

Nozioni di meccanica statistica dei fluidi

Riccardo Fantoni*

*Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi,
Università Ca' Foscari Venezia,
Calle Larga S. Marta DD2137,
I-30123 Venezia,
Italy*

(Dated: December 12, 2023)

Descrizione del campo di ricerca di interesse (Feenberg, 1969; Feynman, 1972; Hansen and McDonald, 1986; Hill, 1956; Huang, 1963; Landau and Lifshitz, 1951; March and Tosi, 1984). Si descrivono brevemente la meccanica statistica dei fluidi classici e quantistici concentrandosi sulle tematiche di maggiore interesse. Per uno studio più approfondito delle varie tematiche vedere le pubblicazioni.

I. TERMODINAMICA

In un sistema ad una componente il primo principio della termodinamica

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (1.1)$$

specifica la variazione nell'energia interna E dovuta a piccole variazioni indipendenti dell'entropia S , del volume V e del numero di particelle N . Il secondo principio afferma che per un sistema chiuso con energia E , volume V e numero di particelle N , l'entropia S è massima quando il sistema è in equilibrio. L'equazione (1.1) mostra come l'energia interna sia una funzione termodinamica di queste tre variabili, $E = E(S, V, N)$, e che la temperatura T , la pressione P ed il potenziale chimico μ dipendono dalle derivate parziali di E secondo,

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{VN}, \quad (1.2)$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{SN}, \quad (1.3)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{SV}. \quad (1.4)$$

L'energia interna è utile per studiare processi isoentropici. A volte può essere conveniente passare tramite una trasformazione di Legendre alle variabili (T, V, N) o (T, P, N) . Le funzioni termodinamiche risultanti sono l'energia libera di Helmholtz $F(T, V, N)$ e l'energia libera di Gibbs $G(T, P, N)$, definite come

$$F = E - TS, \quad (1.5)$$

$$G = E - TS + PV. \quad (1.6)$$

I differenziali di queste due equazioni si ricavano immediatamente dalla (1.1) come segue

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (1.7)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (1.8)$$

che dimostra come F e G siano funzioni termodinamiche delle variabili specificate. In particolare il potenziale chimico può essere definito come

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{TV} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{TP}. \quad (1.9)$$

* rfantoni@ts.infn.it

Inoltre è spesso importante considerare l'insieme delle variabili indipendenti (T, V, μ) . Una ulteriore trasformazione di Legendre ci conduce al *gran potenziale termodinamico*

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N = E - TS - \mu N, \quad (1.10)$$

col corrispondente differenziale

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (1.11)$$

Sebbene E , F , G ed Ω rappresentino formalmente modi equivalenti di descrivere lo stesso sistema, le loro variabili indipendenti naturali differiscono in un modo importante. In particolare il set (S, V, N) consiste interamente di variabili estensive, proporzionali alla quantità di materia presente. La trasformazione ad F e poi a G ed Ω può essere interpretata come una riduzione del numero di variabili estensive a favore di quelle intensive che sono indipendenti dalla quantità totale di materia. Questa distinzione tra variabili estensive e variabili intensive conduce ad un importante risultato. Considerate un cambiamento di scala in cui tutte le quantità estensive (incluse E, F, G ed Ω) sono moltiplicate per un fattore λ . Per l'energia interna si trova per esempio

$$\lambda E = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N). \quad (1.12)$$

Differenziando rispetto a λ e ponendo $\lambda = 1$ si trova

$$E = S \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{VN} + V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{SN} + N \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{SV} = TS - PV + \mu N. \quad (1.13)$$

Questo è una conseguenza del teorema di Eulero sulle funzioni omogenee. Le rimanenti funzioni termodinamiche si trovano allora immediatamente come

$$F = -PV + \mu N, \quad (1.14)$$

$$G = \mu N, \quad (1.15)$$

$$\Omega = -PV, \quad (1.16)$$

che mostra come il potenziale chimico sia l'energia libera di Gibbs per particella.

II. FLUIDI CLASSICI

Sono quelli in cui l'energia potenziale $U_N(\{\mathbf{q}_i\})$ delle particelle che costituiscono il fluido rimane approssimativamente costante quando calcolata su cammini $\{\mathbf{q}_i(u) | u \in [0, \beta\hbar]\}$ tali che

$$\max_{u \in [0, \beta\hbar]} \sqrt{\sum_i |\mathbf{q}_i(u) - \mathbf{q}_i(0)|^2} \lesssim \Lambda / \sqrt{2\pi},$$

dove $\Lambda = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m}$ è la lunghezza d'onda termica di de Broglie (vedi Sezione 3.1 di Ref. (Feynman, 1972)), e nel caso in cui le particelle costituenti siano non puntiformi condizioni analoghe devono essere soddisfatte rispetto al cammino sulle orientazioni delle particelle sostituendo alla massa m il momento di inerzia rilevante.

Per determinare le proprietà termodinamiche del fluido è necessario calcolarne la funzione di partizione utilizzando uno dei tre insiemi statistici: il microcanonico, il canonico od il gran-canonico (il logaritmo di tali funzioni è proporzionale all'entropia, energia libera di Helmholtz e gran potenziale termodinamico rispettivamente). Se il modello matematico del fluido ammette un limite termodinamico, cioè se le sue proprietà termodinamiche rimangono ben definite nel limite

$$V \rightarrow \infty \quad \rho = \frac{N}{V} = \text{costante}$$

allora i tre insiemi statistici diventano equivalenti in tale limite. Inoltre è solo in tale limite che eventuali transizioni di fase possono manifestarsi.

È raro trovare dei modelli di fluidi classici per i quali la funzione di partizione si possa calcolare analiticamente. Alcuni esempi sono forniti da fluidi unidimensionali quali (Lieb and Mattis, 1966)

(i) quello con interazioni a primi vicini (Salsburg *et al.*, 1953)

$$U_N(\{x_i\}) = \sum_{i=1}^{N-1} v(|x_{i+1} - x_i|) ,$$

(ii) quello con (modello di Kac-Backer) (Lieb and Mattis, 1966)

$$v(x_1, x_2) \propto e^{-\gamma|x_1 - x_2|}$$

(iii) quello con (modello di S. F. Edwards) (Lieb and Mattis, 1966)

$$v(x_1, x_2) \propto \min(x_1, x_2)$$

o da fluidi bidimensionali quali il plasma ad una componente di carica q , le cui particelle interagiscono tramite un potenziale Coulombiano che produce un campo con linee di forza che non escono dal mondo bidimensionale in cui queste vivono

$$v(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \propto \ln(\gamma|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)$$

la cui funzione di partizione si calcola analiticamente (B. Jancovici) quando $\beta q^2 = 2$ (Jancovici, 1981).

Dato un fluido classico di N particelle identiche di massa m soggette ad un campo esterno $\phi(\mathbf{q})$, confinate in una regione Ω di uno spazio Riemanniano di dimensione d e metrica $g_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ con Hamiltoniana

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_N &= \mathcal{T}_N + \mathcal{U}_N \\ \mathcal{T}_N &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N g^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_i) p_{i\alpha} p_{i\beta} \\ \mathcal{U}_N &= U_N(\{\mathbf{q}_i\}) + \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{q}_i) \end{aligned}$$

la densità di probabilità di trovare il sistema di particelle, in equilibrio termico ad una temperatura inversa β , nelle posizioni $\mathbf{q}^N = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ e con impulsi $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ è

$$\mathcal{F}(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N, N) = \frac{1}{\Theta} \frac{\prod_{i=1}^N z(\mathbf{q}_i)}{h^{dN} N!} e^{-\beta(\mathcal{T}_N + \mathcal{U}_N)}$$

dove $z(\mathbf{q}_i) = e^{\beta[\mu - \phi(\mathbf{q}_i)]}$ con $e^{\beta\mu}$ la fugacità e μ il potenziale chimico. Il fattore di normalizzazione Θ è la funzione di partizione dell'insieme gran-canonic

$$\begin{aligned} \Theta(\mu, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Omega} d\mathbf{q}^N \int d\mathbf{p}^N \frac{\prod_{i=1}^N z(\mathbf{q}_i)}{h^{dN} N!} e^{-\beta(\mathcal{T}_N + \mathcal{U}_N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Omega} d\mathbf{v}^N \frac{\prod_{i=1}^N z(\mathbf{q}_i)}{\Lambda^{dN} N!} e^{-\beta\mathcal{U}_N} \\ &= e^{-\beta PV} \end{aligned}$$

dove $d\mathbf{v}^N = d\mathbf{v}_1 \cdots d\mathbf{v}_N$ con $d\mathbf{v}_i = \sqrt{\det ||g_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_i)||} \prod_{\alpha=1}^d dq_i^\alpha$ elemento infinitesimo di volume dello spazio, $\Lambda = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m}$ lunghezza d'onda termica di de Broglie, V volume di Ω e P pressione.

L'energia potenziale del fluido può in generale essere una funzione complicata delle coordinate delle particelle: cioè non scrivibile in termini di funzioni di un numero ridotto di coordinate. Però, poichè le interazioni elementari in natura (quella forte, elettromagnetica, debole e gravitazionale) sono interazioni di coppia, possiamo sempre ridurre lo studio di un fluido complicato a quello di un fluido semplice con

$$U_N(\{\mathbf{q}_i\}) = \sum_{n < m} v(\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_m)$$

Una caratteristica importante di un fluido non ideale (cioè con $U_N \neq 0$) è quella di possedere una struttura determinata dalla conoscenza delle sue funzioni di correlazione ad n -corpi

$$\rho^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \prod_{i=1}^n z(\mathbf{q}_i) \frac{1}{\Theta} \frac{\delta^n \Theta}{\delta z(\mathbf{q}_1) \dots \delta z(\mathbf{q}_n)}$$

Se il fluido è omogeneo (cioè invariante sotto traslazioni) si ha

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\mathbf{q}_1) &= \rho \quad \text{densità} \\ \rho^{(2)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= \rho^2 g(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \quad \text{densità di probabilità di trovare una particella in } \mathbf{q}_1 \text{ ed una in } \mathbf{q}_2 \end{aligned}$$

Il più semplice esempio è fornito dal fluido di sfere dure nello spazio Euclideo

$$v(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \begin{cases} +\infty & |\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| < \sigma \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.1)$$

dove σ è il diametro delle sfere. In questo caso le funzioni di correlazione non si riescono a calcolare analiticamente (quando la dimensione dello spazio è maggiore di 1) ma solo numericamente o con metodi approssimati e si trova la Fig. 1 (Hansen and McDonald, 1986) che mostra come attorno a ciascuna sfera si alternino regioni ad alta e bassa

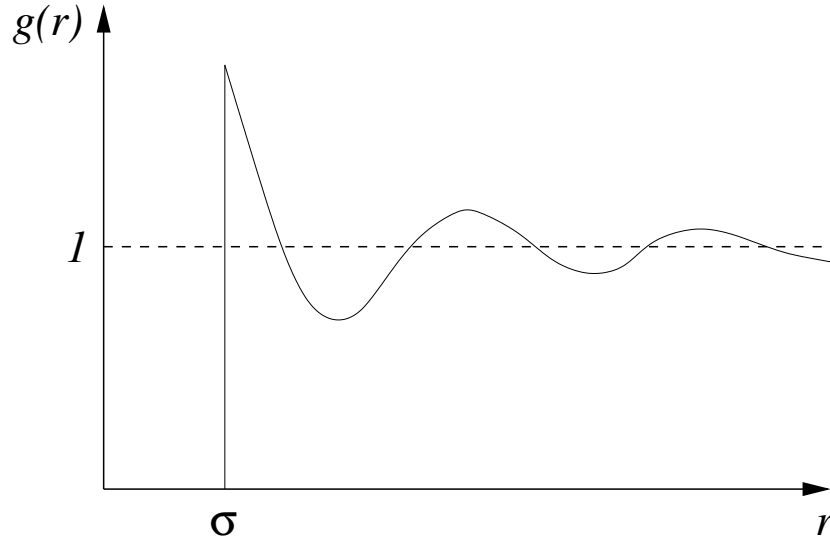


FIG. 1 Disegno della funzione di distribuzione di coppia per un fluido di sfere dure.

densità di particelle con un addensarsi di particelle nelle immediate vicinanze di ciascuna sfera.

Sebbene da un punto di vista teorico (Balescu, 1975) la conoscenza della struttura richieda quella dell'intero vettore $(\rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \rho^{(3)}, \dots, \rho^{(n)}, \dots)$ da un punto di vista pratico la $\rho^{(2)}$ gioca un ruolo privilegiato essendo estraibile tramite trasformata di Fourier dalla sezione d'urto differenziale di esperimenti di diffusione di particelle sul fluido.

Se nel limite termodinamico le funzioni di correlazione rimangono ben definite, esse devono soddisfare alle equazioni all'equilibrio gerarchiche di Born, Green ed Yvon (Born and Green, 1949; Yvon, 1935, 1969). D'altra parte è possibile introdurre delle funzioni di correlazione connesse (o di Ursell o a 'cluster' o irriducibili)

$$\rho_c^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \frac{\delta^n \ln \Theta}{\delta \phi(\mathbf{q}_1) \dots \delta \phi(\mathbf{q}_n)} \quad (2.2)$$

con la proprietà che

$$\rho_c^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \xrightarrow{d=\sup_{i,j} |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| \rightarrow \infty} 0 \quad (2.3)$$

Essendo in generale ignota la legge di decadimento delle funzioni di correlazione connesse è sempre possibile formulare una ipotesi 'educata' di decadimento al fine di determinare quali relazioni tra le funzioni di correlazione conseguano dalle equazioni gerarchiche. Queste relazioni sono generalmente chiamate 'regole di somma' (Martin, 1988).

L' utilizzo dell' insieme canonico al posto del gran canonico non pone difficoltà aggiuntive (Lebowitz and Percus, 1961).

