

Cenni di meccanica statistica

La termodinamica descrive le proprietà dei corpi macroscopici. La meccanica statistica ci permette di ottenere le leggi della termodinamica dalle leggi della meccanica, classica o quantistica, applicate ai suoi minimi costituenti.

Precisiamo che la definizione di ogni grandezza termodinamica coinvolge l'interazione fra corpi macroscopici ed è pertanto strettamente dipendente dalla scala dei tempi di evoluzione del sistema.

Innanzitutto notiamo, che nei tempi necessari per la misurazione di una grandezza termodinamica, le variabili che microscopicamente descrivono il sistema cambiano enormemente. Le grandezze termodinamiche sono medie temporali di proprietà d'insieme del sistema e sono soggette all'imprecisione propria della misurazione di una grandezza casuale, imprecisione che può essere ridotta solo a costo di un aumento dei tempi di misurazione.

Diciamo che un sistema è isolato se non sussistono interazioni fra esso e l'ambiente. Propriamente, nessun sistema risponde a questa definizione. Osserviamo tuttavia che le interazioni tra il sistema e l'ambiente, termine con cui designamo tutto ciò che non è il sistema, sono generalmente mediate dalla superficie del sistema. All'aumentare delle dimensioni del sistema, pertanto, i tempi di interazione tra il sistema e l'ambiente aumentano. Pertanto, ancora una volta, il sistema può essere detto isolato o meno dipendentemente dai tempi di osservazione. Ugualmente, per un sistema che si evolve termodinamicamente al suo interno, è in certi casi possibile dividerlo in sottoparti tali che nella scala dei tempi di evoluzione del sistema i sottosistemi costituenti possano essere considerati isolati tra loro, così che sia possibile definirne le grandezze termodinamiche.

Un sistema di N costituenti puntiformi è descritto secondo la meccanica classica dall'insieme delle $6N$ variabili che ne descrivono per ogni istante di tempo posizioni e momenti. L'insieme di tutti i valori che tali variabili possono assumere è detto spazio delle fasi. Un microstato del sistema è pertanto rappresentato da un punto nello spazio $6N$ dimensionale delle fasi e l'evoluzione temporale del sistema da una curva nello spazio delle fasi.

Ovviamente non esiste una corrispondenza univoca fra una grandezza termodinamica ed un tratto di curva nello spazio delle fasi, o equivalentemente esistono a causa della complessità del sistema diversi stati microscopici tali che la media di una grandezza su un intervallo temporale della loro evoluzione dia come risultato lo stesso valore. Pertanto, per tener conto della nostra incapacità di preparare il sistema in uno stato microscopicamente determinato consideriamo una funzione $\rho(x, p)$ nello spazio delle fasi e questa funzione rappresenti la densità di probabilità che ad uno stato macroscopicamente determinato corrispondano i microstati nel volume $dx dp$ centrato attorno ad x, p . Per definizione deve essere $\int \rho(x, p) dx dp = 1$.

La conservazione di ρ nel tempo fa sì che valga l'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho v = 0$$

dove v è per estensione il vettore (\dot{x}, \dot{p}) . In condizioni stazionarie avremo allora $\nabla \rho v = 0$. Specializzando:

$$\frac{\partial}{\partial x} \rho \dot{x} + \frac{\partial}{\partial p} \rho \dot{p} = 0$$

ovvero

$$\dot{x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \dot{p} \frac{\partial \rho}{\partial p} + \rho \left(\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} \right) = 0$$

ma dalla meccanica hamiltoniana, lungo le traiettorie del sistema:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{\partial H}{\partial p} & \Rightarrow & \frac{\partial \dot{x}}{\partial x} = \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial x} & \Rightarrow & \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = -\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} \end{aligned}$$

