica  $E_\nu^{(0)}$ .

Consideriamo un'altro tipo di fattorizzazione

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \frac{1}{Q} \sum_\nu G_\nu e^{-\beta E_\nu} \\ &= \frac{Q_0}{Q} \langle G_\nu e^{-\beta \Delta E_\nu} \rangle_0 \\ &= \frac{\langle G_\nu e^{-\beta \Delta E_\nu} \rangle_0}{\langle e^{-\beta \Delta E_\nu} \rangle_0} \end{aligned} \quad (4.5)$$

questa fattorizzazione è nota come campionamento a ombrello o “umbrella sampling”.

Ipotesi: traiettorie con energetica  $E_\nu^{(0)}$  si possono utilizzare per calcolare medie  $\langle \dots \rangle_0$ . Usando la fattorizzazione possiamo calcolare  $\langle G \rangle$  e  $\frac{Q}{Q_0}$  sebbene il campionamento che utilizza  $E_\nu^{(0)}$  non sia consistente con la distribuzione di Boltzmann  $e^{-\beta E_\nu}$ .

L’idea di calcolarsi l’energia libera totale da  $\ln \frac{Q}{Q_0}$  ponendo  $E_\nu^{(0)} = 0$  non funziona in quanto la traiettoria non è corretta (unbias) e gran parte della traiettoria sarà in regioni dello spazio configurazionale che non sono accessibili quando l’energia è  $E_\nu$ .

Con questo tipo di campionamento si cerca di evitare esplorazioni inefficienti.

Il campionamento non Boltzmanniano è uno strumento potente quando il sistema di riferimento ( $E_\nu^{(0)}$ ) genera una traiettoria che è vicina a quella di  $E_\nu$ .

Il campionamento non Boltzmanniano può essere utile per rimuovere colli di bottiglia che creano problemi di quasi ergodicità e per focalizzare l’attenzione su eventi rari.

Supponiamo che 2 regioni dello spazio delle fasi siano separate da un’energia di attivazione alta rispetto a  $k_B T$ . Supponiamo che sia possibile identificare la regione dello spazio configurazionale dove è localizzata la barriera.

Allora si può definire un sistema di riferimento dove la barriera è rimossa:

$$E_\nu^{(0)} = E_\nu - V_\nu$$

dove  $V_\nu$  è grande nella regione in cui  $E_\nu$  ha la barriera e 0 nelle altre regioni.

In questo modo la traiettoria basata su  $E_\nu^{(0)}$  sprecherà tempo nella zona della barriera ma il passaggio da una regione all’altra sarà consentito. Si risolve così il problema di quasi-ergodicità.

### Esempio Eventi Rari

Hp. vogliamo studiare il comportamento degli spin che circondano una zona  $n \times n$  in un reticolo di Ising dove gli spin sono allineati.

Questa situazione è rara anche se può essere osservata e provocare un eventuale comportamento interessante del sistema.

Modifichiamo l’energetica

$$E_\nu^{(0)} = E_\nu + W_s$$

Il potenziale  $W_s = 0$  se la configurazione è quella di interesse altrimenti assume un valore  $\gg k_B T$  in tutti gli altri casi.

Il potenziale  $W_s$  è il potenziale a ombrello e in questo caso viene utilizzato per falsare la traiettoria in modo da campionare le rare configurazioni che ci interessano.

Consideriamo il calcolo dell’energia libera  $A(M)$

$$\exp[-\beta A(M)] = \sum_\nu \Delta(M - \mu \sum_i^N s_i) e^{-\beta E_\nu}$$

dove  $\Delta$  è la delta di Kronecker. In questo modo  $\exp[-\beta A(M)]$  è la media pesata di Boltzmann sugli stati in cui la magnetizzazione è  $M$ .

$$\exp[-\beta A(M)] \propto P(M) = \langle \Delta(M - \mu \sum_i^N s_i) \rangle$$

In un Monte Carlo normale si conterebbe il numero di volte che si incontra una configurazione con magnetizzazione  $M$ .

Se però  $T < T_c$  si incontra un problema  $\langle M \rangle \neq 0$  che implica una rottura di simmetria.<sup>1</sup>

La forma di  $A(M)$  mostra che la funzione è bistabile e la regione con  $\langle M \rangle = 0$  ha bassissima probabilità di essere visitata.

Per avere informazioni su questa regione si può ricorrere al campionamento ad ombrello (umbrella sampling) (Fig.4.3).

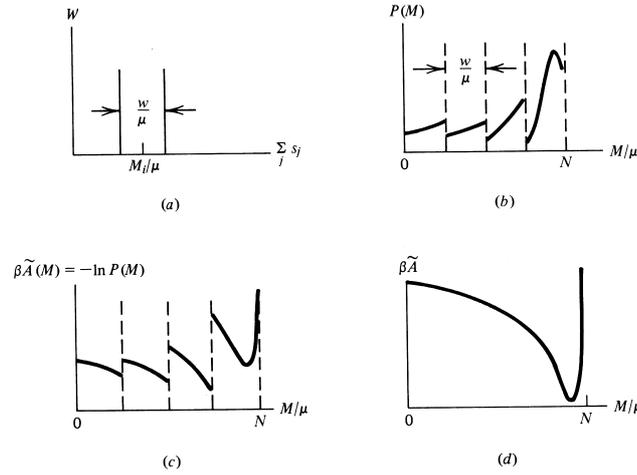


Figura 4.3: Procedura di umbrella sampling. Figura estratta dal Chandler

Si sceglie un insieme di finestre (ombrelli) di potenziale

$$W_s = \begin{cases} 0 & se M_i - \frac{w}{2} \leq \mu \sum_{i=1}^N s_i \leq M_i + \frac{w}{2} \\ \infty & \text{tutti gli altri casi} \end{cases} \quad (4.6)$$

<sup>1</sup>In assenza di un campo magnetico esterno il sistema di spin è simmetrico rispetto all'inversione di tutti gli spin, degenerazione 2, pertanto

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{\nu} \left( \sum_i^N \mu s_i \right) e^{-\beta E_{\nu}} = 0$$

ed esiste una temperatura critica  $T_c$  al di sotto della quale si ha una magnetizzazione spontanea  $\langle M \rangle \neq 0$ .

per ognuno di questi potenziali si effettua una simulazione, per ogni simulazione si valuta la probabilità per la sua magnetizzazione di essere nell'intervallo  $M_i \pm \frac{w}{2}$ . La completa  $P(M)$  e  $A(M)$  si ottiene combinando le varie finestre imponendo che queste funzioni devono essere continue.

Con questa procedura  $A(M)$  è calcolata in ogni finestra a meno di una costante!

In pratica, la procedura consiste in una serie di simulazioni e il passaggio da una finestra alla successiva lo possiamo vedere come un passaggio reversibile: in ogni finestra siamo all'equilibrio!!

Supponiamo che per poter determinare  $A(M)$  occorrono  $n$  simulazioni con un numero di mosse che richiede un tempo  $\tau$ , il tempo di calcolo totale sarà quindi  $CPU = n\tau$  ma

$$\tau \propto w^2$$

dove  $w$  è la variazione in  $A$  nella finestra, quindi

$$CPU \propto nw^2$$

nel caso di una singola simulazione dato che il range di variazione di  $A$  è  $\propto nw$  si ha

$$CPU \propto (nw)^2$$

quindi  $n$  volte più lungo!!!

Il metodo dell'umbrella sampling è estremamente potente ma per poter effettuare il campionamento occorre conoscere "a priori" una funzione energia opportuna.

Ricette sono state proposte da Valleau, Mc Donald ecc...

La risposta risulta corretta indipendentemente dalla funzione scelta (purché raggiunga lo scopo) ma la sua efficienza dipende enormemente da come è scelta!!!

## 4.2 Monte Carlo Quantistico

Esiste un isomorfismo fra quantomeccanica e meccanica statistica classica.

Consideriamo una particella quantomeccanica che fluttua o risuona fra 2 stati localizzati diversi.

Pasando da uno stato all'altro cambia il segno del dipolo. Se il dipolo flutta ci può essere un accoppiamento con un campo elettrico esterno.