Un' altra proprietà importante di un fluido è la sua capacità di ammettere o meno una fase liquida. Affinchè ciò sia possibile è necessaria (ma non sufficiente) la presenza di una componente attrattiva nella forza di interazione tra le particelle (per esempio il fluido di sfere dure ammette una sola fase fluida). Si avrà qualitativamente

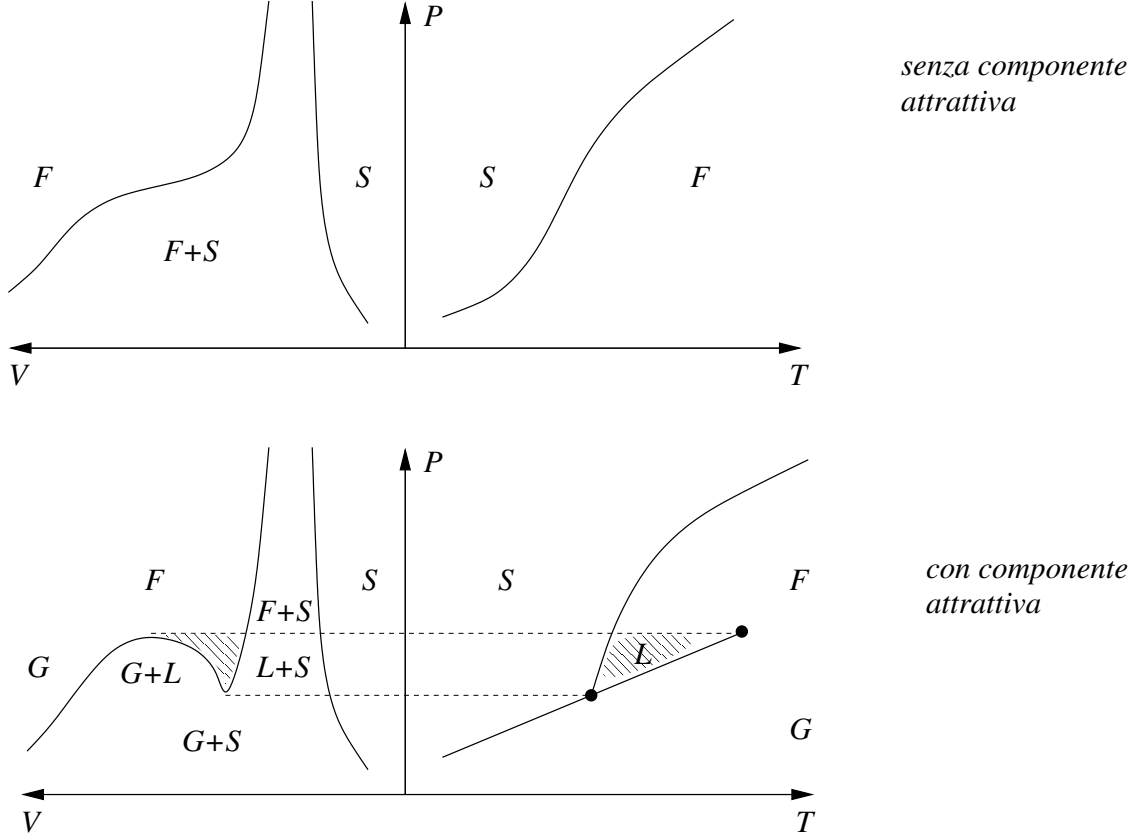


FIG. 2 Diagrammi di fase tipici: G-fase gassosa, F-fase fluida, L-fase liquida e S-fase solida

Un esempio di fluido semplice che ammette una fase liquida è il fluido neutro di sfere dure uniformemente cariche (Stell *et al.*, 1976). Per esempio una miscela a due componenti composta da sfere di specie 1 di densità $\rho/2$ e carica $Z_1 q$ e sfere di specie 2 di densità $\rho/2$ e carica $Z_2 q$. In questo caso il potenziale di coppia tra una sfera di specie i ed una di specie j sarà

$$v_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \begin{cases} +\infty & |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| < \sigma \\ Z_i Z_j q^2 / |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| & \text{altrimenti} \end{cases}$$

con $Z_1 = -Z_2 = 1$.

Un fluido di sfere dure con interazione attrattiva algebrica (Camp, 2003)

$$v(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \begin{cases} +\infty & |\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| < \sigma \\ -\epsilon (d/|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)^{3+\gamma} & \text{altrimenti} \end{cases}$$

perde la fase liquida per $\gamma \gtrsim 5$.

Un fluido di sfere dure con interazione di Yukawa attrattiva (Hagen and Frenkel, 1994)

$$v(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \begin{cases} +\infty & |\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| < \sigma \\ -\epsilon \sigma e^{k\sigma(1-|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|/\sigma)} / |\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| & \text{altrimenti} \end{cases}$$

perde la fase liquida per $k\sigma \gtrsim 6$.

Questi esempi mostrano come per l'esistenza della fase liquida sia anche necessario che la componente attrattiva del potenziale di coppia sia sufficientemente a lungo raggio.

Per esempio per il fluido di sfere dure adesive (R. J. Baxter) (Baxter, 1968a) il cui potenziale di coppia è definito tramite il fattore di Boltzmann come

$$e^{-\beta v(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)} = \Theta(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| - \sigma) + \frac{\sigma}{12\tau} \delta(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| - \sigma)$$

dove Θ è la funzione scalino di Heaviside, δ la delta di Dirac e τ una temperatura ridotta, la fase liquida non esiste. Al diminuire della temperatura ridotta, il fluido tende a stare in equilibrio con una fase costituita da agglomerati di sfere in contatto le une con le altre (fase vetrosa). Quando τ è sufficientemente piccola o ρ sufficientemente grande, tali agglomerati sono formati da un numero di sfere che è una frazione del numero totale di particelle, e si ha il fenomeno della percolazione. Il punto critico della curva di coesistenza fluido-fluido è nella regione del diagramma di fase in cui il fluido è in uno stato percolante, e la transizione fluido-fluido è metastabile (Miller and Frenkel, 2003). Seppur questo fluido sia termodinamicamente instabile (in dimensione 3 tutti i coefficienti del viriale oltre l'undicesimo divergono, in due dimensioni tutti quelli oltre il sesto (Stell, 1991) mentre in una dimensione è stabile ed esattamente risolubile) una polidispersione in dimensione piccola a piacere rende il fluido termodinamicamente stabile ed è per questo motivo che il fluido è studiabile mediante simulazioni al computer.

Per un fluido ad una componente (formato cioè da particelle identiche) la sola condizione per una instabilità di fase è il divergere della compressibilità isoterma $\chi_T = -(\partial V / \partial P)_{T,N} / V$. Tale instabilità, anche chiamata instabilità meccanica, è associata alla transizione di fase gas-liquido o condensazione. Per un fluido a più componenti (una miscela) la caratterizzazione delle instabilità termodinamiche è più ricca. Per esempio una miscela binaria diventa termodinamicamente instabile quando si annulla $(\partial^2 G / \partial x^2)_{T,P,N} / \chi_T$, dove G è l'energia libera di Gibbs ed x la concentrazione di una delle due specie. In questo caso quando si annulla $1/\chi_T$, il fluido ha una instabilità di pura condensazione associata ad una separazione tra una fase ad alta densità ed una a bassa densità ma con stessa concentrazione; quando si annulla $(\partial^2 G / \partial x^2)_{T,P,N}$, se $\delta = (\partial V / \partial x)_{T,P,N} / V$ diverge, si ha ancora una instabilità di pura condensazione, se δ si annulla, si ha una instabilità di pura consoluzione, associata ad una separazione tra una fase ad alta concentrazione ed una a bassa concentrazione, con stessa densità. Al variare di δ tra 0 ed ∞ , il tipo di instabilità varia con continuità da quella di pura consoluzione a quella di pura condensazione.

Il solo fluido con forze repulsive per il quale è stato possibile provare l'esistenza di una transizione di fase, è quello di Widom-Rowlinson: una miscela binaria in cui le particelle di tipo A hanno un'interazione di tipo sfera dura con quelle di tipo B, ma non c'è nessuna interazione tra due particelle di tipo A o due di tipo B. Si dimostra che tale fluido ha una instabilità di consoluzione. Se le particelle di tipo B sono invisibili il risultante sistema di particelle A fornisce un modello per una transizione gas-liquido (Ruelle, 1971).

Una estensione del modello di Widom-Rowlinson è il fluido di sfere dure non-additive: una miscela dove le particelle di specie i sono sfere di diametro σ_i con una interazione di coppia tra una sfera di specie i ed una di specie j data da

$$v_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \begin{cases} +\infty & |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| < \sigma_{ij} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

dove

$$\sigma_{ij} = \begin{cases} \sigma_i & i = j \\ (1 + \Delta_{ij})(\sigma_i + \sigma_j)/2 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Le sfere si dicono additive quando tutti i Δ_{ij} sono nulli.

Può capitare di dover studiare un fluido nel quale le proprietà delle particelle (dimensione, massa, carica, ...) $\{\xi_i\}$ variano in maniera continua (Sollich, 2002). Un tale fluido, chiamato polidisperso, può essere descritto come una miscela con un numero infinito di componenti. Esso sarà caratterizzato da una funzione di distribuzione nelle proprietà delle particelle $x(\{\xi_i\})$, tale che $x(\{\xi_i\}) \prod_i d\xi_i$ rappresenta la frazione di quelle particelle che hanno la proprietà ξ_i compresa nell'intervallo $(\xi_i, \xi_i + d\xi_i)$, per ogni i . Il problema della coesistenza di due fasi per tale fluido è complicato dal fatto che le proprietà termodinamiche sono dei funzionali di tale funzione di distribuzione. A volte può capitare che l'energia libera del fluido dipenda da x solo attraverso un numero finito di suoi momenti $\rho_i^{(n)} = \int \xi_i^n x \prod_i d\xi_i$. Quando ciò accade si dice che l'energia libera è troncabile ed il problema si semplifica notevolmente. Le curve di coesistenza (binodali) delle due fasi figlie, dipenderanno, in generale, dalla densità e dalla funzione di distribuzione della fase parente (quella in cui si trova il fluido prima della transizione), ed ammetteranno un punto critico solo per una particolare scelta di queste. Le funzioni di distribuzione delle fasi figlie saranno diverse tra loro e da quella parente. Questo fenomeno è chiamato frazionamento.

Un altro caso importate è quello di un fluido dove le particelle interagiscono attraverso un potenziale di coppia non a simmetria sferica $v(Q_1, Q_2)$, dove $Q_i = (\mathbf{q}_i, \Omega_i)$ con \mathbf{q}_i la posizione della i -esima particella ed Ω_i la sua orientazione nello spazio. In generale Ω_i sarà scrivibile come $\Omega_i = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ con α_i, β_i e γ_i gli angoli di Eulero che determinano l'orientazione della particella.

Il caso più semplice ci si può presentare è quello di particelle a simmetria assiale, per le quali l'orientazione nello spazio è determinato da soli due angoli (quelli che determinano l'orientazione dell'asse di simmetria). Un esempio è fornito dal fluido di sfere dure dove ciascuna sfera ha una distribuzione di carica con tutti i momenti di multipolo nulli ad eccezione del dipolo. In questo caso si avrà

$$v(Q_1, Q_2) = \begin{cases} +\infty & |\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| < \sigma \\ -\frac{\mu^2}{r^3} [3(\hat{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\hat{\mu}_2 \cdot \hat{r}) - \hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2] & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.4)$$

dove $\mu\hat{\mu}_i$ è il momento di dipolo della sfera i -esima, $\mathbf{r} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$ ed $\hat{r} = \mathbf{r}/r$ (Camp *et al.*, 1999; Tlusty and Safran, 2000).

Altri casi che possono presentarsi sono per esempio forniti da un potenziale di coppia $v(1, 2)$ definito come segue. Si parte da

$$\beta V(1, 2) = \begin{cases} +\infty & 0 < r < \sigma, \\ -\ln \left[\frac{\epsilon(1, 2)}{12\tau} \frac{R}{R - \sigma} \right] & \sigma \leq r \leq R, \\ 0 & r > R, \end{cases} \quad (2.5)$$

dove $\beta = 1/(k_B T)$, σ è il diametro delle sfere ed $\epsilon(1, 2)/\tau$ è un coefficiente di adesione adimensionale. Definiamo $v(1, 2)$ attraverso il seguente limite sul fattore di Boltzmann e ,

$$e(1, 2) = \exp[-\beta v(1, 2)] = \lim_{R \rightarrow \sigma} \exp[-\beta V(1, 2)] = \Theta(r_{12} - \sigma) + \frac{\epsilon(1, 2)}{\tau} \frac{\sigma}{12} \delta(r_{12} - \sigma). \quad (2.6)$$

Dove si può scegliere per esempio

$$\epsilon(1, 2) = \begin{cases} 1 & \text{if } \hat{\mathbf{s}}_1^{(p_1)} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \geq \cos \delta \text{ and } -\hat{\mathbf{s}}_2^{(p_2)} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \geq \cos \delta \text{ per qualche } (p_1, p_2) \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.7)$$

dove il vettore unitario $\hat{\mathbf{s}}_i^{(p)}$ identifica la direzione dal centro della particella i al centro della “patch” p sulla superficie della sfera ($p = 1, \dots, n$, il numero totale di “patches”). Oppure da

$$\epsilon(1, 2) = 1 + \alpha D(1, 2), \quad (2.8)$$

con

$$D(1, 2) = D(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) = 3(\mathbf{u}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{u}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}) - \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \quad (2.9)$$

La conoscenza della struttura del fluido permette di determinare le sue proprietà termodinamiche (mentre l'operazione inversa non è possibile in generale). Le quattro principali strade che permettono di trovare l'equazione di stato dalla funzione di distribuzione di coppia sono (in \mathbb{R}^3 e per potenziali a simmetria sferica):

(i) La via dell'energia. Si calcola l'energia interna U

$$u = U/N = \frac{3}{2\beta} + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N v(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \right\rangle = \frac{3}{2\beta} + \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} g(r) v(r) \quad (2.10)$$

Dove $r = |\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|$. Si trova quindi la pressione da

$$\left(\frac{\partial \beta P}{\partial \beta} \right)_V = \rho^2 \left(\frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T \quad (2.11)$$

(ii) La via dell' energia libera. Si calcola l' energia libera di Helmholtz A^{ex} in eccesso

$$A^{\text{ex}}/N = A_0^{\text{ex}}/N + \frac{\rho}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} g_\lambda(r) v'_\lambda(r)$$

Dove il potenziale di coppia dipende da un parametro λ in modo tale che A_0^{ex} è il valore dell' energia libera quando $\lambda = 0$, un valore di riferimento, e A^{ex} il valore quando $\lambda = 1$, cioè' quando il potenziale di coppia è quello del fluido che si vuole studiare. Si trova quindi la pressione tramite

$$P = - \left(\frac{\partial A^{\text{ex}}}{\partial V} \right)_T$$

(iii) La via del viriale.

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2}{3} \pi \rho \int_0^\infty \frac{d[\beta v(r)]}{dr} g(r) r^3 dr$$

(iv) La via della compressibilità.

$$\left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho} \right)_T = S^{-1}(0) = \frac{\chi_T^0}{\chi T}$$

dove $\chi_T^0 = \beta/\rho$ è la compressibilità del gas ideale e $S(k) = 1 + \rho \hat{h}(k)$ è il fattore di struttura statico, con $\hat{h}(k) = \int h(r) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$ e $h(r) = g(r) - 1$ la funzione di correlazione totale

Come abbiamo già avuto modo di osservare è raro trovare un fluido di cui si sia in grado di determinare la struttura analiticamente. Per questo motivo altri metodi sono stati sviluppati. Questi cadono generalmente nelle seguenti tre categorie: (i) teoria delle equazioni integrali, (ii) teorie delle perturbazioni e (iii) metodi numerici.