Quindi, teorema di Liouville, per un sistema in condizioni stazionarie la densità di probabilità è una costante lungo le traiettorie del sistema :

$$\frac{d\rho}{dt} = 0.$$

Lo stesso vale se consideriamo un sistema a livello quantistico. Espandendo la funzione d'onda del sistema in una base completa:

$$|\psi\rangle = a_i |\phi_i\rangle$$

il valore d'aspettazione per una grandezza f sarà dato da:

$$\langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle = a_i^* a_j \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_j \rangle = a_i^* a_j f_{ij}$$

L'evoluzione temporale del sistema è descritta dalle equazioni:

$$\dot{a}_i = -\frac{i}{\hbar} \langle \phi_i | H | a_j \phi_j \rangle = H_{ij} a_j.$$

Il passaggio alla descrizione incompleta della meccanica quantistica statistica si effettua sostituendo i termini $a_i^* a_j$ relativi agli stati puri con i termini w_{ji} che ne rappresentano la media statistica. L'evoluzione della matrice w in generale deve restituire la corretta descrizione dell'evoluzione per uno stato puro, cioè privo di indeterminazione statistica, pertanto:

$$\dot{w}_{ji} = \dot{a}_i^* a_j + a_i^* \dot{a}_j = \frac{i}{\hbar} (a_j a_l^* H_{li}^* - a_i^* H_{jl} a_l) = \frac{i}{\hbar} (wH - Hw).$$

Quindi, se w commuta con H allora w non cambia nel tempo. Questo è l'equivalente del teorema di Liouville. Se nella base $|\phi_i\rangle$ H ha una rappresentazione diagonale, allora w è indipendente dal tempo solo se

$$\epsilon_i \neq \epsilon_j \Rightarrow w_{ij} = 0,$$

e pertanto è possibile trovare una base in cui sia w che H abbiano contemporaneamente rappresentazione diagonale.

Né il teorema di Liouville, né il suo equivalente quantistico sono sufficienti a stabilire la forma della densità di probabilità. Le distribuzioni che utilizzeremo possono essere ottenute da quanto detto sotto due ipotesi equivalenti: che stati di uguale energia abbiano a priori probabilità uguali, ovvero che la distribuzione statistica massimizzi l'entropia del sistema.

Dato un insieme di eventi mutuamente esclusivi, l'entropia associata alla sua distribuzione di probabilità è data da:

$$S = \sum -w_i \ln(w_i)$$

che è una grandezza evidentemente positiva, poichè $w_i \leq 1$.

Un insieme statistico è detto microcanonico se la sua energia è assegnata. Per lo studio della distribuzione statistica di questo insieme pertanto, possiamo limitarci agli stati che soddisfano il requisito $\epsilon = E$, essendo altrimenti w nulla. Introduciamo la funzione di Lagrange che include il vincolo $\sum w_i = 1$

$$\mathcal{F} = \sum w_i \ln(w_i) + \alpha (\sum w_i - 1)$$

affinchè \mathcal{F} assuma un valore estremale deve essere:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial w_i} = \ln(w_i) + 1 + \alpha = 0 \Rightarrow w_i = e^{-1-\alpha} = \text{costante}$$

e α può essere ricavato dalla condizione di vincolo:

$$\sum w_i = 1 \Rightarrow w_i = 1/N \Rightarrow \alpha + 1 = -\ln(1/N) = S$$

Come già abbiamo detto la condizione di massimizzazione dell'entropia coincide con l'assunzione dell'equivalenza statistica degli stati di uguale energia.

Possiamo arrivare ad una analoga definizione dell'entropia per l'insieme microcanonico anche nell'ambito della meccanica classica:

$$S = \ln \int_{\Gamma(E)} dx dp$$

dove $\Gamma(E)$ designa l'insieme dei punti dello spazio delle fasi di energia E . E' evidente che tale definizione dell'entropia dipende dalle unità di misura. Per eliminare questa equivocità e di divide l'integrale per \hbar^{3N} ottenendo così anche una corrispondenza tra il valore ottenuto dalla meccanica classica ed il valore ottenuto dalla meccanica quantistica in regime classico.