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta \\ -\Delta & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{m} = \begin{pmatrix} \mu & 0 \\ 0 & \mu \end{pmatrix}$$

L'Hamiltoniano in presenza di un campo elettrico  $\mathcal{E}$  può essere scritto

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathcal{E}\mathbf{m}$$

Assumiamo il mezzo circostante inerte. La funzione di partizione è

$$Q(\mathcal{E}) = Tr [e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - \mathcal{E}\mathbf{m})}]$$

Si divide l'operatore in  $p$  parti uguali (questo è il trucco importante!)

$$Q(\mathcal{E}) = Tr [e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - \mathcal{E}\mathbf{m})/p}]^p$$

se  $p$  è un numero grande possiamo scrivere

$$Q(\mathcal{E}) = [Tr (e^{-\beta\mathcal{H}_0/p}) Tr (e^{\beta\mathcal{E}\mathbf{m}/p})]^p \left[ 1 + \mathcal{O} \left( \frac{\beta}{p} \right)^2 \right]$$

consideriamo indipendentemente gli elementi di matrice. Siano  $u = \pm 1$  gli autovalori del sistema, allora abbiamo

$$\langle u | \mathbf{m} | u' \rangle = \delta_{uu'} \mu u$$

e

$$\begin{aligned} \langle u | \mathcal{H}_0 | u' \rangle &= - (1 - \delta_{uu'}) \Delta \\ &= (uu' - 1) \frac{\Delta}{2} \end{aligned} \tag{4.7}$$

Introduciamo la piccola temperatura ridotta  $\epsilon = \beta/P$  dove  $P$  è un numero intero sufficientemente grande, questo consente di superare le difficoltà matematiche connesse con operatori che non commutano sostituendo ad un unico operatore  $P$  operatori di Boltzmann  $e^{-\beta\mathcal{H}_0/p}$ . Dall'equazioni precedenti otteniamo per gli elementi di matrice

$$\langle u | e^{-\epsilon\mathcal{H}_0} | u' \rangle = \begin{cases} 1 + \mathcal{O}(\epsilon^2), & u = u' = \pm 1 \\ \epsilon\Delta + \mathcal{O}(\epsilon^3), & u \neq u' = \pm 1 \end{cases}$$

o

$$\langle u | e^{-\epsilon\mathcal{H}_0} | u' \rangle = \sqrt{\epsilon\Delta} \exp[-uu' \ln \sqrt{\epsilon\Delta} u] [1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)]$$

e

$$\langle u | \exp[\epsilon m \mathcal{E}] | u' \rangle = \delta_{uu'} \exp[\epsilon \mu u \mathcal{E}]$$

Combinando

$$\langle u | \exp[-\epsilon(\mathcal{H}_0 - m\mathcal{E})] | u' \rangle = \sqrt{\epsilon\Delta} \exp[-uu' \ln \sqrt{\epsilon\Delta} + \epsilon \mu \mathcal{E} u] [1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)]$$

La traccia può essere valutata utilizzando il prodotto fra matrici

$$tr A^P = \sum_{u_1 u_2 \dots u_P} A_{u_1 u_2} A_{u_2 u_3} \dots A_{u_{P-1} u_P}$$

Per cui

$$\begin{aligned}
 Q(\mathcal{E}) &= \text{Tr} [e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - \mathcal{E}\mathbf{m})}] \\
 &= \lim_{P \rightarrow \infty} \sum_{u_1, \dots, u_P = \pm 1} (\epsilon\Delta)^{P/2} \exp \left[ \sum_{i=1}^P (ku_i u_{i+1} + hu_i) \right] \\
 &\quad \text{con} \quad k = -\ln \sqrt{\epsilon\Delta} \quad \text{e} \quad h = \epsilon\mu\mathcal{E}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

$Q(\mathcal{E})$  mostra un isomorfismo con un sistema classico costituito da un magnete di Ising monodimensionale.

Questo isomorfismo ha portato Feinman a proporre la formulazione “path integral” della meccanica quantistica.

### 4.2.1 Path Integral MC

Esistono molti schemi Monte Carlo per risolvere l'equazione di Schroedinger. Ci limitiamo ad illustrare il metodo Path Integral MC, metodo che consente di studiare sistemi quantomeccanici a T finite ( $> 0$ ).

Nel seguente esempio consideriamo un sistema a 2 livelli accoppiati da un campo fluttuante gaussiano.

Le fluttuazioni possono essere campionate dalla seguente distribuzione:

$$\begin{aligned}
 W(u_1, \dots, u_P; \mathcal{E}) &\propto \exp[\mathcal{I}(u_1, \dots, u_P; \mathcal{E})] \quad \text{con} \\
 \mathcal{I} &= -\beta \frac{\mathcal{E}^2}{2\sigma^2} + \left(\frac{\beta}{P}\right) \mu \sum_{i=1}^P u_i \mathcal{E} - \frac{1}{2} \ln \left(\beta \frac{\Delta}{P}\right) \sum_{i=1}^P u_i u_{i+1} \quad \text{con } u_i = \pm 1
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

$u_i$  rappresenta lo stato del sistema all' $i$ -esimo punto della traiettoria quantistica. La quantità  $\mathcal{I}$  è chiamata azione ed è funzione dei  $P$  punti della traiettoria quantistica.

Nel caso  $P \rightarrow \infty$  il risultato è esatto!

L'azione è una grandezza che dipende da una funzione è quindi un funzionale.

La ricetta per la simulazione è:

1. Si cambia casualmente una delle variabili  $u_i$
2. si calcola la differenza nell'azione

$$\Delta\mathcal{I} = \Delta\mathcal{I}^{\text{new}} - \Delta\mathcal{I}^{\text{old}}$$

$\exp[\Delta\mathcal{I}]$  è confrontato con un numero random  $0 \leq x \leq 1$ . Se  $\exp[\Delta\mathcal{I}] > x$  la mossa è accettata altrimenti è rifiutata

3. se è accettata new è la nuova configurazione altrimenti si mantiene la old.
4. si torna al punto 1 e si ripete fino a convergenza.

# Capitolo 5

## Meccanica Statistica di sistemi fuori dall'equilibrio

Ci limiteremo a considerare perturbazioni piccole di un sistema all'equilibrio.

Il comportamento del sistema fuori dall'equilibrio è descrivibile mediante la teoria della risposta lineare.

Da un punto di vista quantomeccanico possiamo vederlo come un'applicazione della teoria delle perturbazioni al I ordine ad un sistema descritto nella rappresentazione di Heisenberg.

Dal punto di vista della meccanica statistica si basa sul teorema di fluttuazione e dissipazione.

Questo teorema connette il rilassamento e il tasso di assorbimento alla correlazione fra fluttuazioni che avvengono nel sistema all'equilibrio.

La teoria della risposta lineare porta al concetto di funzione risposta.

### 5.1 Sistemi vicino all'equilibrio

Sono sistemi in cui la perturbazione agisce in modo lineare sul sistema. Ossia la deviazione del sistema dall'equilibrio dipende linearmente dalla perturbazione.

#### **esempio**

Consideriamo una soluzione diluita di un sale in acqua (p.e. NaCl).

All'equilibrio non c'è flusso netto di cariche, la corrente  $\langle j \rangle = 0$ .

Al tempo  $t = t_1$  applichiamo un campo elettrico  $\mathcal{E}$  allora si ha un flusso di ioni.

Al tempo  $t = t_2$  poniamo  $\mathcal{E} = 0$  il flusso cessa.

Figura 5.1: tempi di rilassamento

il comportamento è lineare se

$$\bar{j}(t, \lambda \mathcal{E}) = \lambda \bar{j}(t, \mathcal{E})$$

### esempio

Un gradiente di potenziale chimico ( $\mu$ ) provoca un flusso di massa.

Per piccoli gradienti il flusso o corrente di massa sarà proporzionale al gradiente di  $\mu$

$$\bar{j} \propto \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right)$$

All'aumentare del gradiente

$$\bar{j} \propto \sum_{k=1} n \left( \frac{\mu}{T} \right)^k$$

la proporzionalità lineare sarà rotta!!!

