

Questa parte delle lezioni segue il libro Statistical Mechanics di Huang ed il libro di Piazza Statistical Physics

1 L'insieme Canonico

Come possiamo descrivere un sistema in equilibrio termico con un sistema assai piu' grande ?

Partiamo da quello che abbiamo imparato nel caso del microcanonico. Il sistema composto dai due sottosistemi (uno piccolo ed uno grande) e' isolato e dunque ha una energia ben precisa che sara' compresa tra E e $E + 2\Delta$. Quindi, come prima, $E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$. Sempre come visto prima, sappiamo che i due sottosistemi acquisiranno due specifici valori di energia \bar{E}_1 e \bar{E}_2 , naturalmente con $E_2 \gg E_1$.

La probabilita' di trovare il sistema 1 in (p_1, q_1) e il due in (p_2, q_2) e', essendo il sistema somma microcanonico,

$$\rho(p_1, q_1, p_2, q_2) dp_1 dp_2 dq_1 dq_2 = \frac{1}{\Gamma(E_1 + E_2)} dp_1 dp_2 dq_1 dq_2$$

La probabilita' di trovare il sistema 1 in (p_1, q_1) indipendentemente dallo stato del sistema 2 e' invece

$$\rho(p_1, q_1) dp_1 dq_1 = \int \rho(p_1, q_1, p_2, q_2) dp_2 dq_2 = \frac{\Gamma(E - E_1)}{\Gamma(E_1 + E_2)} dp_1 dq_1$$

dove $E_1 = H(q_1, p_1)$ e poiche'

$$k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left(\frac{\partial S_2(E)}{\partial E} \right)_{E_1=0 \text{ equivalente a } E=E_2} = S_2(E) - \frac{E_1}{T}$$

Ne consegue, visto che $S_2(E)$ e' una costante ed eliminando il pedice 1 visto che il risultato e' indipendente dalle proprieta' del sistema grande (reservoir) che entra solo tramite la temperatura

$$\rho(p, q) \sim e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

dove $\beta = 1/k_B T$. Imponendo la adimensionalita' ed la indistinguibilita' possiamo definire

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Q_N} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

dove Q_N , chiamata *funzione di partizione*, garantisce la normalizzazione della probabilita'

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

E' intuitivo vedere che, usando la probabilita' $\rho(p, q)$ per esempio l' energia interna media del sistema e' scrivibile come

$$U = \frac{1}{Q_N} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int dp^{3N} dq^{3N} \mathcal{H}(p, q) e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

La funzione di partizione contiene tutti gli elementi necessari per quantificare la termodinamica del sistema. Infatti il logaritmo di Q_N ha esattamente il significato di energia libera di Helmholtz, $A(V, T)$, cioe' di quel potenziale termodinamico la cui estremizzazione indica la condizione di equilibrio di un sistema chiuso ma a contatto con un bagno termico a temperatura T . Nell' insieme canonico A e' dunque definita come

$$A = -k_B T \ln Q_N(V, T)$$

Per verificare l' uguaglianza di questa A con quella usata in termodinamica ricordandoci che (in termodinamica) $A = U - TS$, che $dA = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$ e che

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

Uguagliando le due espressioni in termodinamica si trovano le espressioni per P e S come

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

Se torniamo ora alla espressione statistica di A e deriviamo A rispetto a T troviamo

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -k_B \ln Q_N(V, T) - k_B T \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} \frac{\partial}{\partial T} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

e moltiplicando per T

$$T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = A - k_B T^2 \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} \frac{\mathcal{H}(p, q)}{k_B T^2} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)} = A - \langle \mathcal{H} \rangle$$

Quindi, indicando con $U = \langle \mathcal{H} \rangle$

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

che coincide con la definizione della A termodinamica e della S definita in Eq. 1

2 Fluttuazioni dell' energia

Abbiamo visto che U coincide con $\langle \mathcal{H} \rangle$. Sostituendo nel denominatore $Q = e^{-\beta A}$ abbiamo

$$U = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} \mathcal{H}(p, q) e^{\beta(A - \mathcal{H}(p, q))}$$

che possiamo riscrivere come (moltiplicando U per l'identita' $\frac{1}{N!h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{\beta(A - \mathcal{H}(p, q))} = 1$)

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} [U - \mathcal{H}(p, q)] e^{\beta[A(V, T) - \mathcal{H}(p, q)]} = 0$$