Supponiamo adesso di dividere un sistema termodinamico isolato in due parti. Per l'ipotesi su avanzata, il sistema realizzerà con uguale probabilità ciascuno dei microstati $|i, j\rangle$ che verificano la relazione $\epsilon_{1i} + \epsilon_{2j} = E$. Pertanto la probabilità di trovare una parte in uno stato i è proporzionale al numero di modi in cui l'altra parte può realizzare uno stato di energia $E - \epsilon_i$. Pertanto,

$$w_{1i} \propto e^{S_2(E-\epsilon_{1i})} = e^{\alpha - S_2(E_2) + \frac{dS_2}{dE_2}(E - E_2 - \epsilon_{1i})}$$

dove abbiamo approfittato del fatto che le fluttuazioni attorno E dell'energia di un sistema termodinamico sono piccole per espandere la funzione $S(E)$. Ma $dS/dE = \beta$ è in termodinamica $1/T$.

Pertanto abbiamo:

$$w_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

dove α è il fattore di normalizzazione:

$$e^{-\alpha} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

e la somma a denominatore è detta funzione di partizione. Dalla espressione dell'entropia

$$S = - \sum_i w_i \ln(w_i) = \sum_i (\alpha + \beta \epsilon_i) e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = \alpha + \beta E \Rightarrow \alpha = S - \beta E = -\beta F$$

otteniamo che α è legato alla funzione di Helmholtz, F , per cui possiamo riscrivere la distribuzione:

$$w_i = e^{\beta(F - \epsilon_i)}.$$

Tale distribuzione è detta distribuzione canonica.

Supponiamo ora che una parte del sistema possa scambiare con il resto non solo energia ma anche materia. Allora, generalizzando le argomentazioni di prima e dall'espansione dell'entropia

$$S(E, n) = S(E_0, n_0) + \beta(E - E_0) - \beta\mu(n - n_0)$$

otterremo

$$w_{n,i} = e^{-\beta(\Omega + n\mu - \epsilon_{n,i})}$$

dove Ω è al solito un fattore di normalizzazione, che si può ricavare dall'espressione dell'entropia:

$$S = \sum_{n,i} \beta(\Omega + n\mu - \epsilon_{n,i}) e^{-\beta(\Omega + n\mu - \epsilon_{n,i})} = \beta(\Omega + N\mu - E)$$

ovvero

$$\Omega = \frac{S}{\beta} - N\mu + E = PV.$$

| Insieme statistico | Distribuzione | Fattore di normalizzazione |
|--------------------|--|--|
| microcanonico | $w_i = e^{-S}$ | e^{-S} |
| canonico | $w_i = e^{\beta(F - \epsilon_i)}$ | $e^{\beta F} = e^{-S + \beta E}$ |
| grancononico | $w_{n,i} = e^{-\beta(\Omega + n\mu - \epsilon_{n,i})}$ | $e^{-\beta\Omega} = e^{-S + \beta(E - \mu)}$ |

Riassumendo, gli insiemi microcanonico, canonico e grancanonico sono modelli di sistemi rispettivamente chiusi, aperti allo scambio di calore, aperti allo scambio di calore e di materia. I fattori di normalizzazione sono legati alle funzioni S , $-\beta F$ e $-\beta \Omega$ che, come è noto dalla termodinamica assumono valore massimale per ciascuno dei tre tipi di sistemi nelle condizioni di equilibrio.

Applicheremo ora la distribuzione grancanonica per trovare le funzioni termodinamiche dei sistemi di particelle identiche.

