

Struttura della Materia

Appunti per il terzo anno del corso di Laurea in Fisica

Alberto Maggi

 $[219{,}915] \\ 55 \text{ via Lopez, } 57010 \text{ Guasticce (LI)} \\ 0586 \text{ } 984 \text{ } 980$

	Prefazio	one		9
Ι	${ m Mec}$	canica	statistica classica	11
	I.1	Intro	duzione	11
	I.2	Le cos	struzioni di Gibbs e Boltzmann	13
		I.2.1	Gli ensembles di Gibbs e l'insieme canonico	13
		I.2.2	La costruzione di Boltzmann	15
		I.2.3	Relazione tra meccanica statistica e termodinamica	17
		I.2.4	Grandezze termodinamiche e funzione di partizione	18
		I.2.5	Calcolo della funzione di partizione	18
		I.2.6	Teorema di equipartizione dell'energia	19
		I.2.7	Gas perfetto monoatomico	19
	I.3	Teoria	a cinetica: l'equazione del trasporto di Boltzmann	21
		I.3.1	Funzioni di distribuzione	21
		I.3.2	Equazione del trasporto	22
		I.3.3	Il teorema H di Boltzmann	24
		I.3.4	Distribuzione all'equilibrio	25
		I.3.5	Distribuzione di Maxwell-Boltzmann	26
		I.3.6	Gas perfetto monoatomico	27
	I.4	Teoria	a dell'informazione e meccanica statistica	28
		I.4.1	Interpretazione intersoggetivista della probabilità e MEP	28
		I.4.2	Costruzione dell'entropia di informazione	29
		I.4.3	Insieme canonico e insieme grancanonico	30
	I. 5	Insien	ne microcanonico, canonico e Maxwell-Boltzmann	32
		I.5.1	Insieme microcanonico	32
		I.5.2	Insieme microcanonico e distribuzione di Maxwell-Boltzmann	34
		I.5.3	Insieme canonico	35

II	Stati	istiche q	quantistiche	. 37
	II.1	Il form	nalismo della meccanica statistica quantistica	. 37
		II.1.1	Introduzione	. 37
		II.1.2	Operatori statistici	. 37
		II.1.3	Evoluzione temporale dell'operatore statistico	. 40
		II.1.4	Distribuzione di Boltzmann in meccanica quantistica	. 40
	II.2	Introd	uzione alle statistiche quantistiche	. 42
		II.2.1	Campo elettromagnetico in una cavità	. 42
		II.2.2	Lo spazio delle fasi della meccanica statistica	. 43
	II.3	Dalla ı	meccanica classica alla meccanica quantistica	. 45
		II.3.1	Equivalenza del campo elettromagnetico con un sistema di oscillatori lineari \dots	. 45
		II.3.2	Cavità termalizzata e legge di Rayleigh-Jeans	. 46
		II.3.3	Legge di Planck per il corpo nero	. 47
		II.3.4	Il problema dei calori specifici	. 47
	II.4	Le stat	tistiche di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac	. 48
		II.4.1	Statistica di Bose-Einstein di particelle non interagenti	. 49
		II.4.2	Statistica di Fermi-Dirac	. 50
		II.4.3	Distribuzioni quantistiche a partire dall'insieme grancanonico	
		II.4.4	Limite classico	. 52
		II.4.5	Limiti di applicazione della statistica classica	. 54
	II.5	La con	densazione di Bose-Einstein	. 55
		II.5.1	Condensazione di Bose-Einstein	. 55
		II.5.2	Condensazione di Bose-Einstein bidimensionale e unidimensionale	. 57
		II.5.3	Condensazione per particelle in campo armonico esterno	. 58
		II.5.4	Termodinamica dei condensati di Bose-Einstein	. 60
	II.6	Corpo	nero	. 62
		II.6.1	Statistica di Bose-Einstein e legge di Planck	. 62
		II.6.2	Termodinamica del corpo nero	. 64
		II.6.3	Caratterizzazione delle adiabatiche	. 66
		II.6.4	La legge dello spostamento e la legge di Wien	. 67
	II.7	Elettro	oni in un metallo	. 68
		II.7.1	Modello per gli elettroni in un metallo	. 68
		II.7.2	Calore specifico: ragionamento euristico	. 69
		II.7.3	Trattazione classica del paramagnetismo	. 70

		II.7.4	Demagnetizzazione adiabatica	71
		II.7.5	Trattazione quantistica del paramagnetismo	71
		II.7.6	Note sul calcolo di grandezze distribuite secondo la Fermi-Dirac	72
	II.8	Condu	zione elettrica e termica nei metalli	74
		II.8.1	Applicazione dell'equazione del trasporto alla conduzione nei metalli	74
		II.8.2	Conduzione elettrica	76
		II.8.3	Conduzione termica	77
	II.9	Calore	specifico dei solidi	78
	II.10	Magne	tismo nella materia	81
		II.10.1	Statistiche classiche per ensemble di dipoli in campo magnetico	81
		II.10.2	Modello di Ising	82
III	\mathbf{Flutt}	uazioni		85
	III.1	Fluttua	azioni indipendenti dal tempo	85
		III.1.1	Fluttuazioni nelle occupazioni	
		III.1.2	Fluttuazioni nell'insieme canonico	87
		III.1.3	Fluttuazioni in una grandezza macroscopica	88
		III.1.4	Fluttuazioni microscopiche	89
	III.2	Fotoni	e interferometria	91
		III.2.1	Fluttuazioni di fotoni	91
		III.2.2	Spazio delle fasi per un fascio di luce	93
		III.2.3	Interferometria stellare	95
		III.2.4	Mescolamento fotoelettrico	97
	III.3	Fluttua	azioni dipendenti dal tempo	98
		III.3.1	Teorema di Nyquist	
		III.3.2	Processi stocastici	100
		III.3.3	Il teorema di Wiener-Khintchine	101
		III.3.4	Trasformazione di variabili stocastiche	104
		III.3.5	Shot noise	105
		III.3.6	Rumore $1/f$	106
		III.3.7	L'equazione di Fokker-Planck	107
		III.3.8	Moto browniano	108
		III.3.9	Applicazioni delle relazioni sulle fluttuazioni	113
		III.3.10	Fotoconteggio	114

		III.3.11	Derivazione microscopica del teorema di Nyquist	116
IV	Inter	azione i	radiazione materia	. 119
	IV.1	Teoria	delle perturbazioni dipendenti dal tempo	. 119
		IV.1.1	Introduzione	119
		IV.1.2	Ampiezze di probabilità	119
		IV.1.3	Equazioni per le ampiezze di probabilità	120
		IV.1.4	Perturbazione costante	. 121
		IV.1.5	Densità degli stati	. 122
		IV.1.6	Regola d'oro di Fermi	122
		IV.1.7	Perturbazione periodica	123
		IV.1.8	Validità dello sviluppo perturbativo	124
		IV.1.9	Perturbazione al secondo ordine e transizioni a più quanti	124
	IV.2	Transiz	zioni elettromagnetiche nella materia	126
		IV.2.1	Emissione stimolata e assorbimento di radiazione elettromagnetica	126
		IV.2.2	Equazioni di rate e bilancio dettagliato	129
		IV.2.3	Trattazione di Einstein per l'emissione spontanea	130
		IV.2.4	Campo forte	133
		IV.2.5	Matrice densità	134
		IV.2.6	Modello di Feynman-Vermon-Hellwarth	136
		IV.2.7	Rilassamento ed equazioni di Bloch ottiche	138
		IV.2.8	Soluzione stazionaria delle equazioni di Bloch ottiche	139
		IV.2.9	Indice di rifrazione e coefficiente di assorbimento	141
		IV.2.10	Forma di riga	142
		IV.2.11	Rilassamento dovuto all'accoppiamento con un reticolo	143
		IV.2.12	Meccanismi di allargamento omogeneo	144
		IV.2.13	Meccanismi di allargamento disomogeneo	144
	IV.3	Laser e	e maser	145
		IV.3.1	Coefficiente di assorbimento	145
		IV.3.2	Inversione di popolazione	. 147
		IV.3.3	Laser e maser	148
		IV.3.4	Caratteristiche di laser e maser	150
	IV.4	Risona	nza magnetica	150
		IV.4.1	Descrizione classica	150
		IV.4.2	Spettroscopia impulsata ed echi di spin	154

Sommario	7
----------	---

IV.4.3	Spettroscopia in onda continua
IV.4.4	Trattazione quantistica
IV.4.5	Rilassamento di un sistema di spin $1/2$ per effetto di un campo fluttuante 157
Bibliografia	

Prefazione

La formulazione boltzmanniana della meccanica statistica è molto interessante e per certi versi fondante. D'altra parte, lo studente che si accosti per la prima volta alla meccanica statistica, specie quella di Gibbs, ha bisogno di alcune motivazioni teoriche, diverse dal classico si fa così, perché torna. Questo spiega la presenza della prima sezione del primo capitolo che è l'unica differenza tra il programma del corso di Ennio Arimondo di Struttura della Materia e il contenuto di questi appunti. Per mettere insieme la prima sezione ho impiegato circa il doppio del tempo occorso per scrivere il resto. Purtroppo la didattica della fisica è ancora molto lontana dalle questioni di fondamento e, se a questo fatto si aggiunge che la sistemazione matematica della fisica non dà pane, si capisce facilmente perché a nessuno interessa troppo occuparsi dei motivi che stanno alla base del funzionamento della strategia gibbsiana di calcolo delle osservabili termodinamiche attraverso le medie microcanoniche. Chiaramente, visto che questa spiegazione ad oggi non esiste, o per lo meno non è universalmente accettata, l'argomento non poteva estendersi per più che la prima sezione; nondimeno credo che la sua completa omissione non avrebbe reso un buon servizio allo studente di solito vagamente rimandato ai teoremi ergodici dal classico testo di meccanica statistica. Il resto degli appunti, insieme complementare della prima sezione, riguarda una pragmatica introduzione alle statistiche classiche tramite argomenti discreti (somme e non integrali) che hanno il pregio di essere comprensibili, vicini alla filosofia di Boltzmann e pronti per essere quantizzati; uno sguardo alle statistiche quantistiche e alle loro applicazioni; lo studio delle fluttuazioni, perciò dell'interferometria, del rumore e del moto browniano; l'interazione radiazione materia.

Lo scopo dell'intera trattazione è quello di mettere in luce il rapporto tra gli esperimenti (compresi i risultati della termodinamica) e le strutture della fisica microscopica, siano esse classiche o quantistiche.

Questi appunti sono una rappresentazione abbastanza fedele del corso del professor Arimondo, anche se mancano alcuni dei complementi svolti nel corso di esercitazioni dal dottor Leporini.

Guasticce, 16 novembre 2001 Alberto Maggi

Capitolo I

Meccanica statistica classica

I.1 Introduzione

Il problema della fondazione della meccanica statistica In questo capitolo ci occuperemo della meccanica statistica classica. Una formulazione rigorosa della meccanica statistica classica comporta problemi molto complicati, alcuni dei quali, ad oggi, sostanzialmente aperti. Non mancano versioni discordanti in modo significativo: secondo alcuni (Gallavotti) la versione originale di Boltzmann è soddisfacente, secondo altri (me compreso), pur restando il valore dell'opera di Boltzmann, la consistenza dei suoi ragionamenti è troppo fatisciente per poter assurgere a fondazione della meccanica statistica.

Scopo della meccanica statistica Il problema della meccanica statistica è quello di spiegare in termini delle leggi della meccanica classica, il comportamento dei sistemi all'equilibrio termico formati da qualche numero di Avogadro di componenti. In pratica, si richiede alla meccanica statistica di riprodurre, su basi meccaniche microscopiche, i risultati della termodinamica che sono ben verificati sperimentalmente. Nel far questo sorgono svariati problemi, primo tra tutti quello di dare una traduzione in termini microscopici delle quantità termodinamiche che si riferiscono a grandezze macroscopiche (proprie dell'intero sistema) che sono misurabili. Per funzioni termodinamiche come l'energia interna totale, U, esiste una traduzione naturale che consiste nell'andare a considerare la corrispondente funzione di fase. Nel caso dell'energia interna, si dovrà in qualche modo associare U alla hamiltoniana. Ma anche quando si sia capito che una quantità termodinamica $A_{\rm td}$ corrisponde a una funzione di fase A(P,Q), resta il problema di come associare la grandezza misurata $A_{\rm td}$ alla funzione stessa.

Il metodo di Gibbs Il metodo gibbsiano (di cui ci occuperemo diffusamente nel seguito, questa sezione ha solo carattere introduttivo), associa A(P,Q) ad $A_{\rm td}$ nel modo seguente

$$A_{\rm td} = \int_{\Gamma} A(P, Q) d\mu(P, Q)$$

dove μ è una distribuzione di probabilità nello spazio delle fasi $\Gamma \equiv \{P,Q\} \subset \mathbb{R}^{6N}$.

Misura microcanonica Per sistemi isolati (per i quali cioè la hamiltoniana è una costante del moto, H(P,Q) = E), il metodo di Gibbs si sviluppa sulla base dell'assunzione

$$d\mu(P,Q) = \delta(H(P,Q) - E) d^{N}P d^{N}Q$$
(I.1)

dove δ è la misura di Dirac e N è il numero di gradi di libertà del sistema. La misura μ di sopra è invariante sotto evoluzione temporale (l'immagine secondo l'evoluzione temporale di un insieme ha la stessa misura dell'insieme di partenza), grazie al teorema di Liouville e al fatto che H è una costante del moto. La misura μ si dice **misura microcanonica**.

I fondamenti come spiegazione del metodo di Gibbs Il problema dei fondamenti della meccanica statistica classica all'equilibrio è dunque quello di spiegare in modo coerente la bontà dell'approccio di Gibbs, dal momento che esso funziona (riproduce le predizioni della termodinamica).

Approccio ergodico Una formulazione assiomatica, basata sulle leggi di Newton, della meccanica statistica di Gibbs, appare problematica: tutti i tentativi fino ad oggi compiuti risultano inadeguati o, al meglio, incompleti. Il modo classico per la giustificazione della media microcanonica, si serve

del teorema ergodico di Birkhoff. La $A_{\rm td}$ termodinamica è associata alla media temporale di A(P,Q) lungo la traiettoria passante per il dato X=(P,Q) (0) occupato dal sistema all'inizio della misurazione. In altre parole, si poneva $A_{\rm td}=\bar{A}_X$, dove

$$\bar{A}_X = \lim_{T \to +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(T_t X) dt,$$

con T_t abbiamo indicato l'operatore di evoluzione temporale. L'uso della procedura di limite veniva giustificato notando che i tempi di misura, T, erano molto più lunghi dei tempi caratteristici per l'evoluzione temporale. Una stima dei tempi effettivi per la realizzazione del limite mostra che questa assunzione è del tutto ingiustificata, perché T supera di molti ordini di grandezza l'età dell'universo.

In ogni caso, il teorema ergodico, sulla base del teorema di Liouville, dimostra che, almeno, il limite di sopra esiste, mentre uno dei suoi corollari dice che esso è, **per quasi ogni** X, eguale alla media microcanonica di A, se la varietà ad energia costante è indecomponibile, cioè non può essere partita in due misurabili invarianti di misura non nulla. In queste condizioni, il teorema ergodico sembra soddisfare alle esigenze della fondazione della meccanica statistica, ma restano in ballo due problemi, che vanno a sommarsi a quello del limite di T infinito che è irrealistico.

Il primo guaio che si incontra è che il teorema ergodico non è valido per ogni X. Un insieme di misura nulla non è affatto trascurabile, un insieme di traiettorie su cui A sia molto diversa dal valor medio microcanonico ha misura nulla!!

Il secondo problema riguarda il fatto che, in generale, i sistemi fisici non sono metricamente indecomponibili. È sufficiente che esista un altro integrale primo del moto indipendente dall'energia per decomporre la varietà H = E (basta considerare gli insiemi $L(X) > \alpha$ e $L(X) < \alpha$, se L è un integrale primo indipendente da H).

L'inadeguatezza dell'approccio ergodico classico si capisce anche perché esso è troppo generale, dal momento che non usa in modo decisivo il fatto che il sistema è formato da un grande numero di sottosistemi.

Teoria del limite termodinamico All'opposto, la teoria del limite termodinamico usa questo fatto pesantemente, visto che considera i sistemi termodinamici nel limite in cui le quantità estensive vanno a infinito e le rispettive densità restano costanti. In questo modo, si dimostra (teorema di Khintchine-Lanford) che i valori delle osservabili A(P,Q) restano sempre vicini al valor medio microcanonico, eccetto che in un insieme di misura piccola (nullo per $N \to \infty$). In questo teorema, le A(P,Q) non sono funzioni misurabili qualsiasi come nella teoria ergodica, ma funzioni con determinate caratteristiche fisicamente sensate (nella versione di Khintchine ci si riferisce, comunque, a una classe troppo ristretta, quella delle funzioni additive).

Il teorema, di per sé, non è ancora in grado di dimostrare la solidità del metodo di Gibbs, dal momento che si ripropone il problema dell'insieme in cui la proprietà di vicinanza (eguaglianza, nel caso della teoria ergodica) non si verifica. Tale insieme stavolta ha, addirittura, misura microcanonica positiva.

La teoria di Malament, Zabell e Vranas L'ultima versione, che risale a Malament e Zabell (1980) e a Vranas (1998), del tentativo di giustificare la meccanica statistica, fonde i due approcci descritti sopra, in modo convincente. Ci sono ancora dei punti oscuri, ma si può dire che la fondazione assiomatica sia ragionevolmente raggiunta.

Il punto fondamentale dell'approccio di Malament, Zabell e Vranas (MZV) sta nel riconoscere che gli stati nello spazio delle fasi non sono descritti da punti, ma da misure. Uno stato perfettamente determinato è una misura δ di Dirac, ma in generale, lo stato non è una misura puntuale. La descrizione degli stati in termini di misure può essere interpretata come matematizzazione del fatto che una misura fisica non è, per motivi sperimentali (rimaniamo nel framework classico e perciò non tiriamo in ballo il principio di Heisenberg), mai esatta, ma risulta sempre in una distribuzione (in ogni caso l'interpretazione fisica deriva anche dall'interpretazione della probabilità che uno adotta, soggettivista, intersoggettivista, oggettivista...).

Versione di Malament e Zabell

Ha senso ritenere che la misura sia assolutamente continua rispetto alla misura di Lebesgue (MZV lo mostrano a partire dal concetto di continuità per traslazione, di cui qui non ci occupiamo), perciò se assumiamo che la miura sia anche stazionaria, troviamo, ancora in forza

di un corollario del teorema ergodico di Birkhoff, che, nell'ipotesi di indecomponibilità metrica, la misura descrivente lo stato del sistema coincide con la misura microcanonica. Questo significa che, usando il teorema di Lanford-Khintchine, con grande probabilità (effettiva) lo stato del sistema occupa sempre valori vicini alla media microcanonica. Ciò conclude la dimostrazione del metodo gibbsiano.

Versione di Vranas La versione descritta fin qui è quella di Malament e Zabell e presenta alcuni problemi. In primo luogo, si assume che il sistema sia ergodico e questo, come abbiamo detto, è in generale falso. Inoltre, si chiede che la misura sia stazionaria e questo (vedremo dopo perché) è irrealistico.

Vranas corregge i due problemi della trattazione di Malament e Zabell, richiedendo che la misura sia quasi stazionaria (cioè assegni probabilità quasi costanti, fissato uno standard di errore ε) e che il sistema meccanico sia ε -ergodico. La varietà a H(X) = E è ε -ergodica se contiene un insieme invariante indecomponibile (ergodico) di misura microcanonica $1 - \varepsilon$. Sotto queste ipotesi, si dimostra che la misura descrivente lo stato del sistema dista dalla misura microcanonica per meno di ε , e, se ε è piccolo, si ottiene la tesi come sopra.

La non ergodicità di un sistema si determina in modo costruttivo usando il teorema KAM, mentre la ε -ergodicità resiste se i tori invarianti del teorema KAM sono sufficientemente piccoli. Per questo motivo e poiché non si conoscono esempi fisicamente rilevanti di sistemi meccanici non ε -ergodici, si può ritenere accettabile la richiesta di ε -ergodicità. Un completamento della teoria MZV dovrebbe mostrare la ε -ergodicità per una classe abbastanza ampia di sistemi studiati dalla meccanica statistica.

Valori istantanei e medie temporali Si noti che nell'approccio tipo limite termodinamico, e conseguentemente in quello di MZV, $A_{\rm td}$ non è più una media temporale, ma può essere identificata coi valori istantanei di A(P,Q), dal momento che, con grande probabilità (effettiva in MZV) questi valori sono vicini alla media microcanonica di A.

Stazionarietà ed equilibrio

Infine, prima abbiamo accennato al problema della stazionarietà della distribuzione di probabilità descrivente uno stato. Se essa fosse strettamente indipendente dal tempo, sarebbe impossibile la transizione dal non equilibrio all'equilibrio, il che renderebbe falsa la termodinamica. Il fatto è che una distribuzione dipendente dal tempo non può essere connessa dalle equazioni di Hamilton a una distribuzione indipendente dal tempo (per un sistema isolato, dove H non dipende da t).

Conclusioni

Per concludere, un approccio matematico fondante alla meccanica statistica classica esiste ed è plausibile, tuttavia, d'ora in poi non ce ne occuperemo e considereremo le giustificazioni di tipo storico alle distribuzioni di Boltzmann e Gibbs. Il lettore mathematically oriented (a cui è dedicata questa introduzione, visto che gli altri saranno soddisfatti dalle considerazioni più "fisiche" che presenteremo, per esempio, nella derivazione dell'equazione del trasporto) si accontenti di questa scarna presentazione e, sapendo che esiste una teoria precisa (seppure non del tutto completa) che sistema i metodi della meccanica statistica, si accinga a studiare il resto con il cuore in pace.

Nel seguito, quindi, introdurremo le distribuzioni ortodiche seguendo tre diverse vie

- (i) le costruzioni di Gibbs e Boltzmann;
- (ii) l'equazione del trasporto di Boltzmann;
- (iii) la teoria dell'informazione.

Si presuppone che il lettore abbia una conoscenza diffusa della termodinamica e della meccanica analitica (comprendente le proprietà delle trasformazioni canoniche e il teorema di Liouville).

1.2 Le costruzioni di Gibbs e Boltzmann

I.2.1 Gli ensembles di Gibbs e l'insieme canonico

14

Il problema della meccanica statistica

Come accennato nell'introduzione, lo scopo della meccanica statistica è quello di indagare a livello microscopico sistemi a regime termodinamico. La prerogativa di questi sistemi è che essi possono essere studiati in termini di un numero molto piccolo di parametri macroscopici (si pensi a un gas, per il quale numero di moli, temperatura e volume, sono un insieme completo di informazioni). Se i parametri termodinamici sono pochi, quelli meccanici compaiono in numero spropositato (qualche numero di Avogadro), si tratta perciò di derivare un metodo in grado di tradurre questa molteplicità di dati, in una teoria che riproduca i risultati della termodinamica. Qui presentiamo la strategia elaborata da Gibbs per risolvere il problema.

Il metodo di Gibbs: gli ensembles

Data una osservabile A(P,Q) nello spazio delle fasi dell'intero sistema $\Gamma \equiv \{P,Q\} \subset \mathbb{R}^{6N}$, Gibbs propose di associarle, come predizione per la quantità sperimentalmente osservata, $A_{\rm td}$, la media su un insieme di sistemi macroscopicamente tutti eguali (cioè, per esempio, caratterizzati dalla stessa temperatura, volume, ...), ma microscopicamente diversi (ognuno essendo un punto diverso in Γ). Questo insieme di sistemi equivalenti fu chiamato da Gibbs ensemble. Il problema diventa adesso quello di determinare gli ensembles descriventi le varie situazioni fisicamente rilevanti, quali quella di sistema isolato (per cui, come motivato rigorosamente nell'introduzione, si deve utilizzare l'ensemble microcanonico) o di sistema termalizzato (per il quale vedremo tra poco che si deve usare l'ensemble canonico).

Ensemble canonico

Dato che sappiamo già come si descrive un sistema isolato, vediamo come procede Gibbs per la determinazione dell'ensemble canonico. Consideriamo un sistema chiuso di volume V, costituito da N particelle, a temperatura uniforme T data dal bagno termico con il quale il sistema è in contatto. Vogliamo determinare la statistica che descrive questo sistema.

Per far questo dobbiamo costruire il corrispondente ensemble (che chiameremo canonico). Supponiamo di avere N scatole rettangolari di volume V ognuna contenente N particelle. Le pareti che costituiscono le scatole siano perfettamente conduttrici. Ora portiamo in contatto gli \mathcal{N} sistemi identici ottenendo quello che chiameremo supersistema. Immergiamo il tutto in un bagno termico a temperatura T. Raggiunto l'equilibrio termodinamico, isoliamo il supersistema. Uno qualsiasi degli $\mathcal N$ sistemi nel supersistema, si trova ora immerso in un bagno termico formato dalle altri $\mathcal{N}-1$ scatole, nel limite in cui \mathcal{N} è molto grande (come supponiamo senz'altro visto che stiamo costruendo un insieme statistico). Come si vede, la costruzione eseguita riproduce l'ensemble adatto per studiare l'equilibrio termico. Siano n_i gli insiemi aventi energia E_i , con i indice naturale che non potrà superare \mathcal{N} . Abbiamo

$$\sum_{i} n_{i} = \mathcal{N}, \tag{I.2}$$

$$\sum_{i} n_{i} = \mathcal{N}, \tag{I.2}$$

$$\sum_{i} n_{i} E_{i} = E_{\text{tot}}. \tag{I.3}$$

Probabilità per la configurazione

La questione che si pone adesso è proprio quella di determinare la probabilità per la distribuzione $\{n_i, E_i\}$. A partire dal supersistema, gli n_1 sistemi a energia E_1 possono essere scelti in

$$\frac{\mathcal{N}!}{n_1! \left(\mathcal{N} - n_1\right)!}$$

modi; gli n_2 sistemi a energia E_2 , in

$$\frac{(\mathcal{N}-n_1)!}{n_2! (\mathcal{N}-n_1-n_2)!}$$

e così via. Ne viene che i modi per realizzare la configurazione $\{n_i, E_i\}$ sono

$$\frac{\mathcal{N}!}{n_1!n_2!\dots}$$

La probabilità di realizzare la $\{n_i, E_i\}$ è dunque

$$W = \frac{1}{C} \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! \dots},$$

dove C è il numero totale di modi corrispondenti a tutte le possibili distribuzioni di energia del sistema.

Configurazione di massima probabilità Vogliamo, adesso, determinare la configurazione $\{n_i, E_i\}$ che ha la massima probabilità di

essere realizzata dal sistema. Volendo massimizzare W, poiché il logaritmo è una funzione monotona crescente, e poiché è facile maneggiare i logaritmi dei fattoriali, andiamo a massimizzare $\log W$. Si tratta allora di determinare il massimo della quantità

$$\log W = \log \mathcal{N}! - \log C - \sum_{i} \log n_{i}!$$

Poiché è lecito ritenere che i numeri di occupazione n_i saranno sempre molto grandi (in realtà basta che $n_i \gtrsim 10$), possiamo utilizzare l'approssimazione di Stirling,

$$\log n! = n \log n - n + \frac{1}{2} \log (2\pi n) \approx n \log n - n$$

con cui otteniamo

$$\log W = \log \mathcal{N} - \mathcal{N} - \log C - \sum_{i} n_i \log n_i + \sum_{i} n_i$$
 (I.4)

Dobbiamo massimizzare la (I.4), tenendo conto dei vincoli (I.2) e (I.3), perciò dobbiamo usare la tecnica dei moltiplicatori di Lagrange. Si deve, perciò, imporre

$$d\log W + \alpha \sum_{i} dn_i + \beta \sum_{i} E_i dn_i = 0$$

da cui

$$-\sum_{i} \left[dn_{i} \log n_{i} - n_{i} d \log n_{i} + dn_{i} + \alpha dn_{i} + \beta E_{i} dn_{i} \right] = 0$$
$$-\sum_{i} dn_{i} \left[\log n_{i} + \alpha + \beta E_{i} \right] = 0$$

sicché

$$n_i = e^{-\alpha - \beta E_i}$$

e dunque

$$\mathcal{N} = \sum_{i} n_{i} = e^{-\alpha} \sum_{i} e^{-\beta E_{i}} \Longrightarrow e^{-\alpha} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_{i} e^{-\beta E_{i}}},$$

Distribuzione canonica

La legge di distribuzione diviene perciò

$$n_i = \frac{\mathcal{N}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} e^{-\beta E_i}$$

che si legge: il numero di sistemi con energia E_i vale n_i dato dall'espressione di sopra. Siccome il totale dei sistemi vale \mathcal{N} , la probabilità che un sistema abbia energia E_i risulta

$$p(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_{i} e^{-\beta E_j}}.$$
(I.5)

Quella determinata è la distribuzione di probabilità **canonica**. La sua struttura esponenziale, come vedremo è carica di implicazioni. Se con Z, **funzione di partizione**, indichiamo il denominatore dell'equazione precedente, concludiamo

$$p(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_{i} e^{-\beta E_j}}$$

I.2.2 La costruzione di Boltzmann

Spazio delle fasi μ

La costruzione di Boltzmann ci consente di collegare lo stato macroscopico allo stato microscopico nello spazio delle fasi $\mu \equiv \{p,q\} = \mathbb{R}^6$ di singola particella (nel quale si trovano N particelle). In effetti, l'approccio boltzmanniano si discosta da quello gibbsiano già per la scelta dello spazio delle fasi da considerare.

Celle, configurazione e stato macroscopico

Prerogativa dello spazio μ di Boltzmann è quella di essere suddiviso in infinite **celle** di volume Δ legato, per esempio, all'imprecisione con cui possono essere note posizione ed impulso

(perciò, Δ sarà legato alla costante di Planck, come vedremo in seguito). Una **configurazione** nello spazio μ corrisponde all'insieme $\{N_i, \Delta_i\}$, dove N_i è il numero di particelle contenuto nella cella Δ_i . Nella costruzione di Boltzmann, come in quella di Gibbs, si suppone che l'equilibrio sia descritto da una distribuzione stazionaria dei numeri di occupazione.

Uno stato macroscopico, individuato dai parametri termodinamici rilevanti per il problema, è totalmente individuato qualora si conosca la configurazione nello spazio μ . Il problema è quello di risalire dalla descrizione della stato macroscopico (equilibrio termico a una data temperatura T) alla configurazione (stato microscopico).

Complessione

Sebbene abbiamo ritenuto sufficiente la configurazione per la definizione univoca dello stato microscopico, esiste, in linea di principio, un livello superiore di conoscenza, dato dalla **complessione**. Supposto che le particelle siano distinguibili (il che è apparentemente vero in meccanica classica), data una configurazione, la specifica di **quali** (e non solo quante) siano le particelle in ciascuna cella Δ_i , si dice complessione. Chiaramente una configurazione è costituita da più complessioni. Il numero di modi di realizzare la configurazione $\{N_i, \Delta_i\}$ è ovviamente pari al numero di complessioni compatibili con la termodinamica che recano alla $\{N_i, \Delta_i\}$. Con Boltzmann, fissiamo il seguente

Assioma I.1 Tutte le complessioni compatibili cogli assegnati vincoli termodinamici che descrivono lo stato macroscopico del sistema sono realizzate con eguale probabilità.

Determinazione della configurazione dallo stato termodinamico Ne discende che il numero di complessioni che formano una configurazione è proporzionale alla probabilità che essa sia realizzata. In definitiva, supposto che lo stato macroscopico sia realizzato dalla configurazione più probabile, abbiamo che, assegnato lo stato termodinamico, la configurazione che lo realizza è quella che è formata dal maggior numero di complessioni.

 $\begin{array}{c} \textbf{Ensemble}\\ \textbf{microcanonico} \end{array}$

Lo stato termodinamico di cui vogliamo conoscere la configurazione è quello corrispondente a un sistema isolato (per il quale abbiamo visto nell'introduzione che vale la distribuzione microcanonica). In esso sono costanti l'energia e il numero di particelle. Sicché i vincoli che troviamo sono

$$N = \sum_{i} N_{i}$$

$$U = \sum_{i} N_{i} u_{i}$$

dove con u_i indichiamo l'energia della cella i-esima.

Distribuzione di Boltzmann e funzione di partizione Il numero di complessioni relativo alla configurazione $\{N_i, \Delta_i\}$ vale

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$$

e si tratta di massimizzare W. Il conto è analogo a quello per la determinazione dell'insieme canonico. Se $\left\{N_i^0, \Delta_i\right\}$ è la configurazione più probabile, perciò quella cercata, abbiamo

$$N_i^0 = e^{-\alpha} e^{-\beta u_i},$$

imponendo i vincoli

$$N = e^{-\alpha} \sum_{j} e^{-\beta u_j}$$

perciò

$$N_i^0 = \frac{N}{\sum_{i} e^{-\beta u_i}} e^{-\beta u_i} \tag{I.6}$$

che è la ben nota **distribuzione di Boltzmann**. Si noti che affinché l'energia di una cella sia completamente determinata dalla cella stessa, il sistema deve avere hamiltoniana separata (le particelle devono essere praticamente non interagenti, in questo senso la distribuzione si applica con successo solo ai gas diluiti).

Introdotta la funzione di partizione,

$$Z = \sum_{j=1}^{N} e^{-\beta u_j}$$

la distribuzione di Boltzmann diventa

$$N_i^0 = \frac{N}{Z} e^{-\beta u_i}.$$

1.2.3 Relazione tra meccanica statistica e termodinamica

Entropia e complessioni

La configurazione che abbiamo associato a un dato stato macroscopico è quella più probabile (nel senso che è formata dal maggior numero di complessioni), ma poiché tutte le complessioni accessibile possono essere occupate, vi saranno delle fluttuazioni dalla configurazione più probabile.

In un sistema termodinamico isolato l'equilibrio è rappresentato dall'entropia massima, perciò l'entropia massima corrisponde al numero massimo di complessioni. Questo può suggerire (vedremo modi migliori per giustificare la prossima equazione) di legare l'entropia alla quantità W di sopra attraverso una funzione monotona. Boltzmann pose

$$S = k \log W^0$$

per descrivere l'entropia del sistema nello stato d'equilibrio. k è la nota **costante di Boltzmann** e ha chiaramente le dimensioni di una entropia.

Additività dell'entropia e logaritmo La scelta del logaritmo è fatta per tener conto dell'additività dell'entropia. Consideriamo due sistemi all'equilibrio (aventi temperature eguali) caratterizzati dalle entropie rispettive S_1 e S_2 . Allora l'entropia del sistema risultante vale

$$S = S_1 + S_2$$
.

La traduzione statistica di questa proprietà è garantita proprio dalla presenza del logaritmo. Infatti, se i sistemi sono indipendenti il numero di complessioni del sistema totale è dato dal prodotto delle complessioni rispettive, cioè $W=W_1^0W_2^0$ per cui

$$S = k \log W^0 = k \log W_1^0 W_2^0 = k \log W_1^0 + k \log W_2^0 = S_1 + S_2$$

 $\begin{array}{c} \textbf{Determinazione} \\ \textbf{di} \ \ \beta \end{array}$

Utilizziamo la connessione tra statistica e termodinamica, per calcolare il fattore β che compare nella distribuzione di Boltzmann. Per una trasformazione reversibile, sappiamo che

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

per eseguire una trasformazione reversibile su un sistema isolato dobbiamo ricorrere a uno strategemma. Prepariamo il sistema e lo immergiamo in un bagno termico, effettuiamo la trasformazione ed isoliamo nuovamente il sistema. Abbiamo

$$T = \frac{\delta Q}{dS} = \frac{\delta Q}{kd \log W^0}$$

Se supponiamo che la trasformazione sia isocora, abbiamo

$$\delta Q = dU = \sum_{i} u_i dN_i^0$$

per quanto concerne il denominatore, ricordiamo che

$$d\log W = -\sum_{i} \log N_i dN_i - \sum_{i} dN_i = -\sum_{i} \log N_i dN_i$$

poiché N è costante,

$$dN = \sum_{i} dN_i = 0.$$

Dunque,

$$d \log W^{0} = -\sum_{i} \log \left(\frac{N}{Z} e^{-\beta u_{i}} \right) dN_{i}^{0} = -\sum_{i} (\log N - \log Z - \beta u_{i}) dN_{i}^{0} =$$

$$= -(\log N - \log Z) \sum_{i} dN_{i}^{0} + \beta \sum_{i} u_{i} dN_{i}^{0} = \beta dU$$

Infine.

$$T = \frac{1}{k\beta} \Longrightarrow \beta = \frac{1}{kT} \tag{I.7}$$

Entropia e insieme canonico

Per l'insieme canonico si ragiona allo stesso modo. Stavolta però le celle Δ_i sono sostituite dagli elementi dell'ensemble, u_i diventa E_i e le relazioni termodinamiche si riferiscono al supersistema, dove U è E_{tot} .

Ricapitolando le formule (I.5) e (I.6) sono completate dalla (I.1).

1.2.4 Grandezze termodinamiche e funzione di partizione

Manteniamoci nell'ambito della meccanica statistica di Boltzmann. Suddiviso lo spazio μ in celle Δ_i , ciascuna ad energia u_i , il numero di complessioni W che realizzano una configurazione è tale che

$$\log W = N \log N - \sum_{i} N_i \log N_i$$

Nel caso dell'equilibrio termodinamico, si realizza la distribuzione di Boltzmann e allora

$$\log W^{0} = N \log N - \sum_{i} \frac{N}{Z} e^{-\beta u_{i}} \left(\log \frac{N}{Z} - \beta u_{i} \right) =$$

$$= N \log N - \frac{N}{Z} Z \log \frac{N}{Z} + \beta \sum_{i} u_{i} \frac{N}{Z} e^{-\beta u_{i}} =$$

$$= N \log Z + \frac{U}{kT}.$$

Ora, per l'energia ${\cal U}$ abbiamo

$$U = \frac{N}{Z} \sum_{i} u_{i} e^{-\beta u_{i}} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i} e^{-\beta u_{i}} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$
$$= -N \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \log Z = \frac{N}{k \beta^{2}} \frac{\partial \log Z}{\partial T} = NkT^{2} \frac{\partial \log Z}{\partial T}.$$

Dunque, per l'entropia

$$S = Nk \left(\log Z + T \frac{\partial \log Z}{\partial T} \right) = Nk \frac{\partial}{\partial T} \left(T \log Z \right)$$

Infine, per quanto concerne l'energia libera di Helmholtz, F=U-TS, abbiamo immediatamente

$$F = -NkT \log Z$$
.

I.2.5 Calcolo della funzione di partizione

Densità microscopica e densità media Vogliamo adesso specificare una tecnica per il calcolo della funzione di partizione di Boltzmann. Ricordiamo che essa è definita come

$$Z = \sum_{i} e^{-u_i/kT}.$$

Nello spazio μ introduciamo la densità \mathcal{F} di molecole, che sarà una somma di delta di Dirac,

e la sua media macroscopica f,

$$\frac{\int_{D} (f - \mathcal{F}) \, dx}{\int_{D} \mathcal{F} \, dx} \ll 1$$

per volumi D dell'ordine del volume delle celle Δ . Valga pure $f_i/\Delta = N_i$. Allora

$$dN = \mathcal{F} dx = f dx = \frac{N_i}{\Delta} dx$$

Funzione di partizione Dunque, all'equilibrio

$$N = \int dN = \int \frac{N_i^0}{\Delta} dx = \frac{1}{\Delta} \frac{N}{Z} \int e^{-\beta u} dx$$

sicché

$$Z = \frac{1}{\Delta} \int e^{-\beta u} \, dx.$$

Per una discussione più approfondita circa Z si veda la prossima sezione.

1.2.6 Teorema di equipartizione dell'energia

Funzione di partizione per u quadratica

Ancora nel framework di Boltzmann, sia u una forma quadratica, allora con un cambiamento ortogonale di coordinate è possibile ridurre l'energia nella forma

$$u = \sum_{i=1}^{2\ell} b_i x_i^2$$

Allora

$$Z = \frac{1}{\Delta} \prod_{i=1}^{\ell} \left(\int e^{-\beta b_i x_i^2} dx_i \right) = \frac{1}{\Delta} \prod_{i=1}^{\ell} \left(\frac{\pi kT}{b_i} \right)^{1/2}.$$

Teorema di equipartizione dell'energia L'energia media per una singola particella vale dunque

$$kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^{\ell} \frac{1}{2} \log T = \frac{\ell kT}{2}$$

di modo che a ogni grado di libertà si associa il valor medio

$$\frac{kT}{2}$$

(teorema di equipartizione dell'energia).

1.2.7 Gas perfetto monoatomico

Funzione di partizione Per un gas perfetto monoatomico, l'energia vale rigorosamente $u=p^2/2m$. Grazie a quanto visto nella precedente sottosezione, abbiamo

$$Z = \frac{V}{\Delta} \prod_{i=1}^{3} \left(\int e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i \right) = \frac{V}{\Delta} \left(2\pi mkT \right)^{3/2}$$

da cui

$$U = N\frac{3kT}{2} = \frac{3}{2}NkT$$

Energia libera ed entropia di Boltzmann L'energia libera vale

$$F = -NkT \log Z = -\frac{3}{2}NkT \log (2\pi mkT) - NkT \log V + NkT \log \Delta,$$

sicché

$$S = \frac{U - F}{T} = Nk \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \log(2\pi mkT) + \log V - \log \Delta \right].$$
 (I.8)

Problemi legati all'entropia: paradosso di Gibbs A questo punto è d'obbligo vedere quali sono i problemi connessi con l'entropia. In primo

luogo compare il volume Δ che non è ben definito (almeno nella trattazione di Boltzmann). Questo fatto è particolarmente grave a causa del terzo principio: per l'entropia esiste uno zero fissato in modo univoco.

In secondo luogo, ancora in contrasto col terzo principio, si ha $S \to -\infty$ per $T \to 0$. Stavolta il problema è meno grave: a $T \to 0$, un gas non può certo essere considerato perfetto.

Infine, si ha a che fare con il **paradosso di Gibbs**. Consideriamo due scatole identiche separate da una parete conduttrice contenenti la medesima quantità dello stesso gas (perfetto monoatomico) all'equilibrio termico alla temperatura T. Rimuoviamo il setto (reversibilmente) in modo da ottenere un sistema con 2N, 2V e temperatura T. La termodinamica ci dice che la trasformazione deve aver portato $\Delta S = 0$, cioè che

$$2S(N, V, T) = S(2N, 2V, T)$$

il che non si verifica usando la S dell'equazione (I.8). Infatti

$$S(2N, 2V, T) = 2Nk \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \log(2\pi mkT) + \log V - \log \Delta + \log 2 \right] =$$

= $2S(N, V, k) + 2Nk \log 2$

cioè.

$$\Delta S = 2Nk \log 2$$

Entropia di mescolamento

La differenza di entropia di cui sopra si dice **entropia di mescolamento** e sussiste solo perché abbiamo considerato distinguibili le particelle. Infatti, un aumento di entropia a seguito della rimozione del setto si può giustificare termodinamicamente solo se ammettiamo che le particelle nei due contenitori fossero diverse.

Dal punto di vista della meccanica statistica, il problema si risolve notando che se W_1 e W_2 sono le complessioni del sistema 1 e del sistema 2, il numero di complessioni del sistema composto dopo la rimozione del setto vale

$$W_1W_2\frac{(2N)!}{N!N!}$$

dove l'ultimo termine tiene conto del numero di nuove configurazioni distinguibili che possiamo costruire. Poiché

$$k \log \frac{(2N)!}{N!N!} = k \log (2N)! - 2k \log N! = 2Nk \log 2N - 2Nk \log N = 2Nk \log 2N$$

abbiamo mostrato che è la distinguibilità a far apparire ΔS (visto che $k \log W_1 W_2 = 2S(N,V,T)$).

Entropia di Sackur-Tetrude Le difficoltà insorte si risolvono tutte nell'ambito della meccanica quantistica. Qui ci occupiamo del paradosso di Gibbs. Abbiamo visto che

$$S = k \log Z^N$$

di modo che $W^0=Z^N$. Dovendo tener conto dell'indistingui
bilità di tutte le particelle, $W\mapsto W/N!$ di modo che

$$S_{\rm ST} = k \log \frac{Z^N}{N!} \approx Nk \log Z - Nk \log N + Nk = S - Nk \log N + Nk$$

La S_{ST} si dice **entropia di Sackur-Tetrude**. Vediamo che essa risolve il problema del paradosso di Gibbs. L'entropia iniziale risulta

$$\begin{split} S_{\rm ST} \left({\rm i} \right) &= 2S - 2Nk\log N + 2Nk \\ S_{\rm ST} \left({\rm f} \right) &= 2S + 2Nk\log 2 - 2Nk\log 2N + 2Nk = \\ &= 2S + 2Nk\log 2 - 2Nk\log 2 - 2Nk\log N + 2Nk = \\ &= S_{\rm ST} \left({\rm i} \right). \end{split}$$

Estensività dell'entropia nella nuova definizione D'ora in poi assumeremo $S \equiv S_{\rm ST}$, di modo che, per un gas perfetto

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log (2\pi mkT) + \log \frac{V}{N} - \log \Delta \right]$$

Comparendo il logaritmo di V/N si ha adesso che S è proporzionale al prodotto di una quantità estensiva (N) per una intensiva, dunque risulta finalmente estensiva come doveva essere.

1.3 Teoria cinetica: l'equazione del trasporto di Boltzmann

I.3.1 Funzioni di distribuzione

Il modello della teoria cinetica Questa sezione è dedicata alla equazione del trasporto che è un'altra via per fondare (in qualche modo) la meccanica statistica. L'equazione del trasporto è importante per studiare il legame tra meccanica statistica ed entropia. In particolare, fornisce un modo per interpretare il fatto che la termodinamica non è reversibile, laddove le leggi microscopiche sono reversibili.

La teoria cinetica vale solo in condizioni di forte diluizioni, quando, cioè, le particelle interagiscono in modo trascurabile e lo fanno per urto, cioè tramite una forza a corto raggio. In altre parole, vogliamo studiare un gas formato da molecole **puntiformi** soggette a urti elastici. Il nostro modello è ulteriormente semplificato dal fatto che supponiamo che gli urti coinvolgano sempre due particelle (la supposizione non è troppo restrittiva, perché processi a tre particelle sono molto improbabili).

Distribuzione microscopica L'equazione del trasporto è una costruzione di Boltzmann, perciò è ambientata nello spazio delle fasi μ di singola particella. Poniamo di avere a che fare con N particelle, ciascuna individuata da una posizione e una velocità (x,v,t) a un dato istante t. Se numeriamo le particelle e ne determiniamo le equazioni del moto troviamo un insieme di traiettorie $\{(x_{\alpha}(t),v_{\alpha}(t))|t\in\mathbb{R}\}_{\alpha\in J_{N}}$ che definisce una **funzione di distribuzione microscopica**

$$\mathcal{F}(x, v, t) \equiv \sum_{\alpha=1}^{N} \delta^{(3)}(x - x_{\alpha}(t)) \delta^{(3)}(v - v_{\alpha}(t))$$

di modo che il numero di particelle contenute nel volume $d^3x\,d^3v$ all'istante t vale esattamente

$$\mathcal{F}(x,v,t) d^3x d^3v$$

La funzione \mathcal{F} ingloba \mathbf{tutta} l'informazione sullo stato microscopico del sistema.

Distribuzione macroscopica La conoscenza dettagliata di \mathcal{F} è impossibile in pratica, ma, come abbiamo visto nelle sezioni precedenti, anche inutile ai fini dello studio termodinamico del sistema. Le informazioni che ci interessano sono quelle microscopiche collegate ai dati macroscopici, ed il problema è proprio quello di isolare dalla \mathcal{F} quantità che siano osservabili. Il modo per fare questo è facilmente immaginabile. All'istante t, isoliamo un volume Δ nello spazio μ centrato attorno al punto (x,v), se questo volume è macroscopico, ma allo stesso tempo molto piccolo nei confronti del volume totale occupato dal sistema, allora possiamo porre

$$f(x, v, t) \Delta = \int_{\Delta} \mathcal{F}(x, v, t) d^{3}x d^{3}v$$

In questo modo f viene a essere definita come una densità efficace, misurabile concretamente. Per comprendere la natura di f si deve pensare alla definizione delle distribuzioni di massa o di carica: siccome la materia e la carica sono granulari, la densità microscopica è una somma di delta (è fortemente discontinua), ma al netto delle misure pratiche risulta approssimabile con funzioni lisce.

Più rigorosamente, se D è un qualunque volume nello spazio delle fasi, definiamo f come quella funzione \mathcal{C}^{∞} tale da approssimare la \mathcal{F} , di modo che

$$\frac{\int_{D} (\mathcal{F} - f)(x, v, t) d^{3}x d^{3}v}{\int_{D} \mathcal{F}(x, v, t) d^{3}x d^{3}v} \ll 1$$

cioè la differenza tra il numero di particelle contate da f e quello effettivo è percentualmente molto piccola. L'approssimazione sarà tanto migliore quanto più il volume D diviene grande (il denominatore cresce).

La distribuzione f non individua completamente lo stato microscopico, ma è sufficiente a trattare il comportamento macroscopico del sistema.

I.3.2 Equazione del trasporto

 $\begin{array}{c} \textbf{Evoluzione} \\ \textbf{temporale per} \ f \end{array}$

Quello che vogliamo fare adesso è determinare un'equazione per l'evoluzione temporale della funzione f. La derivata totale nel tempo della funzione f vale

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \dot{v}$$

se il sistema è immerso in un campo di forza esterno F, allora $\dot{v}=F/m$, dunque

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{F}{m}$$

Equazione di continuità Se isoliamo un dato volume D nello spazio delle fasi μ avente Σ come frontiera, troviamo, del tutto in generale

$$\frac{d}{dt} \int_{D} f \, d^{3}x \, d^{3}v = -\int_{\Sigma} f \left(\dot{x}, \dot{v} \right) \cdot d\Sigma$$

(il numero di particelle in D diminuisce del numero di particelle che escono, al netto), per il teorema di Gauß, abbiamo

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}\left[f\left(\dot{x}, \dot{v}\right)\right] = 0$$

che è l'equazione di continuità.