I metodi numerici anche chiamati esperimenti o simulazioni al computer, sono di due tipi: di dinamica molecolare o di Monte Carlo. Dovendo necessariamente lavorare con un numero finito N , di particelle, di solito ciò che si studia, è il fluido che si ottiene riempiendo tutto lo spazio con copie identiche del sistema di N particelle nel volume V (la scatola di simulazione) giustapposte e con pareti immateriali (le così dette condizioni periodiche al contorno di Born-von Karman). Nelle simulazioni di dinamica molecolare si calcola l' evoluzione temporale $\mathbf{q}_i(t)$, $\mathbf{p}_i(t)$ di ciascuna particella e si sostituiscono le medie d' insieme, cioè gli integrali sullo spazio delle configurazioni, con medie temporali (si usa cioè l' ipotesi ergodica della fisica statistica). Nelle simulazioni di Monte Carlo si calcolano direttamente le medie d' insieme ricoprendo lo spazio con punti stocastici la cui funzione di distribuzione in probabilità coincide con la densità di probabilità del fluido.

La teoria delle equazioni integrali presuppone che il fluido ammetta un limite termodinamico ben definito e si basa su relazioni esatte tra le funzioni di correlazione. La più semplice tra queste è quella di Born-Green-Yvon, che mette in relazione il gradiente della n -esima rispetto alle coordinate di una particella con l' integrale della $(n+1)$ -esima moltiplicata per una funzione che dipende solo dal potenziale di coppia. Per estrarre informazioni sulla struttura è quindi necessario trovare una relazione che approssimi l' $(n+1)$ -esima in termini di quelle ad un minor numero di corpi. Una tale relazione viene di solito chiamata chiusura. L' equazione integrale che ne risulta da un risultato approssimato per la struttura ed in particolare le tre vie termodinamiche all' equazione di stato danno in generale risultati diversi (si possono avere cioè delle inconsistenze termodinamiche). Un modo conveniente di scrivere un' equazione integrale è tramite l' equazione di Ornstein-Zernike (Hansen and McDonald, 1986)

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}'$$

che definisce la funzione di correlazione diretta $c(r)$. È inoltre conveniente (Hansen and McDonald, 1986) la scrittura

$$\begin{aligned} 1 + h(r) &= e^{-\beta v(r) + \gamma(r) + B(r)} \\ \gamma(r) &= h(r) - c(r) \quad \text{funzione di correlazione indiretta} \end{aligned}$$

dove la funzione incognita $B(r)$ chiamata funzione ponte, sarà, in generale, un funzionale di tutte le funzioni di correlazione. Una buona approssimazione per B si può ottenere scrivendola come funzione della sola γ . Un esempio di chiusura è l' approssimazione di Percus-Yevick (PY) (Percus and Yevick, 1958)

$$B = \ln(1 + \gamma) - \gamma$$

L'equazione integrale che ne risulta è stata risolta analiticamente quando la dimensione dello spazio è dispari (tramite la fattorizzazione di Wiener-Hopf od usando le proprietà della trasformata di Laplace) per vari fluidi tra cui: le sfere dure (Baxter, 1968b; Thiele, 1963; Wertheim, 1963, 1964), il modello di Widom-Rowlinson (Ahn and Lebowitz, 1974) e le sfere dure adesive (il più semplice modello sia con attrazioni che con repulsioni che si riesce a trattare analiticamente) (Baxter, 1968a). Mentre per le sfere dure non additive tale equazione non è ancora stata risolta analiticamente.

Un'altra equazione integrale spesso usata nella teoria dei liquidi è quella di "hypernetted-chain" (HNC) che si ottiene dalla chiusura (van Leeuwen *et al.*, 1959; Morita, 1958)

$$B = 0$$

E' interessante osservare che assumendo formalmente che $y(r) = g(r)e^{\beta v(r)} \approx 1$ ed applicando la linearizzazione $\ln[g(r)e^{\beta v(r)}] \rightarrow g(r)e^{\beta v(r)} - 1$, allora l'equazione integrale HNC diventa la PY. Un vantaggio della HNC è la consistenza tra la via del viriale e la via dell'energia alla termodinamica (Fantoni and Pastore, 2003). Uno svantaggio è il fatto che tale equazione integrale può ammettere soluzioni multiple in certe regioni del diagramma di fase di un dato fluido in prossimità della spinodale.

Nello studio dei fluidi di sfere dure con code di potenziale v_c , l'equazione integrale più semplice è quella che si ottiene tramite l'approssimazione di media sferica, che consiste nell'approssimare la funzione di correlazione diretta con l'andamento a grandi r del termine di più basso ordine della sua espansione in potenze della densità, cioè

$$c(r) = -\beta v_c(r) \quad r > \sigma$$

Tale equazione integrale è stata risolta analiticamente per sfere dure con code Yukawiane (Blum and Høye, 1978), uniformemente cariche, uniformemente polarizzate (Wertheim, 1971) e con momenti di multipolo di vario ordine (Blum, 1972, 1973; Blum and Torruella, 1972).

In generale sarà necessario risolvere l'equazione integrale mediante metodi numerici. Quello usato più frequentemente è l'algoritmo di Newton-Raphson, mediante il quale si possono trovare le radici comuni dei due operatori non lineari ¹

$$\begin{aligned} F_1(\gamma, c) &= \hat{\gamma} - \rho \hat{c}(\hat{\gamma} + \hat{c}) \\ F_2(\gamma, c) &= \text{chiusura} \end{aligned}$$

dove il cappello sulle funzioni indica la trasformata di Fourier ed una volta discretizzato lo spazio, γ e c (funzioni di r) diventano vettori ad un gran numero di componenti.

La base delle teorie perturbative è la divisione del potenziale di coppia nella forma ²

$$v = v_0 + w$$

dove v_0 è il potenziale di coppia del sistema di riferimento e w la perturbazione. Il calcolo solitamente avviene in due fasi. Il primo passo consiste nel calcolare l'effetto della perturbazione sulle proprietà strutturali e termodinamiche del fluido di riferimento. Questo può essere portato a termine per lo meno in due modi diversi: (i) attraverso un'espansione in potenze della "temperatura inversa" λ

$$w = \lambda \phi \quad \lambda \ll 1$$

(ii) attraverso un'espansione in potenze di un parametro γ che misura il raggio della perturbazione, per esempio in \mathbb{R}^3

$$w(r) = \gamma^3 \phi(\gamma r) \quad \gamma \ll 1$$

Quando è possibile scegliere come sistema di riferimento il fluido di sfere dure (le cui proprietà sono ben note) questo completa il calcolo. Più in generale può capitare (vedi, per esempio, il potenziale di Lennard-Jones) che la parte repulsiva a corto raggio del potenziale di coppia, da includere in v_0 , sia una funzione continua. In questo caso

¹ Picard Algorithm: M. E. Lindelöf, "Sur l'application de la méthode des approximations successives aux équations différentielles ordinaires du premier ordre"; Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences Vol. 114, 1894, pp. 454-457; Picard e Newton Raphson: M. J. Gillan, Mol. Phys. **38**, 1781 (1979), G. M. Abernethy and M. J. Gillan, Mol. Phys. **39**, 839 (1980), S. Labik, A. Malijevsky, and P. Vonka, Mol. Phys. **56**, 709 (1985), M. Kinoshita and M. Harada, Mol. Phys. **65**, 599 (1988), E. Lomba, Mol. Phys. **68**, 87 (1989), G. Zerah, J. Comput. Phys. **61**, 280 (1985)

² D. Henderson and J. A. Barker, in "Physical Chemistry an Advanced Treatise" edited by H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost (Academic Press), vol. viii-a, ch. 6; la separazione al livello del fattore di Boltzmann è stata studiata da H. C. Andersen, J. D. Weeks, and D. Chandler, Phys. Rev. A **4**, 1597 (1971)

sarà necessario mettere in relazione le proprietà del sistema di riferimento con il fluido di sfere dure. A tale scopo si può scrivere il fattore di Boltzmann del sistema di riferimento $e_0 = e^{-\beta v_0}$ come

$$e_0 = e_{HS} + \Delta e$$

dove e_{HS} è il fattore di Boltzmann del fluido di sfere dure di diametro σ . La funzione Δe avrà generalmente la seguente forma. Nel caso in cui ξ sia piccolo è naturale cercare una espansione delle proprietà del sistema di riferimento attorno

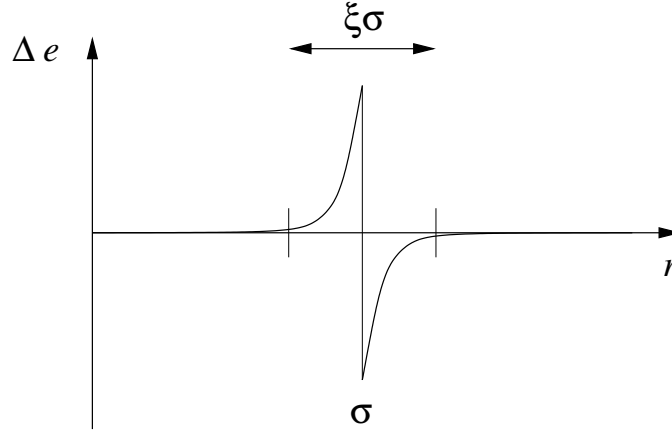


FIG. 3 Funzione “blip”

a quelle del fluido di sfere dure, in potenze di ξ .

III. FLUIDI QUANTISTICI

A. Introduzione (Landau and Lifshitz, 1951)

Come in fisica statistica classica l’impossibilità di fissare le condizioni iniziali per ciascuna particella di un *corpo macroscopico* rende impossibile una descrizione meccanica esatta, così in fisica quantistica è impossibile descrivere lo stato di un corpo macroscopico attraverso una *funzione d’onda* ad un qualunque istante.

Inoltre un corpo macroscopico non può trovarsi in uno *stato stazionario* per due ragioni fondamentali:

1. La densità dei livelli nello spettro degli autovalori dell’energia di un corpo macroscopico è estremamente grande. Poichè in natura non esistono sistemi esattamente chiusi, una qualunque interazione tra il corpo ed i corpi circostanti, avrà in generale una energia molto più grande della separazione tra i livelli energetici del corpo.
2. È noto dalla meccanica quantistica che lo stato di un sistema descritto da una funzione d’onda è il risultato di un qualche processo di interazione tra il sistema ed un’altro sistema che obbedisce le meccanica classica in buona approssimazione (in generale un’apparato di misura). Sia E l’energia del sistema prima dell’interazione ed E' l’energia del sistema dopo l’interazione, allora le incertezze ΔE , $\Delta E'$ in E ed E' sono legate alla durata dell’interazione Δt da

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \hbar / \Delta t . \quad (3.1)$$

In generale $\Delta E' \sim \Delta E$. Possiamo allora dire che

$$\Delta E' \sim \hbar / \Delta t . \quad (3.2)$$

Affinchè si abbia uno stato stazionario $\Delta E'$ deve essere più piccolo della separazione tra i livelli dello spettro del corpo. Poichè tale separazione è molto piccola dovremmo aspettare un tempo $\Delta t \sim \hbar / \Delta E'$ molto lungo prima di avere il corpo macroscopico in uno stato stazionario.

Consideriamo adesso un qualunque sistema quantistico chiuso. Definiamo $\psi_n(q)$ i suoi stati stazionari (od un qualunque sistema ortonormale completo di funzioni d'onda) di energia E_n . Supponiamo che ad un certo istante t_0 il sistema sia in uno stato descritto dalla funzione d'onda ψ , con

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n(q) , \quad C_n = c_n e^{-iE_n t_0 / \hbar} . \quad (3.3)$$

Il valor medio di una qualunque quantità \hat{f} in questo stato è

$$\langle \hat{f} \rangle = \int \psi^* \hat{f} \psi dq = \sum_n \sum_m C_n^* C_m f_{nm} , \quad (3.4)$$

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq . \quad (3.5)$$

Supponiamo adesso che il sistema sia un corpo macroscopico. In tale caso non ha più senso parlare di funzione d'onda del corpo. Ci accontentiamo allora della *descrizione incompleta* fornita dalla matrice densità

$$\rho_{mn} = C_n^* C_m . \quad (3.6)$$

Interpretiamo ρ_{mn} come gli elementi di matrice di un operatore Hermitiano $\hat{\rho}$ (in particolare come $\hat{\rho}$ in rappresentazione dell'energia). Il valor medio di un osservabile \hat{f} è allora

$$\langle \hat{f} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{f}) . \quad (3.7)$$

La probabilità di trovare il corpo nello stato n è

$$0 \leq \left| \int \psi^* \psi_n dq \right|^2 = C_n^* C_n = \rho_{nn} . \quad (3.8)$$

La condizione di normalizzazione è

$$1 = \int \psi^* \psi dq = \sum_n C_n \int \psi^* \psi_n dq = \sum_n C_n^* C_n = \sum_n \rho_{nn} = \text{tr}(\hat{\rho}) . \quad (3.9)$$

Determiniamo l'evoluzione temporale per la matrice densità. Si ha

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_n^* C_m) = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) C_n^* C_m , \quad (3.10)$$

da cui si trova

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) \rho_{mn} \quad (3.11)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_l (\rho_{ml} H_{ln} - H_{ml} \rho_{ln}) , \quad (3.12)$$

che scritta in forma operatoriale è

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = \frac{i}{\hbar} (\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}) = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] . \quad (3.13)$$

Si vede così che se la derivata temporale della matrice densità è zero, la matrice densità commuta con l'Hamiltoniana \hat{H} . È allora possibile trovare un sistema ortonormale completo di funzioni d'onda che sono simultaneamente autovettori per $\hat{\rho}$ e per \hat{H} .

Definiamo un *sottosistema* di un corpo macroscopico come una parte del sistema che è molto piccola rispetto all'intero sistema ma pur sempre macroscopica.

Un sottosistema non è un sistema chiuso. Esso interagisce con le altre parti del corpo. A causa del gran numero di gradi di libertà delle altre parti lo stato di un sottosistema varia nel tempo in modo complesso ed intricato.

Il problema fondamentale della fisica statistica è quello di determinare la distribuzione statistica di un sottosistema di un corpo macroscopico.

Poichè diversi sottosistemi interagiscono debolmente tra loro allora:

1. È possibile considerarli *statisticamente indipendenti*: lo stato di un sottosistema non influenza le probabilità degli stati di un' altro sottosistema. Se $\hat{\rho}_{12}$ è la matrice densità del sottosistema composto dal sottosistema 1 e dal sottosistema 2 si ha

$$\hat{\rho}_{12} = \hat{\rho}_1 \hat{\rho}_2 , \quad (3.14)$$

dove $\hat{\rho}_i$ è la matrice densità del sottosistema i .