I fermioni sono particelle la cui funzione d'onda è antisimmetrica rispetto allo scambio di due posizioni. In formule, designato $x = r, s$ l'insieme delle coordinate che descrivono posizione e spin,

$$P_{ij}\Psi(x_1\dots x_i\dots x_j\dots x_n) = \Psi(x_1\dots x_j\dots x_i\dots x_n) = -\Psi(x_1\dots x_i\dots x_j\dots x_n).$$

Una conseguenza di ciò è che nella descrizione di stati indipendenti due particelle non possono occupare lo stesso stato. Per diversi motivi, tale descrizione è di gran lunga la più comune ed occupa pertanto una posizione speciale. Se gli stati sono tra loro indipendenti, possiamo considerare ogni stato come un sistema termodinamico a parte, allora per ciascuno degli stati i avremo

$$w_{n,i} = e^{\beta(\Omega_i + n\mu + n\epsilon_i)}$$

$$\Omega_i = -T \ln\left(\sum_n e^{\beta n(\mu + \epsilon_i)}\right)$$

ma la somma si riduce a due soli termini, poichè i valori possibili del numero di occupazione per i fermioni sono 0 ed 1. Pertanto,

$$\Omega_i = -T \ln(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_i)})$$

$$n_i = \sum n w_{n,i} = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

e ogni proprietà termodinamica si ottiene come somma dei contributi di ogni stato/sottosistema.

I bosoni sono invece particelle identiche tali che la funzione d'onda che li descrive è simmetrica rispetto agli scambi delle coordinate. Nelle descrizione in termini di stati indipendenti non ci sono limiti ai numeri di occupazione degli stati bosonici. Pertanto la somma che descrive Ω contiene tutti i possibili valori dell'indice n ,

$$\Omega_i = -T \ln\left(\frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}}\right)$$

$$n_i = \sum n w_{n,i} = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

I numeri n_i definiscono i rapporti delle probabilità di trovare in ciascuno stato i . Come si vede, fermioni e bosoni differiscono per il segno al denominatore; nel caso dei fermioni, il segno positivo assicura che n_i sia sempre minore di 1. Nel caso dei bosoni, invece, affinché l'espressione abbia senso, μ deve essere inferiore a tutti i livelli energetici. Si noti anche che per $e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \ll 1$, ovvero per valori piccoli dei numeri di occupazione, le due distribuzioni assumono valori vicini alla distribuzione di Boltzmann $e^{-\beta\epsilon_i}$.

Avremmo potuto ugualmente ottenere la distribuzione di Boltzmann, di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein a partire dalla massimizzazione dell'entropia, dando per buono che la distribuzione di probabilità sia una funzione della sola energia. Sia dato un sistema di N particelle indipendenti. Ci chiediamo quale sia la distribuzione dei numeri di occupazione degli stati del sistema che massimizza l'entropia sotto il vincolo che la somma dei numeri di occupazione sia N e che l'energia del sistema sia il valore prefissato E .

Per ottenere la formula cercata, dividiamo gli autostati dell'energia in gruppi tali che ogni gruppo abbia la stessa energia a meno di una indeterminazione macroscopicamente irrilevante e siano ϵ_j e G_j rispettivamente il valore dell'energia e la cardinalità di ogni gruppo.

Il sistema è allora macroscopicamente descritto dal numero N_j di particelle che occupa ogni gruppo j ovvero dal numero di occupazione medio $n_j = N_j/G_j$.

La diversità nel comportamento statistico delle particelle nasce dal modo in cui si contano gli stati macroscopici del sistema.

Per un insieme di particelle distinguibili il numero di stati che è possibile costruire sulla base di G_j stati di singola particella è dato da

$$\Gamma_j = G_j^{N_j}$$

Come già detto, il numero di occupazione massimo per i fermioni vale 1. Pertanto il numero di stati macroscopici che è possibile ottenere occupando G_j stati con N_j fermioni è il modo di scegliere N_j di $G - J$ stati, ovvero

$$\Gamma_j = \binom{G_j}{N_j} = \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!}$$

I bosoni sono particelle indistinguibili, ma il numero di occupazione di ciascuno stato è arbitrario. Se una configurazione è rappresentata da una successione di punti e tratti,

$$\circ | \circ \circ | \circ \circ || \circ \circ \circ | \circ \circ \quad \dots$$

in cui ogni punto rappresenta un bosone ed ogni tratto la separazione tra due stati allora si deduce che il numero delle configurazioni distinguibili è dato dal numero di modi in cui si possono assegnare $N_j - 1$ tratti ai $G_j + N_j - 1$ posti. Pertanto

$$\Gamma_j = \binom{G_j + N_j - 1}{G_j - 1} = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{N_j!(G_j - 1)!}$$