Anche nel regime lineare la funzione non sarà così semplice nel momento di applicazione della perturbazione ci sarà un'inerzia del sistema a raggiungere lo stato lineare:

tempo di salita  $\approx$  tempo di rilassamento

Una media su un sistema fuori dell'equilibrio si effettua considerando tutte le possibili condizioni iniziali.

Quello che si osserva  $\langle A(t) \rangle$  è una media su tutti i possibili valori che l'osservabile  $A$  può assumere al tempo  $t$ .

I valori di  $A(t)$  dipendono dalle condizioni iniziali. Assumiamo che la distribuzione dei valori iniziali sia descritta dalla funzione  $F(r^N, p^N)$  allora

$$\bar{A}(t) = \langle A(t) \rangle = \int dr^N dp^N F(r^N, p^N) A(t, r^N, p^N)$$

Nel corrispondente quantomeccanico si ottiene che lo stato del sistema al tempo  $t$  dipende solamente dallo stato del sistema al tempo 0:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi, t \rangle = \mathcal{H} | \psi, t \rangle$$

Si deve considerare che gli stati al tempo  $t = 0$  hanno un peso statistico  $w_\psi$

$$\bar{A}(t) = \sum_{\psi} w_{\psi} \langle \psi; t | A | \psi; t \rangle$$

Gli stati stazionari sono quelli per cui

$$\langle A(t) \rangle = \langle A \rangle \quad \text{indipendente da } t$$

## 5.2 Ipotesi di regressione

Proposta da Lars Onsager nel 1930.

Il rilassamento di una perturbazione macroscopica è governato dalle stesse leggi della regressione di fluttuazioni microscopiche spontanee in un sistema all'equilibrio.

L'ipotesi si può interpretare come una conseguenza del teorema di fluttuazione e dissipazione (Callen e Welton 1951).

Introduciamo il concetto di funzioni di correlazione di fluttuazioni spontanee.

Indichiamo con  $\delta A(t)$  la fluttuazione spontanea di  $A$  al tempo  $t$  dal suo valor medio

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$$

L'evoluzione temporale di  $A$  è regolata dalle leggi della meccanica.

Per un sistema classico

$$\delta A(t) = \delta A(r^N, p^N, t) = \delta A(r^N(t), p^N(t), t)$$

Il comportamento di  $A(t)$  per un sistema complesso avrà un aspetto caotico.

Informazioni non caotiche possono essere ottenute considerando le correlazioni fra fluttuazioni a tempi diversi

$$C(t) = \langle \delta A(0); \delta A(t) \rangle = \langle A(0); A(t) \rangle - \langle A \rangle^2$$

la media è sulle origini.

Per un sistema classico:

$$C(t) = \int dr^N dp^N f(r^N, p^N) \delta A(0; r^N, p^N) \delta A(t; r^N, p^N)$$

dove  $f(r^N, p^N)$  è la funzione di distribuzione all'equilibrio dello spazio delle fasi.

All'equilibrio le correlazioni devono dipendere dalla differenza temporale

$$C(t_2 - t_1) = \langle \delta A(t_1); \delta A(t_2) \rangle$$

per cui

$$C(t) = \langle \delta A(0); \delta A(t) \rangle = \langle \delta A(-t); \delta A(0) \rangle$$

scambiando l'ordine

$$C(t) = \langle \delta A(0); \delta A(-t) \rangle = C(-t)$$

La funzione di correlazione è una funzione pari per un sistema classico!!!

Il commutatore è nullo

$$[A(0); A(-t)] = 0$$

A  $t = 0$

$$C(0) = \langle \delta A(0); \delta A(-t) \rangle = \langle (\delta A(0))^2 \rangle$$

A tempi lunghi se  $A(t)$  è caotica

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle = 0$$

Il decadimento delle funzioni di correlazione è la regressione che appare nell'ipotesi di Onsager.

### 5.2.1 Approccio alternativo

Si assume valido il teorema ergodico.

Consideriamo una sequenza temporale che esplori l'intero spazio delle fasi.

La media

$$C(t) = \int dr^N dp^N f(r^N, p^N) \delta A(0; r^N, p^N) \delta A(t; r^N, p^N)$$

considerando tutte le possibili correlazioni

$$\delta A(t_2) \delta A(t_1)$$

e mediando fra loro quelle in cui

$$t_2 - t_1 = t$$

Se la traiettoria è sufficientemente lunga ci sarà un numero molto grande di coppie su cui mediare

$$C(t) = \langle \delta A(0); \delta A(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \delta A(\bar{t} + t_1) \delta A(\bar{t} + t_2) d\bar{t}$$

con  $t = t_2 - t_1$ .

In un sistema vicino all'equilibrio non si distingue fra fluttuazioni spontanee e un sistema fuori dall'equilibrio preparato da una perturbazione esterna.

Pertanto il rilassamento di

$$C(t) = \langle \delta A(0); \delta A(t) \rangle$$

coinciderà con il decadimento all'equilibrio di un sistema perturbato fuori dall'equilibrio.

## 5.3 Teorema di fluttuazione e Dissipazione

Si basa sulla teoria della risposta lineare.

Il principio di Onsager afferma che in un regime lineare il rilassamento obbedisce alla relazione

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \bar{A}(t)}{\Delta A(0)} &= \frac{\Delta C(t)}{\Delta C(0)} \\ \bar{A}(t) - \langle A \rangle &= \delta \bar{A}(t) \\ C(t) &= \langle \delta \bar{A}(0); \delta A(t) \rangle \end{aligned} \tag{5.1}$$

In un sistema all'equilibrio descritto dall'Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  il valor medio di una variabile dinamica  $A(r^N, p^N)$  è

$$\langle A \rangle = \frac{\int dr^N dp^N e^{-\beta\mathcal{H}} A(r^N, p^N)}{\int dr^N dp^N e^{-\beta\mathcal{H}}} = \frac{Tr(\exp[-\beta\mathcal{H}]A)}{Tr(\exp[-\beta\mathcal{H}])}$$

dove  $Tr$  è la traccia.

Assumiamo che al tempo  $t$  il sistema sia fuori dall'equilibrio, se lasciato indisturbato decadrà all'equilibrio

$$\bar{A}(t) \longrightarrow \langle A \rangle$$

Ipotizziamo che il sistema fosse stato preparato in uno stato di non equilibrio applicando una perturbazione

$$\Delta\mathcal{H} = -fA$$

dove  $f$  è il campo esterno.

Assumiamo che questa perturbazione abbia portato il sistema dal tempo  $t = -\infty$  al tempo  $t = 0$  a raggiungere uno stato di equilibrio in presenza della perturbazione

$$F(r^N, p^N) \propto \exp[-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})]$$

Il valore iniziale di  $\bar{A}(0)$  sarà

$$\bar{A}(0) = \frac{Tr(\exp[-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})]A(0))}{Tr(\exp[-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})])}$$

a  $t = 0$  poniamo  $\Delta\mathcal{H} = 0$ .

L'Hamiltoniano a  $t = 0$  diventa  $\mathcal{H}$

$$\bar{A}(t) = \frac{Tr(\exp[-\beta\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H}]A(t))}{Tr(\exp[-\beta\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H}])}$$

espandiamo  $\bar{A}(t)$  in serie di  $\Delta\mathcal{H}$  (che si assume essere piccolo!!!)