Differenziando rispetto a β troviamo

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle [U - \mathcal{H}(p, q)][A(V, T) - \mathcal{H}(p, q) + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta}] \rangle = 0$$

ricordandoci che $A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = U - \beta \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} \right)_V$ per cui

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle [U - \mathcal{H}(p, q)]^2 \rangle = 0$$

La quantita' $\langle [U - \mathcal{H}(p, q)]^2 \rangle = \langle \mathcal{H}(p, q)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(p, q) \rangle^2$, cioe' la varianza di \mathcal{H} . Dunque le fluttuazioni della energia sono uguali a

$$\Delta H^2 \equiv \langle \mathcal{H}(p, q)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(p, q) \rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_V$$

Poiche' $U \sim N$ cosi' come $C_V \sim N$. Quindi,

$$\frac{\sqrt{\Delta H^2}}{\langle H \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

che per grandi N tende a zero. Dunque tutti gli stati campionati nell' insieme canonico hanno di fatto nel limite termodinamico la stessa energia U .

3 Applicazioni dell' insieme canonico

3.1 Gas ideale classico

Nel caso di un gas ideale classico di N atomi, $H = \sum H_i$ con $H_i = \frac{p_i^2}{2m}$. La funzione di partizione

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

si fattorizza in

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^3} \int dp^3 dq^3 e^{-\beta p^2/2m} \right]^N$$

e

$$\frac{V}{h^3} \int dp^3 e^{-\beta p^2/2m} = V \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi m/\beta} \right]^3$$

Definendo una grandezza, chiamata lunghezza termica di De Broile,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\Lambda^3} \right]^N$$

che mostra che di fatto, dopo aver mediato sui momenti, ogni particella esplora $\frac{V}{\Lambda^3}$ stati. Λ e' dell' ordine della lunghezza d' onda di una particella libera quantistica con energia cinetica $\frac{1}{2}k_B T$ poiche'

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E = \frac{1}{2}k_B T \quad \rightarrow \quad \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{1}{2}k_B T \quad \rightarrow \quad \lambda = \sqrt{\frac{h^2}{mk_B T}}$$

Da qui troviamo l' energia libera di Helmholtz, (utilizzando Stirling)

$$A = -k_B T \ln Q = -k_B T \left\{ N \ln \left[\frac{V}{\Lambda^3} \right] - N \ln N + N \right\} = -k_B T N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N\Lambda^3} \right] + 1 \right\}$$

che cosi si vede e' una quantita' estensiva.

Se ora calcoliamo l' entropia

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N\Lambda^3} \right] + 1 \right\} + k_B T N \left(\frac{\partial \ln \Lambda^3}{\partial T} \right)_V = \\ &k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N\Lambda^3} \right] + 1 \right\} + k_B T N \left(\frac{3\partial \ln T^{1/2}}{\partial T} \right)_V = k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N\Lambda^3} \right] + 1 \right\} + k_B T N \left(\frac{3}{2T} \right) \\ &= k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N\Lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned}$$

Possiamo adesso calcolare l' energia interna come

$$U = A + TS = \frac{5}{2}Nk_B T - Nk_B T = N\frac{3}{2}k_B T$$

Ed infine la pressione

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_B T}{V}$$

3.2 Maxwell-Boltzmann

Abbiamo visto che la funzione di partizione di un gas ideale si fattorizza

$$Q_N = \frac{1}{N!} Q_1^N$$

dove

$$Q_1 = \frac{V}{h^3} \int d\mathbf{p}^3 e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}}$$

Possiamo anche fare un passo ulteriore e fattorizzare le 3 direzioni scrivendo

$$Q_1 = Q_x Q_y Q_z \quad Q_\alpha = \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}}$$

Da qui si vede che la probabilita' che un atomo abbia momento p_α in una direzione arbitraria e'

$$P(p_\alpha) = \frac{1}{Q_\alpha} \frac{L}{h} e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}} = \frac{e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}}}{\int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}}} = \frac{e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}}}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Questa distribuzione prende il nome di distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Essendo una distribuzione gaussiana, si vede come il valore quadratico medio del momento di una particella e'

$$\langle p^2 \rangle = m k_B T \quad \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad \langle K \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

dove $\langle K \rangle$ indica l' energia cinetica media della particella. La velocita' termica di un atomo, definita come

$$v_{termica} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

e' per esempio a T ambiente $v_{termica} = 1370$ m/s per l' elio. Per l' ossigeno biatomico (O_2) $v_{termica} = 476$ m/s (ricordiamo che il cammino libero medio e' dell' ordine di 10^{-7} m nei gas).