2. È possibile considerare un sottosistema come chiuso per un intervallo di tempo sufficientemente piccolo. L' Evoluzione temporale della matrice densità del sottosistema in tale intervallo di tempo è

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_i = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}_i, \hat{H}_i] , \quad (3.15)$$

dove \hat{H}_i è l' Hamiltoniana del sottosistema i quasi chiuso.

3. Dopo un tempo sufficientemente lungo il corpo raggiunge lo stato di equilibrio statistico in cui le matrici densità dei sottosistemi devono essere stazionarie. Si deve allora avere

$$[\prod_i \hat{\rho}_i, \hat{H}] = 0 , \quad (3.16)$$

dove \hat{H} è l' Hamiltoniana del corpo macroscopico chiuso. Tale condizione è certamente soddisfatta se

$$[\hat{\rho}_i, \hat{H}] = 0 , \quad (3.17)$$

per ogni i .

Troviamo così che il logaritmo della matrice densità di un sottosistema è un integrale del moto addittivo del corpo.

Un generico sistema fisico ha solo sette integrali del moto addittivi indipendenti: l' energia E , le tre componenti dell' impulso $\hat{\mathbf{P}}$ e le tre componenti del momento angolare $\hat{\mathbf{M}}$. La sola combinazione addittiva di queste quantità è una combinazione lineare del tipo

$$\ln \hat{\rho}_i = \alpha_i + \beta_i \hat{H}_i + \gamma_i \cdot \hat{\mathbf{P}}_i + \delta_i \cdot \hat{\mathbf{M}}_i , \quad (3.18)$$

per ogni i . Dove β_i , γ_i e δ_i sono coefficienti costanti che possono essere determinati conoscendo l' energia E_0 , l' impulso \mathbf{P}_0 ed il momento angolare \mathbf{M}_0 del corpo chiuso. Il coefficiente α_i è una costante di normalizzazione che può essere determinata dalla relazione di normalizzazione $\text{tr} \hat{\rho}_i = 1$.

Se il corpo macroscopico è confinato in una 'scatola' esso non è più uniforme sotto traslazioni e sotto rotazioni e l' impulso ed il momento angolare non sono più integrali del moto. Il logaritmo della matrice densità di un sottosistema è allora

$$\ln \hat{\rho}_i = \alpha_i + \beta_i \hat{H}_i . \quad (3.19)$$

Nell' intervallo di tempo in cui il sottosistema può essere considerato chiuso è possibile diagonalizzare simultaneamente $\hat{\rho}_i$ e \hat{H}_i . Si trova così

$$\ln \rho_n^{(i)} = \alpha_i + \beta_i E_n^{(i)} , \quad (3.20)$$

dove le probabilità $\rho_n^{(i)} = w(E_n^{(i)})$ rappresentano la funzione di distribuzione in statistica quantistica.

Per formulare matematicamente questa "distribuzione quantistica microcanonica" è necessario usare il seguente argomento. Lo spettro di energia di un corpo macroscopico è "quasi continua". Allora usiamo il concetto del numero di stati quantistici di un sistema chiuso che "appartengono" ad un particolare intervallo infinitesimo di valori della sua energia. Indichiamo con $d\Gamma$ questo numero. Esso gioca lo stesso ruolo dell' elemento di volume dello spazio delle fasi $dqdp$ nel caso classico.

Se consideriamo il sistema chiuso come composto da tanti sottosistemi e trascuriamo le interazioni tra di essi, ciascuno stato dell' intero sistema può essere descritto specificando gli stati dei vari sottosistemi ed il numero $d\Gamma$ è il prodotto

$$d\Gamma = \prod_i d\Gamma_i , \quad (3.21)$$

dei numeri $d\Gamma_i$ degli stati quantistici dei vari sottosistemi.

Possiamo così formulare l' espressione per la distribuzione microcanonica, scrivendo

$$dw \propto \delta(E - E_0) \prod_i d\Gamma_i \quad (3.22)$$

per la probabilità di trovare il sistema in uno qualunque degli stati $d\Gamma$.

Se $\hat{f}^{(i)}$ è un osservabile del sottosistema i , il suo valor medio è

$$\langle \hat{f}^{(i)} \rangle = \sum_n \rho_n^{(i)} f_{nn}^{(i)} , \quad (3.23)$$

per l' indipendenza statistica dei sottosistemi si ha

$$\langle \hat{f}^{(1)} \hat{f}^{(2)} \rangle = \langle \hat{f}^{(1)} \rangle \langle \hat{f}^{(2)} \rangle . \quad (3.24)$$

Sia ora \hat{f} una quantità fisica addittiva del corpo macroscopico

$$\hat{f} = \sum_{i=1}^N \hat{f}^{(i)} , \quad (3.25)$$

dove $\hat{f}^{(i)}$ è l' osservabile del sottosistema i che rappresenta la stessa quantità fisica. Si ha allora

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \hat{f}^{(i)} \rangle . \quad (3.26)$$

La fluttuazione quadratica media di \hat{f} è

$$\langle (\Delta \hat{f})^2 \rangle = \langle (\hat{f} - \langle \hat{f} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{f}^2 \rangle - \langle \hat{f} \rangle^2 , \quad (3.27)$$

e per l' indipendenza statistica dei sottosistemi

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_i \Delta \hat{f}^{(i)} \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \hat{f}^{(i)})^2 \rangle . \quad (3.28)$$

Troviamo così che se il numero dei sottosistemi componenti il corpo macroscopico aumenta, sia $\langle \hat{f} \rangle$ che $\langle (\Delta f)^2 \rangle$ aumentano approssimativamente in proporzione con N . La fluttuazione relativa è allora inversamente proporzionale a \sqrt{N}

$$\frac{\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2}}{\langle \hat{f} \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} . \quad (3.29)$$

B. Entropia

Consideriamo un sistema chiuso per un periodo di tempo lungo rispetto al suo tempo di rilassamento. Questo implica che il sistema è in completo equilibrio statistico.

Dividiamo il sistema in un gran numero di parti macroscopiche e consideriamo una di queste. Sia $\rho_n = w(E_n)$ la funzione di distribuzione per tale parte. Per ottenere la probabilità $W(E)dE$ che il sottosistema abbia una energia tra E ed $E + dE$ dobbiamo moltiplicare $w(E)$ per il numero di stati quantistici con energie in questo intervallo. Chiamiamo $\Gamma(E)$ il numero di stati quantistici con energie minori od uguali di E . Allora il numero richiesto di stati con energie tra E ed $E + dE$ può essere scritto

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} dE , \quad (3.30)$$

e la distribuzione di probabilità in energia è

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E) . \quad (3.31)$$

La condizione di normalizzazione è

$$\int W(E) dE = 1 . \quad (3.32)$$

La funzione $W(E)$ ha un massimo ben definito in $E = \bar{E}$. Possiamo definire la “larghezza” ΔE della curva $W = W(E)$ con la relazione

$$W(\bar{E}) \Delta E = 1 . \quad (3.33)$$

o anche

$$w(\bar{E}) \Delta \Gamma = 1 , \quad (3.34)$$

dove

$$\Delta \Gamma = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE} \Delta E , \quad (3.35)$$

è il numero di stati quantistici corrispondenti all' intervallo di energia ΔE . Questo è anche chiamato il *peso statistico* dello stato macroscopico del sottosistema, ed il suo logaritmo

$$S = \log \Delta \Gamma , \quad (3.36)$$

è chiamato *entropia* del sottosistema. L' entropia non può essere negativa. Il concetto di entropia è tra i più importanti in meccanica statistica.

Possiamo scrivere la definizione di entropia in un' altra forma, esprimendola direttamente in termini della funzione di distribuzione. Abbiamo infatti

$$\log w(\bar{E}) = \alpha + \beta \bar{E} , \quad (3.37)$$

così che

$$S = \log \Delta \Gamma = -\log w(\bar{E}) = -\langle \log w(E_n) \rangle = -\sum_n \rho_n \log \rho_n = -\text{tr}(\hat{\rho} \log \hat{\rho}) . \quad (3.38)$$

Torniamo al sistema chiuso e supponiamo che $\Delta \Gamma_1, \Delta \Gamma_2, \dots$ siano i pesi statistici dei vari sottosistemi, allora il peso statistico dell' intero sistema può essere scritto come

$$\Delta \Gamma = \prod_i \Delta \Gamma_i , \quad (3.39)$$

chiaramente

$$S = \sum_i S_i , \quad (3.40)$$

cioè l' entropia è additiva.

Ritornando adesso alla funzione di distribuzione microcanonica per un sistema chiuso,

$$\begin{aligned} dw &\propto \delta(E - E_0) \prod_i \frac{d\Gamma_i}{dE_i} dE_i \\ &\propto \delta(E - E_0) e^S \prod_i \frac{dE_i}{\Delta E_i} \\ &\propto \delta(E - E_0) e^S \prod_i dE_i , \end{aligned} \quad (3.41)$$

dove $S = \sum_i S_i(E_i)$ ed $E = \sum_i E_i$. Ora sappiamo che i valori più probabili delle energie E_i sono i loro valori medi \bar{E}_i . Questo significa che la funzione $S(E_1, E_2, \dots)$ deve avere il suo massimo quando $E_i = \bar{E}_i$. Ma gli \bar{E}_i sono appunto i valori delle energie dei sottosistemi che corrispondono all' equilibrio statistico completo del sistema. Così raggiungiamo l' importante conclusione che l' entropia di un sistema chiuso in uno stato di completo equilibrio statistico ha il suo massimo valore (per una data energia del sistema E_0).

C. Gibbs ensembles

1. Numero di particelle fissato

Ritorniamo adesso al problema di trovare la funzione di distribuzione del sottosistema, cioè di una qualunque parte macroscopica che sia una piccola parte di un sistema chiuso grande. A tale scopo applichiamo la distribuzione microcanonica all'intero sistema. Chiameremo "mezzo" ciò che resta del sistema tolta la parte macroscopica piccola. La distribuzione microcanonica può essere scritta come

$$dw \propto \delta(E + E' - E_0) d\Gamma d\Gamma' , \quad (3.42)$$

dove E , $d\Gamma$ e E' , $d\Gamma'$ si riferiscono rispettivamente al sottosistema ed al mezzo ed E_0 è l'energia del sistema chiuso che deve essere uguale alla somma $E + E'$ delle energie del sottosistema e del mezzo.

Il nostro scopo è quello di trovare la probabilità w_n di uno stato del sistema in modo tale che il sottosistema sia in qualche ben definito stato quantistico (con energia E_n), cioè uno stato microscopico ben definito. Prendiamo allora $d\Gamma = 1$, poniamo $E = E_n$ ed integriamo rispetto a Γ'

$$\begin{aligned} \rho_n &\propto \int \delta(E_n + E' - E_0) d\Gamma' \\ &\propto \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E_n + E' - E_0) dE' \\ &\propto \left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'} \right)_{E'=E_0-E_n} . \end{aligned} \quad (3.43)$$

Usiamo adesso il fatto che siccome il sottosistema è piccolo la sua energia E_n sarà piccola rispetto a E_0

$$S'(E_0 - E_n) \approx S'(E_0) - E_n \frac{dS'(E_0)}{dE_0} . \quad (3.44)$$

La derivata dell'entropia rispetto all'energia è semplicemente $\beta = 1/(k_B T)$ dove T è la temperatura del sistema chiuso (che coincide con quella del sottosistema con esso in equilibrio). Così troviamo finalmente

$$\rho_n \propto e^{-\beta E_n} . \quad (3.45)$$

Questa è nota come la *distribuzione di Gibbs* o *distribuzione canonica*. Possiamo allora scrivere $\rho_n = A e^{-\beta E_n}$ e determinare la costante di normalizzazione A usando la definizione di entropia $S = -\langle \ln \rho_n \rangle$. Si trova così

$$S = -\ln A + \beta \bar{E} , \quad (3.46)$$

quindi $A = e^{\beta(\bar{E} - k_B T S)} = e^{\beta F}$ dove F è l'energia libera di Helmholtz e si trova infine

$$\rho_n = e^{\beta(F - E_n)} . \quad (3.47)$$

Dalla condizione di normalizzazione si ricava inoltre

$$Z \equiv e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n} , \quad (3.48)$$

dove Z è nota come *funzione partizione*.

2. Numero di particelle variabile

Vogliamo adesso generalizzare la distribuzione di Gibbs ad un sottosistema (una parte del sistema contenuto in un certo volume) con un numero variabile di particelle (all'interno del dato volume). Qui tratteremo il caso di particelle identiche. La funzione di distribuzione adesso dipende non solo dall'energia ma anche dal numero di particelle N dello stato quantistico del sottosistema. I livelli energetici E_{nN} sono ovviamente diversi per diversi N . La probabilità che il sottosistema contenga N particelle e sia nell' n -esimo stato sarà chiamata ρ_{nN} .

Troveremo adesso

$$\rho_{nN} \propto e^{S'(E_0 - E_{nN}, N_0 - N)} , \quad (3.49)$$

dove la quantità $\Delta E'$ è considerata costante.

Espandiamo poi S' in potenze di E_{nN} ed N e ci fermiamo ai termini lineari. Inoltre abbiamo

$$dS = \beta dE + \beta P dV - \beta \mu dN , \quad (3.50)$$

da cui segue

$$S'(E_0 - E_{nN}, N_0 - N) \approx S'(E_0, N_0) - \beta E_{nN} + \beta \mu N , \quad (3.51)$$

dove il potenziale chimico e la temperatura sono le stesse per il sottosistema ed il mezzo essendo questi in equilibrio. N_0 è il numero di particelle del sistema chiuso.

Così otteniamo per la funzione di distribuzione l'espressione

$$\rho_{nN} \propto e^{\beta(\mu N - E_{nN})} . \quad (3.52)$$

Questa è nota come la *distribuzione gran-canonica*. La condizione di normalizzazione diventa adesso

$$\sum_N \sum_n \rho_{nN} = 1 . \quad (3.53)$$

Possiamo allora scrivere $\rho_{nN} = A e^{\beta(\mu N - E_{nN})}$ e determinare la costante di normalizzazione A usando la definizione di entropia $S = \langle \ln \rho_{nN} \rangle$. Si trova così

$$S = -\ln A + \beta(\bar{E} - \mu \bar{N}) , \quad (3.54)$$

quindi $A = e^{\beta(\bar{E} - k_B T S - \mu \bar{N})} = e^{\beta \Omega}$ dove Ω è il gran potenziale termodinamico e si trova infine

$$\rho_{nN} = e^{\beta(\Omega + \mu N - E_{nN})} . \quad (3.55)$$

Dalla condizione di normalizzazione si ricava inoltre

$$\Theta \equiv e^{-\beta \Omega} = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_n e^{-\beta E_{nN}} , \quad (3.56)$$

dove Θ è la funzione di partizione dell'insieme gran canonico.