Evoluzione in assenza di urti Se trascuriamo le interazioni, abbiamo che l'hamiltoniana totale del sistema è data da

$$H_{\text{tot}}\left(p,q\right) = \sum_{i=1}^{N} H\left(p_{i},q_{i}\right),$$

cioè H_{tot} è completamente separata in somma di hamiltoniane di singola particella, tutte eguali in forma. Ne viene che D evolve secondo le equazioni del moto dettate da H, perciò

$$\operatorname{div}\left[f\left(\dot{x},\dot{v}\right)\right] = \nabla\cdot\left[f\left(\dot{x},\dot{v}\right)\right] = (\nabla f)\cdot\left(\dot{x},\dot{v}\right) + f\operatorname{div}\left(\dot{x},\dot{v}\right),$$

ma

$$\operatorname{div}(\dot{x}, \dot{v}) = \sum_{i} \frac{\partial v_{i}}{\partial x_{i}} + \frac{\partial F_{i}}{\partial v_{i}} = 0$$

Abbiamo, allora

$$0 = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{F}{m} = \frac{df}{dt}$$

Equazione del trasporto

Teniamo conto degli urti molecolari. In assenza di urti, come abbiamo visto, df/dt = 0, cioè il numero di particelle in un dato volume è costante. viceversa, in presenza di urti, dobbiamo aspettarci che il numero di particelle vari a causa delle collisioni. Se consideriamo un volume $d^3x d^3v$ e supponiamo che all'istante t il numero di particelle che entra a causa degli urti sia R e quello che esce sia Z, abbiamo

$$\frac{df}{dt} = R - Z \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$$

(dove l'ultimo membro rappresenta semplicemente una definizione). L'equazione per l'evoluzione di f, diventa allora

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \dot{x} + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \dot{v}$$

che si dice equazione del trasporto

Urti binari

Adesso ci dedichiamo al calcolo di R e Z, nell'ipotesi approssimativa in cui tutti gli urti coinvolgano solo due particelle (**urti binari**). Ragionevolmente le correzioni dovute alla presenza di urti a più particelle risulteranno trascurabili, visto che lavoriamo in condizioni di forte diluizione.

Ogni processo d'urto è caratterizzato dalle due velocità iniziali, $v \in w$, e dalle due velocità finali $v' \in w'$. Supponiamo, senz'altro, di essere in regime non relativistico. La conservazione

dell'energia e dell'impulso impone

$$v + w = v' + w'$$

 $|v|^2 + |w|^2 = |v'|^2 + |w'|^2$

visto che le masse sono tutte eguali.

Le due equazioni vettoriali si traducono in quattro equazioni reali, e visto che le incognite (reali) sono 6, l'urto ha bisogno di due parametri per essere caratterizzato. I due parametri possono essere scelti come $(\theta, \phi) \equiv \alpha$ gli angoli (azimutale e longitudinale) che descrivono la posizione del versore lungo w' rispetto a w. L'elemento di angolo solido attorno alla direzione (θ, ϕ) sarà indicato con $d\alpha$, perciò

$$d\alpha = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$

Se assumiamo che la molecola bersaglio sia quella con velocità iniziale v, se I è il flusso delle molecole incidenti, allora la **sezione d'urto** differenziale vale

$$\sigma\left(\alpha\right)\,d\alpha = \frac{dN\left(\alpha\right)}{I}$$

dove $dN\left(\alpha\right)$ è il numero di molecole diffuse nell'unità di tempo nella direzione α , entro l'angolo solido $d\alpha$. Il numero di molecole diffuse da una singola molecola bersaglio nell'unità di tempo vale

$$N = \int dN (\alpha) = I \int \sigma (\alpha) d\alpha$$

perciò, $\sigma(\alpha)$ è proporzionale alla probabilità che una molecola venga diffusa da un bersaglio entro l'angolo solido $d\alpha$ attorno alla direzione α .

Proposizione I.1 Nel processo d'urto molecolare binario, con le notazioni di sopra, si ha

$$|w' - v'| = |w - v|$$

 $d^3v' d^3w' = d^3v d^3w$

Dimostrazione Infatti, introdotte le variabili s e d (con le rispettive accentate), date dalla somma di w e v e dalla differenza, entrambe divise per $\sqrt{2}$, dalle leggi di conservazione si ricava

$$s = s'$$

 $|s|^2 + |d|^2 = |s'|^2 + |d'|^2$

da cui,

(c.v.d.)

$$|w - v| = |d| = |d'| = |w' - v'|$$

L'eguaglianza |d| = |d'|, implica che la trasformazione che reca d in d' ha matrice jacobiana isometrica, in particolare essa ha determinante 1. Visto che la stessa cosa si ha per s e s', che sono collegati dall'identità, si conclude

$$d^3v d^3w = d^3s d^3d = d^3s' d^3d' = d^3v' d^3w'.$$

Calcolo di Z Evidentemente, il numero di molecole che esce dal volume $d^3x d^3v$ (a causa degli urti molecolari), $Zd^3x d^3v$, è dato dal numero di collisioni che una particella in $d^3x d^3v$, con dato iniziale (x,v), subisce nell'unità di tempo. Poiché nel processo $(v,w) \mapsto (v',w')$ il flusso incidente vale

$$|v-w| f(x,w,t)$$

il numero totale di urti vale

$$Z = \int d^3w \int d\alpha \, \sigma \left(\alpha\right) If\left(x,v,t\right) = \int d^3w \int d\alpha \, \sigma \left(\alpha\right) \left|v-w\right| f\left(x,w,t\right) f\left(x,v,t\right)$$

dove si è moltiplicato per f(x, v, t) densità dei bersagli.

Calcolo di R $Rd^3x d^3v$ è dato dal numero di collisioni nell'unità di tempo in cui una delle molecole si trova, dopo l'urto, nel punto (x, v) entro un volume $d^3x d^3v$. Il processo che andiamo ad analizzare

è allora

$$(v', w') \mapsto (v, w)$$

Moltiplicando il flusso incidente,

$$f(x, w', t) |v' - w'|$$

per la sezione d'urto, $\sigma'(\alpha')$, e per la densità di bersagli, abbiamo che il numero d'urti cercati che avvengono per unità di tempo vale

$$R d^3x d^3v = d^3x \int_{J'} d^3v' d^3w' d\alpha' |v' - w'| f(x, w', t) f(x, v', t) \sigma'(\alpha')$$

dove il dominio J' indica che v', w' sono vincolate dall'aver fissato v, w e α' . Ovviamente, w e α varieranno in tutto lo spazio a loro disposizione, mentre v resta davvero fissata. Cambiando variabile e usando la proposizione di sopra,

$$R d^3x d^3v = d^3x d^3v \int d^3w \int d\alpha |v - w| f(x, w', t) f(x, v', t) \sigma'(\alpha') d\alpha',$$

Poiché, sotto PT il processo

$$(v', w') \mapsto (v, w)$$

va nel precedente

$$(v, w) \mapsto (v', w')$$

le sezioni d'urto σ e σ' sono invarianti in forma, da cui

$$R = \int d^3w \int d\alpha |v - w| f(x, w', t) f(x, v', t) \sigma(\alpha) d\alpha'$$

Se poniamo le seguenti notazioni

$$f(v) \equiv f(x, v, t); f(v') \equiv f(x, v', t);$$

$$f(w) \equiv f(x, w, t); f(w') \equiv f(x, w', t);$$

troviamo, finalmente, l'equazione del trasporto,

$$\int d^{3}w \int d\alpha |v - w| \left[f(w') f(v') - f(w) f(v) \right] \sigma(\alpha) d\alpha' = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} =$$

$$= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{F}{m}$$

I.3.3 II teorema H di Boltzmann

Sia f(x, v, t) la funzione di distribuzione di Boltzmann. Il corrispondente **funzionale** H di Boltzmann è definito come

$$H(t) = \int d^3x d^3v f(x, v, t) \log f(x, v, t).$$

Vale il celebre

Teorema I.2 (H di Boltzmann)

Se la funzione f soddisfa l'equazione del trasporto, in assenza di forze esterne, F=0, il funzionale H associato a f verifica la relazione

$$\frac{dH}{dt} \le 0.$$

Dimostrazione Se f è una funzione abbastanza decrescente (come è ragionevole assumere), è lecito scrivere,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3x \, d^3v \, \frac{\partial f}{\partial t} \left[1 + \log f \left(x, v, t \right) \right]$$

e, in assenza di forze esterne,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} - \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v$$

da cui

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3x \, d^3v \, \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \left[1 + \log f\left(x, v, t\right)\right] - \int d^3x \, d^3v \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v \left[1 + \log f\left(x, v, t\right)\right].$$

Il secondo addendo è nullo, qualora si supponga che f è nulla sulle pareti del recipiente, infatti,

$$\int d^3x \, d^3v \, \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v + \int d^3x \, d^3v \, \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v \log f \left(x, v, t \right) = \int d^3x \, d^3v \, \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v +$$

$$- \int d^3x \, d^3v \, fv \cdot \frac{\partial}{\partial x} \log f$$

$$= \int d^3x \, d^3v \, \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v - \int d^3x \, d^3v \, \frac{\partial f}{\partial x} \cdot v = 0$$

Abbiamo, dunque,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3x \, d^3v \, d^3w \, d\alpha\sigma\left(\alpha\right) \left|v - w\right| \left[f\left(w'\right) f\left(v'\right) - f\left(w\right) f\left(v\right)\right] \left[1 + \log f\left(v\right)\right]$$

Siccome il processo è invariante per la permutazione delle particelle, la sezione d'urto non cambia se scambiamo v con w e v' con w', perciò con questo cambio di variabile

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3x \, d^3v \, d^3w \, d\alpha\sigma\left(\alpha\right) \left|v - w\right| \left[f\left(w'\right) f\left(v'\right) - f\left(w\right) f\left(v\right)\right] \left[1 + \log f\left(w\right)\right]$$

sommando membro a membro, troviamo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3x \, d^3v \, d^3w \, d\alpha\sigma(\alpha) |v - w| [f(w') f(v') - f(w) f(v)] [2 + \log f(v) f(w)] \quad (I.9)$$

Come nuovo cambiamento di variabili di integrazione, consideriamo la simmetria PT. Allora

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3x \, d^3v' \, d^3w' \, d\alpha\sigma\left(\alpha\right) \left|v' - w'\right| \left[f\left(w\right) f\left(v\right) - f\left(w'\right) f\left(v'\right)\right] \left[1 + \log f\left(v'\right)\right]$$

invertendo ancora le particelle, sommando e usando la proposizione di sopra

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3x \, d^3v \, d^3w \, d\alpha\sigma(\alpha) |v - w| \left[f(w) \, f(v) - f(w') \, f(v') \right] \left[2 + \log f(v') \, f(w') \right]$$
(I.10)

Dalla semisomma di (I.9) e (I.10), otteniamo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3x \, d^3v \, d^3w \, d\alpha\sigma\left(\alpha\right) \left|v - w\right| \left[f\left(w'\right) f\left(v'\right) - f\left(w\right) f\left(v\right)\right] \log\left(\frac{f\left(v\right) f\left(w\right)}{f\left(v'\right) f\left(w'\right)}\right)$$

Poiché la sezione d'urto è non negativa, il segno della integranda è il segno della funzione

$$Y(a,b) = (a-b)\log\frac{b}{a}$$

(c.v.d.) che, per $a, b \in \mathbb{R}^+$ è non positiva.

Corollario I.3 La derivata di H(t) si annulla se e solo se vale l'eguaglianza

$$f(x, v, t) f(x, w, t) = f(x, v', t) f(x, w', t)$$

per tutti quei processi di urti binari $(v, w) \mapsto (v', w')$ per i quali la sezione d'urto differenziale non è nulla.

Il teorema H rende manifesta la caratteristica principale dell'equazione del trasporto. Essa non è invariante per inversione temporale, cioè non è reversibile. Infatti, in assenza di forze esterne, una trasformazione provocherà sempre una diminuzione di H, con ciò non è mai possibile effettuare l'inverso di una trasformazione in assenza di forze esterne.

Questa affermazione è facilmente collegabile col fatto che per un sistema termodinamico isolato, l'entropia aumenta sempre.

I.3.4 Distribuzione all'equilibrio

La funzione di distribuzione si dice stazionaria se non dipende esplicitamente dal tempo,

mentre si dice omogenea se è indipendente dalla coordinata spaziale x. È ragionevole assumere che all'equilibrio termodinamico, per un sistema isolato non soggetto a campi esterni, la f sia stazionaria. Indichiamo con $f_0(x, v)$ la distribuzione all'equilibrio termodinamico.

Proposizione I.4 La distribuzione $f_0(v)$ per un sistema isolato descrivente l'equilibrio termodinamico è omogenea e tale che

$$f_0(v) f_0(w) = f_0(v') f_0(w')$$

per tutti quei processi $(v, w) \mapsto (v', w')$ per i quali la sezione d'urto differenziale non è nulla.

Dimostrazione Infatti, all'equilibrio termodinamico $\partial f/\partial t = 0$, perciò

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3x \, d^3v \, \frac{\partial f}{\partial t} \left[1 + \log f \left(x, v, t \right) \right] = 0$$

e dal corollario abbiamo la tesi. Se ne deduce pure che $(\partial f/\partial t)_{\rm coll}=0$ e, dunque,

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0$$

 $(\mathbf{c.v.d.})$ da cui f è omogenea.

Principio del bilancio dettagliato Si noti che nelle condizioni di omogeneità e stazionarietà, dall'equazione del trasporto, discende che R=Z. Cioè il numero di particelle per unità di tempo che a causa degli urti non si trovano più nelle condizioni (x,v) eguaglia il numero di particelle che, invece, si vengono a trovare in questa stessa condizione. La generalizzazione di questo fatto, valido per lo stato (x,v) di un sistema isolato di sottosistemi non interagenti, si chiama **principio del bilancio dettagliato**.

1.3.5 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

I risultati determinati finora ci consentono di ottenere di nuovo (per diversa via) la distribuzione di Boltzmann (o di Maxwell-Boltzmann). All'equilibrio termodinamico, un sistema isolato nelle ipotesi del nostro modello, soddisfa l'equazione

$$\log f_0(v) + \log f_0(w) = \log f_0(v') + \log f_0(w')$$

Ne viene che nei processi di urto a due molecole la quantità $\log f_0(v)$ è un integrale primo additivo. Siccome in tali processi, gli integrali primi additivi (indipendenti dalla posizione) sono l'energia e l'impulso, ne viene che, grazie all'additività

$$\log f_0(v) = a |v|^2 + b \cdot v + c$$

dove b è un vettore, a e c sono costanti. In definitiva,

$$\log f_0(v) = -A(v - v_0)^2 + \log C$$

da cui

$$f_0(v) = Ce^{-A(v-v_0)^2}$$
.

Ricordando le ben note formule per l'integrazione di una gaussiana

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, e^{-Ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x^{2p+1} e^{-Ax^2} = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x^{2p} e^{-Ax^2} = 2^{-p} A^{-p} (2p-1)!! \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

La condizione di normalizzazione per la f_0 ,

$$\int d^3v \, f_0\left(v\right) = \frac{N}{V}$$

implica dunque

$$C\left(\frac{\pi}{A}\right)^{3/2} = \frac{N}{V}.$$

La velocità media vale

$$\langle v \rangle = \frac{\int d^3 v \, v f_0 \left(v \right)}{\int d^3 v \, f_0 \left(v \right)},$$

sostituendo, otteniamo

$$\langle v \rangle = v_0$$

Ma allora, essendo la scatola contenente il gas ferma,

$$0 = v_{\rm cm} = \langle v \rangle = v_0,$$

da cui $v_0 = 0$. Ne abbiamo che l'energia cinetica media vale

$$\mathcal{E} = \frac{m}{2} \frac{\int d^3 v |v|^2 f_0(v)}{\int d^3 v f_0(v)} = \frac{mV}{2N} 3C \left(\int dv v^2 e^{-Av^2} \right) = \frac{3m}{4A}.$$

Se ne conclude

$$A = \frac{4\mathcal{E}}{3m}$$

perciò

$$f_0(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{3m}{4\pi \mathcal{E}} \right) \exp\left(-\frac{3m |v|^2}{4\mathcal{E}} \right). \tag{I.11}$$

1.3.6 Gas perfetto monoatomico

Il modello cinetico che abbiamo adoperato per derivare l'equazione del trasporto si addice particolarmente alla descrizione dei gas perfetti monoatomici. Ci aspettiamo, dunque, un buon accordo tra gli esperimenti (in regime di forte diluizione) e il modello costruito attraverso la teoria cinetica, secondo la quale, all'equilibrio termodinamico, il gas si distribuisce secondo l'equazione di Maxwell-Boltzmann (I.11).

Pressione e temperatura

Vediamo allora di ricavare l'equazione di stato. Dalla termodinamica, sappiamo che vale

$$pV = NkT$$

dove k è la costante di Boltzmann.

Considerando una scatola cubica. La pressione sulla parete a x=a (con a>0) vale

$$p = \int_{v_x>0} d^3v \, (2mv_x) \, v_x f_0 \left(v\right) = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \mathcal{E}$$

perciò

$$pV = N\frac{2}{3}\mathcal{E}$$

da cui si può **supporre** che valga l'eguaglianza

$$T = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{E}}{k}.$$

Calore specifico Utilizzando i risultati trovati fin qui, si ha pure

$$U\left(T,V\right) = \frac{3}{2}NkT$$

da cui

$$C_V\left(T,V\right) = \frac{3}{2}k$$

che (a temperature né troppo grandi né troppo basse) è il valore sperimentalmente corretto.

Maxwell-Boltzmann La forma definitiva della Maxwell-Boltzmann che ne abbiamo è

$$f_0(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

che, espressa in funzione dell'energia u della singola particella diventa

$$f_0(u) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{u}{kT}\right).$$

I.4 Teoria dell'informazione e meccanica statistica

I.4.1 Interpretazione intersoggetivista della probabilità e MEP

Stati e distribuzioni di probabilità Finora abbiamo dato conto, in modo veramente succinto, delle trattazioni di Boltzmann e Gibbs della meccanica statistica. In ognuna delle trattazioni, si assume, come ormai è d'uso fare in meccanica classica, che lo stato di un sistema sia descritto da una distribuzione di probabilità nello spazio delle fasi. Per Boltzmann si tratta di cercare una distribuzione in μ , il che è utile se il sistema è fatto di componenti non interagenti, mentre per Gibbs la distribuzione va cercata nello spazio Γ . Come abbiamo visto, Boltzmann determina la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, mentre Gibbs, la distribuzione canonica. Abbiamo anche visto che le due distribuzioni descrivono sistemi diversi: la prima si usa nel caso vi sia isolatezza, la seconda, termalizzazione.

Interpretazione intersoggettiva della probabilità Ora, il fatto comune, come detto, è che lo stato sia descrivibile in termini di una distribuzione, cioè di una probabilità (per altro, assolutamente continua rispetto alla misura di Lebesgue). Possiamo dare sensi diversi a questa distribuzione, a seconda dell'interpretazione che noi diamo di probabilità. Senza stare ad addentrarci nel vasto problema dell'interpretazione degli assiomi di Kolmogorov, riportiamo qui solo il punto di vista che ci interessa e che è quello **intersoggettivo**. In tale schema mentale, una distribuzione di probabilità riflette l'informazione disponibile all'osservatore. Per esempio, se dalla misura su un gas ricaviamo che la sua energia risulta nell'intervallo $(E, E + \Delta E)$, e non sappiamo null'altro, possiamo supporre che la densità nello spazio delle fasi sia proporzionale alla funzione caratteristica $\chi_{H^{-1}(E,E+\Delta E)}$.

Principio dell'entropia massima Nel lancio di una moneta diciamo che la probabilità per la testa o la croce è 1/2, perché non conosciamo i dati iniziali del problema meccanico, né la dinamica dell'atterraggio, cioè la nostra affermazione probabilistica discende solo dalla mancanza di informazione. Al di là della correttezza di questa interpretazione della probabilità, tra le varie scuole che la propugnano vi è pure quella logicista che prescrive un modo per calcolare la distribuzione a partire dalle informazioni disponibili (Jaynes): si tratta di massimizzare l'entropia di Shannon (**principio della massima entropia**, MEP).

Calcolo della ρ secondo il MEP

La procedura per calcolare la distribuzione $\rho\left(x\right)$ è quello di massimizzare l'entropia di Shannon

$$H(\rho) = -\int \rho(x) \log \rho(x) dx$$

tra tutte le possibili distribuzioni

$$E \equiv \left\{ \rho \left| \int \rho\left(x\right) \; dx = 1, \; \rho\left(x\right) \ge 0 \right. \right\}.$$

Nella massimizzazione i dati disponibili sono usati come **vincoli**. In particolare, se di un certo numero di funzioni indipendenti $f_i(x)$ si sa che il valor medio è c_i , $i \in J_m$, ci si restringe a massimizzare H sul sottoinsieme di E

$$J = \left\{ \rho \in E \middle| \int f_i(x) \rho(x) dx = c_i, i \in J_m \right\}$$

usando i moltiplicatori di Lagrange si può dimostrare che la ρ_{MEP} che massimizza l'entropia

è tale che

$$\rho_{\text{MEP}}(x) = \frac{1}{\mu(\lambda_1, \dots, \lambda_m)} \exp\left(\sum_{i=1}^m \lambda_i f_i(x)\right)$$

$$c_i = \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \mu(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$$

Se m=1e per c_1 indichiamo l'energia media del sistema all'equilibrio termico, f_1 è l'hamiltoniana e ne ricaviamo la distribuzione canonica nello spazio delle fasi.

1.4.2 Costruzione dell'entropia di informazione

Vediamo come è possibile costruire l'entropia di informazione. H deve caratterizzare la mancanza di informazione sul sistema. Per semplicità limitiamoci a considerare fenomeni formati da un numero finito di eventi indipendenti, diciamo n, regolati da una distribuzione probabilistica (assegnata per descrivere la mancanza di informazione, ad esempio) $\{p_i\}_{i\in J_n}$ che assegna all'evento i-esimo, il peso p_i . Poiché, come detto l'informazione sul sistema è codificata nella distribuzione di probabilità, è lecito ritenere H funzione di $\{p_i\}_{i\in J_n}$.

Positività di $H \in H(1) = 0$

Richiediamo che H sia una funzione positiva, grande se l'incertezza è grande. Nel caso in cui $n=1,\,p_1=1,$ e allora H=0.

 $\mathbf{Additivit}$ à di H

La H sia inoltre additiva, di modo che, dati due fenomeni indipendenti, descritti da $\{p_i\}_{i\in J_n}$ e $\{q_j\}_{j\in J_m}$, il fenomeno combinato, dato da

$${p_iq_j}_{(i,j)\in J_n\times J_m}$$
,

abbia come funzione incertezza

$$H({p_iq_j}) = H({p_i}) + H({q_j}).$$

Monotonia di H Nel caso di n eventi equiprobabili, $p_i = 1/n$ per ogni i, allora

$$H\left(\left\{p_i\right\}_{i\in J_n}\right)\equiv H\left(1/n\right)$$

con H che aumenta all'aumentare di n (perché aumenta l'incertezza).

Continuità

Ultimo requisito per H sia la continuità: un piccolo cambiamento nella probabilità (che racchiude l'informazione sul sistema), non può cambiare di molto l'incertezza.

Forma generale di *H* Nelle ipotesi in cui ci siamo posti una possibile forma per H è la seguente

$$H\left(\left\{p_{i}\right\}_{i\in J_{n}}\right) = \sum_{i=1}^{n} f\left(p_{i}\right)$$

con f continua e positiva. In teoria dell'informazione, si dimostra pure che la scelta di sopra è l'unica possibile.

 $\begin{array}{c} \textbf{Determinazione} \\ \textbf{di} \ f \end{array}$

Vogliamo adesso studiare la forma della funzione f. Possiamo farlo nel caso in cui il fenomeno di cui vogliamo l'incertezza sia il più semplice possibile: cioè, sia formato da n eventi equiprobabili. Allora

$$H\left(\left\{p_{i}\right\}_{i\in J_{n}}\right)\equiv H\left(1/n\right)=nf\left(1/n\right).$$

Dati due fenomeni rispettivamente di r ed s eventi equiprobabili indipendenti si ha

$$H\left(1/rs\right) = rs\,f\left(\frac{1}{rs}\right) = H\left(1/r\right) + H\left(1/s\right) = r\,f\left(\frac{1}{r}\right) + s\,f\left(\frac{1}{s}\right).$$

Posto

$$g(x) = xf(1/x)$$

si ha

$$g(rs) = g(r) + g(s)$$

derivando prima rispetto a r e a s, otteniamo

$$sg'(rs) = g'(r)$$

$$rg'(rs) = g'(s)$$

da cui

$$xg'(x) = C \Longrightarrow g(x) = C \log x + C_0$$

cioè, se poniamo $p \equiv 1/n$,

$$f\left(\frac{1}{n}\right) = -\frac{C}{n}\log\frac{1}{n} + \frac{C_0}{n} \Longrightarrow f(p) = -Cp\log p + C_0p$$

Poiché H(1) = 0, si ha

$$f(1) = C_0 = 0.$$

Dunque, a parte il fattore di scala C che possiamo scegliere eguale a 1 per convenzione, abbiamo

$$f\left(p\right) = -p\log p.$$

Entropia di Shannon In definitiva, per gli n eventi con pesi p_1, \ldots, p_n abbiamo

$$H\left(\left\{p_{i}\right\}_{i\in J_{n}}\right) = -\sum_{i=1}^{n} p_{i} \log p_{i}$$

Per inciso, notiamo che il caso in cui gli eventi siano indicizzati da $x \in \mathbb{R}^n$, si ottiene sostituendo

$$\{p_i\}_{i\in J_n} \to \rho\left(x\right)$$

e, conseguentemente,

$$H(\rho) = -\int \rho(x) \log \rho(x) d^n x$$

che è proprio l'entropia di Shannon di cui nella sottosezione precedente.

L'entropia di Shannon e l'entropia termodinamica secondo Jaynes Jaynes ha suggerito, come detto, che le distribuzioni di equilibrio termodinamico si ottengano massimizzando la funzione incertezza, tenendo conto delle informazioni note (quali energia, temperatura, eccetera). L'entropia di informazione può essere usata come definizione di entropia termodinamica, di modo che il secondo principio della termodinamica venga proprio a riprodurre la prescrizione di Jaynes per il raggiungimento dell'equilibrio.

Torniamo all'entropia di Shannon nel caso discreto. Massimizziamo H con il vincolo $\sum_i p_i = 1$ e abbiamo da trovare il massimo di

$$-\sum_{i=1}^{n} \left(p_i \log p_i + \lambda p_i \right)$$

quindi

$$\log\left(p_i\right) + 1 + \lambda = 0$$

da cui

$$p_i = e^{-(1+\lambda)} = \frac{1}{n} \equiv \frac{1}{\Omega}$$

Cioè la distribuzione che massimizza l'entropia di Shannon è quella, come ovvio visto chH codifica l'incertezza, in cui tutti gli eventi sono equiprobabili. Sostituendo, otteniamo

$$H_{\max} = \log \Omega.$$

Insieme microcanonico

L'insieme microcanonico può essere ottenuto da questo principio, suddividendo in n celle il guscio di energia compresa tra E e $E+\Delta$. Passando al limite per $\Delta\to 0$, come noto, otteniamo l'insieme microcanonico.

L'equazione di sopra mostra la connessione tra l'entropia definita alla Boltzmann e quella costruita in teoria dell'informazione.

1.4.3 Insieme canonico e insieme grancanonico

Vogliamo costruire gli insiemi canonico e grancanonico tramite l'entropia di Shannon, coi metodi studiati nelle sottosezioni precedenti.

Insieme canonico

Cominciamo col considerare l'insieme canonico che descrive un sistema immerso in un bagno termico alla temperatura T. Sia noto il valor medio dell'energia, $\langle E \rangle$, del sistema. Torniamo a considerare l'ensemble che avevamo introdotto nello studio della costruzione di Gibbs. Chiamiamo n_i il numero di componenti a energia E_i , allora abbiamo

$$\sum_{i} n_{i} = \mathcal{N}$$

$$\sum_{i} n_{i} E_{i} = E_{\text{tot}} = \mathcal{N} \langle E \rangle$$

Introducendo la probabilità $p_i = n_i/\mathcal{N}$ che il sistema abbia energia E_i , possiamo riscrivere le relazioni di sopra come

$$\sum_{i} p_{i} = 1$$

$$\sum_{i} p_{i} E_{i} = \langle E \rangle$$

Dovendo andare a massimizzare l'entropia di Shannon,

$$H = -\sum_{i} p_i \log p_i,$$

torniamo a usare la tecnica dei moltiplicatori di Lagrange,

$$\sum_{i} (\log p_i + \alpha + \beta E_i) \ dp_i = 0$$

da cui

$$p_i^0 = e^{-\alpha - \beta E_i}$$

e, normalizzando,

$$p_i^0 = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

A questo punto, posto S=kH, secondo la linea di Jaynes, possiamo mostrare che $\beta=1/kT$, come in precedenza.

Insieme grancanonico Generalizziamo l'insieme canonico, consentendo al nostro sistema di scambiare particelle con il bagno termico. Andiamo a costruire l'ensemble **grancanonico** allo stesso modo in cui avevamo formato il canonico, ma consentendo adesso a ogni componente di scambiare, non solo energia, ma anche particelle con le altre componenti. Indichiamo ciascuna componente con due indici, i, j, il primo si riferisca all'energia, E_i , il secondo al numero di particelle, N_j . Sia $p_{i,j}$ la probabilità che il sistema abbia energia E_i e numero di particelle N_j , allora l'entropia di informazione diviene

$$H = -\sum_{i,j} p_{i,j} \log p_{i,j}.$$

Massimizziamo H coi vincoli seguenti

$$\sum_{i,j} p_{i,j} = 1$$

$$\sum_{i,j} N_j p_{i,j} = \langle N \rangle$$

$$\sum_{i,j} E_i p_{i,j} = \langle E \rangle$$

Ancora col metodo dei moltiplicatori di Lagrange, otteniamo

$$p_{i,j}^0 = \frac{e^{-\beta E_i - \gamma N_j}}{\Xi}$$

dove Ξ è la grande funzione di partizione e vale

$$\Xi = \sum_{k,l} e^{-\beta E_k - \gamma N_l}.$$

Potenziale chimico

Il problema è ora quello di legare β e γ alle quantità termodinamiche che. Tornando a porre S=kH, possiamo svolgere il nostro programma come in precedenza, andando a considerare una trasformazione reversibile a volume ed energia $(U \equiv \langle E \rangle)$ costanti (mentre lasciamo che il numero di particelle, $N \equiv \langle N \rangle$, possa variare). Abbiamo

$$dH = -\sum_{i,j} (\log (p_{i,j}^0) + 1) dp_{i,j}^0 = \sum_{i,j} (\beta E_i + \gamma N_j + \log \Xi + 1) dp_{i,j}^0 =$$

$$= \sum_{i,j} (\beta E_i + \gamma N_j) dp_{i,j}^0,$$

poiché

$$\sum_{i,j} dp_{i,j}^0 = 0.$$

Visto che l'energia totale U è invariata, concludiamo

$$dH = \gamma \sum_{i,j} N_j dp_{i,j}^0 = \gamma \, dN$$

perciò

$$dS = k\gamma dN$$
.

D'altra parte, in termodinamica, si pone

$$dU(S, V, N) = TdS + pdV + \mu dN$$

dove

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{SV}$$

è il **potenziale chimico** del sistema. Perciò nella trasformazione isoenergetica e isocora considerata sopra

$$dS = -\frac{\mu}{T} \, dN = k\gamma \, dN$$

da cui

$$\gamma = -\frac{\mu}{kT}.$$

Usando una reversibile che mantenga fissati N e il volume ritroviamo $\beta=1/kT,$ sicché concludiamo

$$p_{i,j}^0 = \frac{1}{\Xi} \exp\left(-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_j}{kT}\right)$$

Si vede subito che

$$N \equiv \langle N \rangle = kT \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}.$$

1.5 Insieme microcanonico, canonico e Maxwell-Boltzmann

In questa sezione vogliamo studiare in qualche dettaglio l'insieme microcanonico e le sue relazioni con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann e con l'insieme canonico.

I.5.1 Insieme microcanonico

Insieme microcanonico

Consideriamo un sistema chiuso e isolato. Ragionevolmente, possiamo ritenere che l'energia del sistema sia fissata e pari a E e allora sappiamo che l'insieme statistico appropriato per lo studio del problema è quello microcanonico. Lo spazio delle fasi Γ si restringe all'ipersuperficie

 Σ_E nella quale la misura di Liouville è la

$$d\mu = \delta \left(H\left(x \right) - E \right) d^{2n}x$$

dove H è l'hamiltoniana del sistema avente n gradi di libertà.

Riscrittura della misura microcanonica Nel moto naturale del sistema ogni superficie e ogni corona tra superfici fissate è mappata in sé dall'evoluzione temporale, cioè è invariante. Noi supporremo che tutti questi insiemi siano compatti.

Riscriviamo la misura microcanonica parametrizzando la superficie con il seguente cambiamento di cordinate

$$x \mapsto \eta \equiv (\eta_1 = H; \eta_2, \dots, \eta_{2n})$$

dove abbiamo chiaramente supposto $\nabla H|_{\Sigma_E} \neq 0$. I punti sulla superficie H=E sono individuati dalle 2n-1 coordinate η_2,\dots,η_{2s} . Abbiamo

$$|\det J| \ dH d\eta_2 \dots d\eta_{2n} = d^{2n}x, \ J = \frac{\partial x}{\partial n}$$

Usiamo un piccolo artificio per calcolare det J. Abbiamo

$$J^{-1} \cdot \left(J^{-1}\right)^t = J^{-1} \cdot \left(J^t\right)^{-1} = \left(J^t \cdot J\right)^{-1}$$

nel nostro caso,

$$(J^{t} \cdot J)^{-1} = J^{-1} \cdot (J^{-1})^{t} = \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial x} \\ \vdots \\ \frac{\partial \eta_{2n}}{\partial x} \end{pmatrix} (\nabla H \dots \nabla \eta_{2s}) =$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{|\nabla H|^{2}}{*} & * \\ \frac{(\nabla \eta_{i} \cdot \nabla \eta_{j})_{i,j \geq 2}}{*} \end{pmatrix}$$

$$J^{t} \cdot J = \left((\partial x/\partial H)^{t} \dots (\partial x/\partial \eta_{2n})^{t} \right) \begin{pmatrix} \partial x/\partial H \\ \vdots \\ \partial x/\partial \eta_{2n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\partial x/\partial H|^{2} & * \\ * & (\partial x/\partial \eta_{i} \cdot \partial x/\partial \eta_{j})_{i,j>2} \end{pmatrix}$$

Per la regola di calcolo dell'inversa

$$|\nabla H|^2 = \frac{\det (\nabla \eta_i \cdot \nabla \eta_j)_{i,j \ge 2}}{\det (J^t \cdot J)} = \frac{\det \mu}{(\det J)^2}$$

avendo posto

$$\mu_{ij} \equiv \nabla \eta_i \cdot \nabla \eta_j$$

Ne viene, quindi,

$$\det J = \frac{\sqrt{\det \mu}}{|\nabla H|},$$

da cui otteniamo finalmente

$$d^{2n}x = \frac{dH}{|\nabla H|} \sqrt{\det \mu} \, d\eta_2 \dots d\eta_{2s} = \frac{dH}{|\nabla H|} d\Sigma$$

avendo notato che l'elemento di superficie $d\Sigma$ vale

$$d\Sigma = \sqrt{\det \mu} \, d\eta_2 \dots d\eta_{2s}.$$

In definitiva, la misura microcanonica risulta

$$d\mu = \frac{d\Sigma}{|\nabla H|}.$$

Funzione di f Consideriamo adesso una funzione di fase f per cui esista l'integrale rispetto alla misura f consideriamo adesso una funzione di f per cui esista l'integrale rispetto alla misura f consideriamo adesso una funzione di f per cui esista l'integrale rispetto alla misura f consideriamo adesso una funzione di f per cui esista l'integrale rispetto alla misura f consideriamo adesso una funzione di f per cui esista l'integrale rispetto alla misura f per

microcanonica, i.e.

$$\int_{\Sigma_E} f\left(\eta\right) \, \frac{d\Sigma}{|\nabla H|}.$$

Vogliamo caratterizzare meglio la quantità detta. Se con V(E) indichiamo il sottoinsieme di Γ di punti per cui H(x) < E, abbiamo, cambiando variabile,

$$\int_{V(E)} f\left(x\right) \, d^{2n}x = \int_{\substack{0 \leq H \leq E \\ \Sigma_H}} f\left(H, \eta_2, \dots, \eta_{2n}\right) \, dH \frac{d\Sigma}{|\nabla H|} = \int_0^E dH \int_{\Sigma_H} f \, \frac{d\Sigma}{|\nabla H|}$$

da cui

$$\frac{d}{dE} \int_{V(E)} f(x) d^{2n}x \bigg|_{E} = \int_{\Sigma_{E}} f \frac{d\Sigma}{|\nabla H|}$$

Definiamo adesso la densità degli stati

$$\omega\left(E\right) \equiv \int_{\Sigma_{E}} \frac{d\Sigma}{|\nabla H|}$$

misura della varietà a energia E. Per quanto visto sopra, posto f=1, ricaviamo

$$\omega\left(E\right) = \frac{d}{dE}m\left(V\left(E\right)\right)$$

dove con m abbiamo indicato la misura di Lebesgue in Γ .

Insieme microcanonico e teoria dell'informazione Consideriamo un insieme qualunque $M \subset \Sigma_E$, se definiamo la funzione 1_M pari a 1 su un cilindretto avente base in M, troviamo

$$\mu\left(M\right) = \int_{\Sigma_{E}} \chi_{M} \frac{d\Sigma}{|\nabla H|} = \frac{d}{dE} \int_{V(E)} 1_{M} d^{2n}x \bigg|_{E}$$

cioè la misura microcanonica di M è il limite per $\Delta \to 0$ della misura di Lebesgue del cilindretto di base M. Come abbiamo visto, la teoria dell'informazione prescrive la misura di Lebesgue (eventi equiprobabili) sulla corona tra Σ_E e $\Sigma_{E+\Delta}$, perciò concludiamo, passando al limite per $\Delta \to 0$, che la misura microcanonica massimizza l'entropia di Shannon. Abbiamo così stabilito il legame tra misura microcanonica e teoria dell'informazione.

1.5.2 Insieme microcanonico e distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Quello che vogliamo fare adesso è creare un ponte tra i formalismi di Boltzmann e Gibbs, cioè tra gli spazio delle fasi μ e Γ .

Proposizione I.5 A ogni funzione di distribuzione nello spazio delle fasi μ è associabile un volume nello spazio delle fasi Γ .

Dimostrazione

Introduciamo una partizione dello spazio μ in celle ipercubiche di volume Δ . Questo volume abbia dimensioni macroscopiche eppure sia molto più piccolo del volume totale accessibile al sistema.

Poiché l'energia del sistema è fissata la regione accessibile in μ è finita, con ciò il numero di celle di volume Δ sia $K \in \mathbb{N}$. Indichiamo con n_i il numero di occupazione della cella Δ_i . Abbiamo chiaramente

$$\sum_{i=1}^{K} n_i = N,$$

$$\sum_{i=1}^{K} n_i u_i = E.$$

Dove u_i è l'energia (media) della cella Δ_i (l'hamiltoniana del sistema sia del tutto separata). Una K-upla di numeri di occupazione, determina una funzione di distribuzione in μ . A ogni assegnata distribuzione degli N punti nelle K celle (stato microscopico), corrisponde una cella

di volume Δ^N nello spazio

$$\Gamma = \bigotimes_{k=1}^{N} \mu.$$

Tuttavia a ogni K-upla corrispondono più stati microscopici equivalenti e quindi un volume più grande in Γ . Infatti, scambiando tra di loro due particelle con punti rappresentativi in celle distinte, i numeri di occupazione non cambiano, ma il punto rappresentativo in Γ si sposta. Permutazioni nella stessa cella non cambiano nulla, sicché il voume corrispondente a una data distribuzione in μ è, in Γ , pari a

$$\frac{N!}{n_1! \dots n_K!} \Delta^N.$$

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann Se assumiamo che il sistema è isolato, visto che le u_i possono fluttuare un poco, muovendosi il punto nella cella Δ , l'energia totale del sistema sarà compresa tra E e $E + \Delta E$ e perciò la distribuzione in Γ sarà data dalla misura di Lebesgue nella corona tra Σ_E e $\Sigma_{E+\Delta E}$. Questo implica che la distribuzione più probabile in μ è quella che massimizza il volume in Γ , cioè

$$\frac{N!}{n_1! \dots n_K!} \Delta^N$$

e come abbiamo dimostrato nell'ambito della costruzione di Boltzmann, questa distribuzione è quella di Maxwell e Boltzmann.

I.5.3 Insieme canonico

Termostato + sistema come sistema isolato

Vediamo come è possibile introdurre l'insieme canonico a partire dal microcanonico. Consideriamo il sistema composto formato dal sistema in esame (descritto dallo spazio delle fasi Γ_1) e dal termostato (descritto da Γ_2). Supponiamo che l'interazione tra termostato e sistema siano molto piccole, ma tali da garantire il raggiungimento dell'equilibrio. Il sistema composto è isolato ed ha energia $E=E_1+E_2$ con $E_1\ll E_2$. La probabilità che il primo sistema abbia energia E_1 è pari a quella che il secondo sistema abbia energia $E_2=E-E_1$ e quest'ultima può esser calcolata usando il microcanonico in Γ_2 all'energia E_2 , dal momento che l'hamiltoniana di interazione è dell'ordine di $E_1\ll E_2$. Ne viene che la probabilità cercata è pari alla densità degli stati ω_2 (E_2 , V_2) dove V_2 è il volume del termostato.

Distribuzione canonica

Se consideriamo l'entropia del termostato, abbiamo

$$S_2(E_2, V_2) = S_2(E - E_1, V_2) \approx S_2(E, V_2) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E} E_1 = S_2(E, V_2) - \frac{1}{T} E_1.$$

Troviamo così

$$\omega_{2}\left(E-E_{1},V_{2}\right)=\exp\left(\frac{S_{2}\left(E_{2},V_{2}\right)}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_{1}}{kT}\right)$$

poiché il primo esponenziale è costante, troviamo che la distribuzione in Γ_1 è proporzionale a

$$\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

e, dunque, è la distribuzione di Gibbs.

Capitolo II

Statistiche quantistiche

I risultati della meccanica statistica classica sono giocoforza approssimati, proprio perché, in certe condizioni, la meccanica classica non è più sufficiente a rendere conto dei fenomeni microscopici. Si deve allora ricorrere alla meccanica quantistica o almeno al limite semiclassico per poter spiegare aspetti contraddittori quali il problema dei calori specifici, del corpo nero e dell'entropia.

In questo capitolo introdurremo le statistiche quantistiche, vedremo esplicitamente le difficoltà della fisica classica nei problemi sopracitati e la loro soluzione in meccanica quantistica.

II.1 II formalismo della meccanica statistica quantistica

II.1.1 Introduzione

In meccanica quantistica non ha senso parlare di spazio delle fasi. Viceversa, si ha a che fare con un'algebra di osservabili (funzioni di posizione e impulso che verificano le regole canoniche di commutazione) che agiscono come osservabili su uno spazio di Hilbert \mathcal{H} . I raggi di \mathcal{H} sono gli stati del nostro sistema. Uno stato si dice **puro** se è conosciuto con il massimo dettaglio possibile.

In meccanica classica uno stato è puro se, a un dato istante, posizione ed impulso sono noti esattamente. Viceversa, uno stato non puro è una misura nello spazio delle fasi, di modo che, in ultima analisi, uno stato puro è una delta di Dirac. In particolare, un insieme statistico in meccanica classica rappresenta una conoscenza incompleta del sistema e perciò non è uno stato puro (ovviamente).

In meccanica quantistica, gli stati puri sono i raggi dello spazio di Hilbert, viceversa gli stati misti, o **miscele statistiche**, sono successioni di stati puri con un assegnato peso. Uno stato misto è dunque descritto da

$$\{(\psi_i, p_i)\}_{i \in \mathbb{N}}$$

ove

$$p_i \ge 0, \sum_{i=0}^{+\infty} p_i = 1$$

Si noti che uno stato misto **non** è una combinazione lineare dei vettori che lo formano e che le fasi tra questi sono totalmente irrilevanti. Si dice che uno stato misto è una **sovrapposizione** incoerente degli stati ψ_i .

In modo del tutto naturale, si definisce il valor medio di una osservabile A sullo stato misto come media statistiche dei valor medi (quantistici) di A sui vettori ψ_i , i.e.,

$$\left\langle A\right\rangle =\sum_{i=0}^{+\infty}p_{i}\left\langle \psi_{i}\right|A\left|\psi_{i}\right\rangle$$

II.1.2 Operatori statistici

Operatore statistico Data una miscela statistica definiamo l'operatore statistico (o densità) associato alla

miscela, come

$$W \equiv \sum_{i} p_{i} \left| \psi_{i} \right\rangle \left\langle \psi_{i} \right|$$

Vediamo le proprietà salienti di W. In primo luogo, stimiamone la norma

$$\frac{\|W\left|\varphi\right\rangle\|}{\|\left|\varphi\right\rangle\|} = \frac{\|\sum_{i}p_{i}\left|\psi_{i}\right\rangle\left\langle\psi_{i}\right|\varphi\right\rangle\|}{\|\left|\varphi\right\rangle\|} \leq \frac{\|\left|\varphi\right\rangle\|\sum_{i}p_{i}\left|\left|\psi_{i}\right\rangle\right\|}{\|\left|\varphi\right\rangle\|} = \sum_{i}p_{i} = 1$$

dunque W è limitato e perciò continuo. Andiamo a calcolarne l'aggiunto (passando alla notazione matematica per i prodotti scalari)

$$\begin{split} \left(\zeta, W\varphi\right) &= \left(\zeta, \sum_{i} p_{i}\left(\psi_{i}, \varphi\right) \psi_{i}\right) = \sum_{i} p_{i}\left(\psi_{i}, \varphi\right) \left(\zeta, \psi_{i}\right) = \left(\sum_{i} p_{i}^{*}\left(\psi_{i}, \zeta\right) \psi_{i}, \varphi\right) = \\ &= \left(\sum_{i} p_{i}^{*}\left(\psi_{i}, \zeta\right) \psi_{i}, \varphi\right) = \left(W\zeta, \varphi\right) \end{split}$$

da cui $W=W^{\dagger},$ e l'operatore statistico è autoaggiunto. Infine, abbiamo

$$(\psi, W\psi) = \left(\psi, \sum_{j} p_{j} (\varphi_{j}, \psi) \varphi_{j}\right) = \sum_{j} p_{j} (\varphi_{j}, \psi) (\psi, \varphi_{j}) = \sum_{j} p_{j} |(\varphi_{j}, \psi)|^{2} \ge 0$$

da cui W è un operatore non negativo.

Traccia di un operatore Vogliamo mettere in relazione W con $\langle A \rangle$. A questo scopo introduciamo la nozione di **traccia** di un operatore, dato un sistema ortonormale completo $\{\psi_k\}$ si pone

$$\operatorname{Tr} B \doteq \sum_{k} \langle \psi_{k} | B | \psi_{k} \rangle$$

per dimostrare che si tratta di una buona definizione dovremmo verificare che per ogni s.o.n.c. il risultato del secondo membro è sempre lo stesso. Ora, questo non è in generale vero. Si dovrebbe infatti avere, se $\{\zeta_i\}$ è un s.o.n.c.,

$$\sum_{k}\left\langle \psi_{k}\right|B\left|\psi_{k}\right\rangle =\sum_{k}\sum_{n}\left\langle \psi_{k}\right|B\left|\zeta_{n}\right\rangle \left\langle \zeta_{n}\right|\psi_{k}\right\rangle =\sum_{n}\sum_{k}\left\langle \zeta_{n}\right|\psi_{k}\right\rangle \left\langle \psi_{k}\right|B\left|\zeta_{n}\right\rangle =\sum_{n}\left\langle \zeta_{n}\right|B\left|\zeta_{n}\right\rangle =$$

da cui la validità della definizione dipende dalla possibilità di scambiare le serie. È facile vedere che le due serie (quella prima in k e poi n e quella prima in n e poi in k) sono il riordinamento l'una dell'altra: affinché abbiano la stessa somma, dal teorema di Dirichlet, è sufficiente che una delle due abbia convergente la parte positiva o la parte negativa (ad esempio, basta che una sia a termini positivi). Avvertiamo che nel seguito di questa trattazione non approfondiremo il discorso matematico sulla traccia.

1. Valor medio di A Sia A un'osservabile, calcoliamo

$$AW\left|\varphi\right\rangle = A\sum_{i}p_{i}\left|\psi_{i}\right\rangle\left\langle\psi_{i}\right|\varphi\right\rangle = \sum_{i}p_{i}A\left|\psi_{i}\right\rangle\left\langle\psi_{i}\right|\varphi\right\rangle$$

Adesso calcoliamo la traccia di AW. Se $\{\varphi_k\}$ è un s.o.n.c.

$$\begin{split} \operatorname{Tr}\left(AW\right) &= \sum_{k} \sum_{i} p_{i} \left\langle \psi_{i} \middle| \varphi_{k} \right\rangle \left\langle \varphi_{k} \middle| A \middle| \psi_{i} \right\rangle = \\ &= \sum_{i} \sum_{k} p_{i} \left\langle \psi_{i} \middle| \varphi_{k} \right\rangle \left\langle \varphi_{k} \middle| A \middle| \psi_{i} \right\rangle = \\ &= \sum_{i} p_{i} \left\langle \psi_{i} \middle| A \middle| \psi_{i} \right\rangle = \left\langle A \right\rangle \end{split}$$

In particolare,

$$\left\langle A\right\rangle \ = \ \sum_{i}p_{i}\left\langle \psi_{i}\right|A\left|\psi_{i}\right\rangle = \sum_{i,j,k}p_{i}\left\langle \psi_{i}\right|\varphi_{k}\right\rangle\left\langle \varphi_{k}\right|A\left|\varphi_{j}\right\rangle\left\langle \varphi_{j}\right|\psi_{i}\rangle =$$

$$= \sum_{k,j} A_{kj} W_{jk}$$

avendo definito

$$W_{jk} = \sum_{i} p_i \left\langle \psi_i \middle| \varphi_k \right\rangle \left\langle \varphi_j \middle| \psi_i \right\rangle$$

matrice densità della miscela considerata.