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) &= \frac{Tr[\exp[-\beta\mathcal{H}](1 - \beta\Delta\mathcal{H} + \dots)A(t)]}{Tr[\exp[-\beta\mathcal{H}](1 - \beta\Delta\mathcal{H} + \dots)]} \\ &\simeq \frac{Tr[\exp[-\beta\mathcal{H}]A(t) - \exp[-\beta\mathcal{H}](\beta\Delta\mathcal{H}A(t))]}{Tr[\exp[-\beta\mathcal{H}](1 - \beta\Delta\mathcal{H})]} \end{aligned} \quad (5.2)$$

approssimiamo il denominatore

$$\bar{A}(t) \simeq \frac{Tr\{\exp[-\beta\mathcal{H}]A(t) - \exp[-\beta\mathcal{H}](\beta\Delta\mathcal{H}A(t))\}}{Tr\{\exp[-\beta\mathcal{H}]\} \left\{ 1 + \frac{tr\{-\beta\Delta\mathcal{H}\exp[-\beta\mathcal{H}]\}}{Tr\{\exp[-\beta\mathcal{H}]\}} \right\}}$$

approssimiamo  $(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots$  fermandoci al II termine

$$\bar{A}(t) \simeq \frac{\text{Tr} \{ \exp[-\beta\mathcal{H}]A(t) - \exp[-\beta\mathcal{H}](\beta\Delta\mathcal{H}A(t)) \} \left\{ 1 + \frac{\text{Tr}\{\beta\Delta\mathcal{H}\exp[-\beta\mathcal{H}]\}}{\text{Tr}\{\exp[-\beta\mathcal{H}]\}} \right\}}{\text{Tr}\{\exp[-\beta\mathcal{H}]\}} \quad (5.3)$$

sviluppando il numeratore e mantenendo i termini lineari nella perturbazione

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) &\simeq \frac{\text{Tr}[\exp[-\beta\mathcal{H}]A(t)]}{\text{Tr}[\exp[-\beta\mathcal{H}]]} - \beta \frac{\text{Tr}[\Delta\mathcal{H}\exp[-\beta\mathcal{H}]A(t)]}{\text{Tr}[\exp[-\beta\mathcal{H}]]} + \beta \frac{\text{Tr}[\langle\Delta\mathcal{H}\rangle\exp[-\beta\mathcal{H}]A(t)]}{\text{Tr}[\exp[-\beta\mathcal{H}]]} \\ &= \langle A \rangle - \beta \langle \Delta\mathcal{H}A(t) \rangle + \beta \langle A \rangle \langle \Delta\mathcal{H} \rangle \end{aligned} \quad (5.4)$$

ma  $\Delta\mathcal{H} = -fA$  quindi

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) - \langle A \rangle &= \beta f \langle AA(t) \rangle - \beta f \langle A \rangle^2 \\ &= \beta f \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \Delta\bar{A}(t) \end{aligned} \quad (5.5)$$

l'ultima relazione è quella proposta da Onsager.

## 5.4 Funzioni risposta

Consideriamo una perturbazione dipendente dal tempo  $f(t)$  accoppiata ad una variabile dinamica  $A$ .

Nel regime lineare

$$\Delta\bar{A}(t; \lambda f) = \lambda \Delta\bar{A}(t; f)$$

La forma generale più compatibile è

$$\Delta\bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t, t') f(t') dt' + \mathcal{O}(f^2)$$

dove  $\chi(t, t')$  è la funzione risposta o suscettività generalizzata ed è una proprietà del sistema all'equilibrio in assenza di perturbazioni.

$\Delta\bar{A}(t)$  è quindi un funzionale di  $f(t)$ .

Se consideriamo un'espansione in serie di Taylor di  $\Delta\bar{A}(t)$  il primo termine non nullo è

$$\sum_i \left[ \frac{\partial \Delta\bar{A}(t)}{\partial f(t_i)} \right]_0 f(t_i) \longrightarrow \int \left[ \frac{\delta \Delta\bar{A}(t)}{\delta f(t')} \right]_0 f(t') dt'$$

una derivata funzionale.

Pertanto  $\chi(t, t')$  rappresenta il tasso di variazione di  $\Delta\bar{A}(t)$ .

Consideriamo un'altra procedura: applichiamo al sistema una perturbazione impulsiva

$$f(t) = f_0 \delta(t - t_0)$$

Inseriamo in

$$\Delta\bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t, t') f(t') dt'$$

otteniamo

$$\Delta\bar{A}(t) = \chi(t, t_0) f_0$$

$\Delta\bar{A}(t)$  è quindi la funzione risposta per una perturbazione impulsiva.

## II proprietà

La risposta dipende dalla differenza temporale poiché  $\chi(t, t')$  è una funzione della distribuzione all'equilibrio, pertanto

$$\chi(t, t') = \chi(t - t')$$

La risposta compare dopo la perturbazione

$$\chi(t - t') = 0 \quad \forall (t - t') \leq 0 \quad \text{casualità}$$

Riprendendo l'espressione di  $\Delta\bar{A}$  trovata precedentemente (teorema di fluttuazione e dissipazione)

$$\Delta\bar{A}(t) = \beta f \langle \delta A(0); \delta A(t) \rangle + \mathcal{O}(f^2)$$

poiché

$$\begin{cases} f(t) = f & \text{per } t < 0 \\ f(t) = 0 & \text{per } t \geq 0 \end{cases}$$

si ha

$$\Delta\bar{A}(t) = f \int_{-\infty}^0 \chi(t - t') dt'$$

effettuando un cambio di variabile

$$\Delta\bar{A}(t) = f \int_t^0 \chi(t') dt'$$

e confrontando con

$$\Delta\bar{A}(t) = \beta f \langle \delta A(0); \delta A(t) \rangle + \mathcal{O}(f^2)$$

si ottiene

$$\begin{cases} \forall t > 0 & \chi(t) = -\beta \frac{d}{dt} \langle \delta A(0); \delta A(t) \rangle \\ \forall t < 0 & \chi(t) = 0 \end{cases}$$

Questa formula correla il comportamento di un sistema fuori dall'equilibrio, nel regime lineare, alla funzione di correlazione di fluttuazioni spontanee dello stesso sistema all'equilibrio.

Figura 5.2: Oscillatore in un bagno

## 5.5 Attrito

L'attrito rappresenta uno degli esempi più familiari di comportamento fuori dall'equilibrio.

Consideriamo una particella spinta con velocità  $v$  in un mezzo. La particella sarà soggetta ad una forza di trascinamento proporzionale alla velocità

$$f_{\text{drag}} = -\gamma v$$

dove con  $\gamma$  si indica la costante di attrito.

Una forza proporzionale alla velocità implica che il mezzo assorbirà energia mentre la particella avanza nel mezzo.

A causa dell'attrito si avrà una dissipazione di energia e un riscaldamento del mezzo.

Esaminiamo un modello di dissipazione per attrito.

Consideriamo un singolo oscillatore monodimensionale accoppiato ad un bagno (Fig.5.2)

L'Hamiltoniano per il sistema è il seguente

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(x) - xf + \mathcal{H}_b(y_1, \dots, y_n)$$

dove

$\mathcal{H}_0$  = Hamiltoniano dell'oscillatore

$\mathcal{H}_b$  = Hamiltoniano del bagno.

La variabile dell'oscillatore  $x$  è accoppiata dalla forza  $f$  alle variabili del bagno  $\{y_i\}$ :

$$f = \sum_{i=1}^N c_i y_i$$

Assumiamo un oscillatore classico

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + V(x)$$

se isolato conserverebbe l'energia

$$\frac{d\mathcal{H}_0}{dt} = 0$$

e

$$m\ddot{x} = -\frac{dV}{dx}$$

Assumiamo che il bagno sia costituito da un **insieme di oscillatori armonici**.

Il modello è in grado di fornire utilissime informazioni per cui è molto adottato. Si deve tener presente che il modello **deve essere usato con molta prudenza** per studiare sistemi intrinsecamente non lineari.

Il termine *non lineari* in questo contesto viene utilizzato per indicare che l'energia potenziale del sistema origina forze che non dipendono linearmente dalle coordinate.

I sistemi armonici sono lineari!!!

Pertanto i sistemi armonici esibiscono solamente risposte lineari a qualsiasi perturbazione.

La teoria della risposta lineare è per questi sistemi esatta!

Dalla teoria della risposta lineare sappiamo che la risposta del bagno è caratterizzata dalla funzione di correlazione

$$C_b(t) = \langle \delta f(0); \delta f(t) \rangle_b = \sum_{ij} c_i c_j \langle \delta y_i(0); \delta y_j(t) \rangle_b$$

utilizziamo come coordinate le  $\{y_i\}$ , i modi normali di vibrazione degli oscillatori del bagno, così facendo i termini con  $i \neq j$  sono nulli e si ottiene

$$C_b(t) = \sum_i c_i^2 \langle \delta y_i(0); \delta y_i(t) \rangle_b$$

proporzionale alla trasformata di Fourier della densità degli stati.