D. Rappresentazioni

La matrice densità può essere scritta in rappresentazione delle coordinate o in rappresentazione degli impulsi.

1. In rappresentazione delle coordinate si avrà

$$\psi(q)\psi^*(q') = \sum_{nm} C_n^* C_m \psi_m(q) \psi_n^*(q') \quad (3.57)$$

$$= \sum_{nm} \rho_{mn} \psi_m(q) \psi_n^*(q') \quad (3.58)$$

$$= \rho(q, q') . \quad (3.59)$$

2. In rappresentazione degli impulsi dobbiamo introdurre gli autostati $\psi_p(q) \propto e^{ipq/\hbar}$ dell'impulso $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla$. Questi formeranno un sistema ortonormale ($\int \psi_p^*(q) \psi_{p'}(q) dq = \delta(p - p')$) completo ($\int \psi_p^*(q) \psi_p(q') dp = \delta(q - q')$). Inoltre lo stato del corpo macroscopico in rappresentazione degli impulsi si scriverà $\psi(p) = \int \psi_p^*(q) \psi(q) dq = \sum_n C_n \int \psi_p^*(q) \psi_n(q) dq$. E la matrice densità

$$\psi(p)\psi^*(p') = \sum_{nm} C_n^* C_m \int \psi_p^*(q) \psi_m(q) dq \int \psi_{p'}(q) \psi_n^*(q) dq \quad (3.60)$$

$$= \sum_{nm} \rho_{mn} \int \psi_p^*(q) \psi_{p'}(q') \psi_n^*(q') \psi_m(q) dq dq' \quad (3.61)$$

$$= \int \rho(q, q') \psi_p^*(q) \psi_{p'}(q') dq dq' \quad (3.62)$$

$$= \rho(p, p') . \quad (3.63)$$

La densità di probabilità per le coordinate è pertanto

$$P(q) = \rho(q, q) . \quad (3.64)$$

Per gli impulsi

$$P(p) = \rho(p, p) . \quad (3.65)$$

In meccanica classica la funzione densità $f(p, q)$ nello spazio delle fasi ha le seguenti proprietà

$$P(p) = \int f(p, q) dq , \quad (3.66)$$

$$P(q) = \int f(p, q) \frac{dp}{2\pi\hbar} . \quad (3.67)$$

Ci chiediamo se esista in meccanica quantistica una funzione $f(p, q)$ che soddisfi queste equazioni. La risposta è la funzione di Wigner $f_W(p, q)$

$$f_W(p, q) = \int \rho(q + \eta/2, q - \eta/2) e^{-ip\eta/\hbar} d\eta , \quad (3.68)$$

dove per verificare la (3.66) è necessario il seguente cambiamento di variabili $q + \eta/2 \rightarrow q$ e $q - \eta/2 \rightarrow q'$. Vediamo così che se $h(p, q)$ è o solo una funzione delle p o solo delle q allora

$$\langle h(p, q) \rangle = \int f_W(p, q) h(p, q) \frac{dp dq}{2\pi\hbar} . \quad (3.69)$$

Sebbene la funzione di Wigner soddisfi le Eq. (3.66)-(3.67), non può essere considerata come la densità di probabilità di trovare la particella in q con quantità di moto p poichè f_W può diventare negativa per alcuni valori di p e di q .

E. Il teorema di spin e statistica

Nella meccanica classica, particelle identiche (gli elettroni per esempio) non perdono la loro “individualità”, nonostante l’identità delle loro proprietà fisiche. Infatti possiamo sempre immaginare di “numerare” le particelle ad un qualche istante, e seguire il moto successivo di ciascuna particella nel suo cammino; così a ciascun istante le particelle possono essere identificate.

In meccanica quantistica la situazione è completamente differente. A causa del principio di indeterminazione il concetto di cammino di un elettrone perde il suo significato. Se la posizione di un elettrone è conosciuta ad un dato istante temporale le sue coordinate non hanno alcun valore definito ad un istante successivo.

Quindi in meccanica quantistica non c’è in principio alcun modo di seguire separatamente ciascuna di un certo numero di particelle simili e quindi di distinguerle. Possiamo dire che in meccanica quantistica particelle identiche perdono completamente la propria “individualità”. L’identità delle particelle rispetto alle loro proprietà fisiche risulta nella completa indistinguibilità delle particelle.

Il principio di *indistinguibilità di particelle simili* gioca un ruolo fondamentale nella teoria quantistica di sistemi composti da particelle identiche. Iniziamo col considerare un sistema di sole due particelle. A causa dell’identità delle particelle, gli stati del sistema ottenuti l’uno dall’altro da un semplice scambio delle due particelle devono essere completamente fisicamente equivalenti. Questo significa che, a causa di questo scambio, la funzione d’onda del sistema può solo cambiare per un fattore di fase. Sia $\psi(\xi_1, \xi_2)$ la funzione d’onda del sistema, dove ξ_1 e ξ_2 denotano convenzionalmente le tre coordinate e la proiezione dello spin di ciascuna particella. Allora si deve avere

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha} \psi(\xi_2, \xi_1) , \quad (3.70)$$

con α una costante reale qualunque. Ripetendo adesso lo scambio, si ritorna allo stato originario, mentre la funzione ψ è moltiplicata per $e^{2i\alpha}$. Ma allora da $e^{2i\alpha} = 1$ segue $e^{i\alpha} = \pm 1$. Così

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm \psi(\xi_2, \xi_1) , \quad (3.71)$$

Raggiungiamo così il risultato che ci sono solo due possibilità: la funzione d'onda è o *simmetrica* o *antisimmetrica*. È chiaro inoltre che le funzioni d'onda di tutti gli stati di un dato sistema devono avere la stessa simmetria; altrimenti, la funzione d'onda di uno stato che era una sovrapposizione di stati con diversa simmetria non sarà nè simmetrica nè antisimmetrica.

Questo risultato può essere immediatamente generalizzato a sistemi costituiti da un qualunque numero di particelle identiche. È infatti chiaro dall'identità delle particelle che, se una qualunque coppia di particelle ha la proprietà di essere descritta da funzioni d'onda simmetriche, per esempio, una qualunque altra coppia di tali particelle deve avere la stessa proprietà. Quindi la funzione d'onda di particelle identiche deve o rimanere inalterata quando una qualunque coppia di particelle viene scambiata (e quindi quando le particelle sono permutate in una qualunque maniera), o cambiare segno. Nel primo caso si parla di una funzione d'onda simmetrica e nel secondo caso di una antisimmetrica.

La proprietà di essere descritti da funzioni d'onda simmetriche o antisimmetriche dipende dalla natura delle particelle. Particelle descritte da funzioni d'onda antisimmetriche si dice che soddisfano alla *statistica di Fermi-Dirac* (o che sono *fermioni*), mentre quelle che sono descritte da funzioni d'onda simmetriche si dice che soddisfano alla *statistica di Bose-Einstein* (o che sono *bosoni*).

Dalle leggi della meccanica quantistica relativistica (in particolare dalla richiesta di una energia definita positiva) si può mostrare che la statistica soddisfatta dalle particelle dipende soltanto dal loro spin: particelle con spin semi-intero sono fermioni e quelle con spin intero sono bosoni.

F. Il gas ideale di bosoni e di fermioni

Troveremo adesso il gran potenziale termodinamico per un sistema di molte particelle identiche bosoniche o fermioniche libere in equilibrio termodinamico ad una temperatura inversa $\beta = 1/k_B T$. L'Hamiltoniana del sistema è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2, \quad (3.72)$$

dove m è la massa delle particelle.

La matrice densità di un sistema di molte particelle distinguibili (di Boltzmann) libere soddisfa all'equazione di Bloch

$$\frac{\partial \hat{\rho}_D(\beta)}{\partial \beta} = -\hat{H} \hat{\rho}_D(\beta), \quad (3.73)$$

$$\hat{\rho}_D(0) = \hat{I}, \quad (3.74)$$

dove \hat{I} è l'operatore identità. l'Eq. (3.73), risolta in rappresentazione delle coordinate $q = (x_1, x_2, \dots, x_N)$, dove x_i è la posizione della particella i -esima nello spazio tridimensionale, ha come soluzione

$$\rho_D(x_1, x_2, \dots, x_N, x'_1, x'_2, \dots, x'_N; \beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_i (x_i - x'_i)^2}, \quad (3.75)$$

Tenendo in considerazione la indistinguibilità delle particelle per descrivere un sistema di Bosoni privi di spin o un sistema di Fermioni di spin $1/2$ è necessario introdurre le seguenti matrici densità

$$\begin{aligned} \rho_B(x_1, x_2, \dots, x_N, x'_1, x'_2, \dots, x'_N; \beta) = \\ \frac{1}{N!} \sum_P \rho_D(x_1, x_2, \dots, x_N, x'_{P1}, x'_{P2}, \dots, x'_{PN}; \beta), \end{aligned} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} \rho_F(r_1, r_2, \dots, r_N, r'_1, r'_2, \dots, r'_N; \beta) = \\ \frac{1}{N!} \sum_P \text{sgn}(P) \left[\prod_{i=1}^N \delta(\sigma_i, \sigma'_{Pi}) \right] \rho_D(x_1, x_2, \dots, x_N, x'_{P1}, x'_{P2}, \dots, x'_{PN}; \beta), \end{aligned} \quad (3.77)$$

dove $r_i \equiv (x_i, \sigma_i)$, la sommatoria è sulle permutazioni di N oggetti, δ è una funzione delta di Kronecker e $\text{sgn}(P)$ è il segno della permutazione P .

Le funzioni di partizione dell' insieme canonico per i due sistemi ($Z_{B,F} = e^{-\beta F_N^{B,F}} = \text{tr}(\hat{\rho}_{B,F})$) sono

$$\begin{aligned} Z_B &= \int dx_1 \dots dx_N \rho_B(x_1, x_2, \dots, x_N, x_1, x_2, \dots, x_N; \beta) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P \int dx_1 \dots dx_N \rho_D(x_1, x_2, \dots, x_N, x_{P1}, x_{P2}, \dots, x_{PN}; \beta) , \end{aligned} \quad (3.78)$$

$$\begin{aligned} Z_F &= \int dx_1 \dots dx_N \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N}^{\pm 1/2} \rho_F(r_1, r_2, \dots, r_N, r_1, r_2, \dots, r_N; \beta) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P \text{sgn}(P) K(P) \int dx_1 \dots dx_N \rho_D(x_1, x_2, \dots, x_N, x_{P1}, x_{P2}, \dots, x_{PN}; \beta) , \end{aligned} \quad (3.79)$$

dove $K(P) = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \delta(\sigma_1, \sigma_{P1}) \dots \delta(\sigma_N, \sigma_{PN})$

Una qualunque permutazione può essere scomposta in cicli: $P = (C_1, C_2, \dots, C_N) \equiv \{C_\nu\}$ dove C_ν è il numero dei cicli di lunghezza ν in P . Avremo allora $\sum_{\nu=1}^N \nu C_\nu = N$. Troviamo allora in termini di C_ν

$$\text{sgn}(P) = (-1)^{\sum_{\nu=1}^N (\nu-1)C_\nu} = (-1)^{N - \sum_{\nu=1}^N C_\nu} , \quad (3.80)$$

$$K(P) = 2^{\sum_{\nu=1}^N C_\nu} . \quad (3.81)$$

Definiamo adesso $n(C_1, \dots, C_q)$ come il numero di permutazioni che hanno C_ν cicli di lunghezza ν ($\nu = 1, \dots, q$)

$$n(C_1, \dots, C_q) = \frac{N!}{\prod_\nu (C_\nu! \nu^{C_\nu})} . \quad (3.82)$$

Definiamo anche

$$\begin{aligned} h_\nu &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3\nu/2} \int dx_1 \dots dx_\nu e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} [(x_1-x_2)^2 + (x_2-x_3)^2 + \dots + (x_\nu-x_1)^2]} , \\ &= V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta\nu} \right)^{3/2} , \end{aligned} \quad (3.83)$$

dove V è il volume occupato dal sistema di particelle.

Per esempio per il sistema di Bosoni possiamo riscrivere la funzione di partizione dell' insieme canonico come segue

$$\begin{aligned} Z_B &= \frac{1}{N!} \sum_P n(\{C_\nu\}) \prod_{\nu=1}^N (h_\nu)^{C_\nu} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\{C_\nu\}} \frac{N!}{\prod_\nu C_\nu! \nu^{C_\nu}} \prod_{\nu=1}^N (h_\nu)^{C_\nu} . \end{aligned} \quad (3.84)$$

Questa è una somma difficile da compiere è allora conveniente lavorare nell' insieme gran canonico (lasciando variare il numero di particelle N da 0 ad ∞). Per la funzione di partizione dell' insieme gran canonico si trova

$$\Theta = e^{-\beta\Omega} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta F_N} e^{N\mu\beta} . \quad (3.85)$$

dove μ è il potenziale chimico, $z = e^{\beta\mu}$ l' attività ed Ω il gran potenziale termodinamico. Si trova così per i due sistemi in esame

$$\Theta_B = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{C_\nu\}} \prod_{\nu=1}^N \frac{[h_\nu(z^\nu/\nu)]^{C_\nu}}{C_\nu!} , \quad (3.86)$$

$$\Theta_F = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{C_\nu\}} \prod_{\nu=1}^N \frac{[h_\nu(z^\nu/\nu)]^{C_\nu}}{C_\nu!} 2^{C_\nu} (-1)^{(\nu-1)C_\nu} . \quad (3.87)$$

Adesso osserviamo che la doppia sommatoria è equivalente a sommare ciascun C_ν indipendentemente (per dimostrare questo è necessario mostrare che ciascun termine in un caso appare una ed una sola volta nell' altro, e vice versa. Questo si vede facilmente mentalmente). Così si trova

$$\Theta_B = \prod_{\nu=1}^{\infty} \sum_{C_\nu=0}^{\infty} \frac{[h_\nu(z^\nu/\nu)]^{C_\nu}}{C_\nu!} = \prod_{\nu=1}^{\infty} e^{h_\nu(z^\nu/\nu)} , \quad (3.88)$$

$$\Theta_F = \prod_{\nu=1}^{\infty} \sum_{C_\nu=0}^{\infty} \frac{[h_\nu(z^\nu/\nu)]^{C_\nu}}{C_\nu!} 2^{C_\nu} (-1)^{(\nu-1)C_\nu} = \prod_{\nu=1}^{\infty} e^{h_\nu(z^\nu/\nu) 2(-1)^{\nu-1}} . \quad (3.89)$$

O anche

$$\beta\Omega_B = - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} V \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{z^\nu}{\nu^{5/2}} , \quad (3.90)$$

$$\beta\Omega_F = - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} gV \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu-1} z^\nu}{\nu^{5/2}} , \quad (3.91)$$

dove $g = 2s + 1 = 2$ è la degenerazione di spin. Possiamo allora introdurre le due funzioni monotone strettamente crescenti,

$$b_\mu(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{z^\nu}{\nu^\mu} , \quad (3.92)$$

$$f_\mu(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu-1} z^\nu}{\nu^\mu} , \quad (3.93)$$

e ricordando che la lunghezza d' onda di de Broglie è $\Lambda = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m}$, si trova per l' equazione di stato dei Bosoni (usando le definizioni $PV = -\Omega$ and $\rho V = -z\partial\beta\Omega/\partial z$)

$$\beta P = \frac{g}{\Lambda^3} b_{5/2}(z) , \quad (3.94)$$

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3} b_{3/2}(z) , \quad (3.95)$$

dove nel caso studiato $g = 1$. E per quella dei Fermioni

$$\beta P = \frac{g}{\Lambda^3} f_{5/2}(z) , \quad (3.96)$$

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3} f_{3/2}(z) , \quad (3.97)$$

dove nel caso studiato $g = 2$.