3.3 Un oscillatore armonico classico unidimensionale in contatto con un bagno termico

In questo caso l' Hamiltoniana e'

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Poiche' l' Hamiltoniana e' quadratica sia in p_x che in x sappiamo gia' che l' energia media e'

$$U = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T$$

La funzione di partizione classica e'

$$Z = \frac{1}{h} \int e^{-\beta H} dx dp_x = \frac{1}{h} \int e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \int e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 x^2} dx$$

e utilizzando le regole per l' integrali Gaussiani

$$Z = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m/\beta} \sqrt{2\pi/\beta m \omega^2} = \frac{2\pi}{h\beta\omega} = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

L' energia libera e' dunque

$$A = -k_B T \ln Z = k_B T \ln(\beta\hbar\omega)$$

L' entropia e'

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \{ k_B \ln(\beta\hbar\omega) + k_B T \frac{d}{dT} \ln \frac{1}{T} \} = -k_B [\ln(\beta\hbar\omega) - 1]$$

e, come ci aspettavamo

$$U = A + TS = k_B T \ln(\beta\hbar\omega) - k_B T [\ln(\beta\hbar\omega) - 1] = k_B T$$

Se calcolassimo la pressione, essa originerebbe dal cambio della frequenza ω con il volume.

Se volessimo sapere la probabilita' di osservare la particella in x , indipendentemente dal valore di p_x dovremmo scrivere

$$P(x)dx = \frac{e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 x^2}}{\int e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 x^2} dx} dx = \frac{e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 x^2}}{\sqrt{2\pi k_B T / m \omega^2}} dx$$

che mostra che la particella esplora preferenzialmente l' origine.

3.4 Un oscillatore armonico quantistico unidimensionale in contatto con un bagno termico

Nel caso di un oscillatore quantistico,

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 X^2$$

e

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

La funzione di partizione (somma di tutti i fattori di Boltzmann su tutti gli stati)

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

Da cui

$$A = -k_B T \ln Q = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

e

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

Ad alta T , $\langle U \rangle \rightarrow k_B T$, a bassa T , $\langle U \rangle \rightarrow \frac{\hbar \omega}{2}$, diversamente dal caso classico.

4 Atomi di idrogeno a temperatura T

Gli autovalori della energia di un elettrone in un atomo di idrogeno sono dati da

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

dove $E_1 = -13.6$ eV (nota bene E_1 e' negativo)

La funzione di partizione del sistema va scritta considerando la degenerazione in n dovuta al fatto che $0 < l < n - 1$ e $-l < m < l$. Quindi

$$Q = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\beta E_1 / n^2}$$

La probabilita' che l'elettrone sia nello stato n -esimo si scrive

$$P(n) = \frac{n^2 e^{-\beta E_1 / n^2}}{Q}$$

La probabilita' che l' elettrone sia sullo stato $n = 2$ rispetto alla probabilita' che sia nello stato fondamentale $n = 1$ e' dunque

$$\frac{P(2)}{P(1)} = \frac{4e^{-\beta E_1 / 4}}{n^2 e^{-\beta E_1}} = 4e^{-\beta(E_1/4 - E_1)} = 4e^{\beta \frac{3}{4} E_1}$$

A temperatura ambiente ($T=300$ K), $k_B T$ espresso in eV e' $300 \cdot 10^{-4}$ eV per cui

$$\frac{P(2)}{P(1)} = 4e^{-10.2/0.03} = 4 e^{-340}$$

un numero molto piu' piccolo di una mole.

5 Un dipolo in un campo magnetico esterno

L' hamiltoniana di un dipolo in un campo magnetico e'

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

ed assumendo che il campo elettrico sia orientato verso z

$$H = -\mu E \cos \theta$$

dove θ e' l' angolo tra il dipolo e l' asse z . Per questo modello, lo spazio delle fasi e' costituito da tutte le possibili orientazioni del dipolo, che possiamo indicare con gli angoli θ e ϕ . Se ci limitiamo solo alla parte della funzione di partizione configurazionale, trascurando i momenti coniugati a θ e ϕ abbiamo (con $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$)

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^\pi e^{\beta\mu E \cos \theta} d\Omega = \int_0^\pi e^{\beta\mu E \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta = -2\pi \int_0^\pi e^{\beta\mu E \cos \theta} d \cos \theta = \\ &= \frac{1}{\beta\mu E} \int_{-\beta\mu E}^{\beta\mu E} e^x dx = \frac{1}{\beta\mu E} (e^{\beta\mu E} - e^{-\beta\mu E}) \end{aligned}$$