Seguiamo una strada alternativa sfruttando il fatto che il bagno non ha risposte non lineari.

Consideriamo l'evoluzione temporale di  $f(t)$ . Indichiamo con  $x(t)$  la dipendenza temporale della variabile  $x$ . Questa deve essere determinata dopo aver trovato  $f(t)$ .

$x(t)$  modifica l'evoluzione temporale di  $f(t)$  del bagno puro  $f_b(t)$ . La variazione è determinata dalla formula della risposta lineare

$$f(t) = f_0(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_b(t-t') x(t')$$

dove  $\chi_b(t-t')$  è la funzione risposta del bagno puro

$$\begin{cases} \chi_b(t-t') = -\beta \frac{dC_b(t-t')}{d(t-t')} & t > t' \\ \chi_b(t-t') = 0 & t < t' \end{cases}$$

Consideriamo ora  $x$ .

Ci sono 2 contributi alla forza che agisce su  $x$ :

$$f_0[x(t)] = -\frac{dV(x)}{dx}$$

$f_0$  deriva dal potenziale dell'oscillatore  $V$  e

$$f_b(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_b(t-t') x(t')$$

che deriva dal bagno.

Quindi

$$m\ddot{x} = f_0[x(t)] + f_b(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_b(t-t') x(t')$$

È quindi presente una forza random  $f_b(t)$  e una non locale nel tempo.

La natura non locale è una conseguenza del fatto che  $x$  perturba il bagno e la perturbazione persiste per un po' di tempo. Il tempo di persistenza è determinato dal tempo necessario alla perturbazione per decadere.

Il termine non locale può essere espresso utilizzando il teorema di fluttuazione e dissipazione e integrando per parti:

$$\begin{aligned} f(t) &= f_b(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_b(t-t') x(t') \\ &= f_b(t) - \beta \int_{-\infty}^t dt' x(t') \frac{dC_b(t-t')}{d(t-t')} \\ &= f_b(t) + \beta C_b(0)x(t) - \beta C_b(t)x(0) - \beta \int_0^t dt' C_b(t-t') \dot{x}(t') \end{aligned} \quad (5.6)$$

e quindi l'equazione del moto può essere scritta

$$m\ddot{x}(t) = \bar{f}(x(t)) + \delta f(t) - \beta \int_0^t dt' C_b(t-t') \dot{x}(t')$$

dove abbiamo posto

$$\bar{f}(x) = -\frac{d\bar{V}}{dx}$$

con

$$\bar{V}(x) = V(x) - \beta C_b(0) \frac{x^2}{2}$$

e

$$\delta f(t) = f_b(t) - \beta C_b(t)x(0)$$

Mostriamo ora che  $f_b(t)$  ha una forma gaussiana.

Partiamo da

$$f(0) = f = \sum_i c_i y_i$$

$f_b(t)$  differisce da  $f(t)$  soltanto a partire dal tempo  $t = 0$  quando inizia la perturbazione.

La distribuzione delle variabili del bagno differiscono per il fattore  $(\beta x f)$  da quelle che si hanno quando il bagno non è accoppiato all'oscillatore  $x$ , pertanto possiamo scrivere

$$\begin{aligned}
 \langle f_b(t) \rangle \Big|_{x, \dot{x} \text{ fissati a } t=0} &= \frac{\langle f_b(t, x, \dot{x}, \{y_i, \dot{y}_i\}) \exp[\beta x f] \rangle_b}{\langle \exp[\beta x f] \rangle_b} \\
 &= \sum_i c_i \left\langle \left[ y_i \cos \omega_i t + \left( \frac{\dot{y}_i}{\omega_i} \right) \sin \omega_i t \right] \exp[\beta x c_i y_i] \right\rangle \frac{1}{\langle \exp[\beta x f] \rangle_b} \\
 &= \sum_i c_i \cos \omega_i t \frac{\partial}{\partial \beta x c_i} \ln \langle \exp[\beta x f] \rangle_b \\
 &= \beta x \sum_i c_i \langle y_i^2 \rangle \cos \omega_i t \\
 &= \beta x C_b(t)
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

L'equazione del moto

$$m\ddot{x}(t) = \bar{f}[x(t)] + \delta f(t) - \beta \int_0^t dt' C_b(t-t') \dot{x}(t')$$

è nota come equazione generalizzata di Langevin ed è stata derivata da Robert Zwanzig.

Il termine non locale nel tempo origina una forza dipendente dalla velocità.

L'attrito è una manifestazione di forze fluttuanti.

La connessione fra le forze dissipative (attrito) e la funzione di autocorrelazione di forze fluttuanti è talvolta indicata come Il teorema di fluttuazione e dissipazione (Kubo).

Dal punto di vista storico la prima applicazione dell'equazione di Langevin è stata lo studio del moto Browniano.

In questo caso la forza media è nulla

$$\bar{f} = 0$$

Il tempo di rilassamento delle forze fluttuanti del bagno è trascurabile rispetto alla scala dei tempi di osservazione del moto Browniano per cui

$$\int_0^t C_b(t') \dot{x}(t-t') \approx \dot{x}(t) \int_0^{+\infty} dt' C_b(t')$$

Questa approssimazione rimuove la non località nel tempo ed è nota come approssimazione Markoviana.

In queste condizioni si ottiene l'equazione di Langevin

$$m\ddot{x}(t) \approx f_b(t) - \gamma v(t)$$

dove

$$v(t) = \dot{x}(t)$$

e

$$\gamma = \beta \int_0^\infty dt \langle \delta f(t); \delta f(0) \rangle_b$$

Le forze dovute al bagno aggiungono energia alla particella, l'aumento di energia cinetica è rimosso dall'attrito.

Calcoliamo la funzione di autocorrelazione della velocità della particella moltiplicando per  $v(0)$  l'equazione di Langevin

$$mv(0)\ddot{x}(t) \approx v(0)f_b(t) - \gamma v(0)v(t)$$

e mediamo.

Il termine

$$\langle v(0); f_b(t) \rangle = \langle v \rangle \langle f_b \rangle = 0$$

per cui

$$m \langle v(0); \dot{v}(t) \rangle = -\gamma \langle v(0); v(t) \rangle$$

che può essere riscritta

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle v(0); v(t) \rangle &= -\frac{\gamma}{m} \langle v(0); v(t) \rangle \\ \frac{1}{\langle v(0); v(t) \rangle} \frac{d}{dt} \langle v(0); v(t) \rangle &= -\frac{\gamma}{m} \\ \frac{d}{dt} \ln[\langle v(0); v(t) \rangle] &= -\frac{\gamma}{m} \end{aligned} \tag{5.8}$$

con soluzione

$$\langle v(0); v(t) \rangle = \langle v^2 \rangle \exp \left[ -\frac{\gamma}{m} t \right]$$

# Appendice A

## Appendici

### A.1 Nota Matematica

#### A.1.1 Funzionali

Abbiamo introdotto il termine funzionale. Cosa significa e quali sono alcune delle sue proprietà?

Il termine funzionale indica una regola (o mappatura) per passare da una funzione ad un numero, la definizione è quindi analoga a quella che si può dare del termine funzione: una regola per passare da una variabile ad un numero.

Da questo punto di vista il valore di aspettazione di una grandezza quantomeccanica è un funzionale.

Consideriamo ora alcune proprietà.