Ricordandosi che l' energia interna del sistema di particelle è data da $E = -\partial \ln \Theta / \partial \beta$ si trova in entrambi i casi

$$E = \frac{3}{2} PV . \quad (3.98)$$

A densità ρ molto basse, e ad alte temperature T , quando $\rho/T^{3/2}$ è molto piccola, $b_{3/2}(z) \approx f_{3/2}(z)$ è molto piccola e z è molto piccola. In questo caso $b_{3/2}(z) \approx b_{5/2}(z) \approx f_{3/2}(z) \approx f_{5/2}(z) \approx z$ e si trova per il gas quantistico $E/V \approx (3/2)K_B T \rho$. Si ritrova così il limite classico.

Per i Bosoni al diminuire della temperatura (e densità fissata), $b_{3/2}(z)$ aumenta e z si avvicina ad 1. Per $z > 1$, $b_\mu(z)$ diverge quindi il gas ideale di Bosoni deve avere potenziale chimico minore di zero. $b_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \approx 2.612$ e $b_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \approx 1.341$ dove ζ è la funzione zeta di Riemann. La temperatura T_c per cui si ha $z = 1$ è chiamata la *temperatura critica* per la condensazione di Bose-Einstein

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{\rho/g}{2.612} \right)^{2/3} . \quad (3.99)$$

Per $T < T_c$ il numero totale di Bosoni con energia maggiore di zero sarà quindi $N_> = N(T/T_c)^{3/2}$. I rimanenti $N_0 = N[1 - (T/T_c)^{3/2}]$ Bosoni sono nello stato di energia più basso, i.e. hanno energia zero. L'energia diventa

$$\frac{E}{N} = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{g k_B T}{\rho \Lambda^3} b_{5/2}(z) & T > T_c \\ \frac{3}{2} \frac{g k_B T}{\rho \Lambda^3} b_{5/2}(1) & T < T_c \end{cases} \quad (3.100)$$

ed il calore specifico a volume costante $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ diventa

$$\frac{C_V}{N k_B} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{g}{\rho \Lambda^3} b_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{b_{3/2}(z)}{b_{1/2}(z)} & T > T_c \\ \frac{15}{4} \frac{g}{\rho \Lambda^3} b_{5/2}(1) & T < T_c \end{cases} \quad (3.101)$$

e come funzione della temperatura mostra una cuspidè in $T = T_c$. Il solo sistema di Bose che esiste alle basse temperature è l' ^4He liquido. Ad una temperatura di 2.18 K esibisce la transizione λ alla quale il calore specifico diventa logaritmicamente infinito. Poichè gli atomi di ^4He obbediscono alla statistica di Bose è naturale supporre che questa transizione sia la condensazione di Bose-Einstein modificata dalle interazioni intermolecolari. Questo è supportato dal fatto che tale transizione non si osserva nell' ^3He liquido i cui atomi obbediscono alla statistica di Fermi. Inoltre usando la massa dell' ^4He e la densità dell' elio liquido si trova una temperatura critica di $T_c = 3.14$ K che risulta essere del giusto ordine di grandezza. Infine è importante sottolineare come la condensazione di Bose-Einstein possa avvenire solo quando il numero di particelle è conservato.

Per i Fermioni si può estendere le funzioni $f_\mu(z)$ a $z > 1$ nel modo seguente

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^{x^2/z} + 1} dx . \quad (3.102)$$

G. L' espansione di Wigner-Kirkwood (Šamaj and Jancovici, 2007)

Supponiamo che il sistema di N particelle viva nello spazio infinito $\Omega = \mathbb{R}^d$. Le sue proprietà all' equilibrio nel regime quasi classico possono essere espresse in potenze di \hbar^2 usando l' espansione di Wigner-Kirkwood standard (Kirkwood, 1933; Wigner, 1932) che trascura gli effetti di scambio dei Bosoni o dei Fermioni. La densità di Boltzmann nello spazio delle configurazioni $\vec{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ può essere scritta formalmente nella base di onde piane come un integrale dN dimensionale definito in Ω

$$B_\beta(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{r} \rangle = \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{dN}} e^{-(i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} e^{-\beta \hat{H}} e^{(i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} , \quad (3.103)$$

dove $\vec{\mathbf{p}} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ è il vettore dN dimensionale quantità di moto. Consideriamo la trasformata di Laplace della matrice densità

$$\frac{1}{\hat{H} + z} = \int_0^\infty d\beta e^{-\beta z} e^{-\beta \hat{H}} , \quad (3.104)$$

e concentriamoci nel generare una espansione in potenze di \hbar per

$$e^{-(i/\hbar)\vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \frac{1}{\hat{H} + z} e^{(i/\hbar)\vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} . \quad (3.105)$$

A questo scopo riscriviamo $\hat{H} + z = D + \mathcal{O}$, dove D è un c-numero

$$D = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + U(\vec{\mathbf{r}}) + z , \quad (3.106)$$

e \mathcal{O} un operatore

$$\mathcal{O} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} \right)^2 - \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 , \quad (3.107)$$

ed espandiamo

$$\frac{1}{\hat{H} + z} = \frac{1}{D} - \frac{1}{D} \mathcal{O} \frac{1}{D} + \frac{1}{D} \mathcal{O} \frac{1}{D} \mathcal{O} \frac{1}{D} - \dots \quad (3.108)$$

Si può facilmente verificare che data una qualunque funzione $f(\vec{r})$ si ha

$$\mathcal{O} \left[f(\vec{r}) e^{(i/\hbar) \vec{p} \cdot \vec{r}} \right] = -e^{(i/\hbar) \vec{p} \cdot \vec{r}} \left[\frac{i\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \vec{\nabla} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \right] f(\vec{r}) . \quad (3.109)$$

Si trova così

$$e^{-(i/\hbar) \vec{p} \cdot \vec{r}} \frac{1}{\hat{H} + z} e^{(i/\hbar) \vec{p} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{D} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \left[\frac{i\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \vec{\nabla} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \right] \frac{1}{D} \right\}^n . \quad (3.110)$$

Il termine di ordine n in questa equazione è un polinomio in \hbar in potenze comprese tra \hbar^n e \hbar^{2n} . Questo significa che il troncamento della serie (3.110) a qualche ordine n fornisce tutti i \hbar -termini fino all'ordine \hbar^n . Svolgendo le derivate, prendendo la trasformata di Laplace inversa usando la formula

$$\begin{aligned} \frac{1}{D^j} &= \frac{(-1)^{j-1}}{(j-1)!} \frac{\partial^{j-1}}{\partial z^{j-1}} \frac{1}{z + \mathbf{p}^2/(2m) + U(\vec{r})} \\ &= \int_0^\infty d\beta e^{-\beta z} \frac{\beta^{j-1}}{(j-1)!} e^{-\beta[\mathbf{p}^2/(2m) + U(\vec{r})]} , \quad j = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.111)$$

ed infine integrando sulla quantità di moto \mathbf{p} , si trova la densità di Boltzmann nello spazio delle configurazioni (3.103) in termini di serie come segue

$$\langle \vec{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \vec{r} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} B_\beta^{(n)}(\vec{r}) , \quad (3.112)$$

dove

$$B_\beta^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\Lambda^{dN}} e^{-\beta U} , \quad (3.113)$$

$$B_\beta^{(1)}(\vec{r}) = \frac{1}{\Lambda^{dN}} e^{-\beta U} \frac{\Lambda^2}{2\pi} \left[-\frac{\beta}{4} \vec{\nabla}^2 U + \frac{\beta^2}{6} (\vec{\nabla} U)^2 \right] , \quad (3.114)$$

$$B_\beta^{(2)}(\vec{r}) = \frac{1}{\Lambda^{dN}} e^{-\beta U} \left\{ \frac{\Lambda^2}{2\pi} \left[\frac{\beta}{6} \vec{\nabla}^2 U - \frac{\beta^2}{8} (\vec{\nabla} U)^2 \right] + \Lambda^4 [\dots] \right\} , \quad (3.115)$$

ecc. Concludiamo quindi che la densità di Boltzmann nello spazio delle configurazioni è data, all'ordine Λ^2 , da

$$\langle \vec{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{\Lambda^{dN}} \left\{ e^{-\beta U} \left[1 - \frac{\Lambda^2 \beta}{48\pi} \vec{\nabla}^2 U \right] + \frac{\Lambda^2}{48\pi} \vec{\nabla}^2 e^{-\beta U} + O(\Lambda^4) \right\} . \quad (3.116)$$

Si osservi che le potenze dispari di Λ non compaiono nell'espansione di Wigner-Kirkwood. Questo è dovuto al fatto che l'integrazione dei termini con potenze dispari delle componenti della quantità di moto su tutta l'asse corrispondente è nulla. Inoltre il termine $\sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \exp(-\beta U)$ dà un contributo nullo quando integrato sulla coordinata della particella j .

La unzione di partizione del fluido di N particelle (trascurando gli effetti di scambio) è data da

$$Z = \frac{1}{N!} \int_{\Omega} d\vec{r} \langle \vec{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \vec{r} \rangle . \quad (3.117)$$

Indicando con un indice cl in basso le quantità calcolate con la meccanica statistica classica si avrà

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} \int_{\Omega} \frac{d\vec{r}}{\Lambda^{dN}} e^{-\beta U(\vec{r})} , \quad (3.118)$$

per la funzione di partizione classica, troviamo allora

$$Z = Z_{cl} \left[1 - \frac{\Lambda^2 \beta}{48\pi} \langle \vec{\nabla}^2 U \rangle_{cl} + O(\Lambda^4) \right] , \quad (3.119)$$

dove abbiamo indicato con $\langle \dots \rangle_{cl}$ the classical average. Per l' energia libera F definita da $-\beta F = \ln Z$ si trova

$$F = F_{cl} + \frac{\Lambda^2}{48\pi} \langle \vec{\nabla}^2 U \rangle_{cl} + O(\Lambda^4) , \quad (3.120)$$

Per definire quantità fisiche macroscopiche si definisce la media quantistica di una funzione $f(\vec{\mathbf{r}})$ come segue

$$\langle f \rangle = \frac{1}{ZN!} \int_{\Omega} d\vec{\mathbf{r}} \langle \vec{\mathbf{r}} | e^{-\beta \hat{H}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle f(\vec{\mathbf{r}}) . \quad (3.121)$$

A livello di singola particella si introduce la densità di particelle

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \langle \tilde{\rho}(\mathbf{r}; \vec{\mathbf{r}}) \rangle , \quad (3.122)$$

dove $\tilde{n}(\mathbf{r}; \vec{\mathbf{r}})$ è la densità di particelle microscopica. A livello di coppie di particelle si introduce la densità a due corpi

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) \right\rangle . \quad (3.123)$$

L' espansione di Wigner-Kirkwood per la densità di particelle diventa allora

$$\rho(\mathbf{r}) = \left[1 + \frac{\Lambda^2}{48\pi} \nabla^2 \right] \rho_{cl}(\mathbf{r}) + \frac{\Lambda^2 \beta}{48\pi} \left[\rho_{cl}(\mathbf{r}) \langle \vec{\nabla}^2 U \rangle_{cl} - \langle \tilde{\rho}(\mathbf{r}; \vec{\mathbf{r}}) \vec{\nabla}^2 U(\vec{\mathbf{r}}) \rangle_{cl} \right] + O(\Lambda^4) . \quad (3.124)$$

Se il fluido è omogeneo con $\rho_{cl}(\mathbf{r}) = \rho$ si trova il risultato triviale $\rho(\mathbf{r}) = \rho$.

La funzione di distribuzione radiale per il fluido omogeneo ed isotropo, $g(r) = \int_{\Omega} \rho^{(2)}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, \mathbf{r}') / (\Omega \rho^2)$, ha l' espansione

$$g(r) = \left[1 + \frac{\Lambda^2}{48\pi} \nabla^2 \right] g_{cl}(r) + \frac{\Lambda^2 \beta}{48\pi} \left[g_{cl}(r) \langle \vec{\nabla}^2 U \rangle_{cl} - \left\langle \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jk})}{\Omega \rho^2} \vec{\nabla}^2 U(\vec{\mathbf{r}}) \right\rangle_{cl} \right] + O(\Lambda^4) . \quad (3.125)$$

H. Integrale di cammino con tempo immaginario (Ceperley, 1995)

Supponiamo di conoscere gli autovalori, E_i , ed autofunzioni, ϕ_i , esatti di una Hamiltoniana \hat{H} . La probabilità che un dato stato i sia occupato quando siamo all' equilibrio termodinamico ad una temperatura assoluta T è $e^{-\beta E_i}$, con $\beta = 1/k_B T$. Quindi, il valore all' equilibrio di un operatore \hat{O} è

$$\langle \hat{O} \rangle = Z^{-1} \sum_i e^{-\beta E_i} (\phi_i, \hat{O} \phi_i) , \quad (3.126)$$

e la funzione di partizione

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} . \quad (3.127)$$

In notazione operatoriale possiamo riscrivere queste equazioni più semplicemente come $Z = \text{tr}(e^{-\beta \hat{H}})$ e $\langle \hat{O} \rangle = \text{tr}(\hat{O} e^{-\beta \hat{H}}) / Z$. L' operatore $e^{-\beta \hat{H}}$ è la *matrice densità*. Non consideriamo la matrice densità come normalizzata dalla funzione di partizione.

Per semplicità lavoriamo nel' insieme canonico con fissati, numero N di particelle, temperatura T e volume Ω .