Ricapitoliamo le proprietà degli operatori statistici

Proposizione II.1 Un operatore statistico è continuo, autoaggiunto, non negativo e ha traccia pari a uno.

Proprietà ciclica della traccia Notiamo che vale anche $\operatorname{Tr}(AW) = \operatorname{Tr}(WA)$, proprietà vera in dimensione finita, infatti, e che si generalizza in dimensione infinita solo per alcuni operatori, per i quali sia possibile effettuare il solito scambio di serie.

 $\begin{array}{c} \textbf{Stati puri} \\ \textbf{e miscele} \\ \textbf{statistiche in} \\ \textbf{termini di } W \end{array}$

Siamo ora in grado di caratterizzare stati puri e miscele statistiche in termini di W. Consideriamo due operatori statistici W_1 e W_2 , presa una loro combinazione lineare convessa $W \doteq \alpha_1 W_1 + \alpha_2 W_2$ con $\alpha_1, \alpha_2 > 0$ e $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, abbiamo che W è un operatore statistico (la verifica è ovvia).

Proposizione II.2 Lo spazio degli operatori statistici è convesso.

Estremalità degli stati puri Adesso, uno stato ψ è puro se il suo operatore statistico associato $W = |\psi\rangle \langle \psi|$ non è scrivibile come combinazione convessa (non banale) di altri operatori statistici, cioè se è **estremale** nell'insieme (che abbiamo dimostrato essere **convesso**) degli operatori statistici. Infatti, valga

$$W = \alpha_1 W_1 + \alpha_2 W_2$$

con

$$W_1 = \sum_i p_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|, \quad W_2 = \sum_i \pi_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|.$$

Calcoliamo il valor medio di W e di $\alpha_1 W_1 + \alpha_2 W_2$ sullo stato ψ , abbiamo

$$1 = \alpha_1 \langle \psi | W_1 | \psi \rangle + \alpha_2 \langle \psi | W_2 | \psi \rangle,$$

ora, siccome $0 \le \langle \psi | W_{1,2} | \psi \rangle \le ||W_{1,2}|| \le 1$ e $1 = \alpha_1 + \alpha_2$ con $\alpha_1, \alpha_2 \ne 0$, si ha

$$\langle \psi | W_{1,2} | \psi \rangle = 1$$

da cui

$$1 = \sum_{i} p_{i} \left| \left\langle \varphi_{i} \right| \psi \right\rangle \right|^{2} = \sum_{i} \pi_{i} \left| \left\langle \phi_{i} \right| \psi \right\rangle \right|^{2}$$

da cui, essendo le somme dei p_j e dei π_j rispettivamente pari a 1, $|\langle \varphi_i | \psi \rangle|, |\langle \phi_i | \psi \rangle| \leq 1$, si deduce che, per ogni i

$$1 = \left| \left\langle \varphi_i \right| \psi \right\rangle \right|^2 = \left| \left\langle \phi_i \right| \psi \right\rangle \right|^2$$

il che è vero se e solo se tutti i $|\psi_i\rangle$ e i $|\phi_i\rangle$ sono pari a $|\psi\rangle$ a meno di una fase, da cui $W_1=W_2=W$.

Teorema II.3 Gli stati puri sono estremali nell'insieme degli operatori statistici.

2. CARATTERIZZAZIONE DEGLI STATI PURI IN TERMINI DI W Ora, consideriamo di nuovo l'insieme degli operatori statistici e sia W uno stato puro, allora $W=W^{\dagger}$, ${\rm Tr}\,W=1$ e, in più, $W^2=W$, cosa immediata da verificare. Vale pure il viceversa, sia cioè dato un operatore statistico con $W^2=W$, siccome $W=W^{\dagger}$, allora W è un proiettore ortogonale. Notiamo che se fosse $W\,|u\rangle=0$ per ogni $|u\rangle$, allora ${\rm Tr}\,W=0$, sicché esiste un sottospazio non banale sul quale W è l'operatore identico, ne consegue che esiste $|u_0\rangle$ normalizzato per cui

$$W|u_0\rangle = |u_0\rangle$$
,

completato $|u_0\rangle$ a una base ortonormale $|u_n\rangle$ si ha

$$1 = \text{Tr } W = \langle u_0 | W | u_0 \rangle + \langle u_1 | W | u_1 \rangle + \ldots = 1 + \langle u_1 | W | u_1 \rangle + \ldots$$

essendo $\langle u_n | W | u_n \rangle \ge 0$ si conclude che per $n \ne 0$

$$0 = \langle u_n | W | u_n \rangle = \langle u_n | W^2 | u_n \rangle = (\langle u_n | W) (W | u_n \rangle) = ||W u_n|| \iff W |u_n \rangle = 0$$

quindi W è un proiettore sullo spazio generato da $|u_0\rangle$ e, dunque, rappresenta lo stato puro $|u_0\rangle$.

Teorema II.4 Un operatore statistico rappresenta uno stato puro se e solo se è idempotente.

II.1.3 Evoluzione temporale dell'operatore statistico

Evoluzione temporale

Abbiamo

$$W(t) = \sum_{i} p_{i} |\varphi_{i}(t)\rangle \langle \varphi_{i}(t)|$$

da cui, tornando alla notazione matematica.

$$\begin{split} \frac{\partial W}{\partial t}\psi &=& \sum_{i}p_{i}\frac{d}{dt}\left(\varphi_{i}\left(t\right),\psi\right)\varphi_{i}\left(t\right) = \sum_{i}p_{i}\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\varphi_{i}\left(t\right),\psi\right)\varphi_{i}\left(t\right) + \sum_{i}p_{i}\left(\varphi_{i}\left(t\right),\psi\right)\frac{\hat{H}}{i\hbar}\varphi_{i}\left(t\right) = \\ &=& -\sum_{i}p_{i}\left(\varphi_{i}\left(t\right),\frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi\right)\varphi_{i}\left(t\right) + \sum_{i}p_{i}\frac{\hat{H}}{i\hbar}\left[\left(\varphi_{i}\left(t\right),\psi\right)\varphi_{i}\left(t\right)\right] = \\ &=& \sum_{i}p_{i}\left[\frac{\hat{H}}{i\hbar}\left(\varphi_{i}\left(t\right)\circ\varphi_{i}\left(t\right)\right) - \left(\varphi_{i}\left(t\right)\circ\varphi_{i}\left(t\right)\right)\frac{\hat{H}}{i\hbar}\right]\psi \end{split}$$

per cui

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \left[\frac{H}{i\hbar}, \sum_{i} p_{i}\left(\varphi_{i}\left(t\right) \circ \varphi_{i}\left(t\right)\right)\right] = -\frac{1}{i\hbar}\left[W\left(t\right), H\right]$$

Evoluzione sugli autostati di H

Il caso che ci interessa è quello di un gas di particelle in un volume finito. In queste ipotesi, la hamiltoniana del sistema ammette un insieme completo di autovettori $|n\rangle$, ognuno all'autovalore E_n ed è conveniente calcolare W su questa base,

$$W_{jk} = \sum_{i} p_i \langle \psi_i | k \rangle \langle j | \psi_i \rangle,$$

sicché, per l'evoluzione temporale

$$W_{jk}(t) = \sum_{i} p_{i} \langle \psi_{i}(t) | k \rangle \langle j | \psi_{i}(t) \rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_{k} - E_{j})\right) \sum_{i} p_{i} \langle \psi_{i}(0) | k \rangle \langle j | \psi_{i}(0) \rangle =$$

$$= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_{k} - E_{j}) t\right) W_{jk}(0)$$

da cui la matrice densità è indipendente dal tempo se e solo se è diagonale.

Media temporale delle osservabili La media temporale della matrice densità è facile da calcolare. I termini diagonali sono costanti e perciò hanno media eguale a se stessi. Siccome i termini fuori diagonale sono oscillanti hanno media nulla. Ne viene che per calcolare il valor medio di una osservabile basta utilizzare la matrice ottenuta togliendo gli elementi fuori diagonale dalla matrice densità.

II.1.4 Distribuzione di Boltzmann in meccanica quantistica

Sistema quantistico all'equilibrio termico Il valor medio (temporale) di una osservabile all'equilibrio termico si ottiene, passando nella base degli autostati di H, per mezzo di una matrice densità diagonale e indipendente dal tempo,

$$\langle A \rangle = \sum_{n} W_{nn} \langle n | A | n \rangle.$$
 (II.1)

Visto che

$$\sum_{n} W_{nn} = \sum_{n} \sum_{i} p_{i} \langle \psi_{i} | n \rangle \langle n | \psi_{i} \rangle = \sum_{i} p_{i} = 1,$$

possiamo riscrivere la (II.1) come

$$\langle A \rangle = \text{Tr} (A \rho)$$

dove ρ è l'operatore statistico associato a $\{|n\rangle, W_{nn} \equiv p_n\}_{n \in \mathbb{N}}$.

Teoria di Planck dell'equilibrio termico Nel suo studio sul corpo nero, Planck (Teoria dell'irraggiamento del calore, 1900), ha suggerito la seguente forma per p_n

$$p_n \equiv \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z}, \ Z = \sum_m \exp(-\beta E_m)$$

che, come si vede, è in completa analogia con la distribuzione di Boltzmann (se questa fosse costruita con una suddivisione dello spazio non in celle a impulso e posizione costanti, ma a energia fissata e pari ai livelli quantistici, cioè identificando domini — insiemi di celle a energia costante — fatti di una singola cella).

In senso quantistico, la temperatura si definisce direttamente via la relazione $\beta \equiv 1/kT$. Detto questo, esprimiamo ρ in funzione dell'hamiltoniana. La cosa è possibile, dal momento che

$$\rho |n\rangle = \sum_{m} p_{m} |m\rangle \langle m|n\rangle = p_{n} |n\rangle = \frac{\exp(-\beta E_{n})}{Z} |n\rangle,$$

sicché abbiamo

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H) \tag{II.2}$$

$$Z = \operatorname{Tr} \exp\left(-\beta H\right) \tag{II.3}$$

Andiamo a vedere come si calcola il valor medio della hamiltoniana. Visto che la prescrizione per il calcolo è identica a quella classica (a parte le differenza di significato assunta dai valori E_n), il risultato è lo stesso, come si verifica immediatamente,

$$\langle H \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n} E_n \exp(-\beta E_n) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

Ancora, grazie alla perfetta analogia con la meccanica classica, possiamo porre

$$S = k \left(\log Z - \beta \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right).$$

Teorema di Nernst o terzo principio Nonostante la definizione sia la stessa del caso classico, stavolta la S non incorre nei problemi classici per quanto riguarda il limite $T \to 0$.

Per tener conto della degenerazione degli autovalori E_n , supponiamo che questi siano tutti diversi e che g_n sia la rispettiva degenerazione. Allora

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} g_n \exp(-\beta E_n) = g_0 \exp(-\beta E_0) \left[1 + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{g_n}{g_0} \exp(-\beta (E_n - E_0)) \right]$$

per $\beta \to \infty$, si ha

$$\log Z \approx \log g_0 - \beta E_0 + \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\beta \left(E_1 - E_0\right)\right) + \dots$$

da cui

$$S = k \left(\log g_0 - \beta E_0 + \beta E_0 + \ldots \right)$$

e passando al limite

$$\lim_{T \to 0} S = k \log g_0$$

che è un limite finito. Per di più, quasi sempre, il fondamentale è non degenere, sicché

$$\lim_{T \to 0} S = 0$$

(teorema di Nernst, o terzo principio della termodinamica).

Teoria di Planck dell'oscillatore armonico Per concludere, riportiamo l'applicazione di quanto visto a un sistema termalizzato di oscillatori armonici. Fu proprio in quest'ambito che Planck suggerì la forma di sopra per la ρ .

Nella teoria di Planck (celle nello spazio μ a energia praticamente costante e di area h) gli autovalori per l'oscillatore armonico valgono

$$E_n = nh\nu, E_0 = 0$$

dove ν è la frequenza propria degli oscillatori (supposti, ovviamente, tutti eguali). Allora

$$Z = \sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)^n = \frac{1}{1 - \exp\left(-\beta h\nu\right)}$$

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \log\left[1 - \exp\left(-\beta h\nu\right)\right] =$$

$$= \frac{h\nu \exp\left(-\beta h\nu\right)}{1 - \exp\left(-\beta h\nu\right)} = \frac{h\nu}{\exp\left(\beta h\nu\right) - 1}.$$

Torneremo più tardi a usare queste formule per ricavare la formula di Planck per la distribuzione dell'energia del corpo nero.

II.2 Introduzione alle statistiche quantistiche

II.2.1 Campo elettromagnetico in una cavità

Forma del potenziale vettore in una cavità Consideriamo una cavità cubica, di spigolo a, le cui pareti siano perfettamente riflettenti. Fissiamo gli assi xyz paralleli agli spigoli e sia l'origine coincidente con un vertice del cubo. Vogliamo determinare il campo elettromagnetico all'interno della cavità.

In gauge di Coulomb, il potenziale vettore \mathbf{A} (d'ora in avanti usiamo il grassetto per denotare i vettori nello spazio tridimensionale) soddisfa all'equazione di D'Alembert. Procediamo per separazione di variabili

$$\mathbf{A}\left(t,\mathbf{x}\right) = \mathbf{a}\left(\mathbf{x}\right)T\left(t\right)$$

allora

$$\Box \mathbf{A}\left(t,\mathbf{x}\right) = T\left(t\right)\Delta\mathbf{a}\left(\mathbf{x}\right) - \frac{1}{c^{2}}\ddot{T}\left(t\right)\mathbf{a}\left(\mathbf{x}\right) = 0$$

da cui, se $\mathbf{a}(\mathbf{x}) \doteqdot (a_1, a_2, a_3)(\mathbf{x}),$

$$T(t) \Delta a_i(\mathbf{x}) - \frac{1}{c^2} \ddot{T}(t) a_i(\mathbf{x}) = 0 \iff \frac{\Delta a_i}{a_i}(\mathbf{x}) = \frac{1}{c^2} \frac{\ddot{T}}{T}(t).$$

Posto $k \ge 0$,

$$\frac{1}{c^2}\frac{\ddot{T}}{T} = -k^2 \Rightarrow \ddot{T} = -\omega^2 T; \ \Delta \mathbf{a}(\mathbf{x}) + k^2 \mathbf{a}(\mathbf{x}) = 0$$

dove $\omega \doteq \sqrt{(ck)^2}$. Il vettore **a** risolve perciò l'equazione di Helmholtz. Ne consegue che ciascuna componente di **a** è sovrapposizione (come serie o integrale di Fourier) di onde piane del tipo $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$, con $|\mathbf{k}|^2 = k^2$.

 $\begin{array}{c} Campo\\ elettromagnetico \end{array}$

I campi ${\bf E}$ e ${\bf B}$ saranno dati dalla sovrapposizione delle onde piane aventi potenziale $T(t)\,e^{i{\bf k}\cdot{\bf x}}{\bf \hat{e}}.$ Abbiamo

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{1}{c}\dot{T}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\hat{\mathbf{e}}$$

per calcolare **B**, teniamo conto del fatto che

$$\operatorname{curl}(f(\mathbf{x})\mathbf{v}) = \operatorname{grad}(f(\mathbf{x})) \times \mathbf{v}$$

essendo

$$\operatorname{grad}\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\right) = \frac{\omega}{c}\hat{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

troviamo

$$\mathbf{B} = \operatorname{curl} \mathbf{A} = \frac{\omega}{c} T(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \left(\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}} \right)$$

Condizioni al contorno Sulle soluzioni trovate dobbiamo imporre le condizioni al contorno. Considerando che le pareti sono perfettamente conduttrici, ricaviamo che la componente di \mathbf{E} tangente alle pareti (sulle pareti stesse) è nulla. Imponendo la condizione sulle pareti x=0, y=0 e z=0 alla funzione $\mathbf{f}(\mathbf{x})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\hat{\mathbf{e}}$ otteniamo

$$\mathbf{f}_x(\mathbf{x}) = \cos k_1 x \sin k_2 y \sin k_3 z;$$

$$\mathbf{f}_{y}\left(\mathbf{x}\right) = \sin k_{1}x \cos k_{2}y \sin k_{3}z;$$

$$\mathbf{f}_z(\mathbf{x}) = \sin k_1 x \sin k_2 y \cos k_3 z;$$

con

$$\sum_{i=1}^{3} k_i^2 = |\mathbf{k}|^2$$

Imponiamo ora le condizioni al contorno sulle pareti x = a, y = a, z = a, otteniamo, per ogni terna $\mathbf{n} \doteq (n_1, n_2, n_3)$ di numeri interi positivi,

$$k_i = n_i \frac{\pi}{a}$$

perciò.

$$\left(\frac{n_1}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{2a}\right)^2 = \frac{\nu^2}{c^2}$$

Ne deriva allora che la parte spaziale del campo \mathbf{B} è la funzione $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ data da

$$\mathbf{g}_x(\mathbf{x}) = \sin k_1 x \cos k_2 y \cos k_3 z;$$

$$\mathbf{g}_y(\mathbf{x}) = \cos k_1 x \sin k_2 y \cos k_3 z;$$

$$\mathbf{g}_z(\mathbf{x}) = \cos k_1 x \cos k_2 y \sin k_3 z.$$

Infine, abbiamo

$$\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} -\frac{1}{c} \dot{T}_{\mathbf{n}} \left(t \right) \mathbf{f}_{\mathbf{n}} \left(\mathbf{x} \right), \ \mathbf{B} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3} \frac{\omega_{\mathbf{n}}}{c} T_{\mathbf{n}} \left(t \right) \mathbf{g}_{\mathbf{n}} \left(\mathbf{x} \right)$$

Ad ogni terna $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ corrispondono due modi normali di vibrazione a frequenza ν , questo perché, fissato \mathbf{k} i vettori campo elettrico indipendenti possibili sono due, nelle due direzioni (indipendenti) ortogonali a \mathbf{k} .

II.2.2 Lo spazio delle fasi della meccanica statistica

1. NUMERO DI OSCILLAZIONI INDIPENDENTI Andiamo a contare il numero di modi normali indipendenti per l'oscillazione dei campi elettromagnetici a frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$. A parte la degenerazione due per la polarizzazione, le oscillazioni a frequenza ν indipendenti sono tante quante le terne intere $(n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^3$ tali che

$$\left(\frac{n_1}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{2a}\right)^2 = \frac{\nu^2}{c^2}.$$

Se rappresentiamo tali terne come punti di un reticolo in tre dimensioni, si ha che tutte le terne per cui $\nu \leq \nu_0$ sono quelle contenute nell'ottante positivo e in una sfera di raggio

$$r = \frac{2a\nu_0}{c}$$

Siccome la densità dei punti reticolari è 1, i punti considerati sono in numero pari a

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \frac{8a^3 \nu_0^3}{c^3} = \frac{4\pi a^3 \nu_0^3}{3c^3}$$

Ne consegue che il numero dei punti del reticolo corrispondente alle oscillazioni di frequenza compresa tra ν e $\nu+d\nu$ è dato da

$$\frac{12\pi a^3 \nu_0^2}{3c^3}$$

Il numero di oscillazioni proprie contenute nell'intervallo tra ν e $\nu+d\nu$ è pertanto

$$N(\nu) = \frac{8\pi a^3 \nu^2}{c^3} = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3}$$

2. SPAZIO DELLE FASI DELLA MECCANICA STATISTICA Finora abbiamo supposto la cavità riempita di radiazione. Potremmo adesso pensare di immettere nella cavità delle particelle non interagenti. Si tratterebbe allora di risolvere l'equazione di Schrödinger tridimensionale per un potenziale cubico infinito. D'altra parte, grazie alla relazione di de Broglie, la soluzione di quest'ultimo problema è immediata. La quantizzazione del vettore ${\bf k}$ per il campo elettromagnetico corrisponde alla quantizzazione dell'impulso della particella nella scatola. Avendo ${\bf p}=\hbar {\bf k}$, abbiamo che i valori consentiti per l'impulso sono

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{2a}\mathbf{n} = \frac{h}{2a}\mathbf{n} \tag{II.4}$$

dove \mathbf{n} è una terna intera. Allora, il numero di stati indipendenti con impulso p_i tra p_i e $p_i + dp_i$ vale

$$dn_i = \frac{2a}{h}dp_i,$$

Ne segue che il numero di stati con impulso \mathbf{p} entro $d^3\mathbf{p}$ è

$$dn = \frac{8V}{h^3}d^3\mathbf{p}.$$

3. CALCOLO DI g(p) Siccome la hamiltoniana commuta con l'impulso, gli autostati della hamiltoniana sono i ket $|\mathbf{p}\rangle$ con \mathbf{p} dato dalla relazione (II.4). A ogni autovalore della hamiltoniana, $|\mathbf{p}|^2/2m$, corrispondono 8 diversi ket $|\mathbf{p}\rangle$ (in ogni direzione se ne hanno due, nei due versi possibili). Perciò se g(p) corrisponde al numero stati per dominio (e un dominio è fissato da $p = |\mathbf{p}|$) troviamo

$$g(p) dp = \frac{1}{8} \frac{8V}{h^3} d^3 \mathbf{p} = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

sicché, si conclude che

$$g\left(p\right) = \frac{4\pi V}{h^3} p^2.$$

g(p) dp si dice anche **spazio delle fasi** della meccanica statistica.

Una particella dotata di spin (o un fotone, che è polarizzato) ha una degenerazione ulteriore per l'energia, dovuta alla commutazione della hamiltoniana con lo spin. Se s è lo spin della particella si ha

$$g(p) = (2s+1)\frac{4\pi V}{h^3}p^2$$

Nel caso di un fotone, s = 1/2 e perciò

$$g\left(p\right) = \frac{8\pi V}{h^3} p^2.$$

Prima di proseguire notiamo che, in base alla formula ottenuta g(0) = 0. Tuttavia, nel mio reticolo di terne intere la $\mathbf{n} = 0$ può essere una soluzione fisica accettabile (cosa che non accade per i fotoni, $p \neq 0$, ma può accadere per la materia). Nei problemi in cui p = 0 è rilevante si corregge la formula di sopra ponendo

$$g\left(p\right) = \left(2s+1\right) \frac{4\pi V}{h^3} p^2 + \delta\left(p\right)$$

(per cui a p = 0, il numero di stati indipendenti è proprio 1, cioè il vettore $\mathbf{n} = 0$).

Spazio delle fasi ed energia Siccome g indica il numero di celle per dominio e un dominio è definito dall'energia, è interessante esprimere g in funzione di E. Abbiamo

$$g(E) dE = g(p) dp$$

Per la materia

$$E = p^2/2m,$$

sicché

$$dE = \frac{p}{m} dp = \sqrt{\frac{2E}{m}} dp.$$

Dunque,

$$g\left(E\right)\,dE=g\left(\sqrt{2mE}\right)\sqrt{\frac{m}{2E}}\,dE=\frac{4\pi V}{h^3}\left(2m^3E\right)^{1/2}\,dE$$

cioè,

$$g\left(E\right) = \frac{4\pi V}{h^3} \left(2m^3 E\right)^{1/2}$$

Spazio delle fasi di un fotone Nel caso di un fotone,

$$p = \hbar k = h \frac{\nu}{c} = h^2 \frac{\nu^2}{c^2}$$
$$dp = \frac{h}{c} d\nu$$

perciò.

$$N(\nu) d\nu = g(h\nu/c) \frac{h}{c} d\nu = \frac{8\pi V}{h^3} h^2 \frac{\nu^2}{c^2} \frac{h}{c} d\nu$$
$$N(\nu) = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3}$$

che è la formula ottenuta prima.

g e volume nello spazio delle fasi

Come abbiamo detto g corrisponde al numero di stati indipendenti a impulso o energia (o frequenza, nel caso dei fotoni) fissati. Nel limite semiclassico della meccanica quantistica, gli autovalori della hamiltoniana si calcolano scegliendo regioni nello spazio delle fasi a energia pari all'autovalore cercato, di modo che tra una regione e quella contigua sia compreso un volume pari a h^3 . Ne deriva che il volume di un dominio è h^3 , la qualcosa risolve il problema della determinazione di Δ che avevamo incontrato nella costruzione classica di Boltzmann.

Nel problema discusso sopra (particella in una scatola), noi abbiamo visto che lo spazio degli impulsi veniva suddiviso in celle di volume $h^3/8V$. Ivi, uno stato corrisponde, come detto sopra, a 8 celle, perciò il volume di ogni stato è

$$\frac{h^3}{V}$$

Il volume del dominio considerato è invece $4\pi p^2 dp$, sicché il numero di stati indipendenti a impulso tra p e p+dp è

$$g(p) dp = 4\pi p^2 dp \frac{V}{h^3}$$

che corrisponde a quanto trovato prima. Abbiamo così fornito una interpretazione in termini di volumi nello spazio delle fasi della meccanica quantistica. Si ha così che essa legittima la costruzione di Boltzmann, con la prescrizione di suddividere lo spazio μ in domini a energia fissata.

II.3 Dalla meccanica classica alla meccanica quantistica

II.3.1 Equivalenza del campo elettromagnetico con un sistema di oscillatori lineari

Lagrangiana del campo elettromagnetico La lagrangiana del campo elettromagnetico all'interno della cavità di cui nella sezione precedente è

$$L = \int_{V} \mathcal{L} d^{3}\mathbf{x} = \frac{1}{8\pi} \int_{V} \left(\mathbf{E}^{2} - \mathbf{B}^{2} \right) d^{3}\mathbf{x}$$

I set $\{\mathbf{f_n}\}$ e $\{\mathbf{g_n}\}$ sono ortogonali in L^2 . Come noto si ha

$$\int_{0}^{a} \sin \frac{\pi n_{1}x}{a} \cos \frac{\pi n'_{1}x}{a} dx = 0$$

$$\int_{0}^{a} \cos \frac{\pi n_{1}x}{a} \cos \frac{\pi n'_{1}x}{a} dx = \int_{0}^{a} \sin \frac{\pi n_{1}x}{a} \sin \frac{\pi n'_{1}x}{a} dx = \frac{1}{2} a \delta_{n_{1}, n'_{1}}$$

Perciò

$$\int_{V} \mathbf{f_{n}} \cdot \mathbf{f_{n'}} d^{3}\mathbf{x} = \int_{V} \cos \frac{\pi n_{1}x}{a} \cos \frac{\pi n'_{1}x}{a} \sin \frac{\pi n_{2}y}{a} \sin \frac{\pi n'_{2}y}{a} \sin \frac{\pi n_{3}z}{a} \sin \frac{\pi n'_{3}z}{a} d^{3}\mathbf{x} + \dots =$$

$$= \int_{0}^{a} \cos \frac{\pi n_{1}x}{a} \cos \frac{\pi n'_{1}x}{a} dx \int_{0}^{a} \sin \frac{\pi n_{2}y}{a} \sin \frac{\pi n'_{2}y}{a} dy \int_{0}^{a} \sin \frac{\pi n_{3}z}{a} \sin \frac{\pi n'_{3}z}{a} dz + \dots =$$

$$= \left(\frac{1}{2}a\right)^{3} \delta_{n_{1}n'_{1}} \delta_{n_{2}n'_{2}} \delta_{n_{3}n'_{3}} + \dots = \frac{V}{8} \delta_{\mathbf{n},\mathbf{n'}} + \dots = \frac{3}{8} V \delta_{\mathbf{n},\mathbf{n'}}$$

Si ha quindi

$$\int_{V} \mathbf{E}^{2} d^{3}\mathbf{x} = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{n}'} \frac{\dot{T}_{\mathbf{n}}\left(t\right) \dot{T}_{\mathbf{n}'}\left(t\right)}{c^{2}} \int \mathbf{f}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{f}_{\mathbf{n}'} d^{3}\mathbf{x} = \frac{3}{8} \frac{V}{c^{2}} \sum_{\mathbf{n}} \dot{T}_{\mathbf{n}}^{2}\left(t\right)$$

e, analogamente,

$$\int_{V} \mathbf{B}^{2} d^{3}\mathbf{x} = \frac{3}{8} \frac{V}{c^{2}} \sum_{\mathbf{n}} \omega_{\mathbf{n}}^{2} T_{\mathbf{n}}^{2} (t)$$

La lagrangiana del campo elettromagnetico è allora

$$L = \frac{3}{32\pi} \frac{V}{c^2} \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{1}{2} \dot{T}_{\mathbf{n}}^2(t) - \omega_{\mathbf{n}}^2 T_{\mathbf{n}}^2(t) \right)$$

A questo punto basta un semplice cambio di scala, $T_{\mathbf{n}} \to q_{\mathbf{n}}$, per avere

$$L = \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^2 \left(t \right) - \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^2 \right)$$

Ne deriva il seguente

Teorema II.5 Il campo elettromagnetico in una cavità perfettamente riflettente è dato dalla sovrapposizione di un'infinità numerabile di modi normali, ciascuno dei quali è equivalente a un oscillatore armonico lineare di massa unitaria che oscilla alla frequenza del modo normale detto. Il campo elettromagnetico è perciò equivalente a un sistema di oscillatori armonici.

II.3.2 Cavità termalizzata e legge di Rayleigh-Jeans

Corpo nero Visto che un corpo nero è dato da una cavità termalizzata alla temperatura T, abbiamo che la densità volumica di energia media $u_{\nu}(\nu,T)$ contenuta nella cavità e dovuta ai modi normali con frequenze tra ν e $\nu + d\nu$, è pari all'energia media di un numero $N(\nu)$ di oscillatori armonici lineari all'equilibrio termico a temperatura T, divisa per il volume, dove $N(\nu)$ è il numero di modi normali del campo elettromagnetico tra ν e $\nu + d\nu$.

Infatti, $u_{\nu}(\nu,T)$ è tale che

$$u(T) = \left\langle \frac{1}{8\pi} \left(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2 \right) \right\rangle = \int u_{\nu} \left(\nu, T \right) d\nu$$

ma

$$\frac{1}{8\pi}\left(\mathbf{E}^2+\mathbf{B}^2\right) = \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{1}{2}\dot{q}_{\mathbf{n}}^2\left(t\right) + \frac{1}{2}\omega_{\mathbf{n}}^2q_{\mathbf{n}}^2\right)$$

e

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^2 \left(t \right) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^2 \right)$$

dunque

$$u\left(T\right) = \left\langle u\right\rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}} \left\langle \frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^{2}\left(t\right) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^{2} q_{\mathbf{n}}^{2} \right\rangle$$

e

$$u_{\nu}\left(\nu,T\right) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}\left(\nu\right)}^{\mathbf{n}\left(\nu+d\nu\right)} \left\langle \frac{1}{2} \dot{q}_{\mathbf{n}}^{2}\left(t\right) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{n}}^{2} q_{\mathbf{n}}^{2} \right\rangle = \frac{N\left(\nu\right)}{V} kT$$

visto che l'energia media di un oscillatore armonico è (dalla legge di equipartizione) pari a kT.

Legge di Rayleigh-Jeans In definitiva, dunque

$$u_{\nu}(\nu, T) = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} \frac{kT}{V} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT$$

che è la legge di Rayleigh-Jeans.

II.3.3 Legge di Planck per il corpo nero

Legge di Planck

Se sostituiamo il valor medio classico kT per l'energia dell'oscillatore armonico, con il valor medio quantistico calcolato tramite la (II.2), concludiamo

$$u_{\nu}\left(\nu,T\right)=\frac{8\pi\nu^{2}}{c^{3}}\frac{h\nu}{\exp\left(\beta h\nu\right)-1}=\frac{8\pi}{c^{3}}\frac{h\nu^{3}}{\exp\left(h\nu/kT\right)-1}$$

che è la ben nota legge di Planck per la distribuzione di corpo nero.

Meccanica classica e meccanica quantistica Notiamo due cose importanti. La prima è che la legge di Planck asintotizza a quella di Rayleigh-Jeans per grandi temperature, $kT\gg h\nu$. La seconda è che la legge di Rayleigh-Jeans è stata ottenuta a partire dal teorema di equipartizione. Questo è stato ricavato dalla distribuzione classica di Boltzmann che è perfettamente eguale a quella quantistica (II.2). Il fatto è che per ottenere l'equipartizione abbiamo reso continua la distribuzione di Boltzmann, in pratica trascurando le dimensioni finite di Δ . Se ne conclude che la meccanica classica non è più valida quando le dimensioni di Δ , cioè h, divengono rilevanti rispetto alle dimensioni caratteristiche del problema, nel caso del corpo nero, kT/ν .

II.3.4 Il problema dei calori specifici

Equipartizione e meccanica classica Come emerge dalle sottosezioni precedenti, ci troviamo nella situazione paradossale che il più importante risultato della meccanica statistica classica, l'equipartizione dell'energia, è in realtà quello più vacillante dal punto di vista della meccanica quantistica. In particolare, legato alla equipartizione, sta il problema dei calori specifici che, dal punto di vista classico ha del misterioso.

Calore specifico di un gas perfetto

In base alla meccanica classica, un gas perfetto monoatomico ha calore specifico $C_V = 3/2\mathcal{N}_{\mathrm{A}}k$, poiché i gradi di libertà del sistema sono tre e a ognuno compete l'energia 1/2kT. La cosa è ben verificata sperimentalmente solo per un certo intervallo di temperature. Se consideriamo gas biatomici, le cose cominciano ad andare peggio. Con lo stesso ragionamento di prima, si dovrebbe trovare un calore specifico $C_V = 5/2\mathcal{N}_{\mathrm{A}}k$, la qualcosa è vera solo molto parzialmente. Per esempio, si rinviene che per temperature piuttosto basse C_V diviene pari a quello di un gas monoatomico. C'è di più: per quale motivo nel conteggiare i gradi di libertà ci dimentichiamo di quelli interni, degli elettroni, dei nuclei, eccetera..? Sembra che alcuni gradi di libertà risultino del tutto congelati, anche a temperature elevate...

Calore specifico e terzo principio della termodinamica Abbiamo visto che il terzo principio della termodinamica implica che l'entropia a temperatura tendente a 0 sia nulla. D'altronde

$$S(T') - S(T) = \int_{T}^{T'} \frac{C_V(T)}{T} dT$$

perciò, si ha che $C_V(T)/T$ deve avere limite finito per $T \to 0$. Se $C_V(T)$ ammette limite finito, allora esso deve essere nullo.

Calore specifico dei solidi Vediamo che in meccanica statistica classica non si riesce a rendere conto del fatto che

 $C_V(T) \to 0$. Come abbiamo visto per i gas, il principio di equipartizione impone, infatti, $C_V(T) = \text{const} \neq 0$.

Consideriamo, infatti, il modello di Einstein per i solidi. Schematizziamo gli ioni come oscillatori armonici eguali con centri di forza fissati ai vertici del reticolo cristallino. Un solido viene perciò a essere un gas di oscillatori tridimensionali che supporremo, per semplicità, isotropi.

Legge di Dulong-Petit La hamiltoniana di un singolo oscillatore è

$$H = \frac{\left|\mathbf{p}\right|^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \left|\mathbf{q}\right|^2.$$

La hamiltoniana è dunque una forma quadratica avente 6 gradi di libertà, dal teorema di equipartizione si ha allora

$$U = N \langle H \rangle = 3NkT$$

perciò il calore specifico molare risulta

$$C_V = \mathcal{N}_{A} \frac{d}{dT} \langle H \rangle = 3 \mathcal{N}_{A} k = 3 R$$

che è la legge di Dulong-Petit. Contrariamente a quanto richiesto dal teorema di Nernst, $C_V \nrightarrow 0$ per $T \to 0$.

Legge di Einstein D'altra parte, come nella trattazione à la Planck del corpo nero, seguendo Einstein, possiamo provare a mantenere il modello di gas andando a usare la formula quantistica ricavata dalla (II.2). Avremmo

$$Z = \sum_{N=1}^{+\infty} \frac{(N+1)(N+2)}{2} \left(e^{-h\nu/kT}\right)^{N}$$

dove il primo fattore tiene conto della degenerazione su N. Per semplicità, riferiamoci al caso unidimensionale. Abbiamo

$$U = \frac{Nh\nu}{\exp\left(h\nu/kT\right) - 1}$$

da cui

$$C_V = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} = \mathcal{N} \frac{h^2\nu^2}{kT^2} \frac{1}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} e^{h\nu/kT}$$

Per $T \to 0$, il calore specifico converge a 0 esponenzialmente. Per temperature alte,

$$C_V \to \mathcal{N} \frac{h^2 \nu^2}{kT^2} \frac{k^2 T^2}{h^2 \nu^2} = \mathcal{N} k$$

che è, appunto, la legge unidimensionale di Dulong-Petit. Si riproduce, dunque, la stessa situazione che avevamo incontrato nel caso della formula di Planck per il corpo nero. Più avanti ci occuperemo della determinazione di C_V all'interno di un modello un po' più realistico per i solidi (modello di Debye).

II.4 Le statistiche di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac

Costruzione di Boltzmann in meccanica quantistica Per procedere alla determinazione delle statistiche quantistiche, ricapitoliamo brevemente le modalità della costruzione di Boltzmann. Anzitutto si dovrà tener conto della totale indistinguibilità delle particelle. In secondo luogo si procederà a suddividere lo spazio delle fasi μ in **domini** a energia fissata. (In questo contesto lo spazio delle fasi è inteso essere lo spazio degli autovalori della posizione, dell'impulso e dello spin). Il dominio a energia u_i conterrà N_i particelle. La conoscenza delle occupazioni N_i è sufficiente alla determinazione dello stato macroscopico. Un ulteriore livello di conoscenza è rappresentato dalla suddivisione in celle dei singoli domini. Una cella rappresenta la conoscenza più accurata possibile del sistema. Per esempio, per una particella senza spin, a un fissato istante, nello spazio μ , non sarà possibile determinare posizione ed impulso entro un volume h^3 , perciò le celle non potranno avere misura inferiore a h. La conoscenza delle occupazioni n_{ik} della cella k-esima del dominio i-esimo, comporta la conoscenza completa dello stato microscopico del sistema.

Esempi di suddivisione in celle Nel problema dell'oscillatore armonico unidimensionale, ogni dominio ha volume h, perciò ogni dominio comprende una sola cella. La cosa è consistente col fatto che l'hamiltoniana dell'oscillatore unidimensionale è non degenere e la conoscenza dell'energia fissa univocamente lo stato della particella.

Nel problema della scatola chiusa, invece, ogni dominio comprende g(p) celle.

Complessioni

Si noti come in meccanica quantistica si rinuncia alla conoscenza della complessione in conseguenza della indistinguibilità delle particelle.

Principio di spin e statistica

Come noto, in teoria quantistica relativistica, si riesce a dimostrare il principio di spin e statistica secondo il quale particelle con spin intero occupano stati simmetrici e particelle con spin semi-intero occupano stati antisimmetrici. Se ne ha subito il principio di esclusione di Pauli, secondo il quale nei sistemi di spin semi-intero non possono esistere due particelle aventi gli stessi numeri quantici, cioè occupanti la stessa cella.

II.4.1 Statistica di Bose-Einstein di particelle non interagenti

Spin e statistica

La statistica di Bose-Einstein si applica ai sistemi di particelle con spin intero. In questo caso, non esistono limitazioni sul numero di particelle in una cella. Detto questo, procediamo alla costruzione di Boltzmann per il sistema detto.

Costruzione di Boltzmann Come sappiamo, si tratta di determinare la configurazione macroscopica $\{N_i, u_i\}$ cui corrisponde il numero massimo degli stati microscopici compatibili (ricordiamo ancora che uno stato microscopico è fissato dalle occupazioni n_{ik} delle celle).

Calcolo del numero di stati microscopici per un dato macroscopico Calcoliamo il numero W di modi di ripartire le particelle tra le celle dei domini (stati microscopici), una volta assegnata la configurazione $\{N_i, u_i\}$. Poi massimizzeremo W.

In un dominio abbiamo N_i particelle e g_i celle. Se schematizziamo un dominio con una scatola a pareti removibili, possiamo ripartire in modo diverso le particelle permutando le particelle stesse, come le pareti (che sono $g_i - 1$). Il numero totale di permutazioni è dunque $(N_i + g_i - 1)!$. D'altra parte, permutando solo le particelle o solo le pareti, lo stato microscopico non cambia, sicché

$$W = \prod_{i} \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

dove la produttoria è estesa a tutti domini.

 $\begin{array}{ccc} \mathbf{Massimizzazione} \\ \mathbf{di} \ \ W \end{array}$

Per calcolare il massimo di W è, al solito, conveniente procedere a massimizzare il logaritmo di W, sicché

$$\log W = \sum_{i} \log (N_i + g_i - 1)! - \sum_{i} \log N_i! - \sum_{i} \log (g_i - 1)!$$

Per proseguire usiamo l'approssimazione di Stirling, tenendo conto del fatto che possono sorgere problemi per il termine in g_i a energie basse (quando la degenerazione può essere molto bassa). Ad ogni modo, abbiamo

$$\log W \approx \sum_{i} (N_{i} + g_{i} - 1) \left[\log (N_{i} + g_{i} - 1) - 1 \right] - \sum_{i} N_{i} \left(\log N_{i} - 1 \right) +$$

$$- \sum_{i} (g_{i} - 1) \left[\log (g_{i} - 1) - 1 \right]$$

$$\approx \sum_{i} (N_{i} + g_{i}) \log (N_{i} + g_{i}) - \sum_{i} N_{i} \log N_{i} - \sum_{i} g_{i} \log g_{i}$$

Poiché stiamo lavorando alla costruzione di Boltzmann abbiamo i vincoli microcanonici $N=\sum_i N_i,\,U=\sum_i u_i N_i.$ Perciò

$$\sum_{i} dN_i = 0, \ \sum_{i} u_i dN_i = 0$$

Usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, abbiamo

$$d\log W + \alpha \sum dN_i + \beta \sum u_i dN_i = 0$$

ridefinendo opportunamente α e β , abbiamo

$$\sum_{i} \left[\log \left(N_i + g_i \right) dN_i - \log N_i dN_i + \alpha dN_i + \beta u_i dN_i \right] = 0 \Longrightarrow \log \left(1 + \frac{g_i}{N_i} \right) + \alpha + \beta u_i = 0.$$

Distribuzione cercata

Abbiamo così

$$1 + \frac{g_i}{N_i^0} = e^{-\alpha} e^{-\beta u_i}$$

$$N_i^0 = \frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{-\beta u_i} - 1}$$

da cui abbiamo la formula per l'occupazione media delle celle del dominio i-esimo,

$$\bar{n}_i^0 = \frac{N_i^0}{q_i} = \frac{1}{e^{-\alpha}e^{-\beta u_i} - 1}$$
 (II.5)

Significato fisico dei moltiplicatori di Lagrange Adesso si pone il problema di determinare le costanti α e β . Si effettua una trasformazione sul sistema mettendolo a contatto con l'esterno così da realizzare un cambiamento dell'energia o del numero di particelle e poi si torna a isolare il sistema stesso, ritornando così a una distribuzione del tipo di quella di sopra. Posto

$$S = k \log W$$

abbiamo

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T} \, dN$$

tuttavia

$$dS = k d \log W = k \sum_{i} \log \left(\frac{N_i^0 + g_i}{N_i^0} \right) dN_i^0 = k \sum_{i} \left(-\alpha dN_i^0 - \beta u_i dN_i^0 \right) =$$
$$= -\beta k dU - \alpha k dN$$

da cui

$$\beta = -\frac{1}{kT}, \ \alpha = \frac{\mu}{kT}$$

Distribuzione di Bose-Einstein Troviamo, infine, la distribuzione di **Bose-Einstein**,

$$\bar{n}_i^0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{u_i - \mu}{kT}\right) - 1} \tag{II.6}$$

Le particelle che soddisfano la distribuzione di Bose-Einstein si dicono **bosoni** (quelle che soddisfano la Fermi-Dirac, **fermioni**).

Si noti che, dovendo essere $\bar{n}_i^0 \geq 0$, dobbiamo avere $u_i \geq \mu$. In particolare il fondamentale deve avere energia maggiore del potenziale chimico.

II.4.2 Statistica di Fermi-Dirac

Spin e statistica

Procediamo alla costruzione di Boltzmann della statistica di Fermi-Dirac. Questa si applica alle particelle di spin semi-intero, perciò i numeri di occupazione delle celle in ogni dominio possono essere soltanto 0 o 1. Chiaramente questo ha un'influenza decisiva sulla forma della distribuzione, la quale è molto differente da quella di Bose-Einstein, così come le proprietà dei sistemi di fermioni differiscono notevolmente da quelle dei bosoni.

Costruzione di Boltzmann Calcoliamo i modi di ripartire le N_i particelle nelle g_i celle, ricordando che le particelle sono indistinguibili. Abbiamo immediatamente

$$W_i = \begin{pmatrix} g_i \\ N_i \end{pmatrix} = \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

da cui

$$W = \prod_{i} W_i.$$

Massimizziamo $\log W$, abbiamo, usando anche l'approssimazione di Stirling,

$$\log W = \sum_{i} g_i \log g_i - \sum_{i} N_i \log N_i - \sum_{i} (g_i - N_i) \log (g_i - N_i)$$

Avendo i vincoli microcanonici, col metodo dei moltiplicatori di Lagrange,

$$d\log W + \alpha \sum_{i} dN_{i} + \beta \sum_{i} u_{i} dN_{i} = 0$$

da cui

$$\sum_{i} dN_i \left[-\log N_i + \log \left(g_i - N_i \right) + \alpha + \beta u_i \right] = 0 \Longrightarrow \frac{g_i}{N_i} - 1 = e^{-\alpha} e^{-\beta u_i}$$

sicché

$$N_i^0 = \frac{g_i}{1 + e^{-\alpha}e^{-\beta u_i}}, \ \bar{n}_i^0 = \frac{1}{1 + e^{-\alpha}e^{-\beta u_i}}$$

Distribuzione di Fermi-Dirac Veniamo al calcolo di α e β . Procedendo esattamente come nel caso della Bose-Einstein, troviamo la distribuzione di Fermi-Dirac

$$\bar{n}_i^0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{u_i - \mu}{kT}\right) + 1} \tag{II.7}$$

Si noti come, in questo caso, non esistono vincoli coinvolgenti gli autovalori u_i e il potenziale chimico.

II.4.3 Distribuzioni quantistiche a partire dall'insieme grancanonico

Presentiamo una nuova derivazione delle distribuzioni di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac non basata sulle ipotesi dell'insieme microcanonico, ma che comunque richiede che le particelle non interagiscano.

Grande funzione di partizione La grande funzione di partizione per l'insieme grancanonico è

$$\Xi = \sum_{E_i, N_i} e^{-E_i/kT} e^{\mu N_j/kT}$$

dove E_i e N_j rappresentano tutti i valori possibili dell'energia e del numero di particelle totali del sistema. Avendo richiesto che le particelle siano indipendenti, abbiamo

$$E_i = \sum_{l} \varepsilon_l n_l$$

$$N_j = \sum_{l} n_l$$

al variare di l su tutte le celle del sistema e avendo posto ε_l energia della cella l-esima del sistema.

Sostituendo nella grande funzione di partizione abbiamo

$$\Xi = \sum_{\{n_k\}} e^{-\sum_l (\mu - \varepsilon_l) n_l / kT} = \sum_{\{n_k\}} \prod_l e^{-(\mu - \varepsilon_l) n_l / kT}$$

La successione di valori n_l che appaiono nella somma su $\{n_k\}$ non dipende dalla l-esima cella scelta, ma dalle proprietà fisiche del sistema (principio di spin e statistica), si conclude che si ha la possibilità di scambiare somma e prodotto in modo da ottenere

$$\Xi = \prod_{l} \sum_{n} e^{-(\mu - \varepsilon_l)n/kT}$$

dove n varia su tutti i valori possibili per l'occupazione di una cella. Ne abbiamo che

$$\Xi = \prod_l \Xi_l$$

52

Numero medio di particelle per cella

Il numero medio di particelle nella cella l-esima vale allora

$$\bar{n}_l = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{n_k\}} e^{\beta \sum_i n_i (\mu - u_i)} n_l = \frac{1}{\Xi} \frac{-1}{\beta} \frac{\partial \Xi}{\partial u_l} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial u_l} \log \Xi$$

Ma

$$\log \Xi = \sum_{i} \log \Xi_{i}$$

perciò

$$\bar{n}_l = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial u_l} \log \Xi_l = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi_l$$

Fermi-Dirac

Per la distribuzione di Fermi-Dirac, n=0 o 1, perciò

$$\Xi_l = 1 + e^{-(\mu - \varepsilon_l)/kT}$$

dunque,

$$\bar{n}_l = \frac{1}{e^{(\varepsilon_l - \mu)/kT} + 1}$$

Bose-Einstein

Per la Bose-Einstein, invece

$$\Xi_l = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-(\mu - \varepsilon_l)n/kT} = \frac{1}{1 - e^{-(\mu - \varepsilon_l)n/kT}},$$

da cui

$$\bar{n}_l = \frac{1}{e^{(\varepsilon_l - \mu)/kT} - 1}.$$

II.4.4 Limite classico

Condizione di classicità In questa sottosezione vedremo che sotto la condizione

$$N_i \ll g_i$$

cioè $\bar{n}_i \ll 1$, entrambe le statistiche quantistiche si riducono alla distribuzione classica di Boltzmann.