Il differenziale di un funzionale,  $F[f]$ , è definito come la parte lineare in  $\delta f(x)$  della differenza

$$F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)] \quad (\text{A.1})$$

Poiché ogni  $\delta f(x)$  contribuisce alla differenza, ricordando la formula per il differenziale totale di una funzione di più variabili

$$dF(f_1, f_2, f_3, \dots, f_n) = \sum_i^n \left( \frac{\partial F}{\partial f_i} \right) df_i \quad (\text{A.2})$$

possiamo scrivere per il differenziale del funzionale  $F[f(x)]$

$$\delta F = \int \left( \frac{\delta F}{\delta f(x)} \right) \delta f(x) dx \quad (\text{A.3})$$

dove la quantità  $\left(\frac{\delta F}{\delta f(x)}\right)$  è il funzionale derivata di  $F$  rispetto a  $f$  calcolato nel punto  $x$ . Una ricetta per il calcolo della derivata di un funzionale è la seguente

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[ \frac{F[f + \epsilon\phi] - F[f]}{\epsilon} \right] = \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon\phi] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \phi(x) dx \quad (\text{A.4})$$

Dati 2 funzionali  $F_1$  e  $F_2$  valgono le seguenti proprietà

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} (c_1 F_1 + c_2 F_2) = c_1 \frac{\delta}{\delta f(x)} F_1 + c_2 \frac{\delta}{\delta f(x)} F_2 \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} (F_1 F_2) = \frac{\delta F_1}{\delta f(x)} F_2 + F_1 \frac{\delta F_2}{\delta f(x)} \quad (\text{A.6})$$

dove  $c_1$  e  $c_2$  sono costanti.

Per quanto riguarda funzionali del tipo:

$$F[\rho] = \int f(x, \rho, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots, \rho^{(n)}) dx \quad (\text{A.7})$$

dove

$$\rho^{(n)}(x) = \frac{d^n}{dx^n} \rho(x) \quad (\text{A.8})$$

con  $\rho$  funzione che è nulla ai limiti di integrazione, si ha:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \frac{\partial f}{\partial \rho} + \sum_{i=1}^n (-1)^i \frac{d^i}{dx^i} \frac{\partial f}{\partial \rho^{(i)}} \quad (\text{A.9})$$

Analogamente a quanto fatto per le funzioni possiamo scrivere un'espansione in serie di Taylor (da un punto di vista formale !!!) del funzionale  $F[f + \Delta f]$  dove  $\Delta f$  è un incremento arbitrario

$$F[f + \Delta f] = F[f] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \int \dots \int \frac{\delta^{(n)} F}{\delta f(x_1) \delta f(x_2) \dots \delta f(x_n)} \Delta f(x_1) \Delta f(x_2) \dots \Delta f(x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (\text{A.10})$$

Consideriamo il problema di trovare un minimo del funzionale  $F[f]$  nello spazio delle funzioni  $f(x)$  che diventano nulle agli estremi di integrazione. La condizione necessaria è

$$\delta F = \int \left( \frac{\delta F}{\delta f(x)} \right) \delta f(x) dx = 0 \quad (\text{A.11})$$

Analogamente possiamo scrivere l'analogo dell'equazione di Eulero-Lagrange che è la condizione necessaria per l'esistenza di un estremo

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = 0 \quad (\text{A.12})$$

Se dobbiamo trovare un estremo soggetto al vincolo

$$G[f] = 0 \quad (\text{A.13})$$

un metodo conveniente è l'utilizzo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange. Si trova l'estremo per il funzionale ausiliario

$$\Omega[f] = F[f] - \lambda G[f] \quad (\text{A.14})$$

cioè

$$\frac{\delta \Omega[f]}{\delta f(x)} = \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} - \lambda \frac{\delta G[f]}{\delta f(x)} = 0 \quad (\text{A.15})$$

## A.2 Rappresentazione di Heisenberg

Nella rappresentazione di Schroedinger il sistema è descritto da una autofunzione  $\psi(t)$  che dipende dal tempo, cioè da un vettore di stato  $|a, t\rangle$  definito in uno spazio vettoriale caratteristico del sistema.

Non è possibile avere una conoscenza diretta (sperimentale) dei vettori di stato o degli operatori che si associano alle varie grandezze fisiche queste sono entità matematiche non associabili all'esperienza. Il confronto con le osservabili avviene con gli autovalori o con i valori di aspettazione dei vari operatori. Per questa ragione, da un punto di vista fisico qualsiasi altro tipo di descrizione è ugualmente accettabile se si verifica che:

- gli operatori associati alle varie grandezze fisiche hanno gli stessi autovalori che nella rappresentazione di Schroedinger;
- il prodotto scalare di vettori che rappresentano lo stato nella nuova descrizione non cambia. Questo assicura che rimane invariato il valore di aspettazione<sup>1</sup> delle grandezze fisiche.

---

<sup>1</sup>Sia  $A$  una grandezza con associato un operatore  $A$ . Il valore di aspettazione è  $\int \psi^* A \psi d\tau = \langle A \rangle$  Se  $\psi = |a\rangle$  è un vettore di stato in uno spazio vettoriale l'applicazione dell'operatore  $A$  cambia  $|a\rangle$  in un nuovo vettore  $|a'\rangle$ . Il valore di aspettazione è dato dal prodotto scalare:

$$\langle a|a'\rangle = \langle a|A|a\rangle = \langle A \rangle$$

La **rappresentazione di Heisenberg** risulta essere più conveniente in certi casi. Iniziamo introducendo l'**operatore di evoluzione temporale** .

Lo stato di un sistema nella rappresentazione di Schroedinger sia definito da un vettore  $|a, t\rangle$  che soddisfa l'equazione:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |a, t\rangle = \mathcal{H}(t) |a, t\rangle \quad (\text{A.16})$$

che descrive l'evoluzione temporale del vettore di stato.

Questo significa che se al tempo  $t_0$  si conosce  $|a, t_0\rangle$  si può, in accordo alla A.16, calcolare  $|a, t\rangle$ . Se questo è valido significa che nella meccanica quantistica vale in un certo senso il principio di causalità (l'evoluzione del sistema è deterministica).

Introduciamo un operatore  $U$ , detto di evoluzione temporale, che permette di ottenere  $|a, t\rangle$  una volta noto lo stato al tempo  $t_0$ , cioè:

$$|a, t\rangle = U(t, t_0) |a, t_0\rangle \quad (\text{A.17})$$

L'operatore evoluzione così definito gode delle seguenti proprietà:

1.

$$U(t_0, t_0) = 1 \quad (\text{A.18})$$

2. vale il principio di sovrapposizione:

$$U(t, t_0)(c_1 |a, t_0\rangle + c_2 |b, t_0\rangle) = c_1 |a, t\rangle + c_2 |b, t\rangle$$

Ogni componente dello stato evolve indipendentemente.  $U$  è quindi **un operatore lineare** ;

3.

$$U(t, t_0) = U(t, t_1) U(t_1, t_0) \quad (\text{A.19})$$

in particolare si avrà  $U(t_0, t_0) = 1 = U(t_0, t) U(t, t_0)$  e quindi

$$U^{-1}(t, t_0) = U(t_0, t) \quad (\text{A.20})$$

4. l'operatore  $U$  è unitario cioè:

$$U^{-1}(t, t_0) = U^\dagger(t, t_0) \quad (\text{A.21})$$

Questo si può dimostrare considerando due stati qualsiasi  $|a, t\rangle$  e  $|b, t\rangle$  per i quali usando la A.16:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle a, t | b, t \rangle &= \langle \dot{a}, t | b, t \rangle + \langle a, t | \dot{b}, t \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} [-\langle a, t | \mathcal{H} | b, t \rangle + \langle a, t | \mathcal{H} | b, t \rangle] = 0 \end{aligned}$$

quindi l'elemento di matrice non cambia nel tempo. Allora, usando la (2) si ha

$$\langle a, t_0 | b, t_0 \rangle = \langle a, t | b, t \rangle = \langle a, t_0 | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | b, t_0 \rangle$$

che implica evidentemente la A.21

5. l'operatore evoluzione obbedisce alla seguente equazione:

$$i\hbar \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = \mathcal{H}U(t, t_0) \quad (\text{A.22})$$

Questa si ottiene sostituendo la A.17 nella A.16:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |a, t\rangle &= \left[ \frac{d}{dt} U(t, t_0) \right] |a, t_0\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}U(t, t_0) |a, t_0\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} |a, t\rangle \end{aligned}$$

Nel caso particolare che  $\mathcal{H}$  non contenga esplicitamente il tempo, ci sono degli stati stazionari (autostati) che contengono il tempo soltanto attraverso un fattore esponenziale:

$$|a, t\rangle = |a, t_0\rangle e^{-i\frac{E(t-t_0)}{\hbar}} = e^{-i\frac{\mathcal{H}(t-t_0)}{\hbar}} |a, t_0\rangle \quad (8)$$

Questi stati hanno norma costante (la lunghezza del vettore non cambia) e ruotano semplicemente con una frequenza angolare  $\nu = \frac{E}{\hbar}$ .