La probabilita' di fare una misura e trovare il dipolo orientato con un angolo θ e' dunque

$$P(\theta)d\theta = \frac{e^{\beta\mu E \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta}{Z}$$

Se vogliamo calcolare l' orientazione media del dipolo (cioe' $\langle \mu_z \rangle$), possiamo scrivere, visto che $\mu_z = \mu \cos \theta$

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{\int_0^\pi e^{\beta\mu E \cos \theta} \cos \theta d\Omega}{\int_0^\pi e^{\beta\mu E \cos \theta} d\Omega} = \mu \frac{\int_0^\pi e^{-\beta\mu E \cos \theta} \cos \theta d \cos \theta}{\int_0^\pi e^{\beta\mu E \cos \theta} d \cos \theta}$$

Definendo $\alpha = \beta\mu E$, e cambiando variabile $x = \cos \theta$ l' espressione si semplifica in

$$\begin{aligned} \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} &= \frac{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} x dx}{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx} = \frac{d}{d\alpha} \ln \int_{-1}^1 e^{\alpha x} \frac{d(\alpha x)}{\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \ln \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) = \\ &= \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = \frac{d}{d\alpha} \ln \frac{1}{\alpha} 2 \sinh(\alpha) = \left[\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] = L[\alpha] \end{aligned}$$

dove $L(x)$ e' conosciuta come funzione di Langevin. Per x piccoli, $L(x) \approx x/3$. Quindi, un gas di N dipoli immersi in un campo elettrico debole presentera' una "magnetizzazione" per unita' di volume pari a

$$M(E) = \frac{N}{V} \mu \frac{\beta\mu E}{3} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} E$$

proporzionale al campo applicato E ed inversamente proporzionale a T (legge di Curie). Il coefficiente di proporzionalità prende il nome di "suscettività ed indica quanto il sistema è sensibile all'effetto del campo esterno. Per campi molto intensi, $\tanh \rightarrow 1$ e anche $L(\alpha) \rightarrow 1$, e dunque la magnetizzazione satura al valore

$$M(E \rightarrow \infty) = \frac{N\mu}{V}$$

6 Un polimero (siti connessi da molle)

Un esempio interessante di oscillatore armonico è costituito da una catena di siti connessi da molle, un modello semplificato di una catena polimerica. Le $N + 2$ particelle sono individuate da un indice che va da 0 a $N + 1$ dove i siti 0 e $N + 1$ indicano le due estremità del polimero.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=0}^{N+1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=0}^N \frac{m\omega^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2$$

Il polimero è incluso in un volume V molto più grande della lunghezza del polimero. Assumiamo che le estremità siano fisse in \mathbf{r} e \mathbf{r}' (e dunque i loro momenti nulli).

La funzione di partizione è

$$Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h^{3N}} \int d^N \mathbf{p} \int d^N \mathbf{r} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{i=0}^{N+1} \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2 \right) \right] \right\}$$

L'integrazione sui momenti è immediata

$$Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \int d^N \mathbf{r} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{i=0}^N \left(\frac{m\omega^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2 \right) \right] \right\}$$

Per risolvere l'integrazione sulle coordinate usiamo un cambio di variabile un po' anomalo

$$\mathbf{u}_k = \mathbf{r}_k - \frac{k\mathbf{r}_{k+1} + \mathbf{r}}{k+1}$$

la cui trasformazione inversa, ricorsiva, è

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{u}_k + \frac{k}{k+1} \mathbf{r}_{k+1} + \frac{1}{k+1} \mathbf{r}$$

Occorre partire da $k = N$, per il qual valore

$$\mathbf{r}_N = \mathbf{u}_N + \frac{N}{N+1} \mathbf{r}' + \frac{1}{N+1} \mathbf{r} \quad \mathbf{u}_N = \mathbf{r}_N - \frac{N\mathbf{r}' + \mathbf{r}}{N+1}$$

per passare a $k = N - 1$,

$$\mathbf{r}_{N-1} = \mathbf{u}_{N-1} + \frac{N-1}{N}\mathbf{r}_N + \frac{1}{N}\mathbf{r} \quad \mathbf{u}_{N-1} = \mathbf{r}_{N-1} - \frac{(N-1)\mathbf{r}_N + \mathbf{r}}{N}$$

fino a $N = 1$.