Numero di stati microscopici

Cominciamo con il riscrivere il numero degli stati microscopici associati a configurazioni macroscopiche $\{N_i\}$ assegnate. Abbiamo, con un minimo di approssimazione per la Bose-Einstein,

$$W_{\text{BE}} = \prod_{i} \frac{(g_i + N_i)!}{g_i! N_i!} = \prod_{i} \frac{(g_i + N_i) (g_i + N_i - 1) \dots (g_i + 1)}{N_i!}$$

$$W_{\text{FD}} = \prod_{i} \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} = \prod_{i} \frac{g_i (g_i - 1) \dots (g_i - N_i + 1)}{N_i!}$$

Nelle ipotesi della approssimazione, $\bar{n}_i \ll 1$, si ha

$$W_{\mathrm{BE}} pprox \prod_{i} rac{g_{i}^{N_{i}}}{N_{i}!} pprox W_{\mathrm{FD}}.$$

Si noti come l'approssimazione sia per difetto, nel caso della BE, e per eccesso nel caso della FD. Il limite comune ottenuto per il numero di stati microscopici sia denotato con $W_{\rm CL}$. Vediamo a quale distribuzione conduce $W_{\rm CL}$.

Limite classico: distribuzione di Boltzmann Come al solito passiamo a massimizzare log W_{CL} con i vincoli microcanonici. Abbiamo

$$\log W_{\text{CL}} = \sum_{i} (N_i \log g_i - N_i \log N_i + N_i)$$

$$0 = d \log W_{\text{CL}} + \alpha dN + \beta dU =$$

$$= \sum_{i} dN_i \left(\log \frac{g_i}{N_i} + \alpha + \beta u_i \right)$$

da cui

$$\frac{g_i}{N_i} = e^{-\alpha} e^{-\beta u_i} \Longrightarrow N_i = g_i e^{\alpha} e^{\beta u_i}$$

La condizione di normalizzazione si ottiene ponendo

$$N = e^{\alpha} \sum_{i} g_{i} e^{\beta u_{i}} \Longrightarrow e^{\alpha} = \frac{N}{Z}$$

dove abbiamo definito una funzione di partizione generalizzata rispetto a quella classica, perché in grado di tener conto delle degenerazioni sugli autovalori dell'energia,

$$Z = \sum_{i} g_i e^{\beta u_i}$$

In definitiva,

$$N_i = \frac{N}{Z}g_i e^{-u_i/kT} \tag{II.8}$$

che è (a parte le correzioni riguardanti la degenerazione) la distribuzione di Boltzmann.

Potenziale chimico e condizione di classicità Ricordiamo che le statistiche quantistiche hanno la seguente forma

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(u_i - \mu)/kT} \mp 1}$$

(dove il primo segno spetta alla BE e il secondo alla FD). Ne discende che la richiesta $\bar{n}_i \ll 0$, si traduce nel fatto che

$$e^{(u_i-\mu)/kT} \mp 1 \gg 1$$

cioè,

$$e^{(u_i-\mu)/kT}\gg 1$$

In queste condizioni,

$$\bar{n}_i^{\text{CL}} = e^{\mu/kT} e^{-u_i/kT}$$

il confronto con la (II.8) porta a concludere

$$e^{\mu/kT} = \frac{N}{Z} \tag{II.9}$$

che è vera al limite classico.

Abbiamo, per un sistema classico,

$$\mu = kT \log \frac{N}{Z}.$$

Se definiamo $a \equiv N/Z$, concludiamo

$$\bar{n}_i^{\text{CL}} = ae^{-u_i/kT},$$

perciò

$$\bar{n}_i \ll 1 \Longleftrightarrow a \ll 1.$$

Potenziale chimico per un gas perfetto Vogliamo vedere cosa è possibile dedurre usando la relazione (II.9) per un gas perfetto. Siccome avevamo trovato

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(2\pi mkT\right)^{3/2}$$

abbiamo

$$\mu = kT \log \frac{Nh^3}{V \left(2\pi mkT\right)^{3/2}}$$

e, inoltre, la condizione di classicità di un gas perfetto risulta

$$a = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \ll 1$$

La relazione trovata è molto interessante perché mostra che al limite $h \to 0$, $a \to 0$ perciò vale

la statistica classica (del resto, per $h \to 0$, vale la meccanica classica, come è noto). Il parametro a può soddisfare la condizione di sopra solo se da un certo punto in poi $\mu < 0$. Se un sistema resta in regime classico anche per $T \to 0$, allora si ha che $\mu \to 0$ per $T \to 0$.

II.4.5 Limiti di applicazione della statistica classica

Aiutandoci con le relazioni determinate nella sottosezione precedente, vogliamo determinare i limiti di validità della statistica classica.

Lunghezza d'onda di de Broglie La statistica classica è valida se $\bar{n}_i \ll 1$ per ogni dominio di energia, in particolare per $u_0 \equiv 0$. Supponendo valida la descrizione classica, abbiamo

$$\bar{n}_0 = \frac{N}{Z} = a$$

e, come sappiamo $a \ll 1$. Riferendoci al gas perfetto, se definiamo la lunghezza d'onda di de Broglie¹

$$\lambda_{\rm dB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

si ha

$$a = \frac{N}{V} \lambda_{\text{dB}}^3$$

perciò

$$a\ll 1 \Longleftrightarrow \lambda_{\rm dB} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

cioè la lunghezza d'onda di de Broglie deve essere molto minore della distanza media tra le particelle. In queste condizioni, infatti, le particelle si comportano come se fossero indipendenti e non si verificano fenomeni quantistici legati alla sovrapposizione.

 $\begin{array}{c} {\bf Basse} \\ {\bf temperature} \end{array}$

Per concludere notiamo che a basse temperature i fenomeni sono fatalmente quantistici avendosi

$$a \varpropto \frac{1}{T^{3/2}}.$$

Esempi

Per l'elio ⁴He a temperatura ambiente, $T=300\,\mathrm{K},$ si ha $V_{\mathrm{mol}}=2.2\times10^4\,\mathrm{cm}^3$ e $N=\mathcal{N}=6\times10^{23},$ perciò

$$a = 4 \times 10^{-6}$$

e si è ampiamente in regime classico.

A temperature più basse, per esempio alla temperatura di ebolizione a pressione ambiente, $T=4.2\,\mathrm{K},$ si ha

$$a = 0.13$$

In queste condizioni si deve usare la statistica quantistica. La cosa è suffragata dal fatto che l'⁴He (a queste temperature) presenta superliquidità ($\eta=0$) ed è un bosone, mentre l'³He (che bolle a $T=3.2\,\mathrm{K}$), che è fermionico, ha a=0.4, ma non è affatto un superliquido. Come ultimo esempio abbiamo gli elettroni liberi in un metallo. Per questi ultimi si ha $a=3\times10^6$ ed è superfluo dire che occorre la statistica di Fermi-Dirac per poter fare delle previsioni sensate.

Finora abbiamo presentato le statistiche quantistiche e le abbiamo messe in relazione con la statistica classica. Nelle sezioni successive ci occuperemo di alcune delle principali applicazioni delle statistiche quantistiche che, tra le altre cose, copriranno gli argomenti delle sezioni introduttive per i quali, come abbiamo visto la meccanica classica è insufficiente, corpo nero e calori specifici.

$$\lambda_{\mathrm{dB}} \equiv rac{h}{p} = rac{h}{mv} \propto rac{h}{m\sqrt{kT/m}} = rac{h}{\sqrt{mkT}}$$

Questa definizione deriva dalla definizione che di λ_{dB} si dà in meccanica quantistica:

II.5 La condensazione di Bose-Einstein

Introduzione

In questa sezione esamineremo il fenomeno della condensazione di Bose-Einstein. Questo consiste nella realizzazione, in particolari condizioni, di uno stato macroscopico nel quale tutte le particelle vanno ad occupare lo stato fondamentale (stato macroscopico formato da un solo stato microscopico). Il nome condensazione deriva dall'analogia con il processo di condensazione di un liquido. Si pensi, infatti, alla condensazione di Bose-Einstein di un gas di particelle libere in una scatola. Per questo sistema, abbiamo visto che nello spazio degli impulsi, gli stati consentiti sono rappresentati da un reticolo di punti tra i quali vi è l'origine (che descrive lo stato fondamentale). In condizioni normali, si ha grande occupazione dei vari punti nel reticolo, mentre non si ha occupazione del fondamentale. Quando avviene la condensazione, tutti gli stati eccitati vengono abbandonati e le particelle vanno a trasferirsi nell'origine. Si ha, dunque, un aumento della concentrazione in una regione ben determinata dello spazio degli impulsi, come avviene, (nello spazio euclideo!!) per la condensazione di un liquido: le particelle, passando allo stato liquido, si portano tutte sul fondo del recipiente. Chiaramente il fenomeno della condensazione quantistica ha senso solo per i bosoni, visto che

si deve avere $\bar{n}_0 \to \infty$, laddove, nella Fermi-Dirac, $\bar{n} \in \{0, 1\}$.

II.5.1 Condensazione di Bose-Einstein

Definizione di ${f condensazione}$ di Bose-Einstein Fissiamo $u_0 = 0$. Allora, affinché $\bar{n}_i \geq 0$ deve essere

$$u_i - \mu \ge 0 \Longrightarrow \mu \le 0.$$

Nel caso in cui $\mu \to 0$ si ha che la popolazione del fondamentale diviene molto grande, visto che

$$\bar{n}_0 \to +\infty$$

Inoltre, per $\mu = 0$ la popolazione negli stati eccitati vale

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{u_i/kT} - 1}$$

pertanto questa popolazione risulta del tutto **indipendente** dal numero totale N di particelle del sistema. Questa situazione, grande popolazione del fondamentale e popolazione degli eccitati dipendente solo dalla temperatura, si definisce, come abbiamo accennato sopra, condensazione di Bose-Einstein.

Come si vede, a un certo punto, aggiungendo particelle al sistema, gli stati eccitati saranno totalmente occupati, sicché le nuove particelle dovranno giocoforza sistemarsi nel fondamentale. Dunque, la condensazione di Bose-Einstein è un processo a soglia.

Particelle libere non interagenti

Andiamo adesso a fare qualche conto (si tratta di vedere se esistono dei parametri macroscopici, densità e temperatura, per i quali $\mu = 0$) nel caso in cui si abbia a che fare con un sistema di particelle (prive di spin) libere e non interagenti (per le quali, dunque, l'energia sia solo quella cinetica). Per sistemi siffatti, come abbiamo avuto modo di vedere, vale

$$g\left(p\right) = \frac{4\pi V p^{2}}{h^{3}} + \delta\left(p\right),$$

perciò

$$N = \int \bar{n}_u g\left(p\right) dp = \underbrace{\int \bar{n}_u \frac{4\pi V p^2}{h^3} dp}_{N_{\text{ex}}} + \underbrace{\int \bar{n}_0 \delta\left(p\right) dp}_{N_0}$$

dove $N_{\rm ex}$ indica la popolazione totale degli stati eccitati, laddove $N_0=\bar{n}_0$ è la popolazione del fondamentale. Abbiamo

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} = \frac{e^{\mu/kT}}{1 - e^{\mu/kT}} = \frac{z}{1 - z}$$

dove abbiamo introdotto la fugacità

$$z \equiv e^{\mu/kT}$$

e, essendo $\mu \leq 0$, $0 < z \leq 1$.

Calcolo di $N_{\rm ex}$ Per quanto riguarda, invece, gli stati eccitati,

$$N_{\rm ex} = \int_0^{+\infty} \frac{1}{e^{p^2/2mkT}e^{-\mu/kT} - 1} \frac{4\pi V p^2}{h^3} \, dp = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{p^2}{e^{p^2/2mkT}/2 - 1} \, dp.$$

Facciamo il seguente cambiamento di variabile

$$x \equiv p/\sqrt{2mkT}, dp = \sqrt{2mkT} dx$$

e otteniamo

$$N_{\text{ex}} = (2mkT)^{3/2} \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^2}{\left(e^{x^2}/z\right) - 1} dp = (2mkT)^{3/2} \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{zx^2 e^{-x^2}}{1 - ze^{-x^2}} dx = (2mkT)^{3/2} \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} zx^2 e^{-x^2} \sum_{m=0}^{\infty} z^m e^{-mx^2} dx$$

scambiando serie ed integrale, troviamo

$$N_{\text{ex}} = (2mkT)^{3/2} \frac{4\pi V}{h^3} \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{+\infty} zx^2 e^{-x^2} z^m e^{-mx^2} dx =$$

$$= (2mkT)^{3/2} \frac{4\pi V}{h^3} \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^{+\infty} z^m e^{-mx^2} x^2 dx =$$

$$= (2mkT)^{3/2} \frac{4\pi V}{h^3} \sum_{m=1}^{\infty} z^m \int_0^{+\infty} e^{-mx^2} x^2 dx$$

calcoliamo l'integrale entro la serie: con il seguente cambiamento di variabile

$$y \equiv mx^{2}$$

$$x = \sqrt{\frac{y}{m}}, dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{my}}$$

si ha

$$\int_0^{+\infty} e^{-mx^2} x^2 dx = \int_0^{+\infty} e^{-y} \frac{y}{2m\sqrt{m}} \sqrt{\frac{1}{y}} dy = \frac{1}{2m^{3/2}} \int_0^{+\infty} e^{-y} y^{1/2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4m^{3/2}} \int_0^{+\infty} e^{-y} y^{1/2} dy =$$

Finalmente,

$$N_{\rm ex} = \left(2\pi m k T\right)^{3/2} \frac{V}{h^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^{3/2}} = \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h}\right)^3 V g_{3/2}\left(z\right) = \frac{V}{\lambda_{\rm dB}^3} g_{3/2}\left(z\right)$$

dove abbiamo introdotto la funzione

$$g_{3/2}(z) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^{3/2}}.$$

La funzione $g_{3/2}(z)$, definita per $z \in [0,1]$, è monotona crescente, va come z per $z \to 0$, ed è positiva, perciò raggiunge il suo massimo in z = 1, dove vale

$$g_{3/2}(1) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{3/2}} = \zeta(3/2) \approx 2.612$$

 $(\zeta$ è la funzione zeta di Riemann).

Temperatura critica per la popolazione del fondamentale In definitiva,

$$N = \frac{V}{\lambda_{\rm dB}^3} g_{3/2}(z) + N_0 \tag{II.10}$$

Quest'ultima relazione può essere riscritta come segue

$$\frac{\lambda_{\text{dB}}^{3}}{V}N_{0} = \frac{\lambda_{\text{dB}}^{3}}{V}N - g_{3/2}\left(z\right)$$

da cui troviamo subito che $N_0/V \ge 0$, quando temperatura T e densità, $n \equiv N/V$, soddisfano

la seguente relazione

$$\lambda_{\mathrm{dB}}^{3} n \geq g_{3/2}(z)$$
.

Fissata la densità, la relazione di sopra definisce una temperatura critica, $T_{\rm C}$ al di sotto della quale il fondamentale comincia a popolarsi,

$$\frac{h^3}{\left(2\pi mkT_{\rm C}\right)^{3/2}} = \frac{V}{N}g_{3/2}\left(1\right) \approx 2.612\frac{V}{N} \Longrightarrow T_{\rm C} = \left(\frac{1}{2.612}\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi mk}.$$

Si noti che quando $\lambda_{\text{dB}}^3 n$ diventa molto più grande di 2.612, N_0 diviene paragonabile a N e si ha condensazione. Fissata la densità, la condensazione può avvenire a temperature inferiori a T_{C} . La condizione

$$\lambda_{\mathrm{dB}}^3 n \gg 2.612$$

può chiaramente verificarsi soltanto in regime quantistico (a testimonianza del fatto che la condensazione di Bose-Einstein è un processo prettamente quantistico).

Potenziale chimico in funzione della temperatura: condensazione Il calcolo di μ (o più semplicemente di z) al variare della temperatura può essere effettuato a partire dalla (II.10), tenendo conto che $N_0 = z/(1-z)$. Si tratta di risolvere l'equazione

$$\frac{\lambda_{\mathrm{dB}}^{3}}{V}N = g_{3/2}\left(z\right) + \frac{\lambda_{\mathrm{dB}}^{3}}{V} \frac{z}{1-z}.$$

Anziché tentare una soluzione nel caso generale, passiamo al limite termodinamico, in cui facciamo crescere N e V all'infinito, ma manteniamo fissata la densità n. In queste condizioni, $V/\lambda_{\rm dB}^3 \to \infty$, perciò possiamo trascurare il secondo termine nell'equazione di sopra. Se $T > T_{\rm C}$, allora z è la radice dell'equazione

$$g_{3/2}(z) = \lambda_{\mathrm{dB}}^3 n,$$

invece, per $T \leq T_{\rm C}$, il primo membro è maggiore o eguale del secondo e deve essere giocoforza z=1, perciò $\mu=0$. Dunque, per $T \leq T_{\rm C}$ si ha condensazione di Bose-Einstein.

Ricapitolando, $\mu = 0$ per $T \leq T_{\rm C}$ (condensazione) e $\mu < 0$ per $T > T_{\rm C}$. Questa soluzione è valida per $V/\lambda_{\rm dB}^3 \to \infty$ (limite termodinamico), la soluzione nel caso generale differisce da questa per $O\left(\lambda_{\rm dB}^3/V\right)$.

Popolazioni nella condensazione di Bose-Einstein Per $T < T_{\rm C}$, sempre nel limite $V/\lambda_{\rm dB}^3 \to \infty$, la popolazione vale

$$N = \frac{V}{\lambda_{\text{dB}}^{3}(T)} g_{3/2}(1) + N_{0} = N \frac{\lambda_{\text{dB}}^{3}(T_{\text{C}})}{\lambda_{\text{dB}}^{3}(T)} + N_{0}$$

visto che $\lambda_{\mathrm{dB}}^{3}\left(T_{\mathrm{C}}\right) = V g_{3/2}\left(1\right)/N$. Quindi,

$$N = N \left(\frac{T}{T_{\rm C}}\right)^{3/2} + N_0$$

da cui si deduce

$$N_{\rm ex} = N \left(\frac{T}{T_{\rm C}}\right)^{3/2}$$

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\rm C}}\right)^{3/2}\right]$$

In pratica, la popolazione del fondamentale è pari a N, per T=0, dopodiché decresce fino a divenire nulla per $T \geq T_{\rm C}$. Alla temperatura T=0, tutte le particelle si trovano nello stato fondamentale, ma siccome g(0)=0, questo è non degenere, perciò allo stato macroscopico del sistema, identificato da T=0, corrisponde un solo stato microscopico possibile e, in accordo con il teorema di Nernst, $S=k\log W=k\log 1=0$.

II.5.2 Condensazione di Bose-Einstein bidimensionale e unidimensionale

Come abbiamo visto, affinché vi sia condensazione, la popolazione degli stati eccittati deve essere finita per $z \to 1$. La cosa accade in tre dimensioni, ma non in una o due dimensioni.

Condensazione in due dimensioni In due dimensioni si ha

$$g\left(p\right) = \frac{2\pi pS}{h^{2}}dp + \delta\left(p\right),$$

perciò

$$N_{\text{ex}} = \int \bar{n}_{u}g(p) dp = \frac{2\pi S}{h^{2}} \int \frac{\sqrt{2mu}}{e^{(u-\mu)/kT} - 1} \sqrt{2m} \frac{1}{2\sqrt{u}} du =$$

$$= \frac{2\pi mS}{h^{2}} \int \frac{du}{e^{(u-\mu)/kT} - 1} = \frac{2\pi mS}{h^{2}} \int \frac{du}{e^{u/kT}/z - 1} =$$

$$= \frac{2\pi mS}{h^{2}} \int \frac{ze^{-u/kT}}{1 - ze^{-u/kT}} du = \frac{2\pi mS}{h^{2}} kT \int \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^{n}}{n} e^{-x} dx =$$

$$= \frac{2\pi mS}{h^{2}} kT \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^{n}}{n} \int e^{-x} dx = \frac{2\pi mS}{h^{2}} kT \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^{n}}{n} = \frac{2\pi mS}{h^{2}} kT g_{1}(z)$$

da cui, evidentemente,

$$\lim_{z \to 1} N_{\rm ex} = +\infty.$$

e non si potrà avere condensazione.

Condensazione in una dimensione Vediamo il caso unidimensionale

$$g(p) = \frac{l}{h} dp + \delta(p),$$

da cui

$$N_{\text{ex}} = \int \bar{n}_{u}g(p) dp = \frac{l}{h} \int \frac{ze^{-u/kT}}{1 - ze^{-u/kT}} dp = \frac{ml}{h} \int \frac{ze^{-u/kT}}{1 - ze^{-u/kT}} \frac{du}{\sqrt{u}} = \frac{ml}{h} \int \sum_{n=1}^{+\infty} z^{n} e^{-nu/kT} \frac{du}{\sqrt{u}} = \frac{ml}{h} \sum_{n=1}^{+\infty} z^{n} \frac{kT}{n} \sqrt{\frac{n}{kT}} \int e^{-x} dx = \frac{ml\sqrt{kT}}{h} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^{n}}{\sqrt{n}} = \frac{ml\sqrt{kT}}{h} g_{1/2}(z)$$

e, ancora,

$$\lim_{z \to 1} N_{\rm ex} = +\infty$$

II.5.3 Condensazione per particelle in campo armonico esterno

Continuiamo a considerare un sistema non interagente, ma stavolta consideriamo le particelle immerse in un campo esterno armonico avente la seguente forma

$$U(x, y, z) = \frac{m}{2} \left[\omega_{\parallel}^2 z^2 + \omega_{\perp}^2 (x^2 + y^2) \right] = \frac{m}{2} \left[\omega_{\parallel}^2 z^2 + \omega_{\perp}^2 \varrho^2 \right].$$

 $\begin{array}{c} \text{Determinazione} \\ \text{della} \\ \text{degenerazione} \\ g\left(u\right) \text{ per} \\ \text{particelle in} \\ \text{campo esterno} \end{array}$

Anzitutto dobbiamo calcolare il numero di stati indipendenti g(u) all'energia u. Per far questo ci serviamo dell'approssimazione semiclassica. Abbiamo

$$g(u) = \frac{1}{h^3} \frac{d}{du} \Omega(u) = \frac{1}{h^3} \frac{d}{du} \int_{H \le u} d^3 \mathbf{p} \, d^3 \mathbf{x}$$

Cominciamo con il calcolare.

$$\Omega(u) = \int_{H \le u} d^3 \mathbf{p} \, d^3 \mathbf{x} = \int_{U(\mathbf{x}) \le u} d^3 \mathbf{x} \, \int_{\mathbf{p}^2 \le 2m(u - U(\mathbf{x}))} d^3 \mathbf{p} =$$

$$= \int_{U(\mathbf{x}) \le u} d^3 \mathbf{x} \, \int_{p^2 \le 2m(u - U(\mathbf{x}))} 4\pi p^2 dp =$$

$$= \int_{U(\mathbf{x}) \le u} d^3 \mathbf{x} \, \frac{4\pi}{3} \left(2m \left(u - U(\mathbf{x}) \right) \right)^{3/2}$$

sicché, visto che i termini di bordo si annullano

$$\frac{d}{du}\Omega(u) = \int_{U(\mathbf{x}) \le u} d^3 \mathbf{x} \, \frac{4\pi}{3} \frac{\partial}{\partial u} \left(2m \left(u - U(\mathbf{x})\right)\right)^{3/2} =$$

$$= \int_{U(\mathbf{x}) \le u} d^3 \mathbf{x} \, 2\pi \left(2m\right)^{3/2} \sqrt{u - U(\mathbf{x})}$$

Infine.

$$g(u) = \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_{U(\mathbf{x}) \le u} d^3 \mathbf{x} \sqrt{u - U(\mathbf{x})}$$
(II.11)

Potenziale armonico

Specializziamo la relazione (II.11) al nostro potenziale armonico,

$$\frac{h^{3}}{2\pi\left(2m\right)^{3/2}}g\left(u\right)=\int_{U\left(\mathbf{x}\right)\leq u}2\pi\varrho\,d\varrho\,dz\sqrt{u-\frac{m}{2}\left[\omega_{\parallel}^{2}z^{2}+\omega_{\perp}^{2}\varrho^{2}\right]}$$

eseguiamo il seguente cambio di variabile

$$\zeta \equiv \sqrt{\frac{m}{2}} \omega_{\parallel} z, \; \rho \equiv \sqrt{\frac{m}{2}} \omega_{\perp} \varrho$$

sicché

$$\begin{split} \frac{h^3}{2\pi \left(2m\right)^{3/2}}g\left(u\right) &= 2\pi \left(\frac{2}{m}\right)^{3/2}\frac{1}{\omega_{\perp}^2\omega_{\parallel}}\int_{\rho\leq\sqrt{u}}d\rho\,\rho\,\int_{|\zeta|\leq\sqrt{u-\rho^2}}d\zeta\sqrt{u-\rho^2-\zeta^2} = \\ &= \pi^2\left(\frac{2}{m}\right)^{3/2}\frac{1}{\omega_{\perp}^2\omega_{\parallel}}\int_{\rho\leq\sqrt{u}}d\rho\,\rho\left(u-\rho^2\right) = \\ &= \pi^2\left(\frac{2}{m}\right)^{3/2}\frac{1}{\omega_{\perp}^2\omega_{\parallel}}\left[\frac{u^2}{2}-\frac{u^2}{4}\right] = \pi^2\left(\frac{2}{m}\right)^{3/2}\frac{1}{\omega_{\perp}^2\omega_{\parallel}}\frac{u^2}{4} \end{split}$$

In definitiva,

$$g\left(u\right) = \frac{4\pi^3}{h^3} \frac{u^2}{\omega_{\perp}^2 \omega_{\parallel}}$$

Siccome il fondamentale è non degenere, posto $u_0 = 0$, dobbiamo scrivere

$$g\left(u\right) = \frac{4\pi^{3}}{h^{3}} \frac{u^{2}}{\omega_{\perp}^{2} \omega_{\parallel}} + \delta\left(u\right).$$

 $N_{\rm ex}$ e $T_{\rm C}$ Passiamo al calcolo di

$$\begin{split} N_{\rm ex} &= \frac{4\pi^3}{h^3} \frac{1}{\omega_\perp^2 \omega_\parallel} \int \frac{u^2}{e^{u/kT}/z - 1} \, du = \frac{4\pi^3}{h^3} \frac{1}{\omega_\perp^2 \omega_\parallel} \int \frac{u^2 z e^{-u/kT}}{1 - z e^{-u/kT}} \, du = \\ &= \frac{4\pi^3}{h^3} \frac{1}{\omega_\perp^2 \omega_\parallel} \int \sum_{n=1}^{+\infty} z^n e^{-nu/kT} u^2 \, du \end{split}$$

come al solito, poniamo

$$x \equiv \frac{nu}{kT}, \ u = \frac{kT}{n}x, \ du = \frac{kT}{n}dx$$

da cui

$$N_{\rm ex} = \frac{4\pi^3}{h^3} \frac{(kT)^3}{\omega_{\perp}^2 \omega_{\parallel}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n^3} \left(\int e^{-x} x^2 dx \right) = C \frac{(kT)^3}{\omega_{\perp}^2 \omega_{\parallel}} g_3 (z)$$

e, si noti, $g_3(z)$ è finito per $z \to 1$. Allora

$$N = C \frac{\left(kT\right)^3}{\omega_{\perp}^2 \omega_{\parallel}} g_3\left(z\right) + N_0$$

da cui $N_0 \ge 0$ per $T \le T_C$, dove

$$(kT_{\rm C})^3 = \frac{\omega_{\perp}^2 \omega_{\parallel}}{Cg_3(1)} N,$$

sicché, grazie alla presenza del potenziale $T_{\rm C} \propto N^{1/3}$, laddove, per le particelle libere avevamo $T_{\rm C} \propto N^{2/3}$.

Nell'esperimento Arimondo, $\omega_{\parallel}=\omega_{\perp}=1000\,\mathrm{Hz}$ e $N\approx10^6$, in questo modo $T_\mathrm{C}=1\,\mu\mathrm{K}$.

II.5.4 Termodinamica dei condensati di Bose-Einstein

Energia media per un sistema di bosoni Vogliamo calcolare il calore specifico di un condensato di Bose-Einstein. Cominciamo con lo scrivere l'espressione per l'energia totale del sistema alla generica temperatura T. Abbiamo

$$U = \int_{0}^{+\infty} u \bar{n}_{u} g(p) dp = \int_{0}^{+\infty} u \frac{1}{e^{u/kT}/z - 1} \frac{4\pi V}{h^{3}} p^{2} dp =$$

$$= \int_{0}^{+\infty} u \frac{1}{e^{u/kT}/z - 1} \frac{4\pi V}{h^{3}} (2m)^{3/2} \frac{\sqrt{u}}{2} du = \frac{2\pi (2m)^{3/2} V}{h^{3}} \int_{0}^{+\infty} \frac{ze^{-u/kT}}{1 - ze^{-u/kT}} u^{3/2} du =$$

$$= \frac{2\pi (2m)^{3/2} V}{h^{3}} \int_{0}^{+\infty} \sum_{n=1}^{\infty} z^{n} e^{-nu/kT} u^{3/2} du =$$

$$= \frac{2\pi (2m)^{3/2} V}{h^{3}} (kT)^{5/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^{n}}{n^{5/2}} \int_{0}^{+\infty} e^{-x} x^{3/2} dx = \frac{2\pi (2m)^{3/2} V}{h^{3}} (kT)^{5/2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} g_{5/2}(z) =$$

$$= \frac{3}{2} \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^{3}} V kT^{5/2} g_{5/2}(z) = \frac{3}{2} \frac{V}{\lambda_{\text{dB}}^{3}} kT g_{5/2}(z) \equiv AT^{5/2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{5/2}(1)}$$

Temperature $T < T_{\rm C}$

A temperature $T < T_{\rm C}$, nel solito limite $V/\lambda_{\rm dB}^3 \to \infty$, otteniamo $z \to 1$ e, dunque,

$$U(T) = AT^{5/2} = \frac{3}{2} \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} VkT^{5/2} g_{5/2}(1)$$

da cui ricaviamo l'espressione per il calore specifico,

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{15}{4} \frac{V}{\lambda_{\text{dB}}^3} k g_{5/2} (1),$$

e $g_{5/2}(1) \approx 1.342$.

Si noti che il calore specifico di un condensato va come $T^{3/2}$. Alla temperatura critica,

$$C_V(T_{\rm C}) = \frac{15}{4} \frac{V}{\lambda_{\rm dR}^3(T_{\rm C})} kg_{5/2}(1) = \frac{15}{4} Nk \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}$$

da cui

$$\frac{C_V(T_C)}{Nk} = \frac{15}{4} k \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = 1.927.$$

(per le statistiche classiche, $C_V=(3/2)\,Nk$, perciò otteniamo un valore più grande del rapporto C_V/Nk).

Temperature $T > T_{\rm C}$

Alle temperature $T > T_{\rm C}$, si ha che z è la radice dell'equazione

$$g_{3/2}(z) = \lambda_{\mathrm{dB}}^{3} \frac{N}{V}$$

sicché, da

$$U(T) = \frac{3}{2} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} VkTg_{5/2}(z) = \frac{3}{2} \frac{V}{\lambda_{\text{dB}}^3} kTg_{5/2}(z)$$

troviamo

$$\frac{C_{V}}{Nk} = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{N \lambda_{\mathrm{dB}}^{3}} T g_{5/2}\left(z\right) \right)_{NV} = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{g_{5/2}\left(z\right)}{g_{3/2}\left(z\right)} \right)_{NV}.$$

Per calcolare la derivata richiesta abbiamo bisogno di alcuni risultati preliminari, anzitutto

$$\frac{d}{dz}g_{i}(z) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^{n-1}}{n^{i-1}} = \frac{1}{z} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^{n}}{n^{i-1}} = \frac{1}{z}g_{i-1}(z),$$

poi,

$$\left(\frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\lambda_{\text{dB}}^3 \frac{N}{V}\right)_{N,V} = -\frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{h^3}{\left(2\pi mk\right)^{3/2}} \frac{1}{T^{5/2}} =$$

$$= -\frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{T}$$

ma,

$$\frac{1}{z}g_{1/2} = \frac{d}{dz}g_{3/2},$$

perciò

$$-\frac{3}{2}\frac{g_{3/2}\left(z\right)}{T}=\left(\frac{d}{dz}g_{3/2}\right)_{V,N}\left(\frac{dz}{dT}\right)_{V,N}=\frac{1}{z}g_{1/2}\left(z\right)\left(\frac{dz}{dT}\right)_{V,N}$$

sicché

$$\left(\frac{dz}{dT}\right)_{VN} = -\frac{3}{2} \frac{z}{T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}$$

A questo punto

$$\begin{split} \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{g_{5/2} \left(z \right)}{g_{3/2} \left(z \right)} \right)_{N,V} &= \frac{g_{5/2} \left(z \right)}{g_{3/2} \left(z \right)} - \frac{3}{2} \frac{z}{T} \frac{g_{3/2} \left(z \right)}{g_{1/2} \left(z \right)} T \frac{d}{dz} \left(\frac{g_{5/2} \left(z \right)}{g_{3/2} \left(z \right)} \right) = \\ &= \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} - \frac{3}{2} z \frac{g_{3/2}}{g_{1/2}} \frac{1}{z} \frac{g_{3/2}^2 - g_{5/2}g_{1/2}}{g_{3/2}^2} = \\ &= \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}}{g_{1/2}} + \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} = \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}}{g_{1/2}} \end{split}$$

Alla fine, abbiamo

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}}{g_{1/2}}$$

Punto λ Come si vede per $T \to T_C$, $z \to 1$, il secondo termine si annulla, e si dimostra che il calore specifico è una funzione continua. In T_C c'è il cosiddetto punto λ .

Limite classico Un'ultima annotazione riguarda il limite per $T \to \infty$ di C_V/Nk . In queste condizioni, $z \to 0^2$ e allora si ha il limite classico,

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} - \frac{9}{4} = \frac{3}{2}.$$

Sperimentalmente si ha, invece, che il limite è nullo.

Entropia, energia libera, pressione Limitiamoci a calcolare l'entropia per $T < T_{\rm C}$, al limite $V/\lambda_{\rm dB}^3 \to \infty$. Abbiamo

$$dS = \frac{C_V dT}{T} = \frac{5}{2} A T^{1/2} dT$$

da cui, essendo S(0) = 0,

$$S = \frac{5}{3}AT^{3/2} = \frac{5}{3}\frac{U}{T}.$$

Per l'energia libera, invece,

$$F = U - TS = -\frac{2}{3}U,$$

¹ Infatti, $\lambda_{\rm dB}$ converge a 0, perciò $V/\lambda_{\rm dB}^3$ diverge, ma deve essere $N=V/\lambda_{\rm dB}^3 g_{3/2}(z)$, sicché $g_{3/2}\to 0$, ossia, $z\to 0$.

da cui, avendosi

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{2}{3} g_{5/2} \left(1\right) \frac{kT}{\lambda_{\text{dB}}^3}$$

da cui si ha che la pressione non dipende né da N, né da V, come è tipico di un condensato. Infatti, il contributo alla pressione viene solo dalle particelle negli stati eccitati che sono in numero fisso, $N_{\rm ex}$, indipendente da N e V.

II.6 Corpo nero

Nel corso delle sezioni introduttive alla meccanica quantistica statistica, abbiamo avuto modo di proporre sinteticamente la derivazione di Planck per la legge del corpo nero, cioè per la forma della distribuzione $u_{\nu}(\nu,T)$.

Nella prima sottosezione riotterremo la legge di Planck sulla base della statistica di Bose-Einstein. Nelle sottosezioni successive vedremo quali risultati ottenuti nella prima, potevano essere dedotti in ambito prettamente termodinamico (ed è in questa discussione che si può apprezzare la rilevanza teorica del corpo nero).

II.6.1 Statistica di Bose-Einstein e legge di Planck

Caratteristiche dei fotoni I fotoni, quanti della radiazione elettromagnetica, sono particelle che obbediscono alla statistica di Bose-Einstein. I fotoni, se polarizzati circolarmente, possiedono momento angolare \hbar o $-\hbar$, cioè hanno spin 1 (si noti però che i fotoni non ammettono lo stato $s_z=0$ a causa del fatto che le loro caratteristiche devono essere invarianti per trasformazione di Lorentz).

Un'altra caratteristica peculiare dei fotoni è quella di avere potenziale chimico nullo, $\mu=0$. Infatti, una parete annerita, come quella di un corpo nero, è in grado di assorbire tutti i fotoni incidenti e quindi riemettere fotoni di diversa energia: all'equilibrio termodinamico, può accadere che fotoni di grande energia vengano assorbiti e riemessi sotto forma di un gran numero di fotoni di bassa energia, cosicché l'energia libera viene a essere indipendente dal numero di fotoni nella cavità, da cui $\mu=(\partial F/\partial N)_{VT}=0$.

Per quanto concerne l'energia e la quantità di moto dei fotoni, come noto, dalla relazione di Planck, si ha

$$E_{\nu} = h\nu$$

$$p_{\nu} = \frac{h\nu}{c}$$

Statistica di Bose-Einstein per i fotoni La statistica cui obbediscono i fotoni all'interno della cavità nera è quella di Bose-Einstein, eccetto che si deve rimuovere il vincolo microcanonico di conservazione del numero dei fotoni. Poiché

$$W = \frac{(N_i + g_i)!}{N_i! q_i!}$$

si deve massimizzare la quantità

$$\log W = \sum_{i} [(N_{i} + g_{i}) \log (N_{i} + g_{i}) - N_{i} \log N_{i} - g_{i} \log g_{i}]$$

da cui

$$d \log W = \sum_{i} [dN_{i} \log (N_{i} + g_{i}) - dN_{i} \log N_{i}] =$$

$$= \sum_{i} \log \left(1 + \frac{g_{i}}{N_{i}}\right) dN_{i}$$

Il vincolo che si ha è quello di conservazione dell'energia, perciò

$$\sum_{i} h \nu_i dN_i = 0$$

Usando, come di consueto il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, concludiamo

$$\sum_{i} \left[\log \left(1 + \frac{g_i}{N_i} \right) + \beta h \nu_i \right] dN_i = 0$$

Ne viene che

$$\frac{g_i}{N_i} = e^{-\beta h \nu_i} - 1$$

ossia,

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{-\beta h\nu_i}-1} = \frac{1}{e^{h\nu_i/kT}-1}$$

la qualcosa conferma che $\mu = 0$.

Determinazione della legge di Planck Ricordando che

$$g\left(\nu\right) d\nu = \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{c^3}$$

abbiamo

$$u_{\nu}(\nu,T) = h\nu \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{n}_{\nu} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

che è proprio la legge di Planck.

Legge di Rayleigh-Jeans e formula di Wien Come abbiamo visto, nel limite di **alte temperature**, $h\nu/kT\ll 1$, la legge di Planck si riduce alla sua versione classica, ottenuta imponendo il teorema di equipartizione dell'energia, cioè alla legge di **Rayleigh-Jeans**:

$$u_{\nu}\left(\nu,T\right) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT.$$

Viceversa, nel limite di basse temperature, o di alte frequenze, $h\nu/kT \gg 1$, si ha

$$u_{\nu}\left(\nu,T\right) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}e^{-h\nu/kT}$$

che è la formula di Wien.

Distribuzione di Planck in funzione di λ

La legge di Planck può essere espressa pure in funzione della lunghezza d'onda,

$$u_{\nu}(\nu,T) d\nu = u_{\lambda}(\lambda,T) d\lambda$$

perciò, ricordando che $\nu = c/\lambda$

$$u_{\lambda}(\lambda, T) = u_{\nu}\left(\frac{c}{\lambda}, T\right) \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = u_{\nu}\left(\frac{c}{\lambda}, T\right) \frac{c}{\lambda^{2}} =$$

$$= \frac{8\pi hc}{\lambda^{5}} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1}$$

Legge dello spostamento di Wien La densità spettrale raggiunge il suo massimo (a temperatura fissata e pari a T) in $\lambda_{\rm m}$ dato dalla radice della seguente equazione

$$-5\frac{8\pi hc}{\lambda^6} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1} + \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{hc}{kT\lambda^2} \frac{e^{hc/kT\lambda}}{\left(e^{hc/kT\lambda} - 1\right)^2} = 0$$

semplificando un po', $\lambda_{\rm m}$ è la radice dell'equazione

$$1 = \frac{hc}{kT\lambda} \frac{e^{hc/kT\lambda}}{\left(e^{hc/kT\lambda} - 1\right)}$$

Ponendo $x \equiv hc/kT\lambda$ si ottiene

$$1 = x \frac{e^x}{e^x - 1}$$

Poiché questa relazione ha una sola radice, $x_{\rm m}$, si conclude

$$\lambda_{\rm m} T = \frac{hc}{k} \frac{1}{x_{\rm m}}$$

che è la legge dello spostamento di Wien (così chiamata perché descrive lo spostamento del

massimo di u_{λ} a T fisso in relazione a T).

Temperatura e colore

Al crescere della temperatura $u_{\lambda}(\lambda_{\rm m},T)$ diminuisce e la curva diviene più piatta. Così ad alte temperature la u_{λ} del rosso e del viola sono circa pari alla u_{λ} in $\lambda_{\rm m}$ e i corpi appaiono bianchi.

Densità di energia e calore specifico

Passiamo a calcolare la densità di energia totale per un corpo nero, si ha

$$u = \int_0^{+\infty} u_{\nu} \, d\nu = \int_0^{+\infty} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \, d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{k^4 T^4}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx$$

essendo

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx = \frac{1}{15} \pi^4$$

abbiamo

$$u = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4$$

e, infine.

$$c_V = \frac{du}{dT} = \frac{32\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^3$$

così riproduciamo l'andamento T^3 per il calore specifico che è tipico dei sistemi bosonici (nei condensati compare $T^{3/2}$ a causa della differente relazione tra energia e momento). Si noti che la temperatura critica per i fotoni è infinita, a causa del fatto che m=0. Ne viene che un corpo nero è sempre un condensato di Bose-Einstein 8del resto $\mu=0$).

Legge di Stefan-Boltzmann Sperimentalmente non si misura la densità di energia della radiazione elettromagnetica termalizzata, ma si caratterizza un corpo nero attraverso la sua **emissività** $e_{\nu}(\nu, T)$. Questa quantità rappresenta l'energia emessa per unità di tempo e di superficie da una cavità riempita di radiazione nera.

Pensiamo a una cavità nera nella quale sia stato praticato un foro di area unitaria. Nell'unità di tempo, nella direzione θ rispetto alla normale alla superficie, e nell'angolo solido $d\Omega$ attorno ad essa, esce dal corpo nero tutta la radiazione contenuta in un cilindretto attorno alla direzione θ con base sul foro e con lunghezza c. Il volume di tale cilindretto è, dunque, $c\cos\theta$. Esso contiene l'energia

$$u_{\nu}c\cos\left(\theta\right)$$

per frequenze tra ν e $\nu+d\nu$. La parte di energia che fuoriesce entro l'angolo solido che richiediamo noi è, allora,

$$u_{\nu}c\cos\left(\theta\right)\frac{d\Omega}{4\pi}$$

Si ha allora

$$e_{\nu}\left(\nu,T\right) = \frac{cu_{\nu}}{2} \int_{0}^{\pi/2} \cos\theta \, d\cos\theta = \frac{cu_{\nu}}{4}$$

Costante di Stefan-Boltzmann L'energia totale emessa per unità d'area e di tempo risulta, invece.

$$e\left(T\right)=\frac{c}{4}u\left(T\right)=\frac{2\pi^{5}k^{4}}{15h^{3}c^{2}}T^{4}=\sigma T^{4}$$

che è la legge di Stefan-Boltzmann. La costante di Stefan-Boltzmann, $\sigma,$ vale

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3c^2} \approx 5.67 \times 10^5 \,\mathrm{erg}\,\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{K}^{-4}.$$

II.6.2 Termodinamica del corpo nero

Universalità del corpo nero L'importanza teorica del corpo nero è sancita dalla legge di Kirchhoff che ne dimostra l'**universalità**. Si trova, infatti, basandosi sul solo Secondo Principio della Termodinamica, che la funzione u_{ν} dipende unicamente dalla temperatura e non dalla conformazione della cavità o dalla natura delle pareti (di questa legge noi abbiamo dato dimostrazione statistica).

Teorema II.6 (legge di Kirchhoff)

La densità spettrale della radiazione nera, a una determinata freguenza, è funzione della sola temperatura.

Dimostrazione

Supponiamo di avere due cavità racchiuse da sostanze diverse e aventi forma diversa, entrambe a temperatura T. Per assurdo, in una qualsiasi regione dello spettro le u_{ν} risultino diverse. Allora poniamo in contatto le due scatole tramite un filtro agente nelle vicinanze della frequenza ν nell'intorno della quale le densità sono diverse. In questo modo, senza che si compia lavoro dall'esterno, si ha che una delle cavità perde l'energia che viene acquistata dall'altra. Così, mentre una si raffredda, l'altra si riscalda. Si realizza cioè uno scambio di calore spontaneo tra due corpi alla stessa temperatura, il che contraddice il Secondo Principio della Termodinamica.

(c.v.d.)

Conseguenze della legge di Kirchhoff

Abbiamo perciò che u_{ν} dipende, oltre che da ν , solo dalla temperatura T, sicché è ben definita la funzione

$$u_{\nu} = u_{\nu} \left(\nu, T \right)$$

Ovvio allora che parimenti universale è l'integrale di u_{ν} , u che sarà funzione di T. Da questo discende che anche la quantità osservata sperimentalmente, e_{ν} ha una forma universale. Si noti che, in forza della legge di Kirchhoff non è necessario supporre nulla sulle pareti del corpo nero, tranne che consentano la termalizzazione. Per semplificarci la vita, supponiamo allora che le pareti della cavità nera siano conduttrici e – dunque – riflettenti, in modo da poter usare la relazione

$$p = \frac{u}{3}$$

per la pressione di radiazione. La termalizzazione avverrà allora grazie a un termostato a temperatura T nel quale immergiamo la cavità conduttrice.

Ciclo di Carnot per il corpo nero

Consideriamo ora una cavità nera una cui parete sia dotata di uno stantuffo libero di muoversi senza attrito. Portiamo la cavità a contatto con un termostato posto alla temperatura T. Estraiamo lentamente lo stantuffo procurando un aumento V del volume. In questo processo la radiazione ha fornito il lavoro pV. Al bagno termico viene sottratto il calore

$$Q = (u+p) V = \frac{4}{3}uV$$

Adesso operiamo una espansione adiabatica di δV del volume. La temperatura si abbassa così di δT , la pressione di δp , il lavoro fornito è $p\delta V$. Stabilito un contatto termico con un bagno a temperatura $T - \delta T$ operiamo una compressione isoterma e infine una compressione adiabatica per tornare allo stato iniziale.

I tratti adiabatici presentano una difficoltà. Affinché sia garantito che la radiazione nera resti nera (cioè all'equilibrio termico con le pareti) durante le espansioni adiabatiche, possiamo pensare di disperdere nella cavità una quantità molto piccola di polvere di carbone, questa, al contrario delle pareti che sono perfettamente riflettenti, è in grado di interagire con la radiazione assorbendo o emettendo energia in modo da ristabilire l'equilibrio termico. Siccome la polvere avrà capacità termica trascurabile rispetto a quella della radiazione, l'energia del sistema rimarrà invariata, Vu, durante il processo di annerimento. In questo modo la distribuzione spettrale sarà in ogni stato quella di Kirchhoff, o - il che è lo stesso - ogni stato sarà di equilibrio come richiesto in un ciclo reversibile.

Legge di Stefan-Boltzmann

La macchina compie un ciclo di Carnot reversibile; il suo rendimento è perciò il massimo, cioè $\delta T/T$, d'altra parte il rendimento è dato dal lavoro totale fornito diviso per il calore assorbito dal termostato a temperatura maggiore:

$$\eta = \frac{\delta T}{T} = \frac{3}{4} \frac{\delta p V}{u V} = \frac{3}{4} \frac{\delta p}{3p} = \frac{1}{4} \frac{\delta p}{p}$$

da cui si ottiene che

$$\log T^4 = \log p$$

da cui $u \in p$ sono direttamente proporzionali alla potenza quarta della temperatura, cioè, si

stabilisce la legge di Stefan-Boltzmann

$$u = aT^4$$

II.6.3 Caratterizzazione delle adiabatiche

Difficoltà nella descrizione delle adiabatiche Nel derivare la legge di Stefan-Boltzmann abbiamo incontrato alcune difficoltà nel trattare le trasformazioni adiabatiche del corpo nero. Questo perché non sembra, a priori, garantito l'equilibrio termico, visto che la radiazione non può essere emanata o assorbita dalle pareti che sono perfettamente riflettenti. Avevamo allora supposto di immettere nel corpo una quantità molto piccola di carbone nella cavità, in modo che la materia potesse annerire la radiazione mantenendo la distribuzione spettrale di Kirchhoff alle diverse temperature. In realtà dimostreremo (**teorema di Wien**) che la radiazione nera resta nera per trasformazione adiabatica, anche senza immissione di carbone nella cavità.

Legge delle adiabatiche Consideriamo, in primo luogo, un'espansione adiabatica della radiazione nera in cui l'equilibrio è garantito dalla presenza di una piccola quantità di carbone, talché la sua presenza sia ininfluente ai fini del calcolo dell'energia. Dal Primo Principio della Termodinamica

$$d\left(uV\right) + pdV = 0$$

dalla legge di Stefan-Boltzmann

$$0 = d\left(aT^{4}V\right) + \frac{aT^{4}}{3}dV = 4aT^{3}VdT + aT^{4}dV + \frac{aT^{4}}{3}dV$$
$$0 = VdT + \frac{1}{3}TdV \Rightarrow VT^{3} = \text{const}$$

da cui, incidentalmente, si trova che $V^{4/3}p = \text{const.}$

Entropia della radiazione nera

Veniamo a calcolare l'entropia della radiazione nera

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

dove

$$dU = 4aT^{3}VdT + aT^{4}dV$$
$$pdV = aT^{4}dV$$

da cui

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial T} = 4aVT^2 \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4}{3}aT^3 \end{array} \right. \Rightarrow S\left(V,T\right) = \frac{4}{3}aT^3V + \mathrm{const} \label{eq:solution}$$

e dal Prinicipio di Nernst,

$$S\left(V,T\right) = \frac{4}{3}aT^{3}V$$

Dall'elettromagnetismo, si ha

Lemma II.7 In una trasformazione adiabatica in cui la densità di energia elettromagnetica resti isotropa, il prodotto $pV^{4/3}$ è costante.