In questo caso l'operazione di evoluzione temporale può essere scritto:

$$U(t, t_0) = e^{-i\frac{\mathcal{H}(t-t_0)}{\hbar}} \quad (\text{A.23})$$

che, differenziando, dà l'equazione differenziale A.22.

Integrando la A.22 possiamo ottenere l'operatore evoluzione temporale in forma integrale e cioè, tenendo conto della condizione iniziale A.18:

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{H}U(t_1, t_0) dt_1 \quad (\text{A.24})$$

la soluzione esplicita di questa espressione integrale può essere ottenuta per iterazione. Nel caso particolare che  $\mathcal{H}$  non dipenda esplicitamente dal tempo si otterrebbe il seguente risultato:

$$U(t, t_0) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{[-i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar]^j}{j!} = e^{-i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar} \quad (\text{A.25})$$

che corrisponde alla A.23. Nell'equazione precedente si è tenuto conto dello sviluppo in serie di Taylor di un esponenziale:

$$e^{\alpha x} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\alpha x)^j}{j!}$$

Quindi se  $\mathcal{H}$  è indipendente dal tempo allora l'operatore evoluzione temporale dipende solo dalla differenza  $(t - t_0)$ .

### A.3 Nota: descrizione sistema fisico.

- **Meccanica classica** tutte le variabili dinamiche del sistema possono essere determinate contemporaneamente con la precisione voluta.
- **meccanica quantistica** Durante la misura lo stato del sistema viene modificato. Le modifiche non possono essere trascurate a livello microscopico, questo limita la precisione con cui può essere nota una variabile (principio di indeterminazione). Le variabili dinamiche di un sistema quantistico non sono compatibili.
  1. **complementarietà** p.e. la posizione  $x$  e il momento  $p$  formano una coppia di variabili complementari. La sistemazione sperimentale per una misura accurata di  $x$  e  $p$  è incompatibile. Se si migliora la precisione su  $p$  si compromette la precisione su  $x$ .
  2. **compatibilità** due variabili sono compatibili se possono essere misurate contemporaneamente con precisione infinita, p.e. le coordinate  $x$  e  $y$  di una particella. Un set completo di variabili compatibili è un insieme di coppie di variabili compatibili  $a, b, c, \dots$ , tali che ogni variabile compatibile con ognuna di esse è funzione di  $f(a, b, c, \dots)$ . Ad es. per una particella  $x, y$  e  $z$  sono un set completo di variabili compatibili. Le variabili dinamiche dipendono dall'insieme delle posizioni e dei momenti. Le variabili compatibili con le posizioni sono quelle indipendenti dai momenti. Una misura precisa condotta su un set completo di variabili compatibili rappresenta il massimo grado di informazione che possiamo ottenere. Le variabili dinamiche che formano un set completo di variabili compatibili sono anche le variabili di un insieme completo di osservabili che commutano. Se una misura le osservabili di questo insieme determina anche completamente lo stato del sistema.

### Rappresentazione di Schroedinger

riassumiamo le caratteristiche della descrizione di Schroedinger:

1. Lo stato dinamico di un sistema quantistico è definito da un insieme di quantità definite esattamente e che costituiscono le variabili dinamiche di un set completo di variabili

compatibili. Misurando queste simultaneamente lo stato del sistema è definito senza ambiguità al tempo della misura.

2. Ogni stato è rappresentato da un vettore  $|\chi\rangle$  in un certo spazio vettoriale. Le variabili dinamiche sono le osservabili in questo spazio gli stati in cui le variabili hanno un ben preciso valore sono gli autovettori di queste variabili ed il loro valore sono gli autovalori relativi a questi autovettori. Le osservabili obbediscono a regole algebriche che possono essere precisate per mezzo delle relazioni di commutazione. Variabili compatibili sono rappresentate da variabili che commutano.
3. Sia lo stato del sistema rappresentato da un vettore  $|\psi\rangle$ . Se si misurano simultaneamente le variabili di un set completo compatibile la probabilità di trovare il sistema nello stato  $|\chi\rangle$  è data dal quadrato del modulo del loro prodotto scalare :

$$\|\langle\chi|\psi\rangle\|^2$$

4. In assenza di perturbazioni esterne il sistema evolve nel tempo in modo esattamente deterministico. Il vettore di stato  $|a, t\rangle$  si muove in accordo con l'equazione di Schroedinger A.16. Cioè si passa da  $|a, t_0\rangle$  a  $|a, t\rangle$  per effetto di un operatore unitario  $U(t, t_0)$ :

$$|a, t\rangle = U(t, t_0)|a, t_0\rangle \quad (2)$$

Conoscendo lo stato del sistema ad un tempo  $t_0$  (  $|\psi\rangle = |\psi(t_0)\rangle$  ) possiamo conoscere lo stato ad un tempo  $t_1$  (  $|\psi(t_1)\rangle = U(t_1, t_0)|\psi\rangle$  ) e quindi la probabilità che al tempo  $t_1$  il sistema sia nello stato  $|\chi\rangle$  sarà:

$$\|\langle\chi|U(t_1, t_0)|\psi\rangle\|^2$$

Quindi in questa rappresentazione lo stato del sistema è rappresentato da un vettore che si muove senza che cambi il suo modulo ( $U$  è unitario). Al contrario le variabili dinamiche, almeno quelle che non dipendono esplicitamente dal tempo, e gli operatori associati sono stazionari.

Questa descrizione è lontanissima da quella della fisica classica, nella quale le variabili dinamiche (posizione, momento ...) evolvono nel tempo. Sorgono perciò difficoltà quando si vuole paragonare un sistema quantistico con un analogo classico secondo il **principio di corrispondenza** secondo il quale i valori di aspettazione degli operatori si comportano nel limite  $\hbar \rightarrow 0$  come le quantità classiche corrispondenti. Questa corrispondenza risulta molto più diretta e semplice nella rappresentazione di Heisenberg.

## Rappresentazione di Heisenberg.

Abbiamo visto che i vettori di stato evolvono nel tempo da un tempo iniziale  $t_0$ . Consideriamo ora una trasformazione unitaria che riconduce i vettori di stato al tempo iniziale in modo che

restino stazionari. Questa trasformazione sarà ottenuta per mezzo dell'operatore  $U(t_0, t) = U^\dagger(t, t_0)$ . Si ottiene in questo modo la rappresentazione di Heisenberg. Il vettore di stato ( che verrà individuato con il sottoscritto H o S per le due rappresentazioni )è:

$$|\psi_S\rangle = U|\psi_H\rangle \quad |\psi_H\rangle = U^\dagger|\psi_S\rangle \quad (\text{A.26})$$

Occorre trovare l'espressione degli operatori nella nuova rappresentazione. Il valore di aspettazione di un operatore deve essere uguale nelle due rappresentazioni e quindi:

$$\langle\psi_S|A_S|\psi_S\rangle = \langle\psi_H|U^\dagger A_S U|\psi_H\rangle = \langle\psi_H|A_H|\psi_H\rangle$$

e quindi

$$A_H = U^\dagger A_S U \quad (\text{A.27})$$

Dall'equazione precedente si vede che nella rappresentazione di Heisenberg l'operatore dipende dal tempo anche se  $A_S$  non dipende esplicitamente dal tempo. Si ha quindi il seguente schema:

<b>Rappresentazione</b>	Vettore di stato	operatore
Schroedinger	Varia con t	stazionario
Heisenberg	stazionario	varia con t

Tabella A.1: Corrispondenza fra rappresentazioni

Se in questa rappresentazione un operatore dipende dal tempo è necessario trovare in qualche modo ciò avviene, è necessario cioè trovare l'equazione del moto per l'operatore, equazione che è il corrispettivo della A.16