Ci si puo' convincere, per esempio per induzione studiando il caso $N = 3$, che

$$\sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{i+1}{i} \mathbf{u}_i^2 + \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right)$$

La matrice Jacobiana associato a questo cambio di variabili e'

$$J = \begin{pmatrix} 1 & 1/2 & 1/3 & \dots & 1/N \\ 0 & 1 & 2/3 & \dots & 2/N \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 3/N \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

cioe' una matrice con determinante unitario. Quindi possiamo riscrivere Q come

$$Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \int d^N \mathbf{u} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{i+1}{i} \mathbf{u}_i^2 \right) \right] \right\} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\}$$

Gli integrali, ora gaussiani, possono essere immediatamente calcolati per dare

$$Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{3N/2} \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{i}{i+1} \right)^{3/2}$$

e poiche'

$$\prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{i}{i+1} \right)^{3/2} = \left(\frac{1}{N+1} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{3N/2} \left(\frac{1}{N+1} \right)^{3/2} = \\ &= \left(\frac{2\pi}{h\omega\beta} \right)^{3N} \left(\frac{1}{N+1} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} \end{aligned}$$

Questa espressione indica la probabilita' di una certa distanza end-to-end $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Se integriamo anche sulle posizioni e i momenti del primo e dell' ultimo sito troviamo

$$Q(N, V, T) = \left(\frac{1}{h\omega\beta} \right)^{3N} \left(\frac{1}{N+1} \right)^{3/2} \frac{1}{h^6} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^3 \int d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_{N+1} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1})^2 \right\}$$

and passando a centro di massa e distanza relativa l l' integrale fornisce un termine di volume ed un altro integrale gaussiano

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \left(\frac{1}{\hbar\omega\beta}\right)^{3N} \left(\frac{1}{N+1}\right)^{3/2} \frac{1}{\hbar^6} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 V \left(\frac{2\pi(N+1)}{\beta m\omega^2}\right)^{3/2} = \\ &= \left(\frac{1}{\hbar\omega\beta}\right)^{3N} \left(\frac{2\pi}{\hbar\beta\omega}\right)^3 \left[\left(\frac{m}{\hbar}\right)^2\right]^{3/2} V \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

che si semplifica, ricordando che $\lambda^{-1} = \sqrt{2\pi k_B T m}/\hbar$,

$$Q(N, V, T) = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right) \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^{3(N+1)}$$

E' interessante e fisicamente importante calcolare la distanza media end-to-end

$$\langle |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_{N+1} \int d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-\beta p_0^2/2m} e^{-\beta p_{N+1}^2/2m}}{Q(N, V, T)} \frac{1}{h^6}$$

che corrisponde ad una probabilita' $P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{N+1})$ di trovare le due estremita' in \mathbf{r}_0 e \mathbf{r}_{N+1} definita come

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{N+1}) &= \frac{\int d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-\beta p_0^2/2m} e^{-\beta p_{N+1}^2/2m}}{Q(N, V, T)} \frac{1}{h^6} = \\ &= \left(\frac{1}{N+1}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^3 \frac{1}{V} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\beta m\omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1})^2\right\} \end{aligned}$$

Abbiamo cosi'

$$\langle |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1}|^2 \rangle = \int d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_{N+1} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1})^2 P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{N+1})$$

passando ancora a distanza $\mathbf{s} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}_{N+1}$ e centro di massa ed integrando sul volume il centro di massa ed esprimendo $d\mathbf{s} = 4\pi s^2 ds$

$$\langle |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1}|^2 \rangle = \left(\frac{1}{N+1}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^3 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \int ds 4\pi s^4 \exp\left\{-\frac{\beta m\omega^2}{2} \frac{1}{N+1} s^2\right\}$$

Utilizzando la formula (for $n = 2$)

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(n+1)!!}{2^{n+1} \alpha^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \rightarrow \int_0^\infty x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}}$$

$$\langle |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \rangle = \left(\frac{1}{N+1}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^3 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi^3}}{2} \left(\frac{2(N+1)}{\beta m\omega^2}\right)^{5/2} \sim (N+1)$$

che dimostra che la distanza end-to-end al quadrato cresce linearmente con il numero di monomeri del polimero.

7 van der Waals: sfere dure ed attrazione

Il modello di van der Waals mostra come un approccio fisico consenta di capire gli elementi essenziali di un processo. Nel caso specifico van der Waals sviluppo un modello semplificato per spiegare la condensazione dei gas e la formazione dello stato liquido. Guardiamo questo modello in modo schematico.