Questo ci consente di dimostrare che le adiabatiche passano tutte per stati di equilibrio, cioè che la radiazione nera resta nera senza bisogno di presenza di materia all'interno della cavità.

Invarianza adiabatica di u_{ν}

Il risultato preannunciato fa leva sui principi della Termodinamica, oltre che sulle considerazioni di elettromagnetismo già esposte. Consideriamo una cavità nera all'equilibrio termico. Essa sia caratterizzata dalla temperatura T_0 dall'energia $u\left(T_0\right)$ e dal volume V_0 . Resta allora definita $p_0 = u\left(T_0\right)/3$. Ora eseguiamo una espansione adiabatica infinitamente lenta sicché la radiazione rimanga isotropa. Spaziamo allora la curva

$$pV^{4/3} = p_0V_0$$

fino al volume V_1 . Adesso immettiamo una piccola quantità di carbone nella cavità di modo da annerire la radiazione. L'energia della radiazione rimarrà invariata, così dunque p_1 , mentre

 u_{ν} diverrà ora di equilibrio e risulterà definita una temperatura T_2 . In altre parole, il carbone cambia u_{ν} mantenendone il valore integrato u e apportando un aumento finito dell'entropia. Ora sempre in presenza di carbone riportiamo lo stantuffo nella posizione iniziale, allora in virtù dell'equazione delle adiabatiche, riavremo p_0 e di conseguenza T_0 e $u\left(T_0\right)$. Abbiamo dunque compiuto un ciclo irreversibile. D'altra parte il lavoro compiuto dall'esterno è nullo poiché la forma pdV è calcolata sulla curva $pV^{4/3}=p_0V_0$ una volta in un senso e una volta nell'altro (come attesta il lemma precedente). Siamo giunti così al

Teorema II.8 (di Wien)

La radiazione nera resta nera per trasformazioni adiabatiche.

II.6.4 La legge dello spostamento e la legge di Wien

Legge di Wien

Abbiamo ottenuto che, durante una adiabatica

$$d\left(Vu_{\nu}\right) = \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_{\nu}}{\partial \nu} dV$$

da cui ricaviamo l'equazione differenziale

$$V\frac{\partial u_{\nu}}{\partial V} + u_{\nu} = \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_{\nu}}{\partial \nu}$$

Effettuiamo allora il seguente cambiamento di coordinate

$$x \doteqdot V, \ y \doteqdot \nu^3 V$$

allora

$$\frac{\partial u_{\nu}}{\partial V} = \frac{\partial u_{\nu}}{\partial x} + \nu^{3} \frac{\partial u_{\nu}}{\partial y}$$

$$\frac{\partial u_{\nu}}{\partial \nu} = 3V \nu^{2} \frac{\partial u_{\nu}}{\partial y}$$

da cui

$$x\frac{\partial u_{\nu}}{\partial x} + y\frac{\partial u_{\nu}}{\partial y} + u_{\nu} = y\frac{\partial u_{\nu}}{\partial y}$$
$$x\frac{\partial u_{\nu}}{\partial x} + u_{\nu} = 0$$
$$\frac{\partial}{\partial x}(xu_{\nu}) = 0$$

infine, Vu_{ν} dipende solo da y:

$$u_{\nu} = \frac{1}{V} \psi \left(\nu^3 V \right)$$

cioè

$$u_{\nu} = \frac{\psi\left(\nu^{3}V\right)}{\nu^{3}V}\nu^{3} = \nu^{3}\varphi\left(\nu^{3}V\right)$$

ma, siccome la trasformazione è adiabatica, $VT^3 = \text{const}$, e perciò

$$u_{\nu}\left(\nu,T\right) = \nu^{3} f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

Teorema II.9 (Legge di Wien)

La distribuzione spettrale di Kirchhoff è una funzione del tipo

$$u_{\nu}\left(\nu,T\right) = \nu^{3} f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

La legge di Wien riveste un'importanza soprattutto storica, perché è in forza di questa che Planck introdusse la costante h e completò la derivazione della sua legge per l'espressione di u_{ν} .

Legge dello spostamento Fissiamo per un attimo la temperatura T, vogliamo determinare la posizione di un massimo (che sperimentalmente esiste ed è unico) della u_{ν} . A tale scopo imponiamo

$$0 = \frac{d}{d\nu}u_{\nu} = 3\nu^{2}f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu^{3}}{T}f'\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

posto $\xi \doteq \nu/T$ si ricava che il massimo corrisponde a una radice $\bar{\xi}$ dell'equazione

$$0 = 3f(\xi) + \xi f'(\xi)$$

che è fissata una volta per tutte. Al variare della temperatura il massimo si sposta linearmente, cioè

$$\nu_{\rm max} = \bar{\xi}T$$

Teorema II.10 (Legge dello spostamento)

I punti stazionari (il massimo) della distribuzione spettrale di Kirchhoff si spostano linearmente con la temperatura.

Abbiamo così completato il quadro della dimostrazione dei corollari alla legge di Planck in ambito esclusivamente termodinamico.

II.7 Elettroni in un metallo

Come applicazione della Fermi-Dirac, ci occupiamo dello studio degli elettroni in un metallo.

II.7.1 Modello per gli elettroni in un metallo

Il modello di Drude e sue difficoltà Alla fine dell'800 Drude pensò che molte delle proprietà salienti dei metalli fossero spiegabili in termini statistici studiando il comportamento degli elettroni di legame. Si tratta di schematizzare il metallo come gas di elettroni immerso in un reticolo di ioni. Trascurando l'interazione tra ioni ed elettroni, ci si riduce a studiare il gas di elettroni con la statistica di Boltzmann avendo posto $u=p^2/2m$.

Uno studio siffatto porta alla previsione

$$C_V = 3\mathcal{N}k + \frac{3}{2}\alpha\mathcal{N}k$$

dove il primo contributo riguarda gli ioni (modello di Einstein) e il secondo gli elettroni (α è il numero di elettroni di legame per atomo). Poiché a temperature ordinarie un metallo soddisfa la legge di Dulong e Petit, in realtà

$$C_V = 3\mathcal{N}k$$

e questo mostra l'inadeguatezza del modello di Drude.

Esigenza di una statistica quantistica In effetti, per gli elettroni in un metallo, come preannunciato il valore del parametro a è molto alto in confronto a 1, sicché non è possibile usare la fisica classica. Per l'argento, che ha peso atomico 107.9, densità 10.5 e perciò ha volume molare $10.27 \,\mathrm{cm}^3$, a temperatura ambiente, $T = 300 \,\mathrm{K}$, si ha

$$a = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} = \frac{6 \times 10^{23}}{10.3} \left(\frac{36 \times 10^{-54}}{2\pi \times 10^{-27} \, 4.1 \times 10^{-14}}\right)^{3/2} = 3.05 \times 10^3.$$

Poiché gli elettroni hanno spin 1/2, si deve dunque applicare la statistica di Fermi-Dirac. Si ha allora che l'occupazione media delle celle a energia u vale

$$\bar{n}_u = \frac{1}{e^{(u-\mu)/kT} + 1}$$

dove, in questo contesto, μ si dice **potenziale di Fermi** e, talvolta si indica con $\mu_{\rm F}$. Nel limite per $T \to 0$, supponendo che $\mu(T) \to \mu_0 > 0$, abbiamo

$$\bar{n}_u = \chi_{(0,\mu_0)}$$

dove $\chi_{(0,\mu_0)}$ è la funzione caratteristica dell'intervallo $(0,\mu_0)$. In altre parole, si ha che \bar{n}_u è una funzione a scalino che vale 1 per $u \leq \mu_0$ e 0 altrove.

Densità degli stati Poiché trattiamo gli elettroni come se fossero liberi, abbiamo

$$g(p) = 2\frac{4\pi p^2 V}{h^3} = \frac{8\pi p^2 V}{h^3}$$

dove il fattore 2 proviene da 2s + 1 avendosi s = 1/2.

 μ_0 : potenziale di Fermi a T=0

Abbiamo, $p = \sqrt{2mu}$

$$g(u) = g\left(\sqrt{2mu}\right) \frac{dp}{du} = \frac{8\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{u}{2\sqrt{u}} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} u^{1/2}.$$

Se abbiamo un sistema di N elettroni

$$N = \int \bar{n}_u g\left(u\right) \, du = \frac{4\pi V}{h^3} \left(2m\right)^{3/2} \int_0^{\mu_0} u^{1/2} \, du = \frac{4\pi V}{h^3} \left(2m\right)^{3/2} \frac{\mu_0^{3/2}}{3/2} = \frac{8\pi V}{3h^3} \left(2m\mu_0\right)^{3/2}$$

da cui, concludiamo che

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Per un tipico metallo, il volume molare è $10\,\mathrm{cm}^3$, sicché $\mu_0=5\,\mathrm{eV}.$

Temperatura di Fermi Definiamo temperatura di Fermi,

$$T_{\rm F} = \frac{\mu_0}{k}$$

nel caso di sopra $T_{\rm F}=6\times10^4$, perciò un metallo allo stato solido si trova sempre a temperature inferiori a $T_{\rm F}$.

Adesso possiamo riscrivere la degenerazione usando μ_0 , abbiamo

$$(2m)^{3/2} = \frac{1}{\mu_0^{3/2}} \frac{3h^3}{8\pi} \frac{N}{V}$$

da cui

$$g\left(u\right) = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{1}{\mu_0^{3/2}} \frac{3h^3}{8\pi} \frac{N}{V} u^{1/2} = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0^{3/2}} u^{1/2}$$

 $\begin{array}{c} \textbf{Potenziale di} \\ \textbf{Fermi per } T \neq 0 \end{array}$

A temperature diverse dallo zero, il potenziale di Fermi si modifica discostandosi da μ_0 per molto poco. In seguito, saremo in grado di mostrare che, all'ordine più basso in T, si ha

$$\mu\left(T\right) = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_{\rm F}}\right)^2\right] \approx \mu_0$$

D'altra parte è ragionevole che la funzione \bar{n}_u cambi solo entro kT attorno a μ_0 . Infatti, gli scambi termici tra gas di elettroni ed ambiente hanno ordine di grandezza kT e tutti le celle ammettono come possibili occupazioni solo 0 o 1. Siccome $kT \ll \mu_0$, μ non potrà che restare vicino a μ_0 .

II.7.2 Calore specifico: ragionamento euristico

Contributo attorno a μ_0

Prima di procedere a calcolare le grandezze termodinamiche usando la Fermi-Dirac, la qualcosa presenta alcune difficoltà matematiche, soffermiamoci sul problema ancora da un punto di vista qualitativo.

Occupiamoci della questione del calore specifico già più volte citata. Partiamo dalla temperatura 0. La distribuzione per gli elettroni è quella a scalino. Adesso mettiamo il sistema a contatto con un bagno termico a temperatura T. La maggior parte degli elettroni non è interessata al cambiamento, dal momento che la distribuzione dei livelli viene cambiata solo nell'intervallo $[\mu_0 - kT, \mu_0 + kT]$. Trattiamo l'insieme degli elettroni in questa piccola fettina di energia come se fossero classici. Il numero di elettroni che ci interessano diventa circa

$$2\frac{NkT}{\mu_0}$$

a questi applichiamo il principio di equipartizione, abbiamo, complessivamente

$$U_{\rm el}\left(T\right) = U_{\rm el}\left(0\right) + 2\frac{NkT}{\mu_{\rm o}}\frac{3}{2}kT = U_{\rm el}\left(0\right) + \frac{3N}{\mu_{\rm o}}k^2T^2 = U_{\rm el}\left(0\right) + \frac{3N}{T_{\rm F}}kT^2$$

Calcolo approssimato del calore specifico

Ne abbiamo

$$C_V^{\rm el} = 6Nk \frac{T}{T_{\rm F}} \ll 6Nk$$

dove 6Nk è il contributo classico portato dagli elettroni.

Poiché $C_V^{\rm el} \ll C_V^{\rm ioni} = 6\mathcal{N}k$, vale la legge di Dulong-Petit (almeno alle temperature ordinarie, quando ha senso trattare gli ioni in modo classico).

II.7.3 Trattazione classica del paramagnetismo

Spin e momento magnetico degli elettroni

Supponiamo di avere un gas di elettroni immerso in un campo magnetico B. Poiché gli elettroni hanno momento magnetico intrinseco

$$\mu = g\mu_{\rm B}\mathbf{s} = -2\frac{e\hbar}{2mc}\mathbf{s}$$

(dove g è il fattore giromagnetico dell'elettrone, g=2, e $\mu_{\rm B}$ è il magnetone di Bohr), si ha che l'energia di interazione dovuta al campo vale

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

Se poniamo l'asse z lungo **B** (equiverso con il campo), abbiamo

$$U = g\mu_{\rm B}Bs_z$$

Si ha allora

$$U = \pm \mu B$$

con $\mu \equiv g\mu_{\rm B}s_z$ (per non confonderci, useremo la notazione $\mu_{\rm F}$ per il potenziale di Fermi). Gli elettroni che si dispongono con lo spin up, hanno $U = \mu B$, gli elettroni con spin down, $U = -\mu B$.

Statistica a due livelli

Applicando la statistica di Boltzmann, avendo due soli livelli, abbiamo

$$N_{-} = \frac{N}{Z} e^{\mu B/kT}$$

per gli elettroni con spin down,

$$N_{+} = \frac{N}{Z}e^{-\mu B/kT}$$

per gli elettroni di spin up e

$$Z = e^{-\mu B/kT} + e^{\mu B/kT} = 2\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

Nel caso in cui si abbia $\mu B \ll kT$, risulta $Z \approx 2$ e si ha

$$N_{\pm} = \frac{N}{2} \left(1 \mp \frac{\mu B}{kT} \right)$$

Magnetizzazione e suscettività Per la magnetizzazione troviamo

$$M = \mu N_{-} - \mu N_{+} = \mu \frac{N}{2} 2 \frac{\mu B}{kT} = N \frac{\mu^{2} B}{kT}$$

sicché la suscettività magnetica risulta

$$\chi = \frac{M}{R} = \frac{N\mu^2}{kT}$$

che viene a dipendere sensibilmente dalla temperatura.

Calore specifico

Senza approssimare la funzione di partizione come sopra, troviamo

$$U = \mu B N_{+} - \mu B N_{-} = \mu B \frac{N}{Z} \sinh\left(-\frac{\mu B}{kT}\right) = \mu B N \tanh\left(-\frac{\mu B}{kT}\right)$$

Il calore specifico associato a questa energia, vale

$$C = \mu B N \frac{\mu B}{kT^2} \frac{1}{\cosh^2(\mu B/kT)} = N \frac{\mu^2 B^2}{kT^2} \frac{1}{\cosh^2(\mu B/kT)}$$

70

Per $T \to 0$, si ha $C \to 0$. Per $T \to \infty$, ancora $C \to 0$. Un tale andamento si può comprendere in questi termini: a bassa temperatura, $kT \ll \mu B$, perciò solo il fondamentale risulterà occupato: l'agitazione termica non è in grado di indurre transizioni e l'energia non è sensibile ai cambiamenti di temperatura; nel limite $T \to \infty$ tutti e due i livelli sono egualmente popolati e perciò le popolazioni (e dunque l'energia) non risentono di variazioni di temperatura.

Entropia e sua interpretazione qualitativa Veniamo al calcolo dell'entropia del sistema. Abbiamo

$$\begin{split} S &= Nk \log Z + NkT \frac{\partial}{\partial T} \log Z = \\ &= Nk \log 2 + Nk \log \cosh \left(\frac{\mu B}{kT}\right) - NkT \frac{\mu B}{kT^2} \frac{\sinh \left(\mu B/kT\right)}{\cosh \left(\mu B/kT\right)} = \\ &= Nk \log 2 + Nk \log \cosh \left(\frac{\mu B}{kT}\right) - Nk \frac{\mu B}{kT} \tanh \left(\frac{\mu B}{kT}\right) \end{split}$$

È interessante notare che l'entropia è una funzione del parametro $x \equiv \mu B/kT$. Andiamo a calcolare l'entropia per $T \to \infty$ e $T \to 0$, cioè per $x \to 0$ e $x \to \infty$,

$$\begin{split} &\lim_{T \to \infty} S &= Nk \log 2 \\ &\lim_{T \to 0} S &= Nk \log 2 + Nk \lim_{x \to \infty} \left[\log \frac{e^x + e^{-x}}{2} - x \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \right] = \\ &= Nk \log 2 - Nk \log 2 + \lim_{x \to \infty} \left[x - x \right] = 0 \end{split}$$

Infatti, come abbiamo visto, per $T \to \infty$ ogni particella può occupare con uguale probabilità uno dei due livelli, perciò il numero di stati microscopici possibile vale 2^N , laddove, per $T \to 0$, tutte le particelle devono occupare il fondamentale.

II.7.4 Demagnetizzazione adiabatica

Forma dell'entropia e demagnetizzazione Usiamo le considerazioni fatte sull'entropia, per discutere la demagnetizzazione adiabatica che è un importante metodo di raffreddamento. Ricordiamo che l'entropia del sistema paramagnetico in studio è una funzione monotona del parametro $1/x = kT/\mu B \equiv y$, che va da 0, per y=0, a $Nk\log 2$ per $y\to\infty$.

La curva dell'entropia in funzione della temperatura è tale che

$$S(T, B_1) \geq S(T, B_2)$$

se $B_2 \geq B_1$. Allora partiamo da B_1 e aumentiamo il campo fino a B_2 tramite una isoterma (tratto verticale nel diagramma di S in funzione di T) alla temperatura T_i . In questo modo si diminuisce l'entropia del sistema. A questo punto, isoliamo il sistema e attenuiamo adiabaticamente il campo magnetico fino a tornare al valore B_1 . Abbiamo compiuto una isoentropica, perciò ci siamo spostati orizzontalmente nel piano (T, S). Chiaramente abbiamo raggiunto una temperatura T_f decisamente minore di quella iniziale, T_i . In effetti, abbiamo

$$S(B_1, T_f) = S(B_2, T_i)$$

ma poiché S è una funzione iniettiva del solo parametro x, abbiamo

$$\frac{B_1}{T_f} = \frac{B_2}{T_i} \Longrightarrow T_f = \frac{B_1}{B_2} T_i < T_i$$

Raffreddamento tramite demagnetizzazione Se $B_1 \to 0$, allora $T_{\rm f} \to 0$. Chiaramente $B_1 \neq 0$, a causa dell'interazione dei dipoli magnetici col reticolo. Grazie a questo metodo, partendo da temperature di 1 K, si riesce a raggiungere temperature dell'ordine di 1 mK, agendo sugli elettroni di un metallo. Lavorando sugli spin nucleari, si riesce a limitare di molto il B_1 dovuto alle interazioni, sicché, partendo da $0.01\,{\rm K}$ e usando un campo magnetico di $30\,{\rm gauss}$, si può arrivare a T dell'ordine del $\mu{\rm K}$.

II.7.5 Trattazione quantistica del paramagnetismo

Suscettività magnetica in base alla FD Ora, se per N sostituiamo il numero di elettroni nell'intorno di μ_0 , troviamo per la

magnetizzazione

$$M = 2\frac{NkT}{\mu_0} \frac{\mu^2 B}{kT} = 2N \frac{\mu^2 B}{\mu_0}$$

da cui troviamo subito la suscettività magnetica,

$$\chi = 2N \frac{\mu^2}{\mu_0}$$

che stavolta risulta indipendente dalla temperatura.

Trattazione con due distribuzioni per spin up e down Una espressione più precisa per la suscettività, si ottiene considerando separatamente le occupazioni per gli spin up e gli spin down. A temperatura T=0, per B=0, le due occupazioni sono date da $g\left(u\right)/2$ per $u\leq\mu_{0}$ dove, in linea di principio, μ_{0} varia per gli spin up e gli spin down, sicché si hanno due valori μ_{0}^{-} e μ_{0}^{+} per il potenziale di Fermi. D'altra parte, siccome i due sistemi sono all'equilibrio si ha $\mu_{0}^{-}=\mu_{0}^{+}\equiv\mu_{0}$. Infatti, a volume e temperatura costanti

$$dF = \mu_{\rm E} dN$$

da cui

$$dF_{\text{tot}} = \mu_0^+ dN_+ + \mu_0^- dN_- = 0$$

ma all'equilibrio termico

$$dN = dN_+ + dN_- = 0$$

perciò

$$\mu_0^+ dN_+ - \mu_0^- dN_+ = 0 \Longrightarrow \mu_0^- = \mu_0^+ \equiv \mu_0.$$

Sempre a T=0, ma per un campo non nullo, $u_{\pm}=p^2/2m\pm\mu B$. Dunque,

$$g_{\pm}(u) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{u \mp \mu B}$$

Siccome N_{\pm} si ottiene integrando $g_{\pm}(u)$ tra $\pm \mu B$ e μ_0 , stavolta si ha uno squilibrio tra le popolazioni e, chiaramente, $N_- \geq N_+$. La differenza vale

$$\Delta N \approx 2\mu B g_{-}(\mu_0) = 2\mu B \frac{3}{4} \frac{N}{\mu_0^{3/2}} (\mu_0 + \mu B)^{1/2}$$

poiché $\mu_0 \approx 5\,\mathrm{eV}$ e $\mu B \approx 1/100\,\mathrm{eV}$ (tipicamente), si ha

$$\Delta N \approx \mu B \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0}$$

Infine.

$$M = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0} \mu^2 B \Longrightarrow \chi = \frac{3}{2} N \frac{\mu^2}{\mu_0}$$

che corregge verso il basso il valore ottenuto sopra.

II.7.6 Note sul calcolo di grandezze distribuite secondo la Fermi-Dirac

Come avevamo avuto modo di notare, trattare in modo adeguato grandezze distribuite secondo la Fermi-Dirac è matematicamente complicato per temperature diverse da zero. In questa sottosezione vediamo alcune tecniche computazionali e ricaviamo l'andamento all'ordine più basso per $\mu(T)$ (qui con μ torniamo ad intendere il potenziale di Fermi).

Calcolo delle medie nella FD

Quando andiamo a calcolare l'energia, ad esempio, abbiamo

$$U = \int_{0}^{+\infty} du \, g\left(u\right) \bar{n}_{u} u$$

sicché, in generale, si tratta di computare integrali del tipo

$$\int_0^{+\infty} i\left(u\right) \bar{n}_u \, du$$

Abbiamo per i ed f regolari quanto basta per compiere tutti i passaggi seguenti,

$$I = \int_{0}^{+\infty} i(u) f(u) du = kf|_{0}^{+\infty} - \int_{0}^{+\infty} k \frac{df}{du} du$$

dove k è la primitiva di i,

$$k(u) = \int_{0}^{u} i(\bar{u}) d\bar{u}.$$

Per f consideriamo la distribuzione \bar{n}_u , abbiamo allora che $f \to 0$ per $u \to \infty$. Invece, k(0) = 0, sicché

$$I = -\int_0^{+\infty} k \frac{df}{du} \, du$$

A T=0,

$$I = \int_0^{+\infty} k\delta\left(\mu_0\right) \, du = k\left(\mu_0\right)$$

per $T \neq 0$, supponiamo di poter porre

$$k(u) = k(\mu) + k'(\mu)(u - \mu) + \dots$$

allora

$$I = -k(\mu) \int_0^{+\infty} \frac{df}{du} du - k'(\mu) \int_0^{+\infty} (u - \mu) \frac{df}{du} du - \frac{k''(\mu)}{2} \int_0^{+\infty} (u - \mu)^2 \frac{df}{du} du + \dots =$$

$$= -k(\mu) f|_0^{+\infty} + \dots = k(\mu) \frac{1}{e^{-\mu/kT} + 1} + \dots$$

Poiché

$$\frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{1}{kT} \frac{e^{(u-\mu)/kT}}{\left(e^{(u-\mu)/kT} + 1\right)^2}$$
(II.12)

definiamo

$$I_n \equiv -\frac{1}{n!} \int_0^{+\infty} (u - \mu)^n \frac{df}{du} du = \frac{1}{n!} \frac{1}{kT} \int_0^{+\infty} \frac{(u - \mu)^n e^{(u - \mu)/kT}}{(e^{(u - \mu)/kT} + 1)^2} du$$

e, eseguendo la seguente sostituzione

$$x \equiv \frac{u - \mu}{kT},$$

troviamo

$$I_n = \frac{(kT)^n}{n!} \int_{-\mu/kT}^{+\infty} \frac{x^n e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

poiché $\mu/kT = T_{\rm F}/T \gtrsim 100$, non si perde molto ad approssimare

$$I_n = \frac{(kT)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^n e^x}{(e^x + 1)(1 + e^{-x})} dx.$$

Visto che l'integrando è dispari, gli I_n con n dispari non compaiono. In particolare,

$$I = \frac{1}{e^{-\mu/kT} + 1} k(\mu) + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} k''(\mu) + \dots$$

Calcolo dell'energia Torniamo all'integrale di partenza,

$$U\left(T\right) = \int_{0}^{+\infty} ug\left(u\right)\bar{n}_{u} du,$$

introduciamo

$$k\left(u\right) = \int_{0}^{u} \bar{u}g\left(\bar{u}\right) \, d\bar{u} = \frac{3N}{2\mu_{0}^{3/2}} \int_{0}^{u} \left(\bar{u}\right)^{3/2} \, d\bar{u} = \frac{3N}{5\mu_{0}^{3/2}} u^{5/2},$$

abbiamo

$$k''(u) = \frac{9N}{4\mu_0^{3/2}}u^{1/2}$$

sicché

$$\begin{split} U\left(T\right) &\approx & \frac{3N}{5\mu_0^{3/2}}\mu^{5/2} + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} \frac{9N}{4\mu_0^{3/2}}\mu^{1/2} = \frac{3}{5}N\frac{\mu^{5/2}}{\mu_0^{3/2}} + \frac{3\pi^2}{8}N\left(kT\right)^2 \frac{\mu^{1/2}}{\mu_0^{3/2}} \approx \\ &\approx & \frac{3}{5}N\mu_0 + \frac{3}{8}N\frac{\left(\pi kT\right)^2}{\mu_0} \end{split}$$

Calcolo del calore specifico elettronico in modo formale Calcoliamo il calore specifico dovuto agli elettroni,

$$C_V^{\rm el} = \frac{3}{4}\pi^2 Nk \frac{T}{T_{\rm F}}$$

 $\begin{array}{c} \textbf{Variazione} \\ \textbf{di} \ \mu \ \textbf{con la} \\ \textbf{temperatura} \end{array}$

Passiamo al calcolo di $\mu(T)$. Abbiamo

$$N = \int_{0}^{+\infty} \bar{n}_{u} g(u) \ du = \frac{3N}{2\mu_{0}^{3/2}} \int_{0}^{+\infty} \bar{n}_{u} u^{1/2} \ du$$

Si ha subito

$$k(u) = \frac{2}{3}u^{3/2}$$

 $k''(u) = \frac{1}{2}u^{-1/2}$

da cui

$$N = \frac{3N}{2\mu_0^{3/2}} \left(\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \frac{(kT)^2}{\mu^{1/2}} \right)$$
$$\frac{2}{3} \mu_0^{3/2} - \frac{\pi^2}{12} \frac{(kT)^2}{\mu^{1/2}} = \frac{2}{3} \mu^{3/2}$$

quindi,

$$\mu^{3/2} \approx \mu_0^{3/2} - \frac{\pi^2}{8} \frac{(kT)^2}{\mu^{1/2}}$$

ossia

$$\mu \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_{\rm F}} \right)^2 \right)^{2/3} \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_{\rm F}} \right)^2 \right)$$

Espansione in termini di campo magnetico Si noti che se invece di espandere μ_F in kT lo si fosse espanso in μB si sarebbe ottenuto

$$\mu_{\rm F} = \mu_0^{\rm F} + \alpha \left(\frac{\mu B}{\mu_0^{\rm F}}\right)^2.$$

Finire e mettere le subsubsections.

II.8 Conduzione elettrica e termica nei metalli

II.8.1 Applicazione dell'equazione del trasporto alla conduzione nei metalli

Conduzione ed equazione del trasporto In questa sezione ci occupiamo ancora di modelli statistici per i metalli. I problemi che affrontiamo sono legati alla conduzione elettrica e termica e sono risolti facendo uso dell'equazione del trasporto di Boltzmann, di cui nel primo capitolo.

Come sappiamo, introdotta la funzione densità di particelle nello spazio μ , che, al solito, denoteremo come $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$, si trova per la sua evoluzione temporale, l'equazione del trasporto

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$$

dove \mathbf{F} è una forza esterna applicata al sistema.

Approssimazione del termine collisionale Abbiamo visto che il termine collisionale può essere scritto in termini delle sezioni d'urto (che nel problema della conduzione in un metallo devono tener conto degli urti degli elettroni contro gli ioni del reticolo), d'altra parte, in molti problemi, è possibile darne un'approssimazione ponendo

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau_{\text{c}}}$$

dove f_0 è la distribuzione all'equilibrio termodinamico (gli elettroni interagiscono se non altro a causa del principio di Pauli, perciò la f_0 non sarà la distribuzione di Boltzmann, ma quella di Fermi) e τ_c è il tempo di rilassamento del sistema o tempo caratteristico. Infatti, se in seguito a una perturbazione istantanea la distribuzione diviene f (omogenea), il sistema evolve secondo l'equazione

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau_c}$$

che reca a

$$(f - f_0)(t) = (f - f_0)(0) e^{-t/\tau_c}$$

perciò in un tempo dell'ordine di $\tau_{\rm c}$ il sistema si riporta all'equilibrio (si comprende l'importanza del tempo $\tau_{\rm c}$ anche per l'esame della risposta di un sistema termodinamico a una misura: uno strumento dovrà interagire per un tempo $T\gg\tau_{\rm c}$). Si noti, per concludere, che $\tau_{\rm c}$ può essere funzione di posizione e velocità.

Metallo in campo elettrico: equazione del trasporto Siamo interessati a risolvere l'equazione del trasporto descrivente la conduzione termica ed elettrica. Ci limitiamo a studiare il caso stazionario, in cui $\partial f/\partial t = 0$. Il sistema sia sottoposto a un campo elettrico E lungo la direzione x. L'equazione di Boltzmann diviene allora

$$\frac{eE}{m}\frac{\partial f}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{f - f_0}{\tau_c}$$

Possiamo riscrivere quanto ottenuto come segue

$$f = f_0 - \tau_c \left(\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} \right)$$

Metodo iterativo e soluzione approssimata Risolviamo l'equazione in modo iterativo, ponendo

$$\begin{cases} f_0 \\ f_n \equiv f_0 - \tau_c \left(\frac{eE}{m} \frac{\partial f_{n-1}}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f_{n-1}}{\partial x} \right) \end{cases}$$

All'ordine più basso,

$$f \approx f_1 = f_0 - \tau_c \left(\frac{eE}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f_0}{\partial x} \right)$$

La funzione f_0 è funzione dell'energia cinetica u, della temperatura T e del potenziale chimico μ . Dunque, abbiamo

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Ora, il processo della conduzione termica è studiato nell'ipotesi in cui la temperatura e la concentrazione dei portatori di carica siano uniformi, cioè

$$\frac{\partial N}{\partial x} = 0, \ \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

La seconda equazione reca immediatamente

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x}$$

Poiché il potenziale chimico è funzione di concentrazione e temperatura, che hanno derivata

76

in x nulla, si conclude

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = 0.$$

In conclusione,

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = 0.$$

Perciò

$$f = f_0 - \tau_c \frac{eE}{m} \frac{\partial f_0}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial v_x} = f_0 - \tau_c eEv_x \frac{\partial f_0}{\partial u}.$$

Legame tra la f_0 e la distribuzione di Fermi-Dirac

All'equilibrio termico, la distribuzione di particelle nello spazio delle fasi è descritta dalla Fermi-Dirac, vediamo allora di collegare la nota \bar{n}_u con la f_0 (anche quest'ultima descrive l'equilibrio termico). Ricordiamo

$$f_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v} = \text{numero particelle in } d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v}$$

Siccome f_0 dipenderà dall'energia u, cambiando variabili

$$f_0\left(u\right)\,du\,\frac{1}{m^3}\frac{d\Sigma}{|\nabla u|}=$$
 numero particelle in $du\,d\Sigma$

dove $d\Sigma$ è l'elemento di superficie sulla varietà ad energia u costante. Integriamo ambo i membri in $d\Sigma$, otteniamo

$$f_0(u) du \Omega(u) = \text{numero particelle in } du$$

ma, $g(u) = 2\Omega(u)/h^3$, sicché

$$f_0(u) du \frac{h^3}{2m^3} g(u) = \text{numero particelle in } du$$

d'altra parte

 $\bar{n}_{u}g\left(u\right)\,du=$ numero particelle in du

sicché

$$f_0\left(u\right) = 2\frac{m^3}{h^3}\bar{n}_u$$

II.8.2 Conduzione elettrica

In questa sottosezione vogliamo determinare una espressione per la conduttività $\sigma = J/E$ di un metallo.

Densità di corrente nel metallo Cominciamo con il calcolare la densità di corrente nel metallo. Abbiamo, dall'equazione del trasporto, tenendo conto del legame tra f_0 e \bar{n}_u ,

$$J = \langle ev_x \rangle = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) ev_x d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v} = \int f_0 ev_x d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v} - \int \tau_c e^2 E v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial u} d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v} =$$

$$= -e^2 E \int \tau_c v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial u} d^3 \mathbf{v} = -e^2 E \int \tau_c v_x^2 2 \frac{m^3}{h^3} \frac{\partial \bar{n}_u}{\partial u} d^3 \mathbf{v}$$

Conduttività Approssimativamente, vale

$$\frac{\partial \bar{n}_u}{\partial u} = -\delta \left(u - \mu \right),\,$$

ed essendo

$$v_x^2 d^3 \mathbf{v} = |\mathbf{v}|^4 \cos^2 \theta \, d \cos \theta \, d\varphi \, d \, |\mathbf{v}| = \frac{4\pi}{3} |\mathbf{v}|^4 \, d \, |\mathbf{v}| = \frac{4\pi}{3} \frac{4u^2}{m^{5/2}} \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{u}} du = \frac{8\pi\sqrt{2}}{3} \frac{u^{3/2}}{m^{5/2}} du,$$

si conclude

$$J = 2\frac{m^3}{h^3}e^2E\frac{8\pi\sqrt{2}}{3m^{5/2}}\int \tau_{\rm c}u^{3/2}\delta\left(u-\mu\right)\,du =$$

$$= \frac{m^{1/2}}{h^3} e^2 E \frac{8\pi (2)^{3/2}}{3} \tau_{\rm c} (\mu) \, \mu^{3/2},$$

d'altronde

$$\mu^{3/2} \approx \mu_0^{3/2} = \frac{h^3}{(2m)^{3/2}} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V}\right),$$

perciò, finalmente si ottiene la conduttività,

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{ne^2}{m} \tau_{\rm c}^0.$$

Conduttività classica Con un semplice ragionamento classico possiamo apparentemente riprodurre l'equazione per la conduttività di cui sopra. Se Δv_x è il cambiamento di velocità impresso agli elettroni dalla presenza del campo esterno, trattando l'interazione con il reticolo come se desse origine a una forza viscosa, abbiamo

$$\frac{d}{dt}\Delta v_x = \frac{eE}{m} - \frac{\Delta v_x}{\tau_c}$$

da cui, all'equilibrio,

$$\Delta v_x = \tau_c \frac{eE}{m}$$

Ne viene che

$$J = ne\Delta v_x = \tau_c \frac{ne^2 E}{m}$$

In realtà l'equazione trovata in modo classico non equivale a quella quantistica, perché, in quest'ultima, contribuiscono solo gli elettroni al livello di Fermi e infatti compare $\tau_{\rm c}(\mu)$.

II.8.3 Conduzione termica

Spostiamo adesso la nostra attenzione sulla conduzione termica in un metallo dovuta all'applicazione di un gradiente di temperatura uniforme.

Conduzione termica Per descrivere il fenomeno si introduce il coefficiente K_2 , talché

$$J_Q = -K_2 \frac{\partial T}{\partial x}$$

dove J_Q , corrente termica, è definita come

$$J_Q = \int v_x (u - \mu_0) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v} = \int v_x (u - \mu_0) f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}$$

Corrente termica Sfruttando l'equazione di Boltzmann troviamo

$$f = f_0 - \tau_c v_x \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

perciò

$$J_Q = \int v_x (u - \mu_0) f_0 d^3 \mathbf{v} - \frac{\partial T}{\partial x} \int \tau_c v_x^2 (u - \mu_0) \frac{\partial f_0}{\partial T} d^3 \mathbf{v}$$

Anzitutto, ricordiamo che

$$v_x^2 d^3 \mathbf{v} = \frac{8\pi (2)^{1/2}}{3} \frac{u^{3/2}}{m^{5/2}} du.$$

Approsimmazioni e calcolo di J_Q Visto che usare l'approssimazione deltiforme per la derivata di f_0 significherebbe trovare $K_2=0$, grazie alla (II.12), scriviamo

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{u - \mu_0}{kT^2} \frac{e^{(u - \mu_0)/kT}}{\left(e^{(u - \mu_0)/kT} + 1\right)^2}$$

Introduciamo il parametro $\xi \equiv \left(u - \mu_0\right)/kT$

$$J_{Q} = -\frac{\partial T}{\partial x} \frac{m^{1/2}}{h^{3}} \frac{8\pi (2)^{3/2}}{3} k \int_{-\mu_{0}/kT}^{+\infty} \tau_{c} \frac{\xi^{2} e^{\xi}}{(e^{\xi} + 1)^{2}} (kT\xi + \mu_{0})^{3/2} kTd\xi =$$

$$= -\frac{\partial T}{\partial x} \frac{m^{1/2}}{h^{3}} \frac{8\pi (2)^{3/2}}{3} k^{2} T \int_{-\mu_{0}/kT}^{+\infty} \tau_{c} \frac{\xi^{2} e^{\xi}}{(e^{\xi} + 1)^{2}} (kT\xi + \mu_{0})^{3/2} d\xi$$

Poiché la funzione

$$\frac{\xi^2 e^{\xi}}{\left(e^{\xi} + 1\right)^2}$$

è fortemente piccata in zero, facciamo le ulteriori approssimazioni

$$\begin{split} J_Q &= -\frac{\partial T}{\partial x} \frac{m^{1/2}}{h^3} \frac{8\pi \left(2\right)^{3/2}}{3} k^2 T \left(2\mu_0\right)^{3/2} \tau_{\rm c}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi^2 e^{\xi}}{\left(e^{\xi}+1\right)^2} \, d\xi = \\ &= -\frac{\partial T}{\partial x} \frac{m^{1/2}}{h^3} \frac{8\pi \left(2\right)^{3/2}}{3} k^2 T \mu_0^{3/2} \tau_{\rm c}^0 \frac{\pi^2}{3} = \\ &= -\frac{\partial T}{\partial x} \frac{m^{1/2}}{h^3} \frac{8\pi \left(2\right)^{3/2}}{3} \frac{h^3}{\left(2m\right)^{3/2}} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V}\right) k^2 T \tau_{\rm c}^0 \frac{\pi^2}{3} = \\ &= -\frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{3} \frac{n \tau_{\rm c}^0}{m} k^2 T \end{split}$$

Legge di Wiedemann-Franz Finalmente, abbiamo

$$K_2 = \frac{\pi^2}{3} \frac{n\tau_{\rm c}^0}{m} k^2 T.$$

Per concludere notiamo che

$$\frac{K_2}{T\sigma} = \frac{m}{ne^2 \tau_c^0 T} \frac{\pi^2}{3} \frac{n\tau_c^0}{m} k^2 T = \frac{k^2}{e^2} \frac{\pi^2}{3}$$
 (II.13)

(che è indipendente dal metallo che si considera). L'unico punto critico sta nella semplificazione dei due tempi caratteristici (non è rigorosa, perché nella conduzione termica intervengono i fononi...)

L'equazione (II.13) è nota come legge di Wiedemann-Franz.

II.9 Calore specifico dei solidi

Andamento di C_V per $T \rightarrow 0$

Abbiamo visto in precedenza che il problema della determinazione del calore specifico dei solidi risulta insolubile in senso classico. Le statistiche classiche, infatti, non riescono a riprodurre l'andamento a 0 del C_V per $T \to 0$, previsto dal teorema di Nernst (terzo principio della termodinamica). D'altra parte, l'analisi quantistica di Einstein prevede un comportamento di tipo esponenziale per C_V , quanto $T \to 0$, laddove, sperimentalmente, si rinviene che $C_V \sim T^3$, per $T \to 0$. Il fatto che l'andamento T^3 sia assunto anche nella cavità nera non è un caso: vedremo che se nel corpo nero si è dovuto quantizzare il campo elettromagnetico e applicare la Bose-Einstein, nei solidi dovremo quantizzare le oscillazioni collettive (responsabili del suono) degli ioni nel reticolo cristallino.

Modello di Debye Il modello di solido che andiamo a considerare non è a ioni indipendenti, come quello di Einstein, che è esageratamente semplificativo, ma sfrutta il fatto che, finché il solido resta tale, il moto degli ioni è oscillatorio. Il modello di Debye, che ci accingiamo a studiare, accoppia ciascun atomo con quelli più vicini attraverso una forza di tipo elastico che possiamo pensare come la riscrittura alle piccole oscillazioni di un potenziale di interazione a raggio corto.

Modello unidimensionale Per semplicità riferiamoci a un modello unidimensionale (che generalizzeremo in seguito) nel quale il solido è schematizzato come una catena si oscillatori tutti uguali (invarianza per traslazione) con la condizione al contorno di Born-Von Karman per cui gli spostamenti del primo oscillatore sono eguali a quelli dell'ultimo (la qualcosa preserva l'invarianza per

traslazioni, trasformandola in periodicità).

A riposo i singoli ioni occupino posizioni che distano l'una dall'altra di a. Con x_n denotiamo lo spostamento dall'equilibrio dell'n-esimo ione. Se gli ioni sono N+1 (il primo sia individuato dall'indice n=0), gli oscillatori sono N. Abbiamo $x_0=x_N$ come condizione al contorno. L'energia potenziale del sistema risulta

$$U = \frac{m\omega^2}{2} \sum_{n=0}^{N-1} (x_n - x_{n+1})^2$$

da cui l'equazione del moto per l'n-esimo ione è

$$\ddot{x}_n = -\frac{\partial U}{\partial x_n} = -\omega^2 \left(2x_n - x_{n+1} - x_{n-1}\right)$$

Modi normali di vibrazione Cerchiamo soluzioni del tipo

$$x_n(t) = e^{ikan}e^{i\omega_k t}$$

dove ω_k è la pulsazione del modo normale individuato da k. La condizione al contorno determina subito k:

$$x_0(t) = e^{i\omega_k t} = x_N(t) = e^{ikaN}e^{i\omega_k t}$$

cioè

$$kaN = 2\pi\ell$$

ossia

$$ka = \frac{2\pi}{N}\ell, \ \ell = 0, \dots, N - 1$$

(ed infatti i modi normali indipendenti sono N, quanti i valori di ℓ).

Relazione di dispersione Abbiamo, allora,

$$x_n(t) = e^{ikan}e^{i\omega_k t}$$

con k che può assumere N valori dati dall'equazione di sopra. Abbiamo

$$\ddot{x}_n\left(t\right) = -\omega_k^2 x_n\left(t\right)$$

d'altra parte

$$\ddot{x}_{n}(t) = -\omega^{2} (2x_{n} - x_{n+1} - x_{n-1}) =$$

$$= -\omega^{2} \left(2e^{ikan} - e^{ika(n+1)} - e^{ika(n-1)} \right) e^{i\omega_{k}t} =$$

$$= -\omega^{2} \left(2 - e^{ika} - e^{-ika} \right) e^{ikan} e^{i\omega_{k}t} =$$

$$= -2\omega^{2} (1 - \cos ka) x_{n}(t),$$

infine,

$$\omega_k^2 = 2\omega^2 \left(1 - \cos ka\right). \tag{II.14}$$

e, come si vede, esiste una frequenza di taglio

$$\omega_{\rm D}^2 = 2\omega^2$$

Nel solido si hanno allora N modi normali indipendenti ciascuno dei quali descrive un'onda longitudinale nel solido stesso. La **relazione di dispersione** per le onde nel solido è data, dunque, dall'equazione (II.14). Se $\lambda = 2\pi/k$ è la lunghezza d'onda, si nota subito che per $ka \ll 1$, cioè per $\lambda \gg a$, risulta

$$(1 - \cos ka) \approx \frac{(ka)^2}{2} \Longrightarrow \omega_k = \omega ka$$

quindi, per oscillazioni di grande lunghezza d'onda,

$$\omega_k = \omega k a = c_{\rm s} k$$

dove c_s è la velocità di propagazione del suono nel solido. In definitiva, quantizzando le onde

nel solido (come troviamo che questo contiene dei fononi di pulsazione

$$\omega_k = c_{\rm s} k$$

ed energia

$$u_k = \hbar \omega_k$$
.

Caratteristiche dei fononi I fononi non sono altro che l'analogo dei fotoni nella cavità nera. Come i fotoni essi sono bosoni con potenziale chimico nullo (poiché nel ricavare la BE non si deve imporre la conservazione del loro numero).

Modello generale di Debye In generale, il modello di Debye paragona le oscillazioni per gli atomi accoppiati dentro un solido a quelle di un corpo nero, per cui la densità degli stati $g(\nu)$ può essere applicata per determinare l'energia associata alle oscillazioni (fononi). Poiché i fononi possono propagarsi sia longitudinalmente che trasversalmente, dobbiamo ricordare che le oscillazioni trasversali hanno degenerazione 2, al contrario delle longitudinali. Se $c_{\rm t}$ è la velocità di propagazione trasversale e $c_{\rm l}$ è quella longitudinale, abbiamo

$$g\left(\nu\right) = 4\pi V \left(\frac{2}{c_{\rm t}} + \frac{1}{c_{\rm l}}\right) \nu^2$$

Ricordiamo che il numero totale di modi di oscillazione è, per quanto ottenuto prima, 3N (visto che qui trattiamo il caso tridimensionale compare il fattore 3) e che $\nu \leq \nu_{\rm D}$. Perciò, visto che $g(\nu)$ è il numero di modi normali indipendenti per unità di frequenza, riferendoci a una mole

$$3\mathcal{N} = \int_0^{\nu_{\rm D}} g(\nu) \ d\nu = 4\pi V \left(\frac{2}{c_{\rm t}} + \frac{1}{c_{\rm l}}\right) \frac{\nu_{\rm D}^3}{3}$$

Temperatura di Debye A questo punto introduciamo la temperatura di Debye, Θ data da

$$\Theta = \frac{h\nu_{\rm D}}{k} = \frac{h}{k} \left[\frac{9\mathcal{N}}{4\pi V} \left(\frac{2}{c_{\rm t}} + \frac{1}{c_{\rm l}} \right)^{-1} \right]^{1/3}$$

Andiamo ora a calcolare l'energia associata ai fononi (per una mole)

$$U = \int_{0}^{\nu_{\rm D}} h\nu g(\nu) \,\bar{n}_{\nu} \,d\nu = \int_{0}^{\nu_{\rm D}} 4\pi V \left(\frac{2}{c_{\rm t}} + \frac{1}{c_{\rm l}}\right) \nu^{2} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \,d\nu =$$

$$= \frac{9\mathcal{N}}{\nu_{\rm D}^{3}} \int_{0}^{\nu_{\rm D}} \frac{\nu^{3}}{e^{h\nu/kT} - 1} \,d\nu$$

da cui

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{9\mathcal{N}}{\nu_D^3} k \int_0^{\nu_D} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\nu^2 e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1\right)^2} d\nu =$$

$$= \frac{9\mathcal{N}}{\nu_D^3} k \frac{k^3 T^3}{h^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx =$$

$$= 9\mathcal{N} k \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$

Andamento asintotico per $C_V(T)$

Ora, per $T \to 0$ l'integrale può essere esteso all'infinito e con ciò $C_V \sim T^3$. Viceversa, per il comportamento a temperature grandi, notato che

$$\lim_{a \to 0} \frac{1}{a^3} \int_0^a \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{1}{3}$$

e perciò

$$\lim_{T \to \infty} C_V(T) = 3\mathcal{N}k$$

che riproduce, per $T \gg \Theta$, la legge di Dulong e Petit.

Modello di Einstein Il modello di Einstein si ottiene sostituendo a $g(\nu)$ una densità degli stati deltiforme,

$$3\mathcal{N} = \int g(\nu) \ d\nu = \int a\delta \left(\nu - \nu_{\rm E}\right) \ d\nu$$

da cui

$$g(\nu) = 3\mathcal{N}\delta(\nu - \nu_{\rm E}).$$

Nel modello di Einstein, allora

$$U = 3\mathcal{N} \frac{h\nu_{\rm E}}{e^{h\nu_{\rm E}/kT} - 1}$$

$$C_V = 3\mathcal{N}k \left(\frac{h\nu_{\rm E}/kT}{e^{h\nu_{\rm E}/kT} - 1}\right)^2$$

da cui, per $T \to \infty$, riotteniamo la solita legge di Dulong-Petit, $C_V = 3\mathcal{N}k$, ma l'andamento per $T \to 0$ non è quello sperimentalmente corretto.

II.10 Magnetismo nella materia

Introduzione

Abbiamo già parlato del paramagnetismo dovuto a un sistema di spin in un reticolo cristallino. In questa sezione vogliamo approfondire un po' l'argomento e introdurre il modello di Ising per la trattazione del ferromagnetismo. Nel trattare il paramagnetismo, non abbiamo considerato la possibilità di una interazione hamiltoniana tra i vari dipoli e abbiamo calcolato la magnetizzazione del sistema utilizzando le statistiche di Boltzmann e di Fermi-Dirac.

In questa sede, discuteremo un sistema di dipoli non interagenti facendo uso delle tre statistiche ortodiche classiche: microcanonica, canonica e grancanonica. Poi introdurremo l'interazione tra i dipoli nell'ambito del modello di Ising, andando a illustrare il ferromagnetismo.