Pertanto alla configurazione descritta dagli n_j è associata l'entropia

$$S = \sum_j \ln \Gamma_j$$

Utilizzando la formula di Stirling per il valore asintotico della funzione fattoriale:

$$\ln(z!) = z \ln(z) - z - \frac{1}{2} \ln(z) + \ln(2\pi) + \omega(z) \approx z \ln(z) - z$$

otteniamo:

$$S = \sum_j G_j (n_j \ln n_j \mp (1 \pm n_j) \ln(1 \pm n_j))$$

dove il segno superiore vale per i bosoni ed il segno inferiore per i fermioni. Nel limite dei piccoli valori di n_j , applicabile per esempio ai gas a temperature ordinarie, le due formule dell'entropia diventano equivalenti tra loro ed alle relazioni più semplici

$$\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}$$

$$S = \sum_j G_j (n_j \ln(n_j) + n_j) = \sum_j N_j \ln(en_j)$$

che restituisce la statistica di Boltzmann corretta del fattore $N!$ per tenere conto dell'identità delle particelle (boltzoni).

Per massimizzare l'entropia, sottoposta ai vincoli

$$\sum_j G_j n_j = N$$

$$\sum_j \epsilon_j G_j n_j = E$$

formiamo la funzione di Lagrange

$$\mathcal{F} = \sum_j G_j (n_j \ln n_j \mp (1 \pm n_j) \ln(1 \pm n_j)) + \alpha (\sum_j G_j n_j - N) + \beta (\sum_j \epsilon_j G_j n_j - E)$$

che ottiene valore estremo per

$$\ln\left(\frac{1 \pm n_j}{n_j}\right) = \alpha + \beta \epsilon_j$$

che è la distribuzione di particelle identiche già ottenuta sopra.

A titolo di esercizio calcoliamo le proprietà di un gas ideale di boltzoni. Se il gas è costituito di particelle puntiformi ed a temperature tali da consentirci di trascurare le correzioni quantistiche avremo semplicemente:

$$\beta F = -\ln\left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} dx dp\right)$$

l'integrale sulle posizioni dà semplicemente il volume V , l'integrale sui momenti è fattorizzabile:

$$\int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}$$

Infine otteniamo:

$$\beta F = -\ln\left(\frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2}\right)$$

Calcoliamo pertanto l'energia:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F) = \frac{3N}{2}T,$$

l'entropia:

$$S = \beta(E - F) = N \ln\left(\frac{N h^3}{V} \frac{\beta}{2m\pi}\right) + \frac{N}{2}$$

e la pressione del sistema:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V}.$$

Se i costituenti del gas sono pluriatomici, o a temperature tali che la struttura elettronica interna diventi rilevante bisognerà aggiungere termini relativi ai gradi di libertà interni.

$$F = F_{tr} + F_{rot} + F_{vibr+el}$$

dove F_{tr} sta per i contributi traslazionali già calcolati, F_{rot} per la parte rotazionale, che classicamente è descritta da:

$$\beta F_{rot} = -\ln \int_{\Omega} e^{-\frac{\beta}{2}\left(\frac{M_x^2}{I_x} + \frac{M_y^2}{I_y} + \frac{M_z^2}{I_z}\right)} dM = -\ln\left(\sqrt{\frac{2\pi I_x}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I_y}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I_z}{\beta}}\right)$$

con I_x, I_y, I_z momenti di inerzia rotazionale lungo gli assi principali. $F_{vibr+el}$ rappresenta il contributo degli stati elettronici e vibrazionali.

Per finire ricordiamo che passando dalla statistica alla termodinamica classica è necessario effettuare le sostituzioni

$$\begin{aligned} S &\rightarrow S/K_b \\ T &\rightarrow K_b T \end{aligned}$$