Consideriamo un gas di sfere dure, di diametro σ . Se $\sigma = 0$, la funzione di partizione, per quel che riguarda le coordinate, darebbe un contributo V^N . In prima approssimazione possiamo assumere che in condizioni diluite, V^N diventi $V_{\text{accessibile}}^N$. Il volume accessibile $V_{\text{accessibile}} = V - Nb$ dove b e' il volume escluso dalla presenza di una sfera. Poiche' la distanza minima tra due sfere e' σ il volume escluso e' $4\pi/3\sigma^3$. Se associamo questo volume alle due sfere, possiamo dire che ciascuna sfera esclude un volume $V_b = 2\pi/3\sigma^3$ e

$$Z(V, N, T) = \frac{1}{N!} \frac{(V - Nb)^N}{\lambda^{3N}}$$

Per considerare l' attrazione tra le particelle assumiamo che ogni particella interagisca con la stessa intensita' $-\epsilon$ con tutte le particelle all' interno di un raggio R_c . Possiamo allora scrivere che l' energia della particella, trascurando le fluttuazioni spaziali, e'

$$E_i = -\epsilon \frac{4}{3} \pi R_c^3 \frac{N}{V}$$

e l' energia E del sistema $E = \frac{1}{2} \sum_i E_i$

$$E = \frac{1}{2} \sum_i E_i = -N \epsilon \frac{2}{3} \pi R_c^3 \frac{N}{V} \equiv -a \frac{N^2}{V}$$

con a costante positiva.

La funzione di partizione ora diviene

$$Z(V, N, T) = \frac{1}{N!} \frac{(V - Nb)^N}{\lambda^{3N}} e^{\beta a \frac{N^2}{V}} \quad \rightarrow \quad \beta F = -\ln Z(V, N, T) = -N \ln \frac{(V - Nb)}{\lambda^3} - \beta a \frac{N^2}{V} - N \ln N + 1$$

e la pressione

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} = \frac{\rho k_B T}{1 - b\rho} - a\rho^2$$

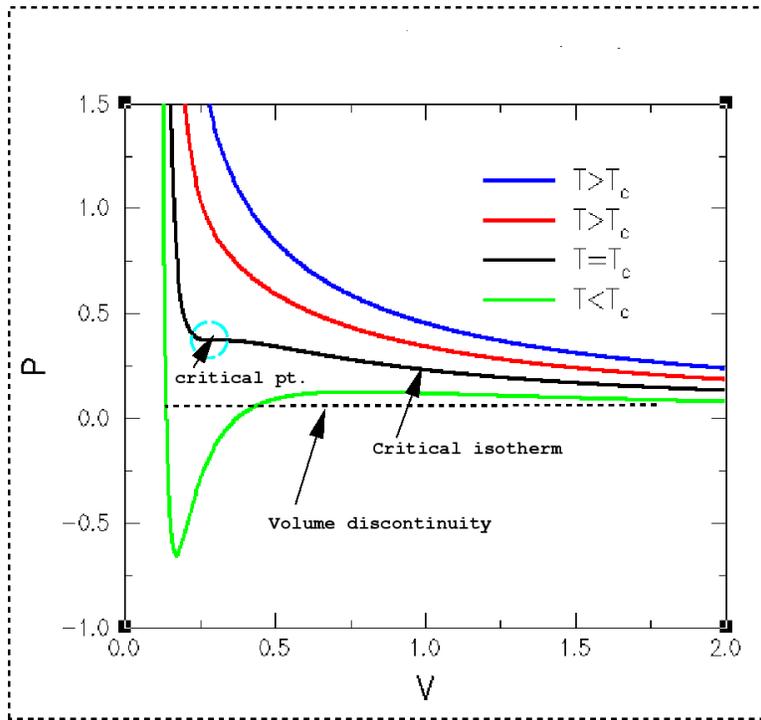
che prende il nome di equazione di stato di van der Waals. Notate che con questa approssimazione, abbiamo assunto che l' accensione dell' interazione attrattiva non modifica sostanzialmente la struttura spaziale del sistema di sfere dure di riferimento.