II.10.1 Statistiche classiche per ensemble di dipoli in campo magnetico

Trattiamo il problema di un insieme di dipoli magnetici eguali μ in campo magnetico stazionario \mathbf{B}_0 . Facciamo l'ipotesi che ogni dipolo magnetico possa essere o allineato o antiallineato al campo.

Microcanonico

Se il momento magnetico (il cui **modulo** sia μ) è allineato con il campo, l'energia risulta $-\mu B_0$, viceversa μB_0 . Chiamiamo N_+ il numero dei dipoli paralleli al campo e N_- il numero di quelli antiparalleli. L'energia totale risulta

$$U = -N_{+}\mu B_{0} + N_{-}\mu B_{0} = (N_{-} - N_{+})\mu B_{0} = -2N_{+}\mu B_{0} + N\mu B_{0}$$

Il numero di modi per disporre N_+ dipoli paralleli al campo rispetto alle disposizioni totali è, posto $n=N_+-N_-$,

$$W = \frac{1}{2^N} \begin{pmatrix} N \\ N_+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2^N} \begin{pmatrix} N \\ (N+n)/2 \end{pmatrix} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2n^2/N}$$

da cui troviamo l'entropia del sistema. La media della distribuzione ottenuta è 0, la varianza N/4

Canonico

Siccome il sistema è composto da particelle non interagenti, la funzione di partizione è il prodotto delle funzioni di partizione di singola particella (cosa che si può vedere definendo la Z come integrale sullo spazio delle fasi Γ di $e^{-\beta H(\mathbf{P},\mathbf{Q})}$), dunque

$$Z = \prod_{i=1}^{N} z_i = z^N = \left(e^{-\beta \mu B_0} + e^{\beta \mu B_0} \right)^N = 2 \cosh^N \left(\frac{\mu B_0}{kT} \right).$$

Ne abbiamo che

$$F = -kT \log Z = -NkT \log \left[2 \cosh \left(\frac{\mu B_0}{kT} \right) \right]$$

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z = -N\mu B_0 \tanh \left(\frac{\mu B_0}{kT} \right)$$

$$S = Nk \log \left[2 \cosh \left(\frac{\mu B_0}{kT} \right) \right] - \frac{N\mu B_0}{T} \tanh \left(\frac{\mu B_0}{kT} \right)$$

Grancanonico

La grande funzione di partizione è, chiamato m il momento magnetico e riservando al potenziale chimico la notazione μ ,

$$\Xi = \sum_{N} Z(N) e^{\beta \mu N} = \sum_{N} \left[2e^{\beta \mu} \cosh \beta m B_0 \right]^{N} = \frac{1}{1 - 2e^{\beta \mu} \cosh \beta m B_0}$$

da cui

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi = \frac{2e^{\beta \mu} \cosh \beta m B_0}{1 - 2e^{\beta \mu} \cosh \beta m B_0}$$

$$S = kT \log \Xi = S_{\text{canonica}} (\langle N \rangle) + k \left[(\langle N \rangle + 1) \log (\langle N \rangle + 1) - \langle N \rangle \log \langle N \rangle \right]$$

Compressibilità isoterma

Vogliamo dimostrare che $\left\langle \left(\Delta N\right)^{2}\right\rangle$ è proporzionale a χ_{T} compressibilità isoterma,

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

Abbiamo

$$\left\langle \left(\Delta N\right)^{2}\right\rangle =\left(kT\right)^{2}\left.\frac{\partial}{\partial\mu}\left\langle N\right\rangle \right|_{T,V}$$

Chiamiamo $\mathcal{N} \equiv \langle N \rangle$, abbiamo

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{N} = \left. \frac{\partial}{\partial p} \mathcal{N} \right|_{T,V} \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_{T,V}$$

In effetti, poiché p e μ sono intensive, nella seconda derivata possiamo togliere il vincolo di volume costante. Abbiamo

$$G = \mathcal{N}\mu = U + pV - TS$$

a T e V costanti,

$$\mu d\mathcal{N} + \mathcal{N}d\mu = dU + dpV - TdS = \mu d\mathcal{N} + dpV$$

da cui

$$\left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_{TV} = \frac{\mathcal{N}}{V}$$

Per quanto riguarda la prima derivata, notando che

$$dF = \mu d\mathcal{N} - p dV$$

si conclude, essendo dF esatto,

$$\left. \frac{\partial p}{\partial \mathcal{N}} \right|_{V,T} = -\left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{\mathcal{N},T}$$

1da cui

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{\mathcal{N}} \left. \frac{\partial V}{\partial \mu} \right|_T = \frac{1}{\mathcal{N}} \left. \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial p} \right|_T$$

Infine.

$$\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mu} = \mathcal{N} \chi_T \frac{N}{V} \Longrightarrow \left\langle \left(\Delta N \right)^2 \right\rangle = \left(k T \frac{\mathcal{N}^2}{V} \right) \chi_T.$$

II.10.2 Modello di Ising

Interazione tra gli spin Per materiali ferromagnetici dobbiamo introdurre l'interazione spin-spin. Ancora, però, assumiamo che i dipoli possano essere paralleli oppure antiparalleli al campo magnetico. I dipoli di un ferromagnete interagiscono tra loro attraverso l'interazione di scambio che ha un range dell'ordine di 1 Å e decade esponenzialmente (domini di Weiss) e l'interazione dipolodipolo (estensione dei domini).

L'interazione di scambio si schematizza attraverso la hamiltoniana $H=-J\mu_1\cdot\mu_2$. L'espressione scritta non ha nulla di fondamentale, è solo una modellizzazione. Essa non ha controparte classica, è a corto raggio ma non è debole. È simile alla hamiltoniana di μ_2 in campo magnetico, il fatto è che il campo $J\mu_1$ è dell'ordine di 10^6 G perciò non è possibile costruirlo in laboratorio.

Caso unidimensionale Nel modello di Ising si ha interazione solo tra i primi spin vicini. Esaminiamolo dapprima nel caso unidimensionale. I siti degli spin sono allora punti equidistanti su una retta, se l numera i siti sulla retta, abbiamo

$$H = -\sum_{l,l'} J_{l,l'} \mu_l \mu_{l'} - \sum_{l} B_0 \mu_l$$

poiché l'interazione è a corto raggio, scriviamo $J_{l,l'}=J$ se $l'=l\pm 1,\,0$ altrimenti. In questo modo

$$H = -\sum_{l} J\mu_{l}\mu_{l+1} - \sum_{l} B_{0}\mu_{l}.$$

Consideriamo il sistema all'equilibrio canonico. Sia $B_0 = 0$. I dipoli siano N + 1 e l vari tra 1 e N + 1. I legami che si formano sono allora N. Costruiamo la funzione di partizione del sistema:

$$Z = \sum_{\{\mu_i = \pm \mu\}} \exp\left(\beta J \sum_{l=1}^{N} \mu_l \mu_{l+1}\right) = \sum_{\{\mu_i = \pm \mu\}} \prod_{l=1}^{N} \exp\left(\beta J \mu_l \mu_{l+1}\right) =$$

$$= \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \prod_{l=1}^{N} \exp\left(\beta J \mu^2 \sigma_l\right)$$

Definiamo

$$A \equiv \exp(\beta J\mu^2), B \equiv \exp(-\beta J\mu^2)$$

da cui ogni termine della somma è A^kB^{N-k} al variare di k tra 0 e N. Di termini con A^kB^{N-k} ne compaiono

$$\binom{N}{k}$$

di modo che

$$Z = (A+B)^{N} = 2^{N} \cosh^{N} (\beta J \mu^{2})$$

Il parametro che regola la fisica del sistema è dunque $\beta J\mu^2$. Il calcolo dell'energia, reca

$$U = kT \frac{\partial}{\partial T} \log Z = -NJ\mu^2 \tanh(\beta J\mu^2).$$

Troviamo subito che il sistema ha calore specifico

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk \frac{\beta J \mu^2}{\cosh^2(\beta J \mu^2)}$$

che è una funzione continua e derivabile quante volte si vuole. Questo implica che nel sistema non si hanno transizione di fase e perciò il sistema resta paramagnetico.

Temperatura critica nel caso unidimensionale A volume costante, uno stato è stabile se F = U - TS è minima. Consideriamo uno stato ferromagnetico, nel quale tutti i dipoli hanno orientazione parallela a $B_0 = 0$. Vediamo se è possibile determinare un altro stato del sistema passando al quale $\Delta F < 0$. Nel passare a un qualsiasi altro stato $\Delta U > 0$, essendo $U = -NJ\mu^2$ il minimo dell'energia ed essendo questa l'energia dello stato totalmente ordinato. Il costo più piccolo possibile che ho in energia è quando ribalto un dipolo e poi tutti quelli a lui adiacenti da una parte, allora

$$\Delta U = -(N-1)J\mu^2 + J\mu^2 - (-NJ\mu^2) = 2J\mu^2$$

i modi che abbiamo per svolgere questa operazione sono N, da cui

$$\Delta S = k \log N$$

84 III Fluttuazioni

di modo che

$$\Delta F = 2J\mu^2 - kT\log N$$

Per N abbastanza grande riesco a sempre a ottenere $\Delta F < 0$, sicché nelle catene infinite non esistono stati ferromagnetici. Viceversa, $\Delta F < 0$ per

$$T > \frac{2J\mu^2}{k\log N} \equiv T_{\rm c}$$

e per $T > T_{\rm c}$ lo stato ferromagnetico non è stabile. Invece, per $T < T_{\rm C}$ lo stato è stabile (si può dimostrare che è stabile rispetto a qualsiasi configurazione finale). Ricaviamo che esistono catene finite che sono ferromagnetiche.

Caso bidimensionale

Passiamo a una brevissima discussione del caso bidimensionale, nello stesso spirito con il quale abbiamo concluso il caso unidimensionale. Cerchiamo allora di realizzare uno stato con F più grande di quella dello stato ordinato. Prendiamo allora un sistema (infinito) in cui tutti gli spin abbiano medesima interazione. Adesso prendiamo un isola con spin tutti antiparalleli. Se L è il "perimetro" dell'isola, possiamo stimare $\Delta U = 2J\mu^2L$ e $\Delta S = k\log 3^L$ (infatti, nel costruire l'isola, per ogni punto a parte il primo, ho tre punti adiacenti che posso collegare, perciò i modi per fare l'isola sono 3^L), allora

$$\Delta F = \left[2J\mu^2 - kT\log 3\right]L$$

per cui lo stato ferromagnetico è instabile solo se

$$T > \frac{2J\mu^2}{k\log 3} \equiv T_{\rm C}$$

e si dimostra che la temperatura critica rigorosa (al di sotto della quale lo stato ferromagnetico è di equilibrio) vale

$$T_{\rm C} = \frac{2J\mu^2}{k\log\left(1+\sqrt{2}\right)}.$$

Capitolo III

Fluttuazioni

Lo studio delle fluttuazioni è importante tanto per la meccanica statistica dell'equilibrio termdoinamico che per quella del non-equilibrio. Per quello che riguarda l'equilibrio, basti pensare al fatto che le distribuzioni statistiche microcanonica, canonica e grancanonica (come del resto quelle quantistiche) sono le più probabili, ma non per questo le uniche realizzabili, perciò è importante conoscere l'entità delle fluttuazioni attorno ad esse.

Lo studio delle fluttuazioni è fondamentale anche dal punto di vista sperimentale, perché esistono situazioni in cui esse possono essere misurate.

III.1 Fluttuazioni indipendenti dal tempo

III.1.1 Fluttuazioni nelle occupazioni

Probabilità di configurazione W e suo sviluppo Ci proponiamo di studiare le fluttuazioni delle variabili N_i e \bar{n}_i dalla distribuzione più probabile. W sia la probabilità di realizzazione della distribuzione N_i . Perciò, se abbiamo K domini, W è una funzione del vettore $\mathbf{N} = (N_1, \dots, N_K)$. Sia W^0 la probabilità massima, corrispondente alla distribuzione all'equilibrio, \mathbf{N}^0 . Sviluppando in serie di Taylor attorno a \mathbf{N}^0 , abbiamo

$$\log W = \log W^{0} + \sum_{i=1}^{K} (N_{i} - N_{i}^{0}) \left(\frac{\partial \log W}{\partial N_{i}}\right)_{N_{i} = N_{i}^{0}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{K} (N_{i} - N_{i}^{0})^{2} \left(\frac{\partial^{2} \log W}{\partial N_{i}^{2}}\right)_{N_{i} = N_{i}^{0}}$$

dove abbiamo tralasciato le derivate di ordine superiore al secondo e abbiamo usato il fatto (che dimostreremo tra breve) che le derivate seconde miste di $\log W$ sono nulle.

Forma gaussiana di W Poiché $\log W^0$ è un massimo, le derivate prime sono nulle e si ricava

$$W(\mathbf{N}) = W^{0} \prod_{i=1}^{K} \exp\left[-\frac{a_{i}}{2} \left(N_{i} - N_{i}^{0}\right)^{2}\right]$$
 (III.1)

dove con a_i abbiamo indicato

$$a_i = -\left(\frac{\partial^2 \log W}{\partial N_i^2}\right)_{N_i = N_i^0}$$

Ne viene che $W(\mathbf{N})$ è dato dal prodotto di K gaussiane.

Scarti quadratici medi per le occupazioni: approssimazioni Usiamo questa espressione per valutare gli scarti quadratici medi sulle occupazioni

$$\left\langle \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2} \right\rangle = \frac{\sum_{\mathbf{N}} W\left(\mathbf{N}\right) \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2}}{\sum_{\mathbf{N}} W\left(\mathbf{N}\right)}$$
(III.2)

dove le somme sono estese a tutte le configurazioni possibili ${\bf N}$ del sistema. In questo modo supponiamo (erroneamente) che le variazioni ΔN_i nei vari domini siano tutte indipendenti il che non è chiaramente vero, dato che si dovrebbe imporre la costanza delle particelle di tutto il sistema. Tuttavia, grazie al grande numero di domini, K, del sistema, l'errore che così si compie è del tutto trascurabile.

L'espressione (III.2) si riscrive, in termini della (III.1), come

$$\left\langle (\Delta N_j)^2 \right\rangle = \frac{\sum_{\mathbf{N}} W^0 \prod_{i=1}^K \exp\left[-\frac{a_i}{2} \left(\Delta N_i \right)^2 \right] \left(\Delta N_j \right)^2}{\sum_{\mathbf{N}} W^0 \prod_{i=1}^K \exp\left[-\frac{a_i}{2} \left(\Delta N_i \right)^2 \right]}$$

Poiché la gaussiana deprime scarti troppo grandi è possibile estendere la somma su tutti gli \mathbf{N} possibili e, anzi, trasformarla in integrale, per ottenere, con $\mathbf{N} \in \mathbb{R}^K$

$$\left\langle (\Delta N_{j})^{2} \right\rangle = \frac{\int \prod_{i=1}^{K} \exp\left[-\frac{a_{i}}{2} \left(N_{i} - N_{i}^{0}\right)^{2}\right] \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2} d^{K} \mathbf{N}}{\int \prod_{i=1}^{K} \exp\left[-\frac{a_{i}}{2} \left(N_{i} - N_{i}^{0}\right)^{2}\right] d^{K} \mathbf{N}} =$$

$$= \frac{\prod_{i=1, i \neq j}^{K} \int \exp\left[-\frac{a_{i}}{2} \left(N_{i} - N_{i}^{0}\right)^{2}\right] dN_{i}}{\prod_{i=1, i \neq j}^{K} \int \exp\left[-\frac{a_{i}}{2} \left(N_{i} - N_{i}^{0}\right)^{2}\right] dN_{i}} \frac{\int \exp\left[-\frac{a_{j}}{2} \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2}\right] \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2} dN_{j}}{\int \exp\left[-\frac{a_{j}}{2} \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2}\right] \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2} dN_{j}} = \frac{1}{a_{j}}$$

$$= \frac{\int \exp\left[-\frac{a_{j}}{2} \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2}\right] \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2} dN_{j}}{\int \exp\left[-\frac{a_{j}}{2} \left(N_{j} - N_{j}^{0}\right)^{2}\right] dN_{j}} = \frac{1}{a_{j}}$$

Fluttuazioni delle occupazioni nelle statistiche classiche Nel caso classico,

$$\log W_{\rm cl} = N \log N - \sum N_i \log N_i + \sum N_i \log g_i$$

sicché

$$\begin{split} \frac{\partial}{\partial N_j} \log W_{\rm cl} &= -\log N_j - 1 + \log g_j \\ \frac{\partial^2}{\partial N_j^2} \log W_{\rm cl} &= -\frac{1}{N_j} \end{split}$$

da cui si ha subito che le derivate miste sono nulle e, inoltre,

$$a_j = \frac{1}{N_j}$$

Infine.

$$\left\langle \Delta N_j^2 \right\rangle^{1/2} = N_j^{1/2} \Longrightarrow \frac{\left\langle \Delta N_j^2 \right\rangle^{1/2}}{N_j} = \frac{1}{N_j^{1/2}}$$

sicchè le fluttuazioni relative risultano molto piccole. Il comportamento $1/\sqrt{N}$ è tipico della fisica classica.

Fluttuazioni delle occupazioni nelle statistiche quantistiche Nel caso delle statistiche quantistiche,

$$\log W = \sum_{i} N_i \log (g_i \pm N_i) - \sum_{i} N_i \log N_i \pm \sum_{i} g_i \log (g_i \pm N_i) \mp \sum_{i} g_i \log g_i$$

(primo segno statistica di Bose, secondo, Fermi), da cui

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \log W = \log(g_j \pm N_j) \pm \frac{N_j}{g_j \pm N_j} - \log N_j - 1 + \frac{g_j}{g_j \pm N_j} =$$

$$= \log(g_j \pm N_j) - \log N_j =$$

ancora, le derivate miste sono nulle, mentre per le altre

$$\frac{\partial^2}{\partial^2 N_j} \log W = \pm \frac{1}{g_j \pm N_j} - \frac{1}{N_j} = \frac{\pm N_j - g_j \mp N_j}{\left(g_j \pm N_j\right) N_j} = \frac{-1}{\left(1 \pm \bar{n}_j\right) N_j}$$

sicché

$$\left\langle \Delta N_j^2 \right\rangle^{1/2} = (1 \pm \bar{n}_j)^{1/2} N_j^{1/2} \Longrightarrow \frac{\left\langle \Delta N_j^2 \right\rangle^{1/2}}{N_j} = \frac{(1 \pm \bar{n}_j)^{1/2}}{N_j^{1/2}}$$

Le fluttuazioni classiche approssimano per difetto quelle di Bose e per eccesso quelle di Fermi.

III.1.2 Fluttuazioni nell'insieme canonico

Fluttuazioni dell'energia nell'insieme canonico Nell'insieme canonico, la probabilità che un sistema abbia energia E_i vale

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

dove $\beta = 1/kT$. Introdotta la funzione di partizione $Z = \sum_{i} e^{-\beta E_{i}}$, abbiamo

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

Vogliamo calcolare

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2,$$

a questo scopo, notiamo che

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = -\frac{1}{Z^2} \left[Z \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right] = \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = -\left\langle \left(\Delta E \right)^2 \right\rangle$$

Ne viene che

$$\left\langle \left(\Delta E\right)^2\right\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left\langle E\right\rangle = -\frac{\partial T}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial T}\left\langle E\right\rangle = -\frac{\partial}{\partial T}\left\langle E\right\rangle \frac{1}{\partial\beta/\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T}kT^2 = \frac{\partial U}{\partial T}kT^2,$$

perciò

$$\frac{\left\langle \left(\Delta E\right)^{2}\right\rangle }{\left\langle E\right\rangle ^{2}}=\frac{1}{U^{2}}\frac{\partial U}{\partial T}kT^{2}$$

Gas perfetto classico

Nel caso classico, per un gas perfetto monoatomico,

$$\frac{\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle}{\left\langle E \right\rangle^2} = \frac{1}{(3/2)^2 N^2 k^2 T^2} (3/2) N k^2 T^2 = \frac{2}{3N}$$

e ritroviamo la legge $\sqrt{1/N}$ di cui nella sottosezione precedente.

Fluttuazioni ai cambiamenti Le cose cambiano drasticamente in vicinanza di una transizione di fase, allora $C_V = (\partial U/\partial T)$ diventa molto più grande e le fluttuazioni sono consistenti.

Fluttuazioni in un solido a basse temperature Un altro caso di fluttuazioni rilevanti, si ha per un solido a basse temperature. Con il modello di Debye, abbiamo, per $T \to 0$,

$$U = \frac{3\pi^4}{5} Nk \frac{T^4}{\Theta^3}$$

da cui

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

e, infine.

88

$$\frac{\left\langle \left(\Delta E\right)^{2}\right\rangle }{\left\langle E\right\rangle ^{2}}=\frac{4}{\left(3\pi^{4}/5\right)^{2}N^{2}k^{2}T^{8}/\Theta^{6}}\left(3\pi^{4}/5\right)Nk^{2}\frac{T^{5}}{\Theta^{3}}=\frac{20}{3\pi^{4}}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^{3}\frac{1}{N}$$

sicché, per $\Theta=100\,\mathrm{K},\,N=10^{16}$ e $T=10^{-3}\,\mathrm{K},\,\mathrm{si}$ ha

$$\frac{\left\langle \left(\Delta E\right)^{2}\right\rangle ^{1/2}}{\left\langle E\right\rangle }\approx8\%.$$

III.1.3 Fluttuazioni in una grandezza macroscopica

Metodo di Einstein In questa sottosezione descriviamo un metodo per la determinazione delle fluttuazioni di osservabili macroscopiche (termodinamiche) dovuto ad Einstein. Tale metodo è potente, perché molto generale: infatti, anziché basarsi su un ensemble o sull'espansione della probabilità W, fa uso della sola entropia.

La relazione tra S e W consente di scrivere

$$\frac{W}{W^0} = e^{\left(S - S^0\right)/k} \tag{III.3}$$

dove S è l'entropia per la generica configurazione W, mentre S^0 è l'entropia corrispondente alla situazione di equilibrio W^0 .

Se α è la variabile della quale vogliamo calcolare le fluttuazioni, l'equilibrio corrisponderà a un massimo in $S(\alpha)$ (mentre tutte le altre variabili restano fissate), così

$$S = S^{0} + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^{2} S}{\partial \alpha^{2}} \right|_{\alpha = \langle \alpha \rangle} (\alpha - \langle \alpha \rangle)^{2}$$

Fissiamo

$$a \equiv -\frac{1}{k} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha = \langle \alpha \rangle}$$

Fluttuazioni per α

Detto questo possiamo tornare alla (III.3), per ottenere

$$W(\alpha) = \frac{e^{-a/2(\alpha - \langle \alpha \rangle)^2}}{\int e^{-a(\alpha - \langle \alpha \rangle)^2} d\alpha}$$

di modo che

$$\left\langle \left(\Delta \alpha \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{a} = -k \left(\left. \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha = \langle \alpha \rangle} \right)^{-1}.$$

Esempio Come esempio, vediamo le fluttuazioni nel volume per un gas a pressione costante. Abbiamo

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_p = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$$

Calcoliamo l'ultima derivata. Per una isoentropica,

$$Nc_V dT + pdV = 0$$

inoltre vale in generale

$$pdV + Vdp = NkdT$$

da cui

$$N\left(c_V + k\right)dT - Vdp = 0$$

sicché

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{Nc_p}{V} \Longrightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -\frac{Nc_p}{T^2}.$$

Infine,

$$\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = \frac{kV^2}{Nc_p} \Longrightarrow \frac{\left\langle \left(\Delta V\right)^2 \right\rangle^{1/2}}{V} = \sqrt{\frac{k}{c_p}} \sqrt{\frac{1}{N}}.$$

III.1.4 Fluttuazioni microscopiche

Finora ci siamo occupati delle fluttuazioni per le occupazioni dei domini (collegate alle quali stanno le fluttuazioni delle quantità macroscopiche). Adesso vogliamo passare ad occuparci delle fluttuazioni nelle celle, fluttuazioni, dunque, di natura microscopica.

Fluttuazioni su \bar{n}_i

Innanzi tutto studiamo le fluttuazioni di \bar{n}_i , cioè dell'occupazione media delle celle di ogni dominio. Questa non è molto interessante, perché legata direttamente alla fluttuazioni di N_i essendo

$$\bar{n}_i = \frac{N_i}{g_i} \Longrightarrow \left\langle \left(\Delta \bar{n}_i\right)^2 \right\rangle = \left\langle \bar{n}_i^2 \right\rangle - \left\langle \bar{n}_i^0 \right\rangle^2 = \frac{\left\langle N_i^2 \right\rangle - \left\langle N_i^0 \right\rangle^2}{g_i^2} = \frac{\left\langle \left(\Delta N_i\right)^2 \right\rangle}{g_i^2}.$$

Si ha, perciò, subito,

$$\left\langle \left(\Delta \bar{n}_i\right)^2 \right\rangle = \frac{\left\langle \left(\Delta N_i\right)^2 \right\rangle}{g_i^2} = \left(1 \pm \bar{n}_i\right) \frac{\bar{n}_i}{g_i}$$

Siccome g_i è solitamente grande, si ha che le fluttuazioni nell'occupazione media delle celle sono trascurabili.

Fluttuazioni sull'occupazione della singola cella Ben più interessante è lo studio delle fluttuazioni nell'occupazione della singola fissata cella rispetto all'occupazione media \bar{n}_i del dominio corrispondente. Calcoliamo le fluttuazioni **all'equilibrio termodinamico**, cioè per $N_i=N_i^0$. Visto che ci restringiamo a considerare il solo dominio *i*-esimo, per comodità, tiriamo via il pedice *i*. Il dominio considerato conterrà N particelle, g celle e presenterà un'occupazione media pari a \bar{n} .

$$\sum_{n} g_n = g$$

e la probabilità che una singola cella abbia occupazione pari a n diventa g_n/g . Dunque,

$$\langle n \rangle = \frac{1}{g} \sum n g_n = \frac{N^0}{g} = \bar{n}$$

e

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{1}{g} \sum (n - \bar{n})^2 g_n.$$

Per procedere oltre dobbiamo calcolare g_n per le varie distribuzioni.

Se g_n è il numero di celle che presentano occupazione n, abbiamo

Fermi-Dirac

Cominciamo dalla più semplice, la Fermi-Dirac. Per essa n=0 o 1, dunque

$$q_1 = N \Longrightarrow q_0 = q - N$$
,

perciò

$$\left\langle \left(\Delta n \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{g} \left[\bar{n}^2 \left(g - N \right) + \left(1 - \bar{n} \right)^2 N \right] = \frac{1}{g} \left[\bar{n}^2 g - \bar{n}^2 N + N - 2\bar{n}N + \bar{n}^2 N \right] =$$

$$= \frac{1}{g} \left[\bar{n}^2 g + N - 2\bar{n}N \right] = \bar{n}^2 + \bar{n} - 2\bar{n}^2 = \bar{n} \left(1 - \bar{n} \right)$$

Per i domini con $\bar{n}=0$ o $\bar{n}=1$, non vi sono fluttuazioni. Vi sono fluttuazioni massime per domini con \bar{n} intermedi.

Bose-Einstein

Nel caso della Bose-Einstein, il calcolo di g_n non è così semplice, perché non esistono restrizioni ovvie su n. I modi per distribuire N particelle nelle g celle sono

$$W_g = \frac{(N+g-1)!}{N!(g-1)!}$$

Invece, i modi per disporre le N particelle in modo che esista una cella contenente n particelle,

sono

90

$$W_{g-1} = \frac{(N-n+g-2)!}{(N-n)!(g-2)!}$$

Dunque, la probabilità che una cella contenga n particelle è

$$\frac{g_n}{g} = \frac{W_{g-1}}{W_q} = \frac{(N-n+g-2)!}{(N-n)!(g-2)!} \frac{N!(g-1)!}{(N+g-1)!}$$

se N e g sono numeri grandi,

$$g_n \approx g \frac{N^n (g-1)}{(N+g-1)(N+g-2)!} (N-n+g-2)! \approx \frac{N^n g^2}{(N+g-1)(N+g-2)^n} \approx \frac{N^n g^2}{(N+g)(N+g)^n} \approx \frac{\bar{n}^n g}{(\bar{n}+1)(\bar{n}+1)^n}$$

Nel seguito, allora, porremo

$$g_n = \frac{g}{\bar{n}+1} \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}\right)^n. \tag{III.4}$$

Abbiamo

$$\left\langle \left(\Delta n\right)^{2}\right\rangle = \sum_{n} \left[n^{2} \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}\right)^{n} \frac{1}{\bar{n}+1}\right] - \bar{n}^{2} =$$

$$= \frac{1}{\bar{n}+1} \sum_{n} \left[n^{2} \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}\right)^{n}\right] - \bar{n}^{2}$$

Per calcolare la serie, notiamo che

$$\sum_{n=0}^{+\infty} n^2 x^n = x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{+\infty} n x^n$$

ma

$$\sum_{n=0}^{+\infty} nx^n = x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{+\infty} x^n = x \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} = \frac{x}{(x-1)^2}$$

sicché

$$\sum_{n=0}^{+\infty} n^2 x^n = x \frac{d}{dx} \frac{x}{(x-1)^2} = x \frac{(x-1)^2 - 2x(x-1)}{(x-1)^4} = x \frac{x-1-2x}{(x-1)^3} = x \frac{x+1}{(1-x)^3}$$

Infine.

$$\left\langle (\Delta \bar{n})^{2} \right\rangle = \frac{1}{\bar{n}+1} \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1} \right) \frac{\left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1} \right) + 1}{\left(1 - \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1} \right) \right)^{3}} - \bar{n}^{2}$$

$$= \frac{\bar{n} (2\bar{n}+1)}{\left(\bar{n}+1 \right)^{3}} \frac{1}{\left(\frac{1}{\bar{n}+1} \right)^{3}} - \bar{n}^{2} = 2\bar{n}^{2} + \bar{n} - \bar{n}^{2} = \bar{n} (\bar{n}+1)$$

Si può dimostrare che, senza fare l'approssimazione $g \ll 1$, la formula corretta è

$$\left\langle \left(\Delta \bar{n}\right)^2 \right\rangle = \bar{n} \left(\bar{n} + 1\right) \frac{g - 1}{g + 1}$$

perciò, per g = 1, non vi è fluttuazione.

Per quanto concerne le fluttuazioni relative

$$\frac{\left\langle \left(\Delta \bar{n}\right)^2\right\rangle^{1/2}}{\bar{n}} = \left(1 + \frac{1}{\bar{n}}\right)^{1/2}$$

Boltzmann Nella costruzione classica, le complessioni definiscono stati microscopici indipendenti, perciò

$$W_g = g^N$$

Il numero di modi per avere una cella contenente n particelle sono

$$W'_{q-1} = (g-1)^{N-n}$$

ma tenendo conto della distinguibilità delle particelle, vi sono

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n! (N-n)!}$$

modi diversi per scegliere le n particelle, in definitiva

$$W_{g-1} = \frac{N!}{n! (N-n)!} (g-1)^{N-n}$$

così.

$$\frac{g_n}{g} = \frac{1}{g^N} \frac{N!}{n! (N-n)!} (g-1)^{N-n} = \frac{1}{g^n} \frac{N!}{n! (N-n)!} \left(1 - \frac{1}{g}\right)^{N-n} \approx \frac{1}{g^n} \frac{N!}{n! (N-n)!} \left(e^{-1/g}\right)^N \approx \frac{1}{g^n} \frac{N^n}{n!} e^{-N/g} = \bar{n}^n e^{-\bar{n}} \frac{1}{n!}$$

In definitiva,

$$\frac{g_n}{q} = \bar{n}^n e^{-\bar{n}} \frac{1}{n!} \tag{III.5}$$

che confrontiamo con la (III.4). La distribuzione (III.5) è una poissoniana centrata attorno a \bar{n} . Per alti valori di \bar{n} essa si riduce a una gaussiana, inoltre, essendo una poissoniana, si deduce

$$\langle (\Delta \bar{n}) \rangle^2 = \bar{n}$$

Come vedremo esperimenti riguardanti i fotoni porteranno alla misura dei g_n introdotti.

III.2 Fotoni e interferometria

III.2.1 Fluttuazioni di fotoni

Fluttuazioni e interferenza di fotoni A differenza del caso classico, in cui $\langle (\Delta \bar{n}) \rangle^2 = \bar{n}$, perciò aumentando N, le fluttuazioni relative si annullano, per la Bose-Einstein, $\langle (\Delta \bar{n})^2 \rangle = \bar{n} (\bar{n} + 1)$, sicché le fluttuazioni relative restano sempre dell'ordine dell'unità, pur aumentando il numero di particelle:

$$\frac{\left\langle \left(\Delta \bar{n}\right)^2\right\rangle^{1/2}}{\bar{n}} = \left(1 + \frac{1}{\bar{n}}\right)^{1/2}.$$

Questa peculiare differenza tra comportamento bosonico e classico fu fatta notare per la prima volta da Einstein che ne diede una spiegazione sulla base dell'interferenza delle onde elettromagnetiche. In altre parole, Einstein mostrò un'analogia tra le fluttuazioni dei fotoni e l'interferenza del campo elettromagnetico. Questa analogia sarà l'oggetto della presente sottosezione.

Interferenza

Consideriamo un insieme di N sorgenti luminose monocromatiche identiche in tutto tranne che nella fase la quale varia dall'una all'altra in modo casuale. Immaginiamo di raccogliere in un ricevitore n fotoni prodotti dalla sovrapposizione dei campi elettromagnetici delle sorgenti. Il valore di n è proporzionale all'intensità sul rivelatore ed è perciò proporzionale al modulo quadro del campo elettrico (ovviamente mediato, e noi lo medieremo sull'ensemble). A parte una costante moltiplicativa che non ha il benché minimo interesse, si ha dunque

$$n = \left\langle |E|^2 \right\rangle.$$

Il campo totale sul rivelatore sarà

$$E = \sum_{j=1}^{N} \mathcal{E}e^{i\phi_j}$$

da cui

$$n = \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N} \mathcal{E} e^{i\phi_i} \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathcal{E} e^{i\phi_i} \sum_{l=1}^{N} \mathcal{E}^* e^{-i\phi_l} \right\rangle = |\mathcal{E}|^2 \left\langle N + \sum_{l \neq i} e^{i(\phi_l - \phi_i)} \right\rangle =$$

$$= N |\mathcal{E}|^2 + 2 |\mathcal{E}|^2 \left\langle \sum_{l > i} \cos(\phi_l - \phi_i) \right\rangle = N |\mathcal{E}|^2$$

poiché le fasi a $i \neq l$ sono scorrelate. Per calcolare la varianza di n

$$\begin{split} \left\langle n^2 \right\rangle &= \left| \mathcal{E} \right|^4 \left\langle \left| N + \sum_{i>l} 2\cos\left(\phi_i - \phi_l\right) \right|^2 \right\rangle = \\ &= \left| \mathcal{E} \right|^4 \left\langle \left[N + \sum_{i>l} 2\cos\left(\phi_i - \phi_l\right) \right] \left[N + \sum_{n>k} 2\cos\left(\phi_n - \phi_k\right) \right] \right\rangle = \\ &= \left| \mathcal{E} \right|^4 \left\langle \left[N^2 + 4\sum_{i>l} \cos\left(\phi_i - \phi_l\right) + 4\sum_{i>l;n>k} \cos\left(\phi_n - \phi_k\right) \cos\left(\phi_i - \phi_l\right) \right] \right\rangle = \\ &= \left| \mathcal{E} \right|^4 N^2 + 4 \left| \mathcal{E} \right|^4 \left\langle \sum_{i>l;n>k} \cos\left(\phi_n - \phi_k\right) \cos\left(\phi_i - \phi_l\right) \right\rangle = \left| \mathcal{E} \right|^4 N^2 + \\ &+ 4 \left| \mathcal{E} \right|^4 \left\langle \sum_{i>l} \cos^2\left(\phi_i - \phi_l\right) \right\rangle = \left| \mathcal{E} \right|^4 N^2 + 4 \left| \mathcal{E} \right|^4 \left(\frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{2} \right) = \left| \mathcal{E} \right|^4 (2N^2 - N) \end{split}$$

Visto che N è trascurabile nei rispetti di $2N^2$ concludiamo $\langle n^2 \rangle = 2 |\mathcal{E}|^4 N^2 = 2 \langle n \rangle^2$, cioè

$$\left\langle \left(\Delta n\right)^{2}\right\rangle =\left\langle n\right\rangle ^{2}$$
 (III.6)

Ipotesi di Einstein Il confronto della (III.6) con l'equazione per la BE.

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n \rangle^2 + \langle n \rangle$$

portò Einstein alla suggestiva conclusione che il termine $\langle n \rangle^2$ riflettesse la natura ondulatoria del sistema (ed è infatti l'unico presente nella statistica di fotoni), mentre il termine $\langle n \rangle$ riguardasse la natura corpuscolare (ed è infatti l'unico presente nella statistica classica).

Interpretazione di Purcell Il fatto che i fotoni presentino fluttuazioni addizionali (il termine $\langle n \rangle^2$) è stato spiegato in termini qualitativi da Purcell nell'ambito di un modello a pacchetti d'onda. Possiamo pensare che i fotoni arrivino in un flusso disordinato di pacchetti d'onda, ciascuno di lunghezza $c/\Delta\nu$. Mentre ciascun pacchetto contiene un fotone, può accadere che si sovrappongano due treni d'onda. La loro interferenza fa sì che si crei un pacchetto contenente da 0 a 4 fotoni. Conseguentemente le fluttuazioni delle densità di fotoni sono grandi. Viceversa, per gli elettroni, la sovrapposizione di due treni d'onda è esclusa dal principio di Pauli e infatti le fluttuazioni sono molte basse o del tutto soppresse. Nei bosoni abbiamo sovrapposizione, che porta al bunching di bosoni, mentre nei fermioni abbiamo esclusione, anti-bunching di fermioni.

Contrasto per fotoni della stessa cella Se consideriamo un fascio di fotoni in condizioni tali da poter osservare interferenza, $\bar{n}\gg 1$ e

$$\left\langle \left(\Delta n\right)^2\right\rangle^{1/2} = \left\langle n\right\rangle$$

sicché

$$n_{\min} = \langle n \rangle - \langle (\Delta n)^2 \rangle^{1/2} = 0$$

$$n_{\text{max}} = \langle n \rangle + \langle (\Delta n)^2 \rangle^{1/2} = 2 \langle n \rangle$$

e dunque abbiamo contrasto massimo. Il contrasto è definito come

$$C = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{I_{\text{max}} + I_{\text{min}}} = 1$$

poiché $n_{\min} = 0$ che implica $I_{\min} = 0$. Questo tipo di situazione si verifica sperimentalmente se riusciamo ad osservare luce proveniente da una sola cella dello spazio delle fasi.

Contrasto per fotoni dello stesso dominio In generale, isolare una singola cella dello spazio delle fasi può non essere possibile. Vediamo cosa cambia Se riusciamo a osservare luce di un solo dominio (anziché di una sola cella). In questo caso

$$\left\langle \left(\Delta N\right)^{2}\right\rangle =\left(1+\bar{n}\right)N^{0}=N^{0}+\frac{N^{02}}{q}$$

preso N^0 grande, abbiamo

$$\left\langle \left(\Delta N \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \frac{N^0}{g^{1/2}},$$

ossia,

$$egin{array}{lcl} N_{
m max} & = & N^0 \left(1 + rac{1}{g^{1/2}}
ight) \\ N_{
m min} & = & N^0 \left(1 - rac{1}{g^{1/2}}
ight) \end{array}$$

da cui il contrasto risulta

$$C = \frac{2/\sqrt{g}}{2} = \frac{1}{\sqrt{g}}$$

ed il contrasto è diminuito del fattore \sqrt{g} .

III.2.2 Spazio delle fasi per un fascio di luce

Coerenze

Per descrivere lo spazio delle fasi di un fascio di luce (in ultima analisi il numero di celle per un dominio), cominciamo con l'introdurre alcuni concetti circa l'interferenza della luce: in particolare, coerenza temporale e spaziale.

Interferometro di Michelson Per analizzare la coerenza temporale riferiamoci all'esempio dell'interferometro di Michelson. La luce emessa da una sorgente (solitamente una sorgente termica) viene inviata verso uno specchietto semiargentato disposto a 45° rispetto alla direzione di propagazione della luce. Questo separa il fascio incidente in due identici al primo, sebbene di intensità ridotta. Ognuno dei due fasci percorre un braccio dell'inferometro, si riflette sullo specchietto corrispondente, torna allo specchio semiargentato e di qui, in parte, è convogliato verso il ricevitore. I due fasci hanno subito un'evoluzione temporale diversa avendo percorsi cammini differenti di una quantità l e perciò possono interferire. Tuttavia, sperimentalmente, si rinviene che se $l \geq c\tau_c \equiv l_c$, allora l'interferenza scompare.

Coerenza temporale Il fenomeno si spiega facilmente. Ogni fotone è emesso a un istante casuale da un certo atomo, l'emissione ha una durata $\tau_{\rm c}$, perciò il fotone è costituito da un treno di lunghezza $l_{\rm c}$. Tale treno viene separato dallo specchietto semiargentato in due treni identici di intensità ridotta che subiscono un'evoluzione diversa. Essi sono fortemente correlati, perciò, se sovrapposti interferiscono. $\tau_{\rm c}$ si denomina, per questa ragione, **tempo di coerenza**.

Se $l \ge l_c$, allora possono sovrapporsi solo campi appartenenti a treni diversi, ma questi sono del tutto scorrelati e perciò non interferiscono, come si osserva sperimentalmente.

Esempi di tempi di coerenza Applicando la trasformata di Fourier a un treno di lunghezza temporale $\tau_{\rm c}$ si ricava uno spettro di frequenze angolari $\Delta\omega$ talché

$$\tau_{\rm c}\Delta\omega\simeq 1$$

Questa relazione ci consente di avere delle stime per τ_c . Una sorgente termica di stretta distribuzione spettrale ha $\Delta\omega \approx 10^{-9} \mathrm{rad} \, \mathrm{s}^{-1}$, da cui $\tau_c \approx 10^9 \, \mathrm{s}$ e $l_c \approx 0.3 \, \mathrm{m}$. Diversamente,

94

una sorgente laser ben stabilizzata può avere $\Delta\omega \approx 10^4 {\rm rad \, s^{-1}}$, da cui $\tau_{\rm c} \approx 10^{-4} {\rm \, se} \, l_{\rm c} \approx 30 {\rm \, km}$.

Interferometro di Young Veniamo ad un'altra caratteristica di coerenza e per l'illustrarla riferiamoci a un interferometro alla Young. Una sorgente luminosa, che schematizziamo quadrata di area $S = (\Delta s)^2$ emette della luce che va a incidere su uno schermo, a distanza R da S, nel quale sono stati praticati due fori, P_1 e P_2 distanti d.

Coerenza spaziale Su un secondo schermo si raccoglie una figura di interferenza. Aumentando S questa figura cambia, finché per $S \geq S_0$ l'interferenza sparisce. Sperimentalmente si trova che si ha interferenza finché

$$\Delta s \Delta \theta \simeq \lambda$$

dove $\Delta\theta$ è l'angolo sotto il quale si osservano i due fori dal centro della sorgente. In definitiva, deve essere almeno

$$\Delta s \simeq \frac{\lambda R}{d}$$

la qualcosa significa che i due fori devono cadere entro il primo massimo di diffrazione (dove la diffrazione della luce emessa dalla sorgente è dovuta al fatto che questa ha estensione finita non nulla). Se i fotoni sono contenuti nel massimo di diffrazione allora sono coerenti altrimenti no. Si definisce allora l'area di coerenza data dalla superficie illuminata dal primo massimo di diffrazione sullo schermo nel quale sono praticati i fori,

$$A_{\rm c} = (R\Delta\theta)^2 = R^2 \frac{\lambda^2}{(\Delta s)^2} = R^2 \Delta \Omega_{\rm c}$$

dove $\Delta\Omega_c$ è l'angolo solido di coerenza ed è la quantità che ha interesse in questo caso. Esso rappresenta, lo ribadiamo, l'angolo solido entro il quale sono emessi fotoni coerenti. La radice di A_c è a volte detta lunghezza di coerenza trasversale.

Se Q è il punto medio di P_1P_2 , allora definiamo $\Delta\Omega'$ l'angolo solido sotto il quale Q vede la sorgente luminosa, allora

$$S = R^2 \Delta \Omega'$$

perciò

$$A_{\rm c} = R^2 \frac{\lambda^2}{R^2 \Delta \Omega'} = \frac{\lambda^2}{\Delta \Omega'}.$$

Spiegazione fisica della coerenza spaziale Vediamo di capire qual è l'origine fisica della coerenza spaziale. Consideriamo la luce in P_1 e P_2 proveniente dai punti S_1 e S_2 nella sorgente luminosa. Consideriamo S_1 e S_2 come due sorgenti: di certo esse sono indipendenti. Per essere semplici, supponiamo che la luce emessa dai due punti sia quasi monocromatica di lunghezza d'onda λ e di larghezza di banda $\Delta\nu$. Ponendo pure che le due polarizzazioni siano identiche, possiamo rappresentare le onde emesse da S_1 e S_2 in P_1 come due funzioni complesse V_1 (t) e V_2 (t). Analogamente siano V_1' (t) e V_2' (t) le onde da S_1 e da S_2 in P_2 . Se $R_{11} = S_1P_1$ e $R_{12} = S_1P_2$ sono eguali entro $c/\Delta\nu$, allora a parte un fattore di fase che tiene conto del diverso cammino ottico

$$V_1\left(t\right) = V_1'\left(t\right)$$

e le due onde sono fortemente correlate. In condizioni analoghe, a parte una fase ben definita (e non dipendente dal tempo)

$$V_2\left(t\right) = V_2'\left(t\right)$$

Il campo totale in P_1 vale

$$V_{1}\left(t\right) +V_{2}\left(t\right)$$

mentre in P_2

$$V_{1}'(t) + V_{2}'(t)$$

e poiché i campi V_i e V_i' sono correlati, le somme $V_1 + V_2$ e $V_1' + V_2'$ sono correlate. In ultima analisi le sorgenti P_1 e P_2 sono correlate e si osserva interferenza.

Esempi di aree di coerenza Una sorgente di radiazione termica con $\lambda = 500\,\mathrm{nm}$ con dimensione $\Delta s = 1\,\mathrm{mm}$ per

uno schermo distante 2 m ha un'area di coerenza pari a $A_c=1\,\mathrm{mm^2}$. Per il sole $A_c=3.7\times10^{-3}\,\mathrm{mm^2}$. Per la stella Betelgense, $A_c=6\,\mathrm{m^2}$.

Spazio delle fasi per un fascio di luce Introdotte le coerenze, siamo in grado di esprimere lo spazio delle fasi per un fascio di luce. Consideriamo una sorgente emetittrice di superficie S che illumini uno schermo posto a distanza R. L'angolo solido illuminato sia $\Delta\Omega$, di modo che la superficie illuminata vale $S'=R^2\Delta\Omega$. Vogliamo calcolare il numero g di celle che contribuiscono all'illuminazione di S'. Chiaramente, siccome osserviamo l'emissione di luce entro $\Delta\Omega$ abbiamo

$$g\left(p\right) = \frac{\Delta\Omega p^2 V}{h^3}$$

dove V è il volume in cui sono racchiusi i fotoni ed è legato al tempo di misura T del rivelatore: V = ScT. Allora il numero cercato g di celle

$$g=g\left(p\right)\Delta p=\frac{\Delta\Omega h^{2}\nu^{2}}{h^{3}c^{2}}ScT\frac{h\Delta v}{c}=\frac{\Delta\Omega S}{c^{2}}\nu^{2}\Delta\nu T=\frac{\Delta\Omega S}{\lambda^{2}}T\Delta\nu$$

Indipendenza dei fattori spaziali e temporali Si hanno dunque due fattori indipendenti quello spaziale $\Delta\Omega S/\lambda^2$ e quello temporale $T\Delta\nu$. I due parametri non si influenzano, nel senso che non si può ridurre uno per compensare l'altro. Infatti, se, nella migliore delle ipotesi, si è riusciti ad ottenere fotoni spazialmente (temporalmente) coerenti, vorrà dire che il contributo spaziale (temporale) a g sarà 1 (una cella nello spazio delle fasi). In altre parole i parametri spaziali e temporali non possono essere ridotti al di sotto di 1 (come la formula potrebbe far pensare, d'altra parte, sarebbe comunque $g \geq 1$).

Fattore temporale Per il termine temporale

$$T\Delta\nu \simeq \frac{T}{\tau_{\rm c}}$$

sicché dobbiamo cercare di utilizzare rivelatori che abbiano tempi di risposta dell'ordine del tempo di coerenza. È anche chiaro che, affinché si possa avere la giusta risoluzione spettrale (rilevare l'intera banda $\Delta \nu$) T non può essere inferiore a $\tau_{\rm c}$. In questo senso, non possiamo sperare di rendere il fattore spaziale piccolo a piacere in modo da compensare quello spaziale!!

Fattore spaziale

Per caratterizzare geometricamente il fascio di radiazione si introduce l'**estensione del** fascio

$$U = \Delta \Omega S = \frac{S'S}{R^2}$$

La caratteristica fondamentale di U è che esso si conserva nella propagazione di un fascio luminoso nel regime dell'ottica geometrica. Per il caso dell'angolo solido individuato dalla diffrazione, si ha $U=U_{\rm c}$ dove

$$U_{\rm c} = \Delta \Omega_{\rm c} S = \frac{\lambda^2}{S} S = \lambda^2$$

Possiamo riscrivere q come

$$U = \frac{U}{U_c} \frac{T}{\tau_c}$$

si noti pure che

$$\frac{U}{U_c} = \frac{S'}{A_c}$$

La situazione ideale, contrasto unitario, si avrebbe per $U=U_{\rm c}$ e $T=\tau_{\rm c}$, cioè $S'=A_{\rm c}$ e $T=\tau_{\rm c}$. Il fattore spaziale non compensa quello temporale, perché anche diminuendo $S'\leq A_{\rm c}$ se vogliamo isolare una singola cella dello spazio delle fasi non possiamo accettare $T\geq \tau_{\rm c}$.