Sebbene le tracce appena introdotte possano essere calcolate in una qualunque base completa, lavoreremo esclusivamente nella base delle posizioni che individuano le particelle. In questo modo tutti gli elementi della matrice densità saranno non-negativi e possono essere interpretati come probabilità.

La matrice densità termica sarà quindi

$$\rho(R, R'; \beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \phi_i^*(R) \phi_i(R') , \quad (3.128)$$

dove $R = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ con \mathbf{r}_i la posizione della particella i -esima.

La formula di integrale di cammino per la matrice densità del sistema a molti corpi si ottiene lavorando ad una temperatura MT ed usando la seguente relazione

$$e^{-\beta \hat{H}} = (e^{-\tau \hat{H}})^M , \quad (3.129)$$

con $\tau = \beta/M$ il passo nel tempo immaginario che si estende da 0 a β .

Se $\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$, dove K è l'energia cinetica e V quella potenziale, e τ è sufficientemente piccolo (o M sufficientemente grande) possiamo usare la seguente identità operatoriale

$$e^{-\tau(\hat{K} + \hat{V}) + \frac{\tau^2}{2}[\hat{K}, \hat{V}] + \dots} = e^{-\tau \hat{K}} e^{-\tau \hat{V}} . \quad (3.130)$$

In particolare è possibile usare la formula di Trotter

$$e^{-\beta \hat{H}} = \lim_{M \rightarrow \infty} (e^{-\tau \hat{K}} e^{-\tau \hat{V}})^M . \quad (3.131)$$

Possiamo così usare la seguente *approssimazione primitiva*

$$\rho(R_0, R_2; \tau) \approx \int dR_1 \sum_i \phi_i^*(R_0) e^{-\tau \hat{K}} \phi_i(R_1) \sum_j \phi_j^*(R_1) e^{-\tau \hat{V}} \phi_j(R_2) , \quad (3.132)$$

dove abbiamo usato l'ortonormalità della base $\{\phi_i\}$.

Poichè il potenziale è diagonale in rappresentazione delle posizioni, si trova

$$\sum_j \phi_j^*(R_1) e^{-\tau \hat{V}} \phi_j(R_2) = e^{-\tau V(R_1)} \delta(R_1 - R_2) , \quad (3.133)$$

dove abbiamo usato la completezza della base $\{\phi_i\}$.

La matrice cinetica può essere calcolata usando l'espansione in autofunzioni dell'energia cinetica. Consideriamo per il momento particelle distinguibili di massa m in un cubo di spigolo L con condizioni periodiche al contorno. Le autofunzioni ed autovalori esatti dell'energia cinetica saranno $L^{-3N/2} e^{iK_{\mathbf{n}} R}$ e $\lambda K_{\mathbf{n}}$ con $\lambda = \hbar^2/2m$ ed \mathbf{n} un vettore con $3N$ componenti intere. Allora

$$\begin{aligned} \sum_i \phi_i^*(R_0) e^{-\tau \hat{K}} \phi_i(R_1) &= \sum_{\mathbf{n}} L^{-3N} e^{-\lambda K_{\mathbf{n}}^2} e^{-iK_{\mathbf{n}}(R_0 - R_1)} \\ &= (4\pi\lambda\tau)^{-3N/2} e^{-\frac{(R_0 - R_1)^2}{4\lambda\tau}} , \end{aligned} \quad (3.134)$$

dove abbiamo approssimato la somma con un integrale.

I. Osservazioni (Lerda, 1992)

Le proprietà statistiche dell'insieme canonico, di un fluido quantistico descritto da una Hamiltoniana \hat{H} (in questo contesto il cappello su una quantità ne stà ad indicare l'operatore corrispondente) in equilibrio termico ad una temperatura inversa β si ottengono dall'operatore matrice densità

$$\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}}$$

Per un fluido composto da N particelle puntiformi, identiche ed impenetrabili che si muovono in \mathbb{R}^d lo spazio delle configurazioni è

$$M_N^d = \frac{\mathbb{R}^{dN} - \Delta}{S_N}$$

dove

$$\Delta = \{\mathbf{q}^N : \mathbf{q}_i = \mathbf{q}_j \text{ per qualche } i \neq j\}$$

$$S_N = \text{gruppo delle permutazioni di } N \text{ oggetti}$$

Se chiamiamo $\chi(\alpha)$ una rappresentazione unidimensionale unitaria del gruppo fondamentale di tale spazio $\Pi(M_N^d)$, la rappresentazione della matrice densità nello spazio delle configurazioni può essere scritta usando la notazione di integrale sui cammini

$$\rho(\mathbf{q}'^N, \mathbf{q}^N; \beta) = \sum_{\alpha \in \Pi(M_N^d)} \chi(\alpha) \int_{\mathbf{q}_\alpha^N(0)=\mathbf{q}^N}^{\mathbf{q}_\alpha^N(\hbar\beta)=\mathbf{q}'^N} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} \mathcal{H}_N(\mathbf{q}_\alpha^N(\tau), \dot{\mathbf{q}}_\alpha^N(\tau)) d\tau} \mathcal{D}\mathbf{q}_\alpha^N$$

Per esempio se $d = 3$ si trova

$$\Pi(M_N^3) = S_N$$

cioè M_N^3 è $N!$ volte connesso. Ci sono solo due rappresentazioni unitarie unidimensionali di S_N :

(i) l'identità

$$\chi(\text{permutazioni pari e dispari}) = +1$$

che da luogo alla statistica Bosonica.

(ii) e

$$\begin{cases} \chi(\text{permutazioni pari}) = +1 \\ \chi(\text{permutazioni dispari}) = -1 \end{cases}$$

che da luogo alla statistica Fermionica.

Se $d = 2$ si trova

$$\Pi(M_N^2) = B_N$$

dove B_N è un gruppo infinito chiamato gruppo delle trecce del quale esistono infinite rappresentazioni unitarie unidimensionali parametrizzate da un numero ν (che determina la statistica) arbitrario

$$\chi(\text{cammini con } n \text{ trecce tra le coppie di traiettorie di particella singola in } \mathbb{R}^2) = e^{-i\nu n\pi}$$

che da luogo alla statistica anionica.

Se $d = 1$, M_N^1 è semplicemente connesso non potendo i cammini cambiare l'ordinamento delle particelle ($\mathbf{q}_1(u) < \mathbf{q}_2(u) < \dots < \mathbf{q}_N(u)$) $u \in [0, \beta\hbar]$. E queste obbediscono quindi alla statistica di Boltzmann.

Immaginiamo di voler calcolare la funzione di partizione di un fluido tridimensionale Bosonico

$$Z = \int \rho(\mathbf{q}^N, \mathbf{q}^N; \beta) d\mathbf{q}^N$$

Nel calcolare $\rho(\mathbf{q}^N, \mathbf{q}^N; \beta)$ dobbiamo integrare sui cammini chiusi di M_N^3 . Immaginiamo che il fluido occupi un volume L^3 con condizioni periodiche al contorno. L'azione discretizzata nel tempo si può scrivere

$$\frac{S}{\hbar} = \sum_{m=1}^M \left\{ \frac{(\mathbf{q}^N((m-1)\tau) - \mathbf{q}^N(m\tau))^2}{4\lambda\tau/\hbar} + (\tau/\hbar) U_N(\mathbf{q}^N(m\tau)) \right\}$$

dove $\tau = \hbar\beta/M$, con M il numero di intervalli temporali, e $\lambda = \hbar^2/(2m)$, ammesso che la lunghezza d'onda termica sia molto più piccola delle dimensioni del recipiente

$$\lambda\tau/\hbar \ll L^2$$

Ad alte temperature ρ è dominata dai cammini chiusi che appartengono alla classe di omotopia corrispondente alla permutazione identica: il termine cinetico nell'azione penalizza gli altri tipi di cammini, quelli in cui i cammini delle singole particelle, rappresentati in \mathbb{R}^3 si "scambiano".

Una qualunque permutazione può essere espressa come combinazione di permutazioni cicliche. Maggiore è la lunghezza del ciclo, maggiore è il numero di scambi.

Per determinare quando la statistica comincia ad essere importante nel calcolo di Z , osserviamo che in assenza di interazione ($U_N = 0$), la dimensione caratteristica del cammino di una particella è la sua lunghezza d'onda termica

$$\Lambda/\sqrt{2\pi} = \sqrt{2\beta\lambda}$$

D'altra parte la separazione tra le particelle è dell'ordine di $\rho^{-1/3}$. Affinchè uno scambio sia possibile deve essere

$$\Lambda/\sqrt{2\pi} \gtrsim \rho^{-1/3}$$

Ossia

$$T \lesssim T_D = \frac{\rho^{2/3} \hbar^2}{mk_B}$$

Per temperature più alte di T_D la statistica non è molto importante.

Osserviamo inoltre che T_D è una buona stima della temperatura critica T_c per la transizione alla fase superfluida. Per il gas ideale di Bose in tre dimensioni, dalla Eq. (3.99), si ha

$$\frac{T_c}{T_D} \simeq 2\pi/(2.612g)^{2/3} \simeq 3.31/g^{2/3}$$

Per il gas ideale di Fermi si trova in dimensione d

$$N = g \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} 1 = g \frac{V}{(2\pi)^d} \int_0^{k_F} d^d k = g \frac{V}{(2\pi)^d} \alpha_d k_F^d, \quad (3.135)$$

con $\alpha_1 = 2, \alpha_2 = \pi, \alpha_3 = 4\pi/3, \dots$. E per l'energia di Fermi

$$E_F = k_B T_F = \frac{(\hbar k_F)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (2\pi)^2 \left(\frac{\rho}{g\alpha_d} \right)^{2/d}. \quad (3.136)$$

Quindi abbiamo

$$\frac{T_F}{T_D} = \frac{(2\pi)^2}{2(g\alpha_d)^{2/d}}. \quad (3.137)$$

Per particelle di spin 1/2, $g = 2$ e si trova

$$\frac{T_F}{T_D} \simeq \begin{cases} 1.2337 & d = 1 \\ \pi & d = 2 \\ 4.7854 & d = 3 \end{cases} \quad (3.138)$$

J. Problema del segno nei fermioni

È importante osservare come l'effetto del potenziale sia molto difficile da valutare quantitativamente in modo accurato per particelle Fermioniche (come ^3He). Questo perchè il contributo di un ciclo alla somma sulle permutazioni è positivo se il ciclo ha un numero pari di particelle nella sua lunghezza ν e negativo altrimenti. A temperature molto basse i contributi di cicli con $\nu = 51$ e $\nu = 52$ sono circa uguali ma di segno opposto e quindi si cancellano circa. È necessario calcolare la differenza tra tali termini e questo richiede il calcolo molto preciso di ciascun termine separatamente. È molto difficile sommare una serie alternante di termini quando non si conosce una precisa formula analitica per ciascun termine. Per questo motivo l'approccio alla fisica statistica di un sistema di Fermioni degenere tramite l'integrale sui cammini non si è ancora rivelato utile.

In effetti in un calcolo di Monte Carlo (Ceperley, 1991, 1996) dove si misura una proprietà O

$$\langle O \rangle = \frac{\int \Pi O}{\int \Pi} . \quad (3.139)$$

Si introduce la funzione di distribuzione P del campionamento di importanza

$$\langle O \rangle = \frac{\int P[\Pi O/P]}{\int P[\Pi/P]} , \quad (3.140)$$

e si calcola

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_i \omega_i O_i}{\sum_i \omega_i} , \quad (3.141)$$

dove $\omega_i = \Pi_i/P_i$ e le somme sono su M punti distribuiti secondo P . Allora la varianza della misura e'

$$\begin{aligned} \sigma_O^2 &= \left\langle \left(\frac{\sum_i \omega_i O_i}{\sum_i \omega_i} - \langle O \rangle \right)^2 \right\rangle_P \\ &= \frac{1}{(\sum_i \omega_i)^2} \left\langle \left[\sum_i \omega_i (O_i - \langle O \rangle) \right]^2 \right\rangle_P \\ &\approx \frac{1}{(\sum_i \omega_i)^2} \left\langle \sum_i \omega_i^2 (O_i - \langle O \rangle)^2 \right\rangle_P \\ &= \frac{1}{M (\int \Pi)^2} \langle \omega^2 (O - \langle O \rangle)^2 \rangle_P \\ &= \frac{1}{M (\int \Pi)^2} \int \frac{\Pi^2 (O - \langle O \rangle)^2}{P} , \end{aligned} \quad (3.142)$$

Dove abbiamo assunto che i punti campionati fossero scorrelati. Scegliendo $P = q^2 / \int q^2$ e risolvendo $\delta\sigma_O^2/\delta q = 0$ si trova come distribuzione ottimale

$$P^* \propto |\Pi(O - \langle O \rangle)| . \quad (3.143)$$

Si sceglie allora di solito $P = |\Pi|/\int |\Pi|$. Per Bosoni non ci sono problemi poichè Π è ovunque positiva, ma per Fermioni si trova

$$\sigma_F^2 = \sigma_B^2/\xi , \quad (3.144)$$

dove l' efficienza è

$$\xi = \left[\frac{\int \Pi}{\int |\Pi|} \right]^2 = \left[\frac{M_+ - M_-}{M} \right]^2 = \left[\frac{\Theta_F}{\Theta_B} \right]^2 = e^{-2\beta(\Omega_F - \Omega_B)} . \quad (3.145)$$

M_+/M è il tempo medio che la simulazione spende nella regione positiva di Π ed M_-/M il tempo medio nella regione negativa. L' efficienza fermionica è proporzionale al quadrato del segno medio: i punti campionati positivi in eccesso su quelli negativi. Dalle espressioni dei gran potenziali termodinamici per i gas ideali troviamo per esempio

$$\xi = \begin{cases} e^{-N\rho^3\Lambda^3/(\sqrt{2}g)} & z \rightarrow 0 \\ e^{-N\rho 2g(b_{5/2}(1)-f_{5/2}(1))/\Lambda^3} & z \rightarrow 1 \end{cases} \quad (3.146)$$

dove $b_{5/2}(1) - f_{5/2}(1) \approx 0.4743$. Vediamo così che per ogni z l' efficienza diventa esponenzialmente piccola nel numero di particelle. Inoltre per N fissato si trova $\xi = e^{-2\beta(F_F - F_B)}$ e nel limite di alte temperature si trova (Landau and Lifshitz, 1951)

$$\xi \approx e^{-2\rho N(2\pi\lambda\beta)^{3/2}/g} . \quad (3.147)$$

Mentre nel limite di basse temperature

$$F_F = F_F^0 - \frac{1}{4\lambda} \frac{N}{\beta^2} \left(\frac{\pi}{3\rho} \right)^{2/3}, \quad (3.148)$$

$$F_B = -\frac{N}{\beta} \frac{b_{5/2}(1)}{b_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \quad (3.149)$$

dove $F_F^0 = N\epsilon_F + \Omega_F^0$ con $\epsilon_F = \mu$ l' energia di Fermi e $\Omega_F^0 = -gV\epsilon_F^{5/2}/(15\pi^2\lambda^{3/2})$ ed $N = gV(2m\epsilon_F)^{3/2}/6\pi^2\hbar^3$. Si trova così nel limite $\beta \rightarrow \infty$

$$\xi = e^{-2\beta F_F^0}, \quad (3.150)$$

con $F_F^0 = g(1/6 - 1/15)V\epsilon_F^{5/2}/(\pi^2\lambda^{3/2}) > 0$, che mostra come l' efficienza di un calcolo diretto di Monte Carlo sui fermioni diventi esponenzialmente piccola all' aumentare di β ed N . Proprio là dove la fisica diventa interessante.