E' importante notare che l' equazione di stato $P(V)$ assume a basse T un andamento non monotono. Infatti

$$PV^2(V - Nv_0) = Nk_B T V^2 - aN^2(N - Nv_0)$$

$$V^3P + V^2(-PNv_0 - Nk_B T) + VaN^2 - aN^3v_0 = 0$$

Il fatto che sia una cubica ci insegna che, fissata T , possono esserci od una o tre soluzioni, cioè può esistere un intervallo di temperature dove, per lo stesso valore di P , il volume può avere 3 distinti valori. Ad alta T c'è una sola soluzione (il termine di sfera dura è dominante ed il volume diverge a V_0). A bassa T , ci sono tre regioni in V distinte. Per $V \approx V_0$, P diverge indipendentemente da T ed è dunque il termine dominante per piccoli volumi. Per grandi volumi $V \gg V_0$, il termine dominante è $\frac{kT}{v}$, cioè il comportamento di gas ideale. Per valori intermedi di V , specificamente per valori di $V_0 < V < V_{cross-over} = \frac{a}{k_B T}$, a bassa T , il termine $-\frac{a}{v^2}$ domina. Dunque questa espressione prevede tre soluzioni nelle isoterme di bassa temperatura.



Passando per comodità a $\rho = N/V$ e da V a Nv , dove v è il volume per particella otteniamo

$$P = \frac{kT\rho}{1 - v_0\rho} - a\rho^2 = \frac{kT}{v - v_0} - \frac{a}{v^2} \quad (2)$$

dove v_0 è il volume occupato da una particella.

Calcoliamo ora il punto critico, cioè il punto dove derivata prima e seconda, a T costante, si annullano.

Poiche'

$$\frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{kT}{(v-v_0)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (3)$$

e

$$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = +\frac{2kT}{(v-v_0)^3} - \frac{6a}{v^4} \quad (4)$$

Imponendo che a T_c, P_c, v_c entrambe le derivate si annullino abbiamo (da $\partial^2 P/\partial v^2 = 0$)

$$+\frac{2kT_c}{(v_c-v_0)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (5)$$

con (da $\partial P/\partial v = 0$)

$$\frac{kT_c}{(v_c-v_0)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \quad (6)$$

Si ha cosi'

$$\frac{2}{v_c-v_0} = \frac{3}{v_c} \quad (7)$$

da cui

$$v_c = 3v_0 \quad (8)$$

Sostituendo si trova facilmente

$$kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{v_0} \quad (9)$$

e

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{v_0^2} \quad (10)$$

E' possibile utilizzare questi valori per scrivere una forma ridotta della equazione di vdW, che chiarisce la possibilita' di stati corrispondenti. Definendo $\pi = P/P_c$, $\phi = V/V_c$ e $\theta = T/T_c$, si trova

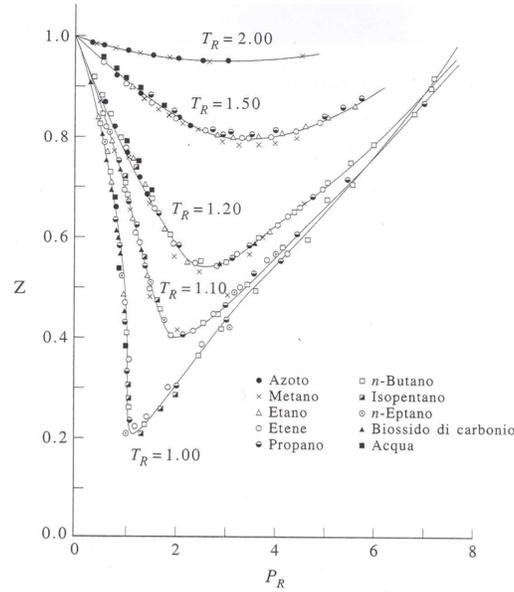
$$\pi = \frac{8\theta}{(3\phi-1)} - \frac{3}{\phi^2} \quad (11)$$

$$(\pi + 3/\phi^2)(3\phi-1) = 8\theta \quad (12)$$

La figura seguente mostra, per alcuni gas reali, il fattore di compressibilita' $Z \equiv \beta P/\rho$ a varie temperature ridotte θ . Gas diversi si dispongono sulle stesse curve, una volta che le loro pressioni, densita' e temperature sono scalate dai corrispondenti valori al punto critico. Questo collasso di dati e' previsto dell' equazione di van der Waals. Infatti

$$Z = \frac{\beta P}{\rho} = \frac{1}{1-v_0\rho} - a \frac{\rho}{kT} = \frac{1}{1-\frac{3v_0}{3v}} - \frac{27kT_c v_0}{8} \frac{\rho}{kT} = \frac{1}{1-\frac{1}{3\phi}} - \frac{9}{8} \frac{1}{\phi\theta}$$

Z e' dunque solo funzione di 2 variabili scalate, che tramite l'equazione di stato possono essere scelte come $\theta, \phi, \theta, \pi, \pi, \phi$. Nella figura che segue si e' scelto di mostrare Z in funzione di π per vari valori di θ .