III.2.3 Interferometria stellare

Interferometria per la misura del diametro angolare stellare Come abbiamo visto misure di fluttuazioni possono essere eseguite esaminando il contrasto di figure di interferenza. In questa sottosezione, studieremo l'interferometria stellare alla Michelson e alla Brown-Twiss (1956). Entrambi i metodi che vedremo sono utilizzabili per

misurare il diametro angolare delle stelle.

Apparato di Michelson L'interferometro stellare di Michelson è costituito da due specchi principali S_1 ed S_2 posti a distanza d l'uno dall'altro. I due specchi sono disposti a 45° rispetto alla direzione della luce stellare incidente. All'interno dei due specchi principali, vi sono altri due specchietti a 45° in grado di convogliare la luce su una lente nel cui fuoco è posto un rivelatore (proprio un interferometro di Michelson così come lo abbiamo descritto nella sottosezione precedente). Chiaramente, quando si va ad aumentare d oltre la lunghezza di coerenza trasversa si perde la figura di interferenza nel rivelatore. Poiché $d_{\rm max}$ è legato al diametro angolare della stella, abbiamo un metodo per la sua determinazione.

Qualche calcolo:

$$d_{\rm max} = \sqrt{A_{\rm c}} = R \frac{\lambda}{\sqrt{S}} = R \frac{\lambda}{\sqrt{\pi a^2/4}} = \frac{2\lambda}{\sqrt{\pi}} \frac{R}{a} = \frac{2\lambda}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha}$$

dove S è la superficie della stella, a il suo diametro, R la distanza dalla Terra e α il diametro angolare della stella.

Una evoluzione dell'interferometro di Michelson è data dall'apparato di Hanbury Brown e Twiss. Qui si sostituiscono i due specchi con due rivelatori R_1 e R_2 che forniscono dei segnali elettrici proporzionali all'intensità della radiazione ricevuta. I segnali elettrici presentano delle fluttuazioni che si studiano attraverso un correlatore. Quello che si fa è studiare la correlazione dei segnali in funzione della distanza d tra i due rivelatori. Ci si aspetta, ancora, che la correlazione si annulli per $d > \sqrt{A_c}$.

Apparato di Hanbury Borwn e Twiss L'interferometro di Brown-Twiss compie le sue medie nel tempo (che denoteremo con il simbolo, riservando $\langle \rangle$ alle medie di fase). Se N_i è il numero di fotoni che arrivano sul rivelatore R_i , indichiamo con \bar{N}_i il numero medio di fotoni ricevuti.

La misura del nostro apparato è la correlazione dei due fasci luminosi, cioè

$$\bar{C} = \overline{\left(N_1 - \bar{N}_1\right)\left(N_2 - \bar{N}_2\right)}$$

Immaginando che le medie temporali coincidano con quelle di fase, abbiamo

$$\overline{\left(N - \bar{N}_i\right)^2} = \left\langle \Delta N_i^2 \right\rangle = \bar{N}_i + \frac{\bar{N}_i^2}{g}$$

perché il numero di celle per i due fasci è lo stesso. Per le fluttuazioni del numero totale di fotoni, N, abbiamo

$$\overline{\left(N-\bar{N}\right)^2} = \left\langle \Delta N^2 \right\rangle = \bar{N} + \frac{\bar{N}^2}{g}$$

cioè

$$\overline{\left(N_1 + N_2 - \bar{N}_1 - \bar{N}_2\right)^2} = \bar{N}_1 + \bar{N}_2 + \frac{\left(\bar{N}_1 + \bar{N}_2\right)^2}{a}$$

Svolgendo il quadrato a primo membro,

$$\frac{\overline{\left(N_1 + N_2 - \bar{N}_1 - \bar{N}_2\right)^2}}{\left(N_1 + N_2 - \bar{N}_1 - \bar{N}_2\right)^2} = \overline{\left(N_1 - \bar{N}_1\right)^2 + \overline{\left(N_2 - \bar{N}_2\right)^2} + 2\overline{\left(N_1 - \bar{N}_1\right)\left(N_2 - \bar{N}_2\right)}} = \overline{N}_1 + \frac{\bar{N}_1^2}{g} + \bar{N}_2 + \frac{\bar{N}_2^2}{g} + 2\bar{C}$$

da cui, confrontando con le equazioni precedenti.

$$\frac{\bar{N}_1^2}{q} + \frac{\bar{N}_2^2}{q} + 2\bar{C} = \frac{\left(\bar{N}_1 + \bar{N}_2\right)^2}{q}$$

cioè

$$\bar{C} = \frac{\bar{N}_1 \bar{N}_2}{g}.\tag{III.7}$$

Questa formula vale solo per $d \leq \sqrt{A_c}$. Per quanto avviene in caso contrario, possiamo solo dire che \bar{C} andrà molto rapidamente a 0, perché i due fasci saranno completamente scorrelati.

Notiamo che la correlazione data dalla (III.7) è peculiare della statistica di Bose. Se, ad

Correlazione per fasci di fermioni e particelle classiche esempio, consideriamo un fascio incidente di fermioni, abbiamo

$$\overline{\left(N-\bar{N}\right)^2} = \bar{N} - \frac{\bar{N}^2}{g}$$

da cui (scambiando g con -g nei calcoli precedenti)

$$\bar{C} = -\frac{\bar{N}_1 \bar{N}_2}{a},$$

Per una statistica classica, $\overline{\left(N-\bar{N}\right)^2}=\bar{N},$

$$\bar{C} = 0$$

Come spiegò Purcell, la correlazione positiva dei fotoni è da associare alla loro tendenza all'agglomerazione, **bunching**, se i fotoni aumentano (a causa di una fluttuazione) su un rivelatore, allora tendono ad aumentare anche sull'altro, perché essi viaggiano assieme. Viceversa, siccome i fermioni si escludono a vicenda nella loro propagazione, allora l'aumento su un rivelatore corrisponde alla diminuzione sull'altro e si ha $\bar{C} < 0$ (anti-bunching).

Interferenza del quarto ordine Il vantaggio dell'apparato di Borwn-Twiss che adopera due rivelatori (mentre Michelson ne usa uno) è che, nella formula per la correlazione, si elimina il termine classico della fluttuazione (\bar{N}) .

Dal punto di vista dell'interferometria, poiché il segnale finale dipende dai prodotti delle intensità, cioè dalle potenze quarte del campo, l'esperimento di Brown-Twiss si classifica come interefernza del quarto ordine.

Risoluzione degli apparati alla Brown-Twiss Hanbury Brown e Twiss usarono il loro apparato per misurare il diametro angolare di Sirio (ottennero $\alpha=0.0068''$), con $d\simeq 10\,\mathrm{m}$. Successivamente si è riusciti ad ottenere risoluzione di diametri $\alpha=0.0004''$ con $d\simeq 188\,\mathrm{m}$. Tutti gli autori di questi esperimenti hanno lavorato in regimi di $\tau_{\rm c}/T=10^{-5}$, ottenendo interferenza da fotoni provenienti da $g\simeq 10^5$ celle. Un miglioramento della correlazione si può ottenere aumentando $\tau_{\rm c}/T$.

Correlazione temporale

Nelle esperienze descritte si è sempre mantenuto fisso il parametro temporale e si è variato quello spaziale. Una variante può essere data dall'inserimento di una linea di ritardo τ su uno dei due fasci (tenendo fisso il parametro spaziale a 1). In questo modo si viene a misurare

$$\bar{C}(\tau) = \overline{\left(N_1(t) - \bar{N}_1\right)\left(N_2(t+\tau) - \bar{N}_2\right)}.$$

Per $\tau \leq \tau_c$ si osserva correlazione che sparisce per $\tau > \tau_c$. In questo modo si può analizzare la radiazione incidente determinandone coerenza temporale e coerenza spaziale.

III.2.4 Mescolamento fotoelettrico

Rivelatori quadratici Immaginiamo di inviare della luce su un rivelatore quadratico (cioè sensibile all'intensità, ossia al quadrato del campo) la cui superificie sensibile sia inferiore all'area di coerenza. Vogliamo studiare la risposta del rivelatore. Sia $G(\omega)$ la potenza emessa dalla sorgente per unità di banda spettrale, cioè $G(\omega)$ $d\omega$ sia la potenza della radiazione con frequenza tra ω e $\omega + d\omega$ prodotta dalla sorgente.

Campo rivelato

Il rivelatore quadratico mescola le componenti diverse della radiazione incidente, ω_1 e ω_2 per produrre un battimento alla frequenza $\Omega = \omega_1 - \omega_2$. Suddividiamo lo spettro della sorgente in intervallini $\Delta\omega$ tutti eguali. L'intensità della luce contenuta nell'*m*-esimo intervallino è

$$\Delta I_m = G(\omega_m) \Delta \omega$$

Il corrispondente campo elettrico è

$$E_m = \sqrt{\frac{4\pi}{c}\Delta I_m} e^{i(\omega_m t + \phi_m)}$$

Le fasi ϕ_m sono ragionevolmente supposte casuali, cioè indipendenti le une dalle altre. L'intensità totale rivelata è

$$I = \sum_{m,n} \sqrt{\Delta I_m} e^{i(\omega_m t + \phi_m)} \sqrt{\Delta I_n} e^{-i(\omega_n t + \phi_n)} =$$

$$= \Delta\omega \sum_{m,n} (G(\omega_m) G(\omega_n))^{1/2} e^{i(\omega_m - \omega_n)t + i(\phi_m - \phi_n)}$$

Se a valle rispetto al rivelatore quadratico poniamo un filtro passa banda di ampiezza Ω , abbiamo che il segnale finale è

$$I\left(\Omega,t\right) = 2\Omega \sum_{m=1}^{\infty} \left(G\left(\omega_{m}\right) G\left(\omega_{m} + \Omega\right)\right)^{1/2} \cos\left(\Omega t + \Delta \phi\right)$$

Di questo noi andiamo a misura

$$\overline{I^{2}(\Omega)} = 2\Omega \int_{0}^{+\infty} G(\omega) G(\omega + \Omega) d\omega$$

Scopo del mescolamento fotoelettrico Il contributo al segnale ottenuto in questo esperimento di **mescolamento fotoelettrico** (o esperimento di **Forrester**) è allora dato da componenti di G separate dalla frequenza angolare Ω . Ne viene che per fasci di luce con banda stretta (quali sorgenti termiche o per radiazione laser diffusa da materiali) lo studio delle correlazioni (cioè $\overline{I^2(\Omega)}$) consente di ricavare informazioni sulla distribuzione spettrale G.

III.3 Fluttuazioni dipendenti dal tempo

III.3.1 Teorema di Nyquist

Teorema di Nyquist sul rumore termico Un degli esempi più importanti di fluttuazioni si ottiene osservando la frequenza ai capi di un resistore. Anche se a questo non è applicata alcuna differenza di potenziale, per effetto dell'agitazione termica (dunque, $T \neq 0$), la tensione del resistore è una funzione del tempo che non è costantemente nulla, ma che ha soltanto media temporale nulla. Il teorema di Nyquist afferma che se misuriamo la tensione ai capi di un resistore alla temperatura T con uno strumento avente banda passante centrata in ν e di ampiezza $\Delta\nu$, allora troviamo

$$\overline{\left(V - V_0\right)^2} = 4RkT\Delta\nu$$

dove R è la resistenza dell'elemento elettrico considerato e V_0 è il valor medio del potenziale (che coincide con la tensione applicata sul resistore).

La fluttuazione della tensione viene denominata **rumore termico** o rumore Johnson dal nome dello sperimentatore che lo osservò per primo (1927).

Il teorema di Nyquist è importante, in quanto è molto è generale — applicandosi a ogni elemento di un circuito — e in quanto primo esempio di una teoria più vasta culminante nel teorema di fluttuazione-dissipazione.

Dimostrazione storica del teorema Cominciamo a esaminare la dimostrazione che Nyquist ha fornito del suo teorema (poi daremo una versione "microscopica" della dimostrazione).

Consideriamo una linea di trasmissione di lunghezza l ed impedenza caratteristica R. Mettiamo a terra la linea con due resistenze di carico, entrambe pari a R. In questa configurazione, non si hanno riflessioni parziali (per simmetria) e tutta la potenza che si propaga all'interno della linea viene dissipata nella resistenza terminale. L'intero sistema sia immerso in un bagno termico alla temperatura T.

Se consideriamo la propagazione di onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda λ lungo la linea, abbiamo risonanza nel caso in cui

$$l = n\frac{\lambda}{2}$$

con n intero. Se c' è la velocità di propagazione delle onde nella linea, abbiamo $\lambda=c'/\nu$ e dunque

$$l = n\frac{c'}{2\nu}, \ \nu = n\frac{c'}{2l}.$$

Pertanto, in un intervallo $\Delta \nu$ di frequenza, saranno contenuti $\Delta n = (2l/c') \Delta \nu$ modi normali di vibrazione. Applicando a questi modi normali la statistica classica (o quella di Bose notato

che $h\nu \ll kT$), abbiamo che l'energia contenuta nella banda $\Delta\nu$ vale

$$\frac{2l}{c'}\Delta\nu\bar{n}\,h\nu\approx\frac{2l}{c'}\Delta\nu kT$$

Poiché ogni modo di vibrazione ha due versi indipendenti di propagazione (destra o sinistra), l'energia che si propaga in una singola direzione della linea è

$$\frac{l}{c'}\Delta\nu kT$$

Questa energia viene portata a una resistenza di carico in un tempo l/c', perciò l'energia per unità di tempo assorbita dal resistore è

$$W_{\rm ass} = \Delta \nu kT$$

Questa potenza viene totalmente assorbita dalla resistenza R senza che venga riflessa, ma visto che siamo all'equilibrio termico a temperatura T, la resistenza deve dissipare l'energia ricevuta allo stesso ritmo (visto che non si può scaldare deve riemettere l'energia per effetto Joule). Allora nella resistenza R deve scorrere una corrente tale che

$$W_{\rm diss} = R\overline{I^2} = \Delta \nu kT.$$

Possiamo scehmatizzare la situazione pensando che al posto della linea di trasmissione vi sia un generatore di rumore (in serie con un filtro di banda $\Delta\nu$). Poiché

$$R\overline{I^2} = \Delta \nu kT$$

la tensione applicata dal generatore,

$$V = 2RI$$

è tale che

$$\overline{V^2} = 4R\Delta\nu kT.$$

Teorema di Nyquist per le impedenze Vediamo, per concludere, una generalizzazione del teorema di Nyquist al caso di una impedenza generica Z=Z'+iZ''. Per far questo usiamo un argomento termodinamico. Consideriamo, allora, l'impedenza collegata tramite un filtro di banda $\Delta\nu$ a una resistenza R. Immergiamo il tutto in un bagno termico a temperatura T. L'equilibrio termodinamico impone che la stessa quantità di energia sia trasferita dall'impedenza alla resistenza e viceversa. Se $\overline{V^2}(R)$ è la tensione di rumore generata nella resistenza, essa dà luogo a una corrente

$$I\left(t\right) = \frac{V\left(R\right)\left(t\right)}{R + Z}$$

avente modulo quadro mediato

$$\overline{\left|I_{R}\right|^{2}} = \frac{\overline{V^{2}\left(R\right)}}{R + \left|Z\right|^{2}}$$

allora la potenza assorbita nell'impedenza vale

$$W(Z) = \frac{1}{2} I_R Z I_R^* + \frac{1}{2} (I_R Z)^* I_R = \frac{1}{2} |\overline{I_R}|^2 (Z + Z^*) = Z' |\overline{I_R}|^2 =$$

$$= Z' \frac{\overline{V^2(R)}}{R + |Z|^2}$$

Contemporaneamente, ai capi della impedenza vi è una tensione di rumore che genera una corrente

$$\overline{\left|I_Z\right|^2} = \frac{\overline{V^2(Z)}}{R + \left|Z\right|^2}$$

da cui

$$W\left(R\right) = R\overline{\left|I_{Z}\right|^{2}} = R\frac{\overline{V^{2}\left(Z\right)}}{R + \left|Z\right|^{2}}$$

All'equilibrio la potenza trasferita dalla impedenza nella resistenza è eguale a quella trasferita

nella impedenza dalla resistenza, cioè

$$W(R) = W(Z)$$

da cui

100

$$\overline{V^{2}\left(Z\right)}=Z'\frac{\overline{V^{2}\left(R\right)}}{R}=4Z'\Delta\nu kT.$$

III.3.2 Processi stocastici

Definizione di processo stocastico Consideriamo una variabile x(t) dipendente dal parametro t (che possiamo interpretare come un tempo), per la quale sia fornita una famiglia di distribuzioni di probabilità parametrizzate da t, p(x,t), talché la probabilità di trovare x tra \bar{x} e $\bar{x}+d\bar{x}$ al tempo t, vale $p(\bar{x},t)$ $d\bar{x}$. La variabile x si dice allora **stocastica** o **casuale**. L'ensemble del processo stocastico descritto è allora dato dall'insieme delle traiettorie $\{x(t)\}$ nel quale è definita la famiglia di misure p(x,t) (non ci addentreremo nel problema della introduzione di una misura in uno spazio di traiettorie, cioè $\mathbb{R}^{\mathbb{R}}$, e perciò non esamineremo in pieno rigore matematico la costruzione di un ensemble associato al processo stocastico in esame).

Probabilità di ordine n-esimo

La probabilità di trovare x nell'intervallo tra x_1 e x_1+dx_1 al tempo t_1 , e tra x_2 e x_2+dx_2 al tempo t_2 è descritta da

$$p_2(x_1,t_1;x_2,t_2) dx_1 dx_2$$

Tale probabilità si dice del secondo ordine. L'ensemble comprenderà le probabilità di ogni ordine.

Processo stazionario

Un processo stocastico è detto **stazionario** quando tutte le densità di probabilità p_n di ordine n sono invarianti per uno spostamento dell'origine dei tempi

$$p_n(x_1, t_1 + \tau; x_2, t_2 + \tau; \dots; x_n, t_n + \tau) = p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$$

In un processo stazionario, scelto $\tau = -t_1$, si ottiene

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) \equiv p_n(x_1; x_2, t_2 - t_1; \dots; x_n, t_n - t_1)$$

cioè le densità di probabilità dipendono soltanto dalla differenza del tempo per la posizione i-esima e la prima.

In particolare, una densità del secondo ordine dipende solo da $t_2 - t_1$. Condizione necessaria affinché un processo sia stazionario è che p_1 sia indipendente dal tempo.

Probabilità condizionale Introduciamo la probabilità condizionale $P_{1|n-1}$ di ordine n,

$$P_{1|n-1}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots | x_n, t_n) dx_n$$

che dice con quale probabilità x appartiene all'intervallo tra x_n e $x_n + dx_n$, se al tempo t_1 x si trovava in x_1 , al tempo t_2 in x_2 e così via...

Nel caso stazionario, si ha indipendenza dall'origine dei tempi e, allora,

$$P_{1|n-1}(x_1,t_1;x_2,t_2;\ldots|x_n,t_n) \equiv P_{1|n-1}(x_1;x_2,t_2-t_1;\ldots|x_n,t_n-t_1)$$

Nel caso stazionario vale

$$p_2(x_1; x_2, t) = p_1(x_1) P_{1|1}(x_1|x_2, t)$$

da cui

$$P_{1|1}(x_1|x_2,t) = \frac{p_2(x_1;x_2,t)}{p_1(x_1)}$$

Ad esempio, ancora

$$p_3(x_1; x_2, t'|x_3, t) = p_2(x_1; x_2, t') P_{1|2}(x_1; x_2, t'|x_3, t)$$

e, ovviamente,

$$\int p_3(x_1; x_2, t'; x_3, t) dx_2 = p_2(x_1; x_3, t)$$

Processi stocastici markoffiani Un'altra definizione. Un processo stocastico si dice markoffiano se

$$P_{1|n-1}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots | x_n, t_n) dx_n = P_{1|1}(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) dx_n$$

cioè se il processo non ha memoria, il passo successivo nell'evoluzione non dipende dall'intera storia, ma solo dal punto di partenza. Un'equazione ordinaria del primo ordine è un processo markoffiano (un'equazione del secondo ordine no, si ha dipendenza da due dati, ridotta però a un sistema del primo ordine, torna ad essere markoffiana). In generale, un processo deterministico è un processo markoffiano. La cosa è però un po' singolare, nel senso che la misura di probabilità è deltiforme.

Equazione di Chapman-Kolmogorov Nel caso di processo markoffiano possiamo riscrivere alcune delle formule trovate sopra, ad esempio

$$p_3(x_1; x_2, t'; x_3, t) = p_2(x_1; x_2, t') P_{1|2}(x_1; x_2, t'|x_3, t) = p_2(x_1; x_2, t') P_{1|1}(x_2, t'|x_3, t)$$

Dunque, usando le equazioni di sopra, troviamo

$$P_{1|1}(x_{i}|x_{f},t) = \frac{p_{2}(x_{i};x_{f},t)}{p_{1}(x_{i})} = \frac{\int p_{3}(x_{i};x,t';x_{f},t) dx}{p_{1}(x_{i})}$$

e tenendo conto del fatto che il processo è markoffiano,

$$P_{1|1}(x_{i}|x_{f},t) = \frac{\int p_{2}(x_{i};x,t') P_{1|1}(x,t'|x_{f},t) dx}{p_{1}(x_{i})} = \int \frac{p_{2}(x_{i};x,t')}{p_{1}(x_{i})} P_{1|1}(x,t'|x_{f},t) dx = \int P_{1|1}(x_{i}|x,t') P_{1|1}(x,t'|x_{f},t) dx$$

L'equazione

$$P_{1|1}(x_{i}|x_{f},t) = \int P_{1|1}(x_{i}|x,t') P_{1|1}(x,t'|x_{f},t) dx$$

si dice equazione di Smoluchowski o equazione di Chapman-Kolmogorov.

III.3.3 II teorema di Wiener-Khintchine

Come esempio di processo stocastico (esempio che ci quiderà nel lavoro di questa sottosezione) prendiamo la tensione ai capi di un elemento elettrico. L'ensemble del nostro sistema sarà dato dall'insieme delle rivelazioni del nostro voltmetro, $\{V(t)\}$, le medie temporali in questo ensemble siano regolate da una distribuzione rispetto alla quale considereremo la media. Dunque, la media sull'ensemble di una media temporale sarà denotata attraverso il simbolo $\langle \rangle$.

Traiettorie in serie di Fourier

Il nostro strumento abbia un tempo di lavoro pari a T, perciò il segnale che riceve è non nullo per $t \in [-T/2, T/2]$.

Passiamo a considerare la serie di Fourier di ciascun elemento $V\left(t\right)$ dell'ensemble,

$$V(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} \left[a_n \cos(2\pi n\nu t) + b_n \sin(2\pi n\nu t) \right]$$

dove abbiamo supposto $\bar{V}=0$ e $\nu\equiv 1/T$. Se calcoliamo la potenza associata alla tensione di sopra, abbiamo

$$W = \frac{\overline{V^2(t)}}{R} = \frac{1}{R} \left[\sum_{n=1}^{+\infty} \left[a_n \cos(2\pi n\nu t) + b_n \sin(2\pi n\nu t) \right] \right]^2$$

e usando l'eguaglianza dell'energia (o di Parseval),

$$\overline{\left|\sum_{n=1}^{+\infty} \left[a_n \cos\left(2\pi n\nu t\right) + b_n \sin\left(2\pi n\nu t\right)\right|^2} = \frac{1}{T} \left\|V\right\|_{L^2(-T/2,T/2)}^2 = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{a_n^2 + b_n^2}{2}$$

102

perciò

$$W = \sum_{n=1}^{+\infty} W_n$$

dove W_n è la potenza associata alla n-esima componente di Fourier, cioè

$$W_n = \frac{a_n^2 + b_n^2}{2R}$$

Densità spettrale Quello che a noi interessa è

$$\langle W \rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} \langle W_n \rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2R}$$

Se nell'intervallo di frequenze ampio $\Delta \nu$

$$\left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{1}{T} < \nu < \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{T}$$

definiamo la densità spettrale di rumore $G(\nu_n)$ come

$$G(\nu_n) \Delta \nu = W_n = \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2R}$$

troviamo

$$G\left(\nu_{n}\right) = \frac{\left\langle a_{n}^{2}\right\rangle + \left\langle b_{n}^{2}\right\rangle}{2R\Delta\nu}$$

e, per il teorema di Nyquist,

$$G(\nu_n) = \frac{W_n}{\Delta \nu} = \frac{4RkT\Delta \nu}{R\Delta \nu} = 4kT$$

(rumore bianco).

Integrale di Fourier delle traiettorie Vediamo come si procede sviluppando una grandezza stocastica nel suo integrale di Fourier (anziché nella serie).

Se x(t) è una variabile stocastica, consideriamone le trasformate di Fourier \hat{x}_T ottenute dopo aver moltiplicato x(t) per la funzione caratteristica di [-T/2, T/2]. Abbiamo

$$x\left(t\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T\left(\omega\right) e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T\left(\nu\right) e^{i2\pi\nu t} d\nu, t \in [-T/2, T/2]$$

dove con abuso di notazione abbiamo posto $\hat{x}_{T}(\nu) \equiv \hat{x}_{T}(\omega = 2\pi\nu)$. Prendiamo x(t) reale,

$$x\left(t\right) = x^*\left(t\right)$$

perciò

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T\left(\nu\right) \, e^{i2\pi\nu t} \, d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T^*\left(\nu\right) \, e^{-i2\pi\nu t} \, d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T^*\left(-\nu\right) \, e^{i2\pi\nu t} \, d\nu$$

da cui

$$\begin{array}{rcl} \hat{x}_{T}\left(\nu\right) & = & \hat{x}_{T}^{*}\left(-\nu\right) \\ \hat{x}_{T}\left(\nu\right)\hat{x}_{T}^{*}\left(\nu\right) & = & \hat{x}_{T}^{*}\left(-\nu\right)\hat{x}_{T}\left(-\nu\right) \end{array}$$

cioè $|\hat{x}_T|^2$ è una funzione pari della frequenza (per inciso, essa è definita su tutto \mathbb{R} , anzi ammette estensione olomorfa su \mathbb{C}).

Densità spettrale Combinando questo fatto con l'identità di Parseval, otteniamo

$$\int_{-T/2}^{T/2} x^{2}(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{x}_{T}(\nu)|^{2} d\nu = 2 \int_{0}^{+\infty} |\hat{x}_{T}(\nu)|^{2} d\nu$$

da cui si ottiene

$$\overline{x^{2}} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x^{2} (t) dt = \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \int_{0}^{+\infty} |\hat{x}_{T} (\nu)|^{2} d\nu$$

mediando sull'ensemble e supponendo che le funzioni considerate siano dominate

$$\left\langle \overline{x^{2}} \right\rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \int_{0}^{+\infty} \left\langle \left| \hat{x}_{T} \left(\nu \right) \right|^{2} \right\rangle d\nu = \int_{0}^{+\infty} \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \left\langle \left| \hat{x}_{T} \left(\nu \right) \right|^{2} \right\rangle d\nu = \int_{0}^{+\infty} G \left(\nu \right) d\nu$$

dove abbiamo definito la densità spettrale

$$G(\nu) = \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \left\langle \left| \hat{x}_T(\nu) \right|^2 \right\rangle$$

Correlazione temporale

Oltre alla densità spettrale ha un certo interesse la correlazione mediata sul tempo e sull'ensemble

$$C\left(\tau\right) = \left\langle \overline{x\left(t\right)x\left(t+\tau\right)} \right\rangle = \left\langle \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x\left(t\right)x\left(t+\tau\right) dt \right\rangle$$

$$\int_{-T/2}^{T/2} x(t) x(t+\tau) dt = (x*x) (-\tau)$$

la trasformata di Fourier di $(x*x)(-\tau)$ è $\hat{x}_T(\nu)\hat{x}_T(-\nu) = |x_T(\nu)|^2$, sicché

$$(x * x) (-\tau) = \int |\hat{x}_T(\nu)|^2 e^{i2\pi\nu\tau} d\nu$$

da cui

$$C(\tau) = \left\langle \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{x}_T(\nu)|^2 e^{i2\pi\nu\tau} d\nu \right\rangle = \left\langle \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \int_0^{+\infty} |\hat{x}_T(\nu)|^2 \cos(2\pi\nu\tau) d\nu \right\rangle =$$

$$= \int_0^{+\infty} \left(\lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} |\hat{x}_T(\nu)|^2 \right) \cos(2\pi\nu\tau) d\nu = \int_0^{+\infty} G(\nu) \cos(2\pi\nu\tau) d\nu$$

Usando la relazione di Fourier inversa

$$G(\nu) = 4 \int_{0}^{+\infty} C(\tau) \cos(2\pi\nu\tau) d\tau$$

Teorema di Wiener-Khintchine Il teorema di Wiener-Khintchine afferma appunto che valgono le due relazioni

$$C(\tau) = \int_0^{+\infty} G(\nu) \cos(2\pi\nu\tau) d\nu$$

$$G(\nu) = 4 \int_0^{+\infty} C(\tau) \cos(2\pi\nu\tau) d\tau$$

Il significato del teorema: un esempio Il teorema di Wiener-Khintchine rende in modo quantitativo, il fatto ragionevole e intuitivo che un sistema con una risposta veloce (cioè con componenti ad alta frequenza), può rilassare in modo molto rapido all'equilibrio in seguito a uno spostamento. Supponiamo, per esempio di avere una funzione di correlazione temporale

$$C\left(\tau\right) = C\left(0\right)e^{-\tau/\tau_{c}}$$

(dove τ_c è il tempo medio che impiega il sistema a tornare all'equilibrio), allora la densità spettrale vale

$$G(\nu) = 4 \int_0^{+\infty} C(0) e^{-\tau/\tau_c} \cos(2\pi\nu\tau) d\tau,$$

ed essendo

$$\int_0^{+\infty} e^{-ax} \cos(mx) \ dx = \frac{a}{a^2 + m^2}$$

si ottiene

$$G(\nu) = \frac{C(0) \tau_{\rm c}}{1 + (2\pi\nu\tau_{\rm c})^2}$$

che ha una frequenza di taglio

$$\nu_{\rm c} = \frac{1}{2\pi\tau_{\rm c}},$$

sicché, più veloce è il sistema, più alte sono le frequenze che contiene.

Esperimento di Forrester sul mescolamento fotoelettrico Un'altra applicazione del teorema di Wiener-Khintchine riguarda l'esperimento di Forrester. Come avevamo detto, in esso si procede alla misura di $G(\nu)$, osservando i battimenti tra frequenze diverse. In questo modo si hanno informazioni sulla correlazione temporale dei fotoni che possono essere usate per determinare la coerenza temporale dei fotoni stessi.

III.3.4 Trasformazione di variabili stocastiche

Sistemi a risposta lineare Consideriamo un sistema lineare con impedenza $Z(\nu)$ (funzione di Green del sistema) che a un input $x_{\rm I}(t)$ fa corrispondere un output $x_{\rm O}(t)$ talché

$$x_{\mathcal{O}}(t) = (G * x_{\mathcal{I}})(t)$$

dove G è l'antitrasformata di Fourier di $Z\left(\nu\right)$. Allora

$$x_{\rm I}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_{T}(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu$$

$$x_{\rm O}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} Z(\nu) \hat{x}_{T}(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu$$

Propagazione del rumore Vogliamo determinare il rumore in uscita in funzione di quello in ingresso. La densità spettrale d'ingresso vale

$$G_{\mathrm{I}}\left(\nu\right) = \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \left\langle \left|\hat{x}_{T}\left(\nu\right)\right|^{2} \right\rangle$$

mentre quella in uscita

$$G_{\mathrm{O}}(\nu) = \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \left\langle \left| Z(\nu) \, \hat{x}_{T}(\nu) \right|^{2} \right\rangle.$$

Ora,

$$\left\langle \overline{x_{\mathrm{O}}^{2}\left(t\right)}\right\rangle = \int_{0}^{+\infty} G_{\mathrm{O}}\left(\nu\right) \, d\nu = \int_{0}^{+\infty} \left|Z\left(\nu\right)\right|^{2} G_{\mathrm{I}}\left(\nu\right) \, d\nu \tag{III.8}$$

da cui otteniamo un legame tra rumore entrante e rumore uscente.

Processo di media temporale

Un'operazione fatta molto spesso per diminuire il rumore sul segnale è la media temporale su un tempo $T_{\rm m}$ (processo lineare). Allora

$$x_{\mathrm{O}}\left(t\right) = \frac{1}{T_{\mathrm{m}}} \int_{t-T_{\mathrm{m}}}^{t} x_{\mathrm{I}}\left(\tau\right) \, d\tau$$

Per calcolare la funzione di Green del sistema dobbiamo trovare la risposta a un ingresso $\delta(t-t')$, abbiamo

$$G(t - t') = \frac{1}{T_{\rm m}} \int_{t - T_{\rm m}}^{t} \delta(\tau - t') d\tau = \frac{1}{T_{\rm m}} \chi_{[t - T_{\rm m}, t]}(t')$$

Da cui, trasformando

$$Z\left(\nu\right) = \frac{\sin \pi \nu T_{\rm m}}{\pi \nu T_{\rm m}}$$

Applicando la (III.8), abbiamo

$$\left\langle \overline{x_{\mathrm{O}}^{2}\left(t\right)}\right\rangle = \int_{0}^{+\infty} \frac{\sin^{2}\left(\pi\nu T_{\mathrm{m}}\right)}{\left(\pi\nu T_{\mathrm{m}}\right)^{2}} G_{\mathrm{I}}\left(\nu\right) d\nu \tag{III.9}$$

ossia

$$G_{\rm O}\left(\nu\right) = \frac{\sin^2\left(\pi\nu T_{\rm m}\right)}{\left(\pi\nu T_{\rm m}\right)^2} G_{\rm I}\left(\nu\right)$$

Il fattore che moltiplica $G_{\rm I}$ è praticamente nullo per $\pi \nu T_{\rm m} \geq \pi$, cioè per

$$\nu > \frac{1}{T_{\rm m}}$$

sicché se si vuole osservare segnali per $\nu > 1/T_{\rm m}$ si avrà rumore quasi nullo. Siccome il rumore a frequenze basse è mantenuto, si ha che non è consigliabile mediare segnali con rumore $1/\nu$ (vedi in seguito).

Media su segnali con rumore Johnson Se il segnale in ingresso è affetto da rumore Nyquist, per quello in uscita

$$\left\langle \overline{x_{\mathrm{O}}^{2}\left(t\right)}\right\rangle =4RkT\int_{0}^{+\infty}\frac{\sin^{2}\left(\pi\nu T_{\mathrm{m}}\right)}{\left(\pi\nu T_{\mathrm{m}}\right)^{2}}\,d\nu=\frac{2RkT}{T_{\mathrm{m}}}$$

essendo

$$\int \frac{\sin^2 x}{r^2} dx = \pi$$

Come si vede il limite alla precisione del segnale mediato scende come $1/T_{\rm m}$.

III.3.5 Shot noise

Rumore shot

Il rumore termico non è l'unica sorgente di rumore in un esperimento con strumentazioni elettroniche. Considerando la natura corpuscolare degli elettroni nello studio di una corrente si scopre il rumore **shot**. L'associazione del rumore shot al passaggio scorrelato e casuale di elettroni fu fatta per la prima volta da Schottky.

Calcolo della varianza della corrente Sia n il numero di elettroni che raggiunge il rivelatore nel tempo $T_{\rm m}$ che caratterizza lo strumento di misurazione della corrente. Sia I la corrente che scorre in questo tempo. Se $\langle n \rangle$ è il numero medio di elettroni (definito rispetto a un qualche ensemble), la corrente media $\langle I \rangle$ risulta data

$$\langle I \rangle = \frac{\langle n \rangle e}{T_{\rm m}}.$$

Le fluttuazioni nella corrente sono descritte da $\left\langle \left(\Delta I\right)^2\right\rangle$ che può essere ottenuta a partire da $\left\langle \left(\Delta n\right)^2\right\rangle$. Dividiamo l'intervallo di tempo $T_{\rm m}$ in N parti, ciascuna di durata di $T_{\rm m}/N$. Supponiamo di essere in un regime di corrente debole, sicché supponiamo che in ogni intervallino si verifichi al più il passaggio di un elettrone. Sia p la probabilità del passaggio dell'elettrone in un dato intervallo di tempo. Allora, la probabilità che durante il tempo $T_{\rm m}$ passino n elettroni vale

$$P\left(n,T_{\mathrm{m}}\right) = \binom{N}{n} p^{n} \left(1-p\right)^{N-n}$$

Per N grande e per $p \ll 1$, la distribuzione binomiale $P(n, T_{\rm m})$ tende a una poissoniana, cioè

$$P(n, T_{\rm m}) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-n}$$

dove $\langle n \rangle = Np$. D'altra parte, per la poissoniana, $\left< \left(\Delta n \right)^2 \right> = \left< \Delta n \right>$, perciò

$$\frac{\left\langle \left(\Delta I\right)^{2}\right\rangle }{\left\langle I\right\rangle ^{2}}=\frac{\left\langle \left(\Delta n\right)^{2}\right\rangle }{\left\langle n\right\rangle ^{2}}=\frac{1}{\left\langle n\right\rangle }=\frac{e}{\left\langle I\right\rangle T_{\mathrm{m}}}$$

e dunque

$$\left\langle \left(\Delta I\right)^{2}\right\rangle =\frac{e\left\langle I\right\rangle }{T_{\mathrm{m}}}.$$

Come si vede, per $e \to 0$, il rumore shot scompare. Per $T_{\rm m}=1\,{\rm s}$ e $\langle I \rangle=1\,{\rm mA}$, si ottiene $\left\langle \left(\Delta I\right)^2\right\rangle^{1/2}=1.26\times 10^{-11}\,{\rm A}.$

Calcolo della densità spettrale Per il calcolo della densità spettrale, usiamo il teorema di Wiener-Khintchine. Si tratta allora di determinare la correlazione e per fare questo introduciamo un modello per la variabile 106

stocastica $I_{T_{\rm m}}(t)$ che rappresenta la corrente al tempo t riproducendo il passaggio di un certo numero di elettroni nel tempo $T_{\rm m}$. $I_{T_{\rm m}}$ è costituita da eventi individuali indipendenti che avvengono agli istanti t_i distribuiti in modo casuale sull'intervallo lungo $T_{\rm m}$. Poiché gli eventi detti sono identici, sono rappresentati tutti dalla stessa funzione F(t) centrata in istanti differenti, cioè per l'evento i-esimo abbiamo $F(t-t_i)$. Pertanto possiamo scrivere

$$I_{T_{\mathrm{m}}}\left(t\right) = \sum_{i=1}^{n} F\left(t - t_{i}\right)$$

e

$$\int_{-\tau_{c}/2}^{\tau_{c}/2} F(t) dt = e$$

essendo $\tau_{\rm c}$ il tempo di correlazione associato al passaggio del singolo elettrone. Si ha poi

$$\frac{\langle n \rangle e}{T_{\rm m}} = \langle I \rangle \equiv \langle \overline{I}_{T_{\rm m}} \rangle = \frac{1}{T_{\rm m}} \left\langle \int_0^{T_{\rm m}} I_{T_{\rm m}}(t) \ dt \right\rangle.$$

Correlazione Andiamo a scrivere la correlazione,

$$C(\tau) = \left\langle \overline{I_{T_{m}}(t) I_{T_{m}}(t+\tau)} \right\rangle = \left\langle \overline{\sum_{i=1}^{n} F(t-t_{i}) \sum_{l=1}^{n} F(t+\tau-t_{l})} \right\rangle =$$

$$= \left\langle \overline{\sum_{i=1}^{n} F(t-t_{i}) F(t+\tau-t_{i})} \right\rangle = \left\langle \overline{\sum_{i=1}^{n} F(t) F(t+\tau)} \right\rangle = \sum_{i=1}^{\langle n \rangle} \overline{F(t) F(t+\tau)}$$

poiché (terza eguaglianza) le correnti associate ai singoli elettroni sono tra loro indipendenti. Come abbiamo visto si può supporre che F sia a supporto in un intervallo di tempo lungo $\tau_{\rm c}$ (tempo di correlazione dell'elettrone che è rappresentato da un'onda che vive indisturbata per un tempo $\tau_{\rm c} \approx 10^{-12}\,{\rm s}$ prima di essere stravolta per l'urto contro il reticolo), perciò la funzione di correlazione è nulla per $\tau > \tau_{\rm c}$.

Densità spettrale Ne viene che la densità spettrale del rumore **shot** è sostanzialmente diversa da 0 solo per frequenze inferiori a $1/\tau_c$. Ma poiché τ_c è molto corto, lo spettro del rumore shot è sostanzialmente bianco e allora, applicando la (III.9), abbiamo

$$\frac{e\left\langle I\right\rangle}{T_{\rm m}} = \left\langle \left(\Delta I\right)^2\right\rangle = \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\pi\nu T_{\rm m}\right)}{\left(\pi\nu T_{\rm m}\right)^2} G_{\rm I}\left(\nu\right) \, d\nu = \frac{G_{\rm I}}{\pi T_{\rm m}} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2x}{x^2} \, dx = \frac{G_{\rm I}}{2T_{\rm m}}$$

da cui

$$G_{\rm I} = 2e \langle I \rangle$$
.

Validità della trattazione

L'intero studio compiuto è valido in regime di basse correnti e per elettroni in moto del tutto indipendente (scorrelazione) Questa indipendenza si verifica al passaggio da una barriera e quindi in un semiconduttore, ma non nella conduzione metallica dove esistono correlazioni a lungo range fra i portatori di carica.

Si possono trattare in modo unificato il rumore termico e il rumore shot: se il dispositivo è più corto del libero cammino medio degli elettroni, essi sono scorrelati e contribuiscono in modo indipendente alla corrente, così si ha rumore shot, viceversa il rumore è di tipo termico.

III.3.6 Rumore 1/f

Caratteristiche del rumore 1/f

Oltre al rumore termico e al rumore shot, gli elementi di un circuito elettronico possono essere sottoposti a varie altre sorgenti di rumore. Uno di rumori d'eccesso (flicker) fu scoperto nei tubi a vuoto. Esso possiede una caratteristica distribuzione spettrale dipendente dalla frequenza come $1/f^{\gamma}$ con $\gamma \approx 1$,

$$G(f) = \frac{a \langle I \rangle^2}{f^{\gamma}}.$$

Insorgenza del A causa della sua rilevanza a frequenze basse, il rumore 1/f è anche detto rosa (in rumore 1/f

contrapposizione ai rumori termico e shot che sono bianchi). Un'altra peculiarità del rumore 1/f è che esso appare in una grande varietà di fenomeni naturali quali la velocità delle correnti negli oceani, lo scorrere della sabbia in una clessidra, il flusso annuale del Nilo...

Assenza di una sua spiegazione convincente Ad oggi non esiste una teoria uniforme e convincente sul rumore 1/f, ma è accettato che esso si presenta nei processi stocastici a causa di passaggi casuali tra stati differenti del sistema.

III.3.7 L'equazione di Fokker-Planck

Con l'equazione di Fokker-Planck siamo in grado di determinare l'evoluzione temporale della probabilità in un processo markoffiano. L'utilità dell'equazione di Fokker-Planck si rivela nello studio del raggiungimento dell'equilibrio termodinamico o del moto browniano. Quest'ultimo riguarda una particella soggetta a una forza viscosa e a una forza fluttuante che descrive l'interazione statistica con il mezzo circostante.

Nella derivazione che daremo dell'equazione di Fokker-Planck ci limiteremo al caso unidimensionale a scopo essere semplici.

Partiamo dall'equazione di Smoluchowski trovata in precedenza per la probabilità condizionale $P_{1|1}(x|y, t + \Delta t)$ per una particella, che al tempo t = 0 si trovava in x, di essere nel punto tra $y \in y + dy$ all'istante $t + \Delta t$.

Abbiamo

$$P_{1|1}(x|y, t + \Delta t) = \int dz \, P_{1|1}(x|z, t) \, P_{1|1}(z|y, t + \Delta t)$$

Consideriamo l'integrale

$$I = \int dy R(y) \frac{\partial}{\partial t} P_{1|1}(x|y,t)$$

dove R(y) è una funzione con decadimento esponenziale all'infinito. Abbiamo

$$I = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy \, R(y) \left[P_{1|1}(x|y, t + \Delta t) - P_{1|1}(x|y, t) \right] =$$

$$= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy \, R(y) \left[\int P_{1|1}(x|z, t) \, P_{1|1}(z|y, t + \Delta t) \, dz - P_{1|1}(x|y, t) \right]$$

ora,

$$\int dy\,R\left(y\right)\int P_{1|1}\left(x|z,t\right)P_{1|1}\left(z|y,t+\Delta t\right)\,dz = \int dz\,P_{1|1}\left(x|z,t\right)\int dy\,R\left(y\right)P_{1|1}\left(z|y,t+\Delta t\right)$$

Poiché nel tempo Δt il sistema passa da z a y, sviluppiamo R(y) in un intorno di z,

$$R(y) = R(z) + (y - z) R'(z) + \frac{1}{2} (y - z)^{2} R''(z) + \dots$$

allora otteniamo

$$\begin{split} I &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int dz \, P_{1|1} \left(x | z, t \right) \int dy \, R \left(y \right) P_{1|1} \left(z | y, t + \Delta t \right) - \int dy \, R \left(y \right) P_{1|1} \left(x | y, t \right) \right] = \\ &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int dz \, P_{1|1} \left(x | z, t \right) \int dy \, \left(R \left(z \right) + \left(y - z \right) R' \left(z \right) + \frac{1}{2} \left(y - z \right)^2 R'' \left(z \right) + \ldots \right) P_{1|1} \left(z | y, t + \Delta t \right) \right. \\ &- \int dy \, R \left(y \right) P_{1|1} \left(x | y, t \right) \right] \\ &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dz \, P_{1|1} \left(x | z, t \right) \int dy \, \left(\left(y - z \right) R' \left(z \right) + \frac{1}{2} \left(y - z \right)^2 R'' \left(z \right) + \ldots \right) P_{1|1} \left(z | y, t + \Delta t \right) \\ &= \int dz \, P_{1|1} \left(x | z, t \right) R' \left(z \right) \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy \, \left(y - z \right) P_{1|1} \left(z | y, t + \Delta t \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \int dz \, P_{1|1} \left(x | z, t \right) R'' \left(z \right) \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy \, \left(y - z \right)^2 P_{1|1} \left(z | y, t + \Delta t \right) \end{split}$$

Definiamo adesso i momenti addizionali

$$A(z) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy (y - z) P_{1|1}(z|y, \Delta t)$$

$$B(z) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy (y - z)^2 P_{1|1}(z|y, \Delta t)$$

ed assumiamo che i momenti di ordine superiore siano nulli (nel moto deterministico anche B=0). In queste ipotesi

$$I = \int dz \, P_{1|1}(x|z,t) \, R'(z) \, A(z) + \frac{1}{2} \int dz \, P_{1|1}(x|z,t) \, R''(z) \, B(z) =$$

$$= -\int dz \, R(z) \, \frac{\partial}{\partial z} \left[P_{1|1}(x|z,t) \, A(z) \right] + \frac{1}{2} \int dz \, R(z) \, \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[P_{1|1}(x|z,t) \, B(z) \right]$$

e, per l'arbitrarietà di R(z)

108

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{1|1}\left(x|z,t\right) = \frac{\partial}{\partial z} \left[P_{1|1}\left(x|z,t\right) A\left(z\right) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}} \left[P_{1|1}\left(x|z,t\right) B\left(z\right) \right]$$
(III.10)

L'equazione (III.10) ricavata si dice equazione di Fokker-Planck.

III.3.8 Moto browniano

Equazione di Fokker-Planck in un caso particolare Una tipica applicazione dell'equazione di Fokker-Planck è il moto browniano. In esso si rinviene, come vedremo,

$$A(z) = -\gamma z \tag{III.11}$$

$$B(z) = 2D (III.12)$$

dove D è una costante di diffusione e γ di attrito (termine dissipativo). L'equazione di Fokker-Planck diventa allora

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{1|1}\left(x|z,t\right) = \gamma \frac{\partial}{\partial z} \left[z P_{1|1}\left(x|z,t\right) \right] + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[P_{1|1}\left(x|z,t\right) \right]$$

Soluzione del moto smorzato Se $\gamma=0$ allora si ha un'equazione di diffusione, viceversa, se D=0, si ha moto di drift (o di smorzamento). Vogliamo determinare le funzioni di Green per le due equazioni. Si tratta cioè di determinare l'evoluzione temporale per

$$P_{1|1}(z_0|z,0) = \delta(z-z_0)$$

che esprime localizzazione attorno a z_0 . La soluzione dell'equazione di drift è allora

$$P_{1|1}(z_0|z,t) = \delta(z - z_0 e^{-\gamma t})$$

e siamo in presenza di un moto smorzato verso la posizione 0 con costante tempo pari a $1/\gamma$.

Soluzione diffusiva La soluzione dell'equazione di diffusione per dato iniziale deltiforme è

$$P_{1|1}(z_0|z,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(z-z_0)^2}{4Dt}\right]$$

da cui si ha una distribuzione gaussiana centrata nel punto z_0 la cui larghezza cresce con la radice del tempo (comportamento tipico di un **random walk**).

Soluzione completa La soluzione completa dell'equazione di Fokker-Planck è

$$P_{1|1}(z_0|z,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D(1 - e^{-2\gamma t})/\gamma}} \exp\left[-\frac{(z - z_0)^2}{2D(1 - e^{-2\gamma t})/\gamma}\right].$$

Moto browniano

Come dicevamo il moto browniano ricade nelle espressioni di sopra per i momenti. Esso descrive il moto di particelle di massa M in sospensione in un liquido le cui molecole hanno massa m.

Equazione di Langevin L'equazione di moto per il moto browniano è l'equazione di Langevin

$$M\dot{v} = -\tilde{\gamma}v + \tilde{F}(t)$$

nel quale compare un termine di smorzamento viscoso e una forza stocastica che descrive gli urti tra le molecole del liquido e le particelle.