K. Spazio curvo

Se poi il fluido si trova in uno spazio curvo di dimensione d con metrica $g_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ la matrice densità si scrive (Schulman, 1981)

$$\rho(\mathbf{q}'^N, \mathbf{q}^N; \beta) = \int \rho(\mathbf{q}'^N, \mathbf{q}^N((M-1)\tau); \tau) \cdots \rho(\mathbf{q}^N(\tau), \mathbf{q}^N; \tau) \prod_{j=1}^{M-1} \sqrt{g_{(j)}} \prod_{\alpha=1}^{dN} dq^{N\alpha}(j\tau)$$

dove

$$g_{(i)} = \det ||g_{\mu\nu}(\mathbf{q}^N(i\tau))||, \\ g_{\mu\nu}(\mathbf{q}^N) = g_{\alpha_1\beta_1}(\mathbf{q}_1) \otimes \cdots \otimes g_{\alpha_N\beta_N}(\mathbf{q}_N),$$

e nel limite di piccolo τ per particelle di massa unitaria

$$\rho(\mathbf{q}^N(2\tau), \mathbf{q}^N(\tau); \tau) = (2\pi\hbar)^{-Nd/2} g_{(2)}^{-1/4} \sqrt{D(\mathbf{q}^N(2\tau), \mathbf{q}^N(\tau); \tau)} g_{(1)}^{-1/4} \times \\ e^{\hbar\tau R(\mathbf{q}^N(\tau))/12} e^{-\frac{1}{\hbar} S(\mathbf{q}^N(2\tau), \mathbf{q}^N(\tau); \tau)}$$

dove R è la curvatura dello spazio, S l' azione e D il determinante di van Vleck

$$D_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 S(\mathbf{q}^N(2\tau), \mathbf{q}^N(\tau); \tau)}{\partial q^{N\mu}(2\tau) \partial q^{N\nu}(\tau)} \\ D(\mathbf{q}^N(2\tau), \mathbf{q}^N(\tau); \tau) = \det ||D_{\mu\nu}||$$

Per esempio per una particella libera

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} g^{\alpha\beta} \mathbf{p}_\alpha \mathbf{p}_\beta = \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \dot{\mathbf{q}}^\alpha \dot{\mathbf{q}}^\beta \\ S(\mathbf{q}(2\tau), \mathbf{q}(\tau); \tau) = \frac{1}{2} d^2(\mathbf{q}(2\tau), \mathbf{q}(\tau))/\tau$$

dove $d(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ è la distanza geodesica tra \mathbf{q} e \mathbf{q}' .

IV. TEORIA DELLA RISPOSTA LINEARE

Presentiamo qui l'appendice 5 in (N.H.March and M.P.Tosi, 1984). Ossia una discussione formale della funzione della risposta lineare in densità $K(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ per un fluido omogeneo. Indichiamo con V_b il potenziale “nudo” nel vuoto.

L' accoppiamento del fluido al potenziale perturbante è descritto dall'Hamiltoniana

$$H'(t) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_b(\mathbf{r}, t), \quad (4.1)$$

dove $\rho(\mathbf{r})$ è l'operatore di densità di particelle (dove assumiamo implicitamente che il valor medio della densità è stato sottratto da $\rho(\mathbf{r})$). Questo accoppiamento deve essere trattato da l'ordine più basso in teoria delle perturbazioni. Il cambiamento di densità è dato da

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \text{tr}\{[w(t) - w_0(t)]\rho(\mathbf{r})\}, \quad (4.2)$$

dove tr denota la traccia e $w(t)$ è la matrice densità perturbata, il cui valore non perturbato è w_0 . Consideriamo quindi l'equazione di Schrödinger per $w(t)$,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial w(t)}{\partial t} &= [H + H'(t), w(t)] \\ &\simeq [H, w(t) - w_0] + [H'(t), w_0], \end{aligned} \quad (4.3)$$

dove H è l'Hamiltoniana del fluido non perturbato, la parentesi $[A, B]$ denota il commutatore $AB - BA$ e nell'ultimo passaggio abbiamo linearizzato l'equazione nell'effetto della perturbazione, usando $[H, w_0] = 0$. L'equazione precedente è soggetta alla condizione iniziale

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} w(t) = w_0. \quad (4.4)$$

Se il fluido parte da uno stato di equilibrio termodinamico, abbiamo

$$w_0 = \exp(-\beta H) / \text{tr}\{\exp(-\beta H)\} \quad \beta = 1/(k_B T). \quad (4.5)$$

La soluzione formale dell'equazione linearizzata (4.3) è

$$w(t) - w_0 = (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^t dt' \exp\{-iH(t-t')/\hbar\} [H'(t'), w_0] \exp\{iH(t-t')/\hbar\}. \quad (4.6)$$

Inserendo questo risultato nell'equazione (4.2) ed usando l'invarianza ciclica della traccia, $\text{tr}\{AB\} = \text{tr}\{BA\}$, possiamo scrivere il risultato desiderato nella forma

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = (-i/\hbar) \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \langle [\rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t')] \rangle V_b(\mathbf{r}', t). \quad (4.7)$$

Qui la parentesi $\langle A \rangle = \text{tr}\{w_0 A\}$ denota il valor medio sullo stato di equilibrio e $\rho(\mathbf{r}, t)$ è l'operatore di Heisenberg

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \exp(iHt/\hbar) \rho(\mathbf{r}) \exp(-iHt/\hbar). \quad (4.8)$$

Quindi

$$K(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = (-i/\hbar) \theta(t - t') \langle [\rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t')] \rangle. \quad (4.9)$$

Questo risultato chiaramente incorpora tramite la funzione scalino di Heaviside la proprietà di causalità.

Introducendo la notazione

$$\chi''(k, t - t') = (1/2\hbar) \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \langle [\rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t')] \rangle, \quad (4.10)$$

è chiaro dall'equazione (4.9) che la trasformata di Fourier di K è l'integrale di convoluzione della trasformata di Fourier di $\chi''(k, t)$, che indicheremo con $\chi''(k, \omega)$, e della funzione scalino $\theta(t)$, dove quest'ultima è $i/(\omega + i\eta)$ con η un infinitesimo positivo. Possiamo quindi scrivere $\chi(k, \omega)$, la trasformata di Fourier spazio temporale di K , come

$$\chi(k, \omega) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \chi''(k, \omega') / (\omega - \omega' + i\eta). \quad (4.11)$$

Con la solita regola $(\omega + i\eta)^{-1} = P(1/\omega) - i\pi\delta(\omega)$, questo può essere scritto come

$$\chi(k, \omega) = -P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \chi''(k, \omega') / (\omega - \omega') + i\chi''(k, \omega). \quad (4.12)$$

Dal fatto che $\chi''(k, t)$ coinvolge un commutatore di operatore hermitiani è facile dimostrare che $\chi''(k, \omega)$ è una quantità reale. Quindi abbiamo l'identificazione

$$\text{Im}\chi(k, \omega) = \chi''(k, \omega). \quad (4.13)$$

A. Teorema di fluttuazione-dissipazione

Ci preoccupiamo adesso della relazione tra la funzione di risposta in densità ed il fattore di risposta dinamica di van Hove $S(\mathbf{k}, \omega)$. Definiamo la funzione di autocorrelazione in densità

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{n} \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \quad (4.14)$$

la cui trasformata di Fourier spazio-temporale è denotata con $S(\mathbf{k}, \omega)$. La connessione tra G e K nell'equazione (4.9) è ovvia e troviamo immediatamente in trasformata di Fourier

$$\chi(\mathbf{k}, \omega) = (n/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} [S(\mathbf{k}, \omega) - S(-\mathbf{k}, -\omega)] / (\omega - \omega' + i\eta). \quad (4.15)$$

Questa ha la stessa forma dell'equazione (4.11) così

$$\text{Im}\chi(\mathbf{k}, \omega) = (-n/2\hbar)[S(\mathbf{k}, \omega) - S(-\mathbf{k}, -\omega)]. \quad (4.16)$$

Per un fluido in equilibrio termodinamico si ha

$$S(-\mathbf{k}, -\omega) = \exp(-\hbar\beta\omega) S(\mathbf{k}, \omega). \quad (4.17)$$

Per dimostrare questa relazione osserviamo inizialmente che è equivalente a

$$G(-\mathbf{r}, -t) = \exp\left(-i\hbar\beta \frac{\partial}{\partial t}\right) G(\mathbf{r}, t), \quad (4.18)$$

poichè in trasformata di Fourier $\partial/\partial t \rightarrow i\omega$. L'equazione (4.18) può a sua volta essere dimostrata tramite i passaggi seguenti che usano nuovamente l'invarianza ciclica della traccia e la definizione di operatore di Heisenberg:

$$\begin{aligned} \text{tr}\{\exp(-\beta H)\rho(\mathbf{0}, 0)\rho(\mathbf{r}, t)\} &= \text{tr}\{\rho(\mathbf{r}, t)\exp(-\beta H)\rho(\mathbf{0}, 0)\} \\ &= \text{tr}\{\exp(-\beta H)\rho(\mathbf{r}, t - i\hbar\beta)\rho(\mathbf{0}, 0)\} \\ &= \exp(-i\hbar\beta\partial/\partial t)\text{tr}\{\exp(-\beta H)\rho(\mathbf{r}, t)\rho(\mathbf{0}, 0)\}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

REFERENCES

- Ahn, S, and J. L. Lebowitz (1974), J. Chem. Phys. **60**, 523.
 Balescu, R (1975), *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto).
 Baxter, R J (1968a), J. Chem. Phys. **49**, 2770.
 Baxter, R J (1968b), Aust. J. Phys. **21**, 563.
 Blum, L (1972), J. Chem. Phys. **57**, 1862.
 Blum, L (1973), J. Chem. Phys. **57**, 1862.
 Blum, L, and J. S. Høye (1978), J. Stat. Phys. **19**, 317.
 Blum, L, and A. J. Torruella (1972), J. Chem. Phys. **56**, 303.
 Born, M, and M. S. Green (1949), *A General Kinetic Theory of Liquids* (Cambridge University Press, Cambridge).
 Camp, P J (2003), Phys. Rev. E **67**, 011503.
 Camp, P J, J. C. Shelley, and G. N. Patey (1999), Phys. Rev. Lett. **84**, 115.
 Ceperley, D M (1991), J. Stat. Phys. **63**, 1237.
 Ceperley, D M (1995), Rev. Mod. Phys. **67**, 279.
 Ceperley, D M (1996), "Path integral monte carlo methods for fermions," in *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, edited by K. Binder and G. Ciccotti (Editrice Compositori, Bologna, Italy).
 Fantoni, R, and G. Pastore (2003), J. Chem. Phys. **119**, 3810.
 Feenberg, E (1969), *Theory of quantum fluids* (Academic Press, New York and London).
 Feynman, R P (1972), *Statistical Mechanics: A Set of Lectures*, Frontiers in Physics, Vol. 36 (W. A. Benjamin, Inc.) notes taken by R. Kikuchi and H. A. Feiveson, edited by Jacob Shaham.
 Hagen, M H J, and D. Frenkel (1994), J. Chem. Phys. **101**, 4093.
 Hansen, J-P, and I. R. McDonald (1986), *Theory of simple liquids* (Academic Press).
 Hill, T L (1956), *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London).
 Huang, K (1963), *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons).
 Jancovici, B (1981), Phys. Rev. Lett. **46**, 386.

- Kirkwood, J G (1933), Phys. Rev. **44**, 31.
- Landau, L D, and E. M. Lifshitz (1951), *Statistical Physics*, Course of Theoretical Physics, Vol. 5 (Butterworth Heinemann) translated from the Russian by J. B. Sykes and M. J. Kearsley, edited by E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii.
- Lebowitz, J L, and J. K. Percus (1961), Phys. Rev. **122**, 1675.
- van Leeuwen, J M J, J. Groeneveld, and J. de Boer (1959), Physica **25**, 792.
- Lerda, A (1992), *Anyons* (Springer-Verlag, New-York).
- Lieb, E H, and D. C. Mattis (1966), *Mathematical physics in one dimension* (Academic Press, New York and London).
- March, N H, and M. P. Tosi (1984), *Coulomb Liquids* (Academic Press).
- Martin, Ph A (1988), Rev. Mod. Phys. **60**, 1075.
- Miller, M A, and D. Frenkel (2003), Phys. Rev. Lett. **90**, 135702.
- Morita, T (1958), Prog. Theor. Phys. **20**, 920.
- N.H.March., and M.P.Tosi (1984), *Coulomb Liquids* (Academic Press, London).
- Percus, J K, and G. J. Yevick (1958), Phys. Rev. **110**, 1.
- Ruelle, D (1971), Phys. Rev. Lett. **27**, 1040.
- Salsburg, Z W, R. W. Zwanzig, and J. G. Kirkwood (1953), J. Chem. Phys. **21**, 1098.
- Schulman, L S (1981), *Techniques and applications of path integrals* (John Wiley & Sons).
- Sollich, P (2002), J. Phys.: Condens. Matter **14**, R79.
- Stell, G (1991), J. Stat. Phys. **63**, 1203.
- Stell, G, K. C. Wu, and B. Larsen (1976), Phys. Rev. Lett. **37**, 1369.
- Thiele, E (1963), J. Chem. Phys. **39**, 474.
- Thusty, T, and S. A. Safran (2000), Science **290**, 1328.
- Šamaj, L, and B. Jancovici (2007), J. Stat. Mech. , P02002.
- Wertheim, M S (1963), Phys. Rev. Lett. **10**, 321.
- Wertheim, M S (1964), J. Math. Phys. **5**, 643.
- Wertheim, M S (1971), J. Chem. Phys. **55**, 4291.
- Wigner, E P (1932), Phys. Rev. **40**, 749.
- Yvon, J (1935), “La théorie statistique des fluides et l’ equation d’ etat,” in *Actualités Scientifiques et Industrielles*, Vol. 203 (Hermann, Paris).
- Yvon, J (1969), *Correlations and Entropy in Classical Statistical Mechanics* (Pergamon, Oxford).