Una quantita' utile per definire il limite di stabilita' dello stato liquido in campo medio e' data dalla cosi-detta curva spinodale, definita da $\partial\pi/\partial\phi = 0$. Nel caso di vdW,

$$\frac{-24\theta}{(3\phi - 1)^2} + \frac{6}{\phi^3} = 0 \quad (13)$$

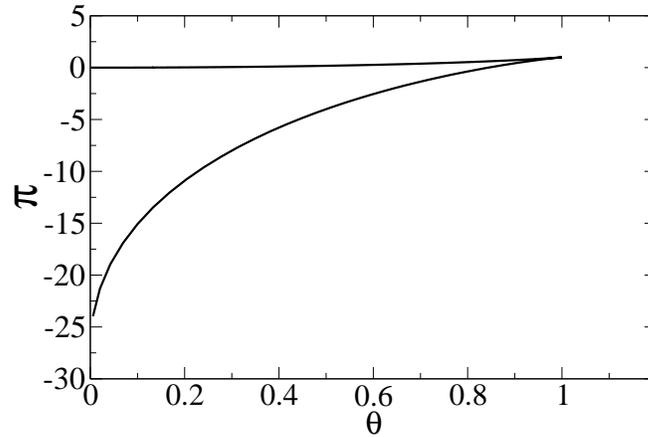
che fornisce una relazione tra θ e due distinti valori di ϕ lungo la curva spinodale.

$$\theta_s = \frac{(3\phi_s - 1)^2}{4\phi_s^3} \quad (14)$$

A $\theta_s = 0$, i due valori sono rispettivamente il valore di close-packing secondo vdW ($\phi = 1/3$) e $\phi = 0$ (gas ideale).

Inserendo θ_s e ϕ_s nella equazione di stato (Eq.12) otteniamo la pressione spinodale.

La curva spinodale nel piano π, θ e'



$$\pi_s = \frac{3\phi_s - 2}{\phi_s^3} \quad (15)$$

E' interessante notare che π_s diviene negativo, suggerendo che il liquido di vdW e' capace di sopportare pressioni negative (in equilibrio metastabile). Esiste anche un limite alla massima pressione negativa sostenibile dal liquido, per $\theta = 0$. In questo caso, $\phi_s = 1/3$ e $\pi_s = -27$.

7.0.1 Coesistenza

La coesistenza tra due fasi prevede uguaglianza della T , della P e del potenziale chimico μ , cioe' della energia libera di Gibbs per particella.

Questa condizione impone

$$(F + PV)_{fase1} = (F + PV)_{fase2}$$

e dunque

$$P(V_2 - V_1) = F_1 - F_2$$

Poiche'

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T$$

integrando a T costante

$$F(V, T) = F(V_0, T) - \int_{V_0}^V P dV$$

la condizione di uguaglianza del potenziale chimico diviene

$$P(V_2 - V_1) = F_1 - F_2 = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

in cui a sinistra si puo' riconoscere l' area di un rettangolo e dunque concludere che la condizione di equilibrio di fase e' data dalla condizione di aree uguali tra l' equazione di stato e la retta indicante il valore della pressione di equilibrio.

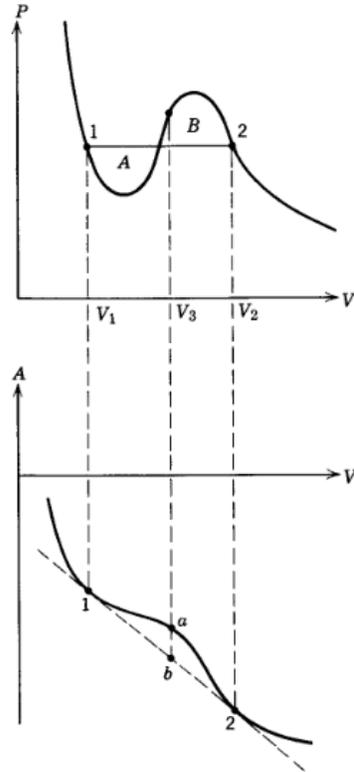


Fig. 2.11 The Maxwell construction.