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |a, t\rangle = \mathcal{H}(t) |a, t\rangle$$

nella rappresentazione di Schroedinger. Per fare questo differenziamo rispetto al tempo l'equazione A.27:

$$A_H = U^\dagger A_S U$$

si ha

$$\frac{dA_H}{dt} = \left(\frac{dU^\dagger}{dt}\right) A_S U + U^\dagger A_S \left(\frac{dU}{dt}\right) + U^\dagger \left(\frac{dA_S}{dt}\right) U$$

tenendo conto della A.22

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_S U$$

e della sua trasposta coniugata:

$$\frac{\partial U^\dagger}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} U^\dagger \mathcal{H}_S \quad (7^\dagger)$$

dove si è tenuto conto che l'operatore  $\mathcal{H}$  è hermitiano ( $\mathcal{H}^\dagger = \mathcal{H}$ ). Si ottiene

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} U^\dagger \mathcal{H}_S A_S U - \frac{i}{\hbar} U^\dagger A_S \mathcal{H}_S U + U^\dagger \left( \frac{dA_S}{dt} \right) U$$

ricordando che

$$\mathcal{H}_S = U \mathcal{H}_H U^\dagger$$

si ha

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} U^\dagger U \mathcal{H}_H U^\dagger A_S U - \frac{i}{\hbar} U^\dagger A_S U \mathcal{H}_H U^\dagger U + U^\dagger \left( \frac{dA_S}{dt} \right) U$$

Dall'equazione A.27 si ricava che

$$A_S = U A_H U^\dagger$$

e ricordando che U è unitario si ottiene

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_H A_H - \frac{i}{\hbar} A_H \mathcal{H}_H + U^\dagger \left( \frac{dA_S}{dt} \right) U$$

riarrangiando

$$\frac{dA_H}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \{ -\mathcal{H}_H A_H + A_H \mathcal{H}_H \} + U^\dagger \left( \frac{dA_S}{dt} \right) U$$

Introduciamo il commutatore ( $[A, B] = AB - BA$ ):

$$i\hbar \frac{dA_H}{dt} = [A_H, \mathcal{H}_H] + i\hbar \left( \frac{dA_H}{dt} \right) \quad (\text{A.28})$$

che rappresenta **l'equazione del moto per l'operatore**  $A_H$ . Nell'equazione precedente abbiamo tenuto conto che:

$$\left( \frac{dA_H}{dt} \right) = U^\dagger \left( \frac{dA_S}{dt} \right) U \quad (\text{A.29})$$

questo termine rappresenta la dipendenza di  $A_H$  dal tempo dovuta al fatto che  $A_S$  dipende esplicitamente dal tempo e non dall'applicazione dell'operatore U. Naturalmente se  $A_S$  non dipende dal tempo la A.29 è uguale a zero ed allora si ha:

$$i\hbar \frac{dA_H}{dt} = [A_H, \mathcal{H}_H] \quad (\text{A.30})$$

Dalla A.30 si deduce che se  $A_H$  commuta con  $\mathcal{H}_H$ , cioè  $[A_H, \mathcal{H}_H] = 0$ , l'operatore è indipendente dal tempo, cioè è **una costante del moto**. Poiché i vettori di stato sono anch'essi stazionari, in questo caso la variabile dinamica  $A$  ha un valore di aspettazione costante.

Naturalmente, come già detto, le due rappresentazioni sono equivalenti nel senso che il valore di aspettazione di una osservabile non cambia.

Infatti nella rappresentazione di Schroedinger si avrà

$$\langle A \rangle = \langle a_S | A_S | a_S \rangle$$

mentre nella rappresentazione di Heisenberg, tenendo conto che  $|a_H\rangle = U^\dagger |a_S\rangle$  e  $\langle a_H| = \langle a_S|U^\dagger$  si avrà

$$\langle a_H | A_H | a_H \rangle = \langle a_S | U U^\dagger A_S U U^\dagger | a_S \rangle = \langle a_S | A_S | a_S \rangle$$

In conclusione nella rappresentazione di Schroedinger i vettori di stato **in uno spazio astratto ruotano in un certo senso** mentre gli autovettori sono fissi, nella rappresentazione di Heisenberg i vettori di stato sono fissi mentre gli operatori con i loro autovettori ruotano in senso opposto; in definitiva però la relazioni fra vettori di stato e operatori è la stessa.

Come abbiamo detto la rappresentazione di Heisenberg permette una correlazione più semplice e diretta con la meccanica classica secondo il principio di corrispondenza. Infatti consideriamo un sistema quantistico con un analogo classico e confrontiamo il moto dei due sistemi. Ad ogni quantità fisica classica corrisponde una quantità fisica quantistica con una differenza sostanziale le quantità fisiche classiche obbediscono alle leggi dell'algebra ordinaria mentre quelle quantistiche, come operatori, obbediscono alle leggi non commutative dell'algebra degli operatori. Comunque supponendo di trascurare questa differenza immaginando di poter disporre gli operatori in un certo ordine.

Ricordiamo ora le regole fondamentali di commutazione: <sup>2</sup>

$$[p_i, q_i] = -i\hbar \frac{\partial q_i}{\partial q_i}$$

---

2

$$[A, B] = -[B, A]$$

$$[A, (B + C)] = [A, B] + [A, C]$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$$

$$[A, B]^\dagger = [B^\dagger, A^\dagger]$$

$$[q, p] = i\hbar$$

Il commutatore precedente si prova considerando l'elemento di matrice:

$$\begin{aligned} \langle q | [q, p] | \psi \rangle &= \langle q | (qp - pq) | \psi \rangle \\ &= q \langle q | p | \psi \rangle - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \langle q | p | \psi \rangle \\ &= \frac{\hbar}{i} q \frac{\partial}{\partial q} \langle q | \psi \rangle - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} q \langle q | \psi \rangle \\ &= i\hbar \langle q | \psi \rangle \end{aligned}$$

analogamente

$$[q_i, p_i] = i\hbar \frac{\partial p_i}{\partial p_i}$$

e

$$[q_i, q_i] = i\hbar \frac{\partial q_i}{\partial p_i} = 0 = [p_i, p_i]$$

e considerando una generica funzione delle posizioni e dei momenti B

$$\begin{aligned} [p_i, B] &= -i\hbar \frac{\partial B}{\partial q_i} \\ [q_i, B] &= i\hbar \frac{\partial B}{\partial p_i} \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

In base alla A.30

$$i\hbar \frac{dA_H}{dt} = [A_H, \mathcal{H}_H]$$

si ha

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [q_i, \mathcal{H}] = \frac{d\mathcal{H}}{dp_i} \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [p_i, \mathcal{H}] = -\frac{d\mathcal{H}}{dq_i} \quad (\text{A.33})$$

equazioni che sono formalmente analoghe alle equazioni di Hamilton della meccanica classica:

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{d\mathcal{H}}{dp_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{d\mathcal{H}}{dq_i} \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

In generale data una variabile classica,  $A_{cl}$ , funzione delle  $\{\mathbf{p}\}$  e delle  $\{\mathbf{q}\}$  questa obbedisce all'equazione del moto classica:

$$\frac{dA_{cl}}{dt} = \{A_{cl}, \mathcal{H}_{cl}\} + \frac{\partial A_{cl}}{\partial t} \quad (\text{A.35})$$

dove  $\{\dots, \dots\}$  indica la parentesi di Poisson:

$$\begin{aligned} \{A, \mathcal{H}\} &= \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \\ \{A, \mathcal{H}\} &= \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Confrontando con la (14) si nota che esiste una completa analogia tra l'equazione del moto nella rappresentazione di Heisenberg e l'equazione del moto classica se si identifica la parentesi di Poisson con il commutatore quantistico:

$$\{A, \mathcal{H}\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar}[A, \mathcal{H}]$$

È facile trovare, in questa rappresentazione, come varia il valor medio di una osservabile tenendo conto che  $\langle A \rangle = \langle \psi_H | \mathcal{H}_H | \psi_H \rangle$ . Differenziando rispetto al tempo si ha:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \langle \psi_H | \frac{d}{dt} \mathcal{H}_H | \psi_H \rangle \quad (\text{A.37})$$

e tenendo conto della A.28

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, \mathcal{H}] \rangle + \left\{ \frac{\partial A}{\partial t} \right\} \quad (\text{A.38})$$