Dividendo per la massa M e ponendo

$$F \equiv \frac{\tilde{F}}{M}, \ \gamma \equiv \frac{\tilde{\gamma}}{M}$$

troviamo l'equazione ridotta

$$\dot{v} = -\gamma v + F(t)$$

Correlazioni sulla F Supponiamo che la correlazione di F sia deltiforme, cioè

$$\langle F(t) F(t - \tau) \rangle = 2D\delta(\tau)$$

come accade per collisioni che hanno un tempo caratteristico $\tau_{\rm c}$ molto corto. In realtà quello che facciamo è immaginare che $\tau_{\rm c} \ll \tilde{\gamma}/M$, cioè che il tempo caratteristico del moto delle particelle browniane, $\tilde{\gamma}/M$, sia molto maggiore di $\tau_{\rm c}$, tempo dell'urto.

Caratterizzazione fisica del moto browniano Dal punto di vista fisico è importante notare che le costanti γ e D hanno la stessa origine, poiché il termine di smorzamento e quello di diffusione hanno luogo a causa dell'interazione microscopica tra le particelle browniane in sospensione nel liquido e le molecole del liquido. Le ipotesi fatte (sull'equazione del moto e, in specie quella sulla correlazione deltiforme sono valide se $M\gg m$, dove m è la massa delle molecole d'acqua). Un grano di polline ha, infatti, un diametro di qualche micron ed è urtato da molecole d'acqua di diametro di qualche decina di angstrom, in modo che il numero di molecole d'acqua che si affacciano al grano è pari a $R^2/r^2\simeq 10^8$. Il tempo di scambio tra due molecole d'acqua è di 1 ps, in tal tempo vengono effettuati 10^8 urti, sicché il tempo tra un urto e l'altro è 10^{-20} s. Vediamo quale è, invece, il tempo T che occorre al grano per cambiare in modo sensibile la sua velocità: $\Delta P = \sqrt{N}\Delta p$ dove ΔP è la variazione d'impulso del grano dopo N urti, essendo Δp l'impulso trasferito ogni volta. Allora

$$\Delta P = \sqrt{\frac{T}{\tau}} \Delta p$$

ma $\Delta P = M \langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{MkT}$, e possiamo stimare Δp come $\sqrt{3mkT}$, allora

$$\frac{T}{ au} \simeq \frac{M}{m} \simeq \left(\frac{R}{r}\right)^3 \approx 10^{12}.$$

Riduzione all'equazione di Fokker-Planck Vogliamo dimostrare che questa descrizione del moto browniano reca a un processo stocastico regolato dalla Fokker-Planck con A(z) e B(z) dati dalle (III.11) e (III.12). A questo scopo, come vedremo, dovremo aggiungere un'ulteriore ipotesi a quelle fin qui ammesse.

Consideriamo la velocità come variabile stocastica. Allora la Fokker-Planck reca

$$\frac{\partial}{\partial t}P_{1|1}\left(v_{0}|v,t\right) = -\frac{\partial}{\partial v}\left[A\left(v\right)P_{1|1}\left(v_{0}|v,t\right)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^{2}}{\partial v^{2}}\left[B\left(v\right)P_{1|1}\left(v_{0}|v,t\right)\right]$$

Calcolo di A(v) Andiamo a calcolare i momenti addizionali

$$A(v_{0}) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int (v - v_{0}) P_{1|1}(v_{0}|v, \Delta t) dv = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle v(\Delta t) - v_{0} \rangle}{\Delta t}$$

$$B(v_{0}) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int (v - v_{0})^{2} P_{1|1}(v_{0}|v, \Delta t) dv = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle (v(\Delta t) - v_{0})^{2} \rangle}{\Delta t}$$

Facciamo la seguente posizione

$$v = \bar{v}e^{-\gamma t}$$

allora

$$-\gamma \bar{v}e^{-\gamma t} + F\left(t\right) = \frac{dv}{dt} = -\gamma \bar{v}e^{-\gamma t} + \frac{d\bar{v}}{dt}e^{-\gamma t}$$

da cui

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = e^{\gamma t} F\left(t\right)$$

cioè

110

$$\bar{v}\left(t\right) = \int_{0}^{t} e^{\gamma t'} F\left(t'\right) dt' + v_{0}.$$

Passando nuovamente alla v, otteniamo

$$v(t) = e^{-\gamma t} \int_{0}^{t} e^{\gamma t'} F(t') dt' + v_0 e^{-\gamma t}$$

e, mediando sull'ensemble,

$$\langle v(t) \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \langle F(t') \rangle dt' + \langle v_0 e^{-\gamma t} \rangle = \langle v_0 e^{-\gamma t} \rangle$$

avendo sfruttato il fatto che F ha media d'ensemble nulla. Dunque,

$$\langle v(\Delta t) - v_0 \rangle = v_0 \left(1 - e^{-\gamma t} \right) = v_0 \left(-\gamma \Delta t + O(\Delta t)^2 \right) \Longrightarrow A(v_0) = -\gamma v_0$$

che riproduce l'equazione (III.11).

Calcolo di B(v) Passiamo al momento del secondo ordine. Abbiamo

$$v^{2}(t) = e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} dt' e^{\gamma t'} F(t') \int_{0}^{t} dt'' e^{\gamma t''} F(t'') + v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} + 2e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} dt' e^{\gamma t'} v_{0} F(t') =$$

$$= e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} dt' e^{\gamma t'} \int_{0}^{t} dt'' e^{\gamma t''} F(t') F(t'') + v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} + 2e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} dt' e^{\gamma t'} v_{0} F(t')$$

sicché

$$\left\langle v^{2}\left(t\right)\right\rangle =e^{-2\gamma t}\int_{0}^{t}dt'e^{\gamma t'}\int_{0}^{t}dt''e^{\gamma t''}\left\langle F\left(t'\right)F\left(t''\right)\right\rangle +v_{0}^{2}e^{-2\gamma t}+2e^{-2\gamma t}\int_{0}^{t}dt'e^{\gamma t'}\left\langle v_{0}F\left(t'\right)\right\rangle dt''$$

Ribadendo l'ipotesi di memoria corta supponiamo che v_0 e $F\left(t\right)$ siano scorrelati, perciò

$$\langle v^{2}(t) \rangle = \langle v^{2}(t) \rangle = e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} dt' e^{\gamma t'} \int_{0}^{t} dt'' e^{\gamma t''} 2D\delta(t' - t'') + v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} =$$

$$= 2D \frac{e^{-2\gamma t}}{2\gamma} \left(e^{2\gamma t} - 1 \right) + v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} = \frac{D}{\gamma} \left(1 - e^{-2\gamma t} \right) + v_{0}^{2} e^{-2\gamma t}$$

Ora,

$$B(v_0) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\left\langle v^2(\Delta t) \right\rangle - v_0^2}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} 2D\Delta t = 2D$$

Teorema del limite centrale e momenti di ordine superiore L'ultima ipotesi che facciamo è che F sia gaussiana, di modo che (si può dimostrare) i momenti di ordine superiore risultino tutti nulli. Notiamo che l'ipotesi secondo cui F è gaussiana è molto ragionevole, essa discende infatti dalla somma di 10^8 contributi che, in qualunque modo siano distribuiti, hanno somma gaussiana per il teorema del limite centrale.

Ne abbiamo che il moto browniano soddisfa l'equazione di Fokker-Planck con i momenti dati dalle (III.11) e (III.12) come volevamo dimostrare.

Soluzione stazionaria ed equilibrio termodinamico Un punto interessante del moto browniano riguarda la sua soluzione stazionaria che possiamo pensare rifletta la situazione di equilibrio termodinamico. Abbiamo

$$\frac{\partial P_{1|1}}{\partial t} = 0$$

che è risolta da $P_{1|1}\left(v,t\to\infty\right)$ e vale

$$P_{1|1}(v, t \to \infty) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D/\gamma}} \exp\left[-\frac{\gamma v^2}{2D}\right]$$

che è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Relazione di Einstein Poiché per $t \to \infty$ la $P_{1|1}$ deve descrivere la Maxwell-Boltzmann, troviamo

$$\frac{\gamma}{D} = \frac{M}{kT}$$

cioè

$$D = \frac{kT}{M}\gamma$$

che è la relazione di Einstein.

Un altro modo per scrivere la relazione di Einstein è sotto forma di relazione di fluttuazione-dissipazione

$$\gamma = \frac{M}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle F\left(t\right) F\left(t-\tau\right) \right\rangle$$

Per la forza \tilde{F} si ha

$$\left\langle \tilde{F}\left(t\right)\tilde{F}\left(t-\tau\right)\right\rangle =2DM^{2}\delta\left(\tau\right)\equiv2\tilde{D}\delta\left(\tau\right)$$

perciò

$$\tilde{D} = kTM\gamma = kT\tilde{\gamma}.$$

Derivazione della relazione di Einstein attraverso il teorema di Wiener-Khinchtine Possiamo ricavare l'equazione di Einstein anche considerando direttamente il processo lineare descritto dalla

$$\dot{v} = \gamma v + F(t)$$

Se consideriamo la forza come input e la velocità come output, abbiamo che la funzione di Green del sistema è

$$Z\left(\nu\right) = \frac{1}{\gamma + 2\pi i\nu}$$

da cui la densità spettrale nelle velocità (uscita) è

$$G_v(\nu) = |Z(\nu)|^2 G_F(\nu)$$

D'altra parte, per la forza, noi conosciamo la correlazione, $C\left(\tau\right)=2D\delta\left(\tau\right)$, perciò dal teorema di Wiener-Khinchtine,

$$G_F(\nu) = 4 \int_0^{+\infty} 2D\delta(\tau) \cos(2\pi\nu\tau) d\tau = 4D,$$

in definitiva

$$G_v(\nu) = |Z(\nu)|^2 G_F(\nu) = \frac{4D}{\gamma^2 + (2\pi\nu)^2}$$

e ancora applicando Wiener-Khintchine,

$$\left\langle \overline{v(t)v(t+\tau)} \right\rangle = \frac{D}{\gamma}e^{-\gamma t}$$

sicché

$$\frac{kT}{M} = \left\langle \overline{v(t) v(t)} \right\rangle = \frac{D}{\gamma}$$

ossia

$$D = \frac{kT\gamma}{M}$$

che è, appunto, la relazione di Einstein.

Equazione per la posizione

Abbiamo visto che cosa accade per la posizione nel moto browniano (ancora unidimensionale). Chiaramente $\langle \bar{x} \rangle = 0$, ma $\langle \overline{x^2(t)} \rangle \neq 0$ (ci aspettiamo un andamento tipo randow walk).

Moltiplichiamo per x l'equazione di Langevin

$$x\frac{dv}{dt} = -\gamma xv + xF$$

ora.

$$xv = x\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}(x^2)$$

$$\frac{d}{dt}(xv) = x\frac{dv}{dt} + v^2 = \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}(x^2)$$

perciò

$$\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}(x^2) - v^2 = -\frac{\gamma}{2}\frac{d}{dt}(x^2) + xF$$

$$\frac{d^2}{dt^2}(x^2) = 2v^2 - \gamma\frac{d}{dt}(x^2) + xF$$

Adesso mediamo sull'ensemble

$$\frac{d^2}{dt^2} \left\langle x^2 \right\rangle = 2 \left\langle v^2 \right\rangle - \gamma \frac{d}{dt} \left\langle x^2 \right\rangle + \left\langle xF \right\rangle$$

ma F non dipende dalla traiettoria, sicché

$$\langle xF \rangle = \langle x \rangle F = 0$$

perciò

$$\frac{d^2}{dt^2} \left\langle x^2 \right\rangle = 2 \left\langle v^2 \right\rangle - \gamma \frac{d}{dt} \left\langle x^2 \right\rangle.$$

D'altronde,

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{D}{\gamma} \left(1 - e^{-2\gamma t} \right) + v_0^2 e^{-2\gamma t}$$

sicché

$$\frac{d^2}{dt^2} \left\langle x^2 \right\rangle = -\gamma \frac{d}{dt} \left\langle x^2 \right\rangle + 2 \frac{D}{\gamma} \left(1 - e^{-2\gamma t} \right) + 2 v_0^2 e^{-2\gamma t}$$

Partendo dalla condizione iniziale $x\left(0\right)=0,\,\dot{x}\left(0\right)=v_{0},$ troviamo

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{v_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 - \frac{D}{\gamma^3} (1 - e^{-\gamma t}) (3 - e^{-\gamma t}) + \frac{2D}{\gamma^2} t$$

Comportamento a tempi piccoli e grandi. Diffusione spaziale A tempi piccoli

$$\left\langle x^{2}\left(t\right)\right\rangle \approx v_{0}^{2}t^{2}-\frac{D}{\gamma^{3}}\gamma t\left(2+\gamma t\right)+\frac{2D}{\gamma^{2}}t\approx v_{0}^{2}t^{2}-\frac{D}{\gamma}t^{2}=t^{2}\left(v_{0}^{2}-\frac{D}{\gamma}\right)$$

perciò il moto è deterministico, $x^2 \sim t^2$; viceversa, per tempi lunghi (rispetto a $1/\gamma$),

$$\langle x^2(t)\rangle \approx \frac{v_0^2}{\gamma^2} - \frac{3D}{\gamma^3} + \frac{2D}{\gamma^2}t \approx \frac{2D}{\gamma^2}t$$

perciò il moto è diffusivo

$$\left\langle x^2\left(t\right)\right\rangle \approx \frac{2D}{\gamma^2}t \equiv 2D_x t$$

con

$$D_x = \frac{D}{\gamma^2} = \frac{\tilde{D}}{M^2} \frac{M^2}{\tilde{\gamma}^2} = \frac{\tilde{D}}{\tilde{\gamma}^2}$$

coefficiente di diffusione spaziale.

Equazione di Einstein-Stokes Combinando la relazione trovata con quella di Einstein, abbiamo

$$D_x = \frac{kT}{\tilde{\gamma}}$$

introducendo l'equazione di Stokes, $\tilde{\gamma}=6\pi a\eta$ (a raggio del polline considerato sferico), η viscosità del liquido, abbiamo

$$D_x = \frac{kT}{6\pi a\eta}$$

che è l'equazione di **Einstein-Stokes** (sperimentalmente si trova che questa legge vale anche a livello microscopico, cioè, per esempio, per la diffusione di acqua in acqua).

III.3.9 Applicazioni delle relazioni sulle fluttuazioni

Circuito LR e moto browniano

Consideriamo un circuito LR, nel quale scorra la corrente I. Se V è la tensione di alimientazione del circuito, abbiamo

$$L\frac{dI}{dt} = -RI + V$$

Se vogliamo descrivere il rumore nel circuito, dobbiamo sostituire V con un termine fluttuante che denoteremo $V\left(t\right)$. perciò abbiamo la seguente equazione

$$L\frac{dI}{dt} = -RI + V(t)$$

con V(t) stocastico. L'equazione scritta è un'equazione di Langevin con I nel ruolo della velocità e $R \mapsto \tilde{\gamma}$ e $L \mapsto M$. Dalla relazione di Einstein, troviamo

$$\tilde{\gamma} = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \tilde{F}(t) \, \tilde{F}(t-\tau) \right\rangle \, dt \Longrightarrow 2kTR = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle V(t) \, V(t-\tau) \right\rangle \, d\tau$$

La correlazione risulta allora

$$\langle V(t) V(t - \tau) \rangle = 2kTR\delta(\tau)$$

Teorema di Nyquist Applichiamo il teorema di Wiener-Khintchine a questa correlazione per ottenere

$$G\left(\nu\right) = \int_{0}^{+\infty} C\left(\tau\right) \cos\left(2\pi\nu\tau\right) \, d\tau = kTR$$

che è il teorema di Nyquist.

Oscillatore armonico smorzato Consideriamo un'oscillatore armonico smorzato (una molla) sottoposto all'azione di una forza fluttuante F(t). L'equazione di moto è

$$m\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \kappa x = F(t)$$

La forza fluttuante esprime il rumore del sistema che assumiamo bianco. In questo modo la F diviene delta correlata. Pensiamo a F come input del sistema e vogliamo calcolare il rumore sulla x. Cominciamo con il calcolare la funzione di Green $Z(\nu)$. Abbiamo

$$-m\omega^{2}Z\left(\omega\right)+i\gamma\omega Z\left(\omega\right)+\kappa Z\left(\omega\right)=1$$

allora

$$Z(\omega) = \frac{1}{\kappa - m\omega^2 + i\gamma\omega}$$
$$Z(\nu) = \frac{1}{\kappa - 4\pi^2 m\nu^2 + 2\pi i\gamma\nu}$$

allora

$$G_x(\nu) = |Z(\nu)|^2 G_F(\nu) = \frac{G_F(\nu)}{(\kappa - 4\pi^2 m \nu^2)^2 + 4\pi^2 \gamma^2 \nu^2}$$

Ne abbiamo che

$$\left\langle \overline{x^{2}\left(t\right)}\right\rangle =\int_{0}^{+\infty}G_{x}\left(\nu\right)\,d\nu=\int_{0}^{+\infty}\frac{G_{F}\left(\nu\right)}{\left(\kappa-4\pi^{2}m\nu^{2}\right)^{2}+4\pi^{2}\gamma^{2}\nu^{2}}\,d\nu$$

Se assumiamo che G_F sia bianco, allora

$$\left\langle \overline{x^2(t)} \right\rangle = G_F \int_0^{+\infty} \frac{1}{\left(\kappa - 4\pi^2 m \nu^2\right)^2 + 4\pi^2 \gamma^2 \nu^2} d\nu$$

Calcoliamo l'integrale

$$\int_0^{+\infty} \frac{1}{\left(\sqrt{\kappa} - 2\pi\nu\sqrt{m}\right)^2 \left(\sqrt{\kappa} + 2\pi\nu\sqrt{m}\right)^2 + 4\pi^2\gamma^2\nu^2} d\nu$$

il denominatore è risonante per

$$\nu_{\rm R} = \frac{\sqrt{\kappa}}{2\pi\sqrt{m}}$$

perciò l'integrale può essere approssimato come

$$\int_{0}^{+\infty} \frac{1}{\left(\sqrt{\kappa} - 2\pi\nu\sqrt{m}\right)^{2} 4\kappa + 4\pi^{2}\gamma^{2}\kappa/\left(4\pi^{2}m\right)} d\nu = \frac{1}{\kappa} \int_{0}^{+\infty} \frac{1}{\left(\sqrt{\kappa} - 2\pi\nu\sqrt{m}\right)^{2} 4 + \gamma^{2}/m} d\nu$$

sicché

$$\left\langle \overline{x^2(t)} \right\rangle = \frac{G_F}{16\pi^2 m\kappa} \int_0^{+\infty} \frac{1}{\left(\nu - \frac{\sqrt{\kappa}}{2\pi\sqrt{m}}\right)^2 + \frac{\gamma^2}{16\pi^2 m^2}} d\nu =$$

$$= \frac{G_F}{16\pi^2 m\kappa} \left(\frac{4\pi m}{\gamma}\pi\right) = \frac{G_F}{4\kappa\gamma}$$

se lo spettro non è bianco avremo, approssimativamente

$$\left\langle \overline{x^{2}\left(t\right)}\right\rangle =\frac{G_{F}\left(\nu_{\mathrm{R}}\right)}{4\kappa\gamma}.$$

Teorema di Nyquist per la molla Applicando il teorema dell'equipartizione all'energia elastica della molla

$$\frac{1}{2}\kappa\left\langle \overline{x^{2}\left(t\right) }\right\rangle =\frac{kT}{2}$$

sicché

$$G_F(\nu) = 4\gamma kT$$

che esprime il teorema di Nyquist per la molla.

Sensibilità e tempo di risposta di una misura La forza minima che si può rilevare utilizzando la molla è

$$F_{\min} = \kappa \sqrt{\left\langle \overline{x^2(t)} \right\rangle} = \kappa \sqrt{\frac{4\gamma kT}{4\kappa \gamma}} = \sqrt{\kappa kT}$$

perciò, per aumentare la sensibilità dello strumento, dobbiamo diminuire κ . Se diminuiamo κ , questo riduce il nostro tempo di risposta. Infatti, la risposta più veloce verso la condizione stazionaria si ha per smorzamento critico, cioè

$$0 = \Delta_{mw^2 + \gamma w + \kappa} = \gamma^2 - 4m\kappa \Longrightarrow \gamma = 2\sqrt{m\kappa}$$

In tali condizioni il tempo di risposta è dato dal periodo di oscillazione della molla, cioè

$$\tau = 2\pi \sqrt{m/\kappa} \Longrightarrow \tau = 2\pi \frac{\gamma}{2\kappa} = \frac{\pi \gamma}{\kappa}$$

sicché diminuendo κ si aumenta $\tau.$ Abbiamo

$$F_{\min} = \sqrt{\frac{\pi}{4\tau}} \sqrt{4\gamma kT}$$

cioè la forza minima dipende dalla densità spettrale bianca, per la quale selezioniamo una banda in frequenza pari a $\pi/4\tau$. Per aumentare la sensibilità bisogna aumentare il tempo di risposta (o diminuire la banda passante), e l'aumento della sensibilità va solo come la radice della banda.

III.3.10 Fotoconteggio

Esperimenti di fotoconteggio

Immaginiamo di voler rivelare luce a intensità molto bassa con un esperimento di fotoconteggio. Il fascio di radiazione sotto investigazione viene inviato a un fototubo il quale è collegato a un contatore che registra il numero di fotoni che hanno provocato emissione fotoelettrica nel tubo. Il fototubo è illuminato per un tempo T a partire dall'istante t. Variando l'istante iniziale del conteggio t costruiamo il nostro ensemble che sarà definito da una probabilità $P_m(T)$ di contare m fotoni nella misura lunga T.

Costruzione dell'ensemble Grazie alla teoria delle perturbazioni al primo ordine (o alla teoria di Einstein dell'effetto fotoelettrico), abbiamo che la probabilità p(t') che un atomo illuminato emetta un elettrone

(assorbendo un fotone) dall'istante t' all'istante t'+dt' è proporzionale all'intensità I del fascio luminoso, cioè risulta

$$p(t') dt' = \xi I(t') dt'$$

Trascuriamo la possibiltà che nel tempo dt' l'atomo possa emettere due elettroni.

Equazioni per $P_m(T)$

Consideriamo un determinato periodo di conteggio da t a t+T. Sia $P_m(t,T)$ la probabilità che siano contati m fotoni in questo preciso intervallo. La probabilità $P_m(T)$ si ottiene mediando su t.

Sia t+t' un tempo entro t+T, la probabilità che m fotoni siano contati nell'intervallo tra t e t+t'+dt' vale $P_m(t,t'+dt')$. Ci sono, in effetti, due modi perché m fotoni siano contati nell'intervallo detto: la prima è che gli m fotoni siano registrati nell'intervallo tra t e t'; la seconda è che ne siano emessi m-1 tra t e t' e uno tra t' e t'+dt'. Ne viene che

$$P_{m}(t, t' + dt') = P_{m}(t, t') (1 - p(t') dt') + P_{m-1}(t, t') p(t') dt'$$

$$P_{m}(t, t' + dt') - P_{m}(t, t') = [P_{m-1}(t, t') - P_{m}(t, t')] p(t') dt'$$

da cui otteniamo un sistema ricorsivo di equazioni differenziali

$$\frac{\partial P_m(t,t')}{\partial t'} = \xi I(t') \left[P_{m-1}(t,t') - P_m(t,t') \right]$$

Per m=0, abbiamo

$$\frac{\partial P_0(t,t')}{\partial t'} = -\xi I(t') P_0(t,t') \Longrightarrow P_0(t,T) = P_0(t,0) \exp\left(-\xi \int_0^{t+T} I(t') dt'\right) = \exp\left(-\xi \int_0^{t+T} I(t') dt'\right).$$

Se definiamo

$$\bar{I}\left(t,T\right) \equiv \frac{1}{T} \int_{t}^{t+T} I\left(t'\right) dt'$$

otteniamo

$$P_0(t,T) = e^{-\xi \bar{I}T}$$

I restanti P_m si ottengono ricorsivamente. La soluzione generale risulta, imposto $P_m\left(t,0\right)=0$ per $m\neq 0$,

$$P_{m}\left(t,T\right) = \frac{\left(\xi\bar{I}\left(t,T\right)T\right)^{m}}{m!} \exp\left(-\xi\bar{I}\left(t,T\right)T\right)$$

Media sull'ensemble A questo punto, mediando sull'ensemble, variando cioè t,

$$P_{m}\left(T\right) \equiv \left\langle P_{m}\left(t,T\right)\right\rangle = \left\langle \frac{\left(\xi\bar{I}\left(t,T\right)T\right)^{m}}{m!} \exp\left(-\xi\bar{I}\left(t,T\right)T\right)\right\rangle$$

Consideriamo il caso in cui $\bar{I}(t,T) \equiv \bar{I}$ sia indipendente da t e T, allora, introdotto

$$p(t) = \xi \bar{I}$$

$$\bar{m} = \int_0^T p(t) dt = \xi \bar{I}T$$

dove \bar{m} è il numero medio di conteggi nel tempo T, abbiamo

$$P_m(T) = \frac{\langle \bar{m} \rangle^m}{m!} e^{-\bar{m}}$$

Quindi, in questo caso, la distribuzione dei conteggi è una poissoniana e risulta

$$\left\langle \left(\Delta m\right)^2\right\rangle = \bar{m}.$$

Statistiche di particelle distinguibili e fotoconteggio Può suonare strano che una statistica di fotoconteggio non rifletta le caratteristiche di una Bose-Einstein, ma al contrario presenti varianza di tipo classico. Il fatto è che negli eventi che consideriamo sul tempo T i fotoni sono effettivamente distinguibili. Infatti, noi

osserviamo la convoluzione di fenomeni quantistici indistinguibile con un'operazione di misura che è classica. Le informazioni nel segnale finale non dipendono solo dalla statistica (di Bose-Einstein) all'ingresso, ma anche dall'effetto fotoelettirco. Esso produce effetti distinguibili selezionando gli fotoni in grado di produrre emissione di un elettrone.

La cosa interessante è che se consideriamo una intensità della luce disordinata, anziché un'intensità bassa che consenta la distinzione dei fotoni, riproduciamo una $P_m(T)$ a caratteristiche bosoniche.

Fotoconteggio a tempi brevissimi Per vedere questo dobbiamo scegliere $T \ll \tau_{\rm c}$ tempo di coerenza della luce. L'intensità della luce è allora disordinata nel senso che essa è data da un campo elettrico variabile in fase in modo del tutto casuale nell'intervallo di tempo $\tau_{\rm c}$. Per $T \ll \tau_{\rm c}$ l'intensità è praticamente costante e possiamo porre

$$\bar{I}(t,T) = \bar{I}(t)$$
.

Il campo risultante si ottiene da un random walk nel piano complesso (fasi casuali e lunghezze tutte eguali). Utilizzando i risultati per un random walk bidimensionale, abbiamo che la distribuzione del campo elettrico è determinata da una gaussiana attorno a un valor medio $\langle I \rangle$. Abbiamo allora

$$p\left(\bar{I}\right) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp\left(-\frac{\bar{I}}{\langle I \rangle}\right)$$

Utilizzando l'ipotesi ergodica

$$P_{m}(T) = \frac{\frac{1}{\left(\xi\bar{I}(t)T\right)^{m}}}{m!} \exp\left(-\xi\bar{I}(t)T\right) = \frac{1}{\langle I\rangle} \int \frac{1}{\langle I\rangle} \exp\left(-\frac{\bar{I}}{\langle I\rangle}\right) \frac{\left(\xi\bar{I}T\right)^{m}}{m!} \exp\left(-\xi\bar{I}T\right) d\bar{I} = \frac{\bar{m}^{m}}{\left(1+\bar{m}\right)^{1+m}}$$

che è, appunto, la (III.4) per l'occupazione delle celle di un dominio nello spazio delle fasi di un fascio di luce.

III.3.11 Derivazione microscopica del teorema di Nyquist

In chiusura di questo capitolo ci occupiamo della dimostrazione su basi microscopiche del teorema di Nyquist. Per iniziare supponiamo pure che gli elettroni di conduzione obbediscano alla statistica di boltzmann (modello di Drude) e dimostriamo il teorema di Nyquist. Poi vedremo che le conclusioni restano valide per qualsiasi meccanismo di conduzione si ipotizzi.

Potenziale ai capi di una resistenza Supponiamo di avere un conduttore con n elettroni portatori per unità di volume, sezione S, lunghezza l, conducibilità σ e resistenza R. Il numero totale di elettroni nel conduttore vale N=nlS. Gli elettroni collidono con il reticolo nel quale sono contenuti con un tempo medio $\tau_{\rm c}$ tra le varie collisioni. Sotto l'applicazione di un campo elettrico E lungo la direzione x parallela al filo, abbiamo

$$V = RI = RSj_{c} = RSne \langle v_{x} \rangle$$

dove

$$\langle v_x \rangle = \frac{\sum_i v_{xi}}{nSl}$$

da cui

$$V = R \frac{\sum_{i} e v_{xi}}{l} = \sum_{i} V_{i}$$

con

$$V_i = \frac{R}{l}ev_{xi}$$

Abbiamo

$$\left\langle V^2 \right\rangle = nSl \left\langle V_i^2 \right\rangle$$

poiché i $\langle V_i^2 \rangle$ sono tutti identici e poiché $\langle v_{xi}v_{xj} \rangle = 0$ per $i \neq j$.

Teorema di Nyquist Andiamo a calcolare $\langle V_i^2 \rangle$ facendo uso del teorema di Wiener-Khintchine.

$$C\left(\tau\right) = \left\langle V_{i}V_{i}\left(\tau\right)\right\rangle = \frac{R^{2}e^{2}}{l^{2}}\left\langle v_{xi}v_{xi}\left(\tau\right)\right\rangle$$

a questo punto supponiamo che

$$\langle v_{xi}v_{xi}\left(\tau\right)\rangle = \langle v_{xi}^{2}\rangle e^{-\tau/\tau_{c}} = \frac{kT}{m}e^{-\tau/\tau_{c}}$$

da cui

$$G\left(\nu\right) = 4\frac{R^{2}e^{2}}{l^{2}}\frac{kT}{m}\frac{\tau_{c}}{1 + \left(2\pi\nu\tau_{c}\right)^{2}} \approx 4\frac{R^{2}e^{2}}{l^{2}}\frac{kT}{m}\tau_{c}$$

visto che $\tau_{\rm c}\approx 10^{-12}\,{\rm s},~G$ comincia a dipendere sensibilmente da ν per $\nu\gtrsim 10^{12}\,{\rm Hz}$ (cioè nell'infrarosso, in una regione che non ci interessa minimamente). Allora

$$\langle V^2 \rangle_{\Delta\nu} = 4 \frac{R^2 e^2}{l^2} \frac{kT}{m} \tau_{\rm c} n Sl \Delta\nu$$

ma, dalla legge di Drude,

$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \tau_c \Longrightarrow R = \frac{l}{S\sigma} = \frac{l}{S} \frac{m}{ne^2 \tau_c}$$

(pur non essendo ovvio collegare il τ_c della legge di Drude con quello della correlazione delle velocità, noi lo accettiamo senz'altro), perciò

$$\left\langle V^2 \right\rangle_{\Delta\nu} = 4 \frac{l}{S} \frac{m}{ne^2 \tau_{\rm c}} \frac{Re^2}{l} \frac{kT}{m} \tau_{\rm c} nS \Delta\nu = 4RkT \Delta\nu.$$

Ininfluenza della statistica degli elettroni La conclusione circa l'ininfluenza dei dettagli della legge di conduzione sul risultato del teorema di Nyquist, si ottiene come al solito collegando due resistenze (l'una regolata dalla MB, l'altra da un'altra statistica) tramite un filtro e una linea di trasmissione di resistenza anch'essa R ed imponendo l'equilibrio termico. Poiché la linea trasmette tutto il rumore prodotto da una resistenza sull'altra (senza riflessioni) e visto che una resistenza non può scaldarsi a spese dell'altra, visto che siamo all'equilibrio termico, le due potenze di rumore devono essere eguali (così una resistenza emette una potenza di rumore eguale a quella che riceve). Ma siccome le potenze di rumore sono proporzionali (con costante eguale a R in entrambi i casi) al valor medio della fluttuazione, si ha che esso segue il teorema di Nyquist quale che siano i dettagli della statistica di conduzione.

Capitolo IV

Interazione radiazione materia

In questo capitolo ci occupiamo dell'interazione tra la radiazione e la materia con i metodi della meccanica quantistica semiclassica (si quantizzano i sistemi materiali, ma non i campi). Introdotto il modello di Feynman e discusse le equazioni di Bloch, ci dedichiamo a due applicazioni: laser e risonanza magnetica.

IV.1 Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo

IV.1.1 Introduzione

Approccio perturbativo

Supponiamo di avere un sistema quantistico, un atomo o una molecola, che si trovi ad interagire in un certo intervallo finito di tempo con l'ambiente esterno per causa di una perturbazione che supporremo debole.

Se indichiamo con H_0 la hamiltoniana imperturbata del sistema (per semplicità, indipendente dal tempo), immaginiamo che la perturbazione sia descritta da un termine V(t) talché la hamiltoniana totale del sistema diviene $H = H_0 + V(t)$ e V(t) abbia la seguente forma

$$V\left(t\right) \equiv \left\{ \begin{array}{ll} W\left(t\right), & 0 \leq t \leq \tau \\ 0, & \text{altrimenti} \end{array} \right.$$

di modo che, come detto, l'interazione perturbativa abbia durata finita (pari a τ).

Equazione di Schrödinger Si tratta allora di risolvere l'equazione di Schrödinger per l'evoluzione temporale

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = (H_0 + V(t)) |\psi, t\rangle$$

per farlo, noi useremo una tecnica perturbativa arrestata al primo ordine (metodo più che sufficiente per i nostri scopi).

IV.1.2 Ampiezze di probabilità

Sviluppo in autostati Sia $|n\rangle$ un set completo di autovettori per l'hamiltoniana H_0 e sia E_n l'autovalore relativo a $|n\rangle$. Allora è sempre possibile scrivere, per la relazione di completezza,

$$|\psi,t\rangle = \sum_{n} c_n(t) |n\rangle$$

essendo

$$c_n(t) \equiv \langle n | \psi, t \rangle$$

Definiamo

$$a_n(t) = c_n(t) e^{iE_n t/\hbar},$$

sicché

$$|\psi,t\rangle = \sum_{n} a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

Assumiamo che per t < 0 il sistema si trovi in uno stato stazionario $|m\rangle$, al tempo t = 0 la perturbazione viene accesa, il sistema evolve secondo l'hamiltoniana H finché la perturbazione non viene spenta, $t = \tau$. Per $t > \tau$ la hamiltoniana è di nuovo H_0 .

Soluzioni per $t \le 0$ e $t \ge \tau$

Per $t \leq 0$, allora

$$|\psi,t\rangle = e^{-iE_m t/\hbar} |m\rangle$$

di modo che

$$a_n(t) = \delta_{nm}$$

per $t \geq \tau$, invece

$$|\psi,t\rangle = \sum_{n} a_{m\to n} (\tau) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

(visto che un tale $|\psi,t\rangle$ risolve l'equazione di Schrödinger per $t \geq \tau$ e soddisfa il dato iniziale), dove abbiamo denominato $a_{m\to n}(t)$ l'evoluzione temporale del dato iniziale $a_n(0) = \delta_{mn}$.

Ampiezze di probabilità Nelle condizioni dette, la probabilità di transizione dallo stato $|m\rangle$ al tempo t=0, allo stato $|n\rangle$ al tempo $t=\tau$ è, se $|m,t=\tau\rangle$ è l'evoluto temporale all'istante τ di $|m,t=0\rangle$,

$$W\left(\left|m,0\right\rangle \rightarrow\left|n,\tau\right\rangle \right)=\left|\left\langle n\right|m,t=\tau\right\rangle \right|^{2}=\left|a_{m\rightarrow n}\left(\tau\right)\right|^{2}$$

Perciò i coefficienti $a_{m\to n}(t)$ non sono altro che le ampiezza di probabilità per le transizioni da $|m,t=0\rangle$ a $|n,t\rangle$ per effetto dell'evoluzione perturbata.

IV.1.3 Equazioni per le ampiezze di probabilità

Equazione differenziale per $a_{m \rightarrow l}$. Frequenze di Bohr-Einstein

Sia $t \in (0, \tau)$, allora, sostituendo nell'equazione di Schrödinger

$$i\hbar\sum_{n}\dot{a}_{n}\left(t\right)e^{-iE_{n}t/\hbar}\left|n\right\rangle +\sum_{n}a_{n}\left(t\right)E_{n}e^{-iE_{n}t/\hbar}\left|n\right\rangle =\sum_{n}a_{n}\left(t\right)E_{n}e^{-iE_{n}t/\hbar}\left|n\right\rangle +\sum_{n}a_{n}\left(t\right)e^{-iE_{n}t/\hbar}W\left(t\right)\left|n\right\rangle +\sum_{n}a_{n}\left(t\right)E_{n}e^{-iE_{n}t/\hbar}\left|n\right\rangle +\sum_{n}a_{n}\left(t\right)e^{-iE_{n}t/\hbar}W\left(t\right)\left|n\right\rangle +\sum_{n}a_{n}\left(t\right)e^{-iE_{n}t/\hbar}\left|n\right\rangle +\sum_{n}a_{n}\left(t\right)e^{-iE_{n}t/\hbar}W\left(t\right)\left|n\right\rangle +\sum_{n}a_{n}\left(t\right)e^{-iE_{n}t/\hbar}W\left(t\right)\left|n$$

da cui

$$i\hbar \sum_{n} \dot{a}_{n}(t) e^{-iE_{n}t/\hbar} |n\rangle = \sum_{n} a_{n}(t) e^{-iE_{n}t/\hbar} W(t) |n\rangle$$

Moltiplichiamo scalarmente ambo i membri per $\langle l|$ troviamo

$$i\hbar \sum_{n} \dot{a}_{n}(t) e^{-iE_{n}t/\hbar} \delta_{nl} = \sum_{n} a_{n}(t) e^{-iE_{n}t/\hbar} \langle l|W(t)|n\rangle$$

$$i\hbar \dot{a}_{l}(t) e^{-iE_{l}t/\hbar} = \sum_{n} a_{n}(t) e^{-iE_{n}t/\hbar} \langle l|W(t)|n\rangle$$

$$i\hbar \dot{a}_{l}(t) = \sum_{n} a_{n}(t) e^{i(E_{l}-E_{n})t/\hbar} \langle l|W(t)|n\rangle$$

A questo punto definiamo le frequenze di Bohr-Einstein,

$$\omega_{ln} = \frac{E_l - E_n}{\hbar}$$

da cui, concludiamo,

$$\dot{a}_{m\to l}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n} a_{m\to n}(t) e^{it\omega_{ln}} \langle l | W(t) | n \rangle$$

Soluzione approssimata per le ampiezze di probabilità Per la risoluzione approssimata del problema seguiamo un metodo iterativo. Moltiplichiamo il potenziale W(t) per una quantità ε in modo da tener conto che la perturbazione è piccola e che noi vogliamo determinare le probabilità di transizione al primo ordine nella perturbazione e cioè in ε . Adesso supponiamo che esista uno sviluppo in potenze di ε per $a_{m\rightarrow l}$:

$$a_{m \to l}(t) = a_{m \to l}^{(0)}(t) + \varepsilon a_{m \to l}^{(1)}(t) + \varepsilon^2 a_{m \to l}^{(2)}(t) + \dots$$

Al tempo t = 0

$$\delta_{ml} = a_{m \to l}^{(0)}(0) + \varepsilon a_{m \to l}^{(1)}(0) + \varepsilon^2 a_{m \to l}^{(2)}(0) + \dots$$

e passando al limite per $\varepsilon \to 0$ otteniamo $a_{m \to l}^{(0)}\left(0\right) = \delta_{ml};$ a questo punto,

$$a_{m\to l}^{(i)}(0) = 0, \ i \neq 0.$$

Vediamo cosa accade nell'equazione per $a_{m\rightarrow l}(t)$:

$$\dot{a}_{m\rightarrow l}^{\left(0\right)}\left(t\right)+\varepsilon\dot{a}_{m\rightarrow l}^{\left(1\right)}\left(t\right)+\varepsilon^{2}\dot{a}_{m\rightarrow l}^{\left(2\right)}\left(t\right)+\ldots=\frac{\varepsilon}{i\hbar}\sum_{n}\left[a_{m\rightarrow n}^{\left(0\right)}\left(t\right)+\varepsilon\dot{a}_{m\rightarrow l}^{\left(1\right)}\left(t\right)+\ldots\right]e^{it\omega_{ln}}\left\langle l|W\left(t\right)|n\right\rangle$$

sicché, passando successivamente al limite per $\varepsilon \to 0$,

$$\dot{a}_{m\to l}^{(0)}\left(t\right) = 0 \Longrightarrow a_{m\to l}^{(0)}\left(t\right) = \delta_{ml}$$

$$\dot{a}_{m\to l}^{(1)}\left(t\right) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n} a_{m\to n}^{(0)}\left(t\right) e^{it\omega_{ln}} \left\langle l|W\left(t\right)|n\right\rangle$$

$$\dot{a}_{m\to l}^{(2)}\left(t\right) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n} a_{m\to n}^{(1)}\left(t\right) e^{it\omega_{ln}} \left\langle l|W\left(t\right)|n\right\rangle$$

Noi arrestiamo il processo iterativo al primo ordine, di modo che, per $m \neq l$

$$a_{m\to l}^{(1)}\left(t\right) = \frac{1}{i\hbar} \int_{0}^{t} e^{it\omega_{lm}} \left\langle l | W\left(t\right) | m \right\rangle dt', \ t \in (0,\tau)$$

e poniamo

$$a_{m\to l}(t) \approx a_{m\to l}^{(1)}(t), \ m \neq l$$

Secondo ordine Se volessimo ottenere il secondo ordine, dovremmo porre

$$a_{m\rightarrow l}^{(2)}\left(t\right)=\frac{1}{i\hbar}\sum_{n}\int_{0}^{t}a_{m\rightarrow n}^{(1)}\left(t'\right)e^{it'\omega_{ln}}\left\langle l\right|W\left(t'\right)\left|n\right\rangle \;dt'.$$

IV.1.4 Perturbazione costante

Effetti di una perturbazione

Un primo semplice esempio di perturbazione è dato da una W(t) = W per ogni tempo, di modo che V è una perturbazione discontinua, nulla per t < 0 e $t > \tau$. In questo caso le ampiezze di probabilità divengono

$$\begin{aligned} a_{m\to n}^{(1)}\left(t\right) &=& \frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{t}e^{it\omega_{nm}}\left\langle n|W\left(t\right)|m\right\rangle \,dt' = \frac{1}{i\hbar}\left\langle n|W\left|m\right\rangle\int_{0}^{t}e^{it\omega_{nm}}\,dt' = \\ &=& -\frac{e^{it\omega_{nm}}-1}{\omega_{nm}\hbar}\left\langle n|W\left|m\right\rangle = -2ie^{it\omega_{nm}/2}\frac{e^{it\omega_{nm}/2}-e^{-it\omega_{nm}/2}}{2\omega_{nm}i\hbar}\left\langle n|W\left|m\right\rangle = \\ &=& -2i\frac{e^{it\omega_{nm}/2}}{\omega_{nm}\hbar}\left\langle n|W\left|m\right\rangle\sin\left(\frac{E_{n}-E_{m}}{2\hbar}t\right) \end{aligned}$$

perciò,

$$W_{m\to n}^{(1)}(\tau) = \left| a_{m\to n}^{(1)}(\tau) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{2\hbar}{E_n - E_m} \right)^2 |\langle n|W|m\rangle|^2 \sin^2\left(\frac{E_n - E_m}{2\hbar} \tau \right) =$$

$$= \frac{2}{\hbar^2} |\langle n|W|m\rangle|^2 F(\tau, E_n - E_m)$$

dove abbiamo definito

$$F(\tau, x) = \frac{2}{(x/\hbar)^2} \sin^2\left(\frac{x\tau}{2\hbar}\right)$$

ed $F(\tau,x)$ è una funzione di diffrazione piccata nell'origine (dove vale $1/2\tau^2$) e sostanzialmente nulla per $x \ge 2\pi\hbar/\tau$.

Conservazione dell'energia Notiamo pure che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(\tau, x) dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\left(x/2\hbar\right)^2} \sin^2\left(\frac{x\tau}{2\hbar}\right) dx = \frac{2\hbar}{\tau} \frac{\tau^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x'^2} \sin^2 x' dx = \hbar \tau \pi$$

e, dunque, possiamo scrivere

$$F\left(\tau,x\right) = \hbar \tau \pi \delta^{\tau}\left(x\right)$$

con

$$\delta^{\tau}(x) = \frac{2}{\pi} \frac{\hbar}{r^2 \tau} \sin^2\left(\frac{x\tau}{2\hbar}\right) \to \delta(x), \ \tau \to \infty.$$

La funzione $\delta^{\tau}(x)$ esprime la conservazione dell'energia con una indeterminazione h/τ (è improbabile che nel tempo τ il sistema evolva in un autostato con energia diversa da E_m per una quantità superiore a h/τ).

IV.1.5 Densità degli stati

Densità degli stati finali Spesso è necessario tener conto che gli stati finali possono essere tanto fitti da dare luogo a una distribuzione ρ centrata attorno a un valor medio E_n che si dice **densità degli stati** finali. Poiché si tratta di una distribuzione si ha certamente

$$\int \rho\left(E_n\right) \, dE_n = 1$$

Ne segue che la probabilità di passare dallo stato $|m\rangle$ allo stato $|n\rangle$ deve essere riscritta nel modo seguente

$$\bar{W}_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) = \int W_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right)\rho\left(E_{n}\right) dE_{n} = \int \frac{2}{\hbar^{2}}\left|\left\langle n\right|W\left|m\right\rangle\right|^{2}F\left(\tau,E_{n}-E_{m}\right)\rho\left(E_{n}\right) dE_{n}$$

Supponendo che $\langle n|$ non dipenda da E_n possiamo sostituire l'espressione di sopra

$$\bar{W}_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) = \frac{2}{\hbar^{2}} \left| \left\langle \bar{n} \right| W \left| \bar{m} \right\rangle \right|^{2} \int F\left(\tau, E_{n} - E_{m}\right) \rho\left(E_{n}\right) dE_{n}$$

dove $\langle \bar{n} |$ è l'autobra corrispondente all'autovalore medio di $\rho(E_n)$.

Densità degli stati iniziale D'altra parte, spesso, anche lo stato iniziale è dato da una certa distribuzione (perciò non è sperimentalmente noto in modo esatto, del resto, perché questo fosse possibile si dovrebbe effettuare una misura su un tempo infinito, per via del principio di indeterminazione energiatempo), perciò si introduce una densità degli stati (iniziali e finali) generalizzata, $\rho (E_n - E_m)$ di modo che

$$\bar{W}_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) = \frac{2}{\hbar^{2}} \left| \left\langle \bar{n} \right| W \left| \bar{m} \right\rangle \right|^{2} \int F\left(\tau, E_{n} - E_{m}\right) \rho\left(E_{n} - E_{m}\right) d\left(E_{n} - E_{m}\right)$$

IV.1.6 Regola d'oro di Fermi

Come abbiamo visto la probabilità di transizione dipende dall'integrale del prodotto di F per la densità degli stati ed in generale il suo calcolo è molto complicato (anche perché non si hanno informazioni precise sulla ρ ...). Ci sono tuttavia due casi molto semplici in cui si può eseguire un calcolo approssimato per la probabilità e che si realizzano quando una delle due distribuzioni, F o ρ , è molto più stretta dell'altra.

Regola d'oro di Fermi

In primo luogo, supponiamo che la larghezza della F sia molto minore della larghezza ΔE_n della ρ , allora

$$\frac{2\pi}{\tau} \ll \frac{\Delta \left(E_n - E_m\right)}{\hbar} \equiv \Delta \omega_{nm}$$

ossia

$$\tau \gg \frac{2\pi}{\Delta\omega_{nm}}.$$

In queste condizioni la densità degli stati è praticamente costante finché la F è diversa da 0. Ne viene che nel calcolo di $\bar{W}_{m\to n}^{(1)}$ possiamo supporre che ρ assuma sempre il valore $\rho\left(\bar{E}_n - \bar{E}_m\right)$, perciò

$$\bar{W}_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) \approx \frac{2}{\hbar^{2}} \left|\left\langle \bar{n}\right|W\left|m\right\rangle\right|^{2} \rho\left(\bar{E}_{n} - \bar{E}_{m}\right) \int F\left(\tau,x\right) dx \approx \tau \frac{2\pi}{\hbar} \left|\left\langle \bar{n}\right|W\left|m\right\rangle\right|^{2} \rho\left(\bar{E}_{n} - \bar{E}_{m}\right)$$

da cui è possibile definire una probabilità (media) per unità di tempo

$$\bar{p}_{m\to n}\left(\tau\right) \equiv \frac{\partial}{\partial \tau} \bar{W}_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \bar{n} \right| W \left| \bar{m} \right\rangle \right|^{2} \rho \left(\bar{E}_{n} - \bar{E}_{m} \right)$$

che è la ben nota regola d'oro di Fermi.

Stato iniziale ben determinato Nel caso in cui lo stato iniziale sia ben determinato, la regola d'oro diventa

$$\bar{p}_{m\to n}\left(\tau\right) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \bar{n} \right| W \left| m \right\rangle \right|^2 \rho\left(\bar{E}_n\right). \tag{IV.1}$$

Se all'ipotesi secondo cui la funzione F è molto più stretta della ρ , i.e. $\tau \gg h/\Delta E_n$, aggiungiamo la supposizione che la F sia ben approssimata da una distribuzione deltiforme, i.e. $\tau \gg h/|x|$, possiamo riscrivere la regola d'oro di Fermi come segue

$$p_{m \to n}^{(1)}(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | W | m \rangle \right|^2 \delta \left(E_n - E_m \right)$$
 (IV.2)

la qual cosa ci dice che una perturbazione costante non può variare l'energia, di modo che $|n\rangle$ e $|m\rangle$ devono avere entrambe autovalore E_m . L'equivalenza delle formule (IV.1) e (IV.2) si ha solo nel caso in cui τ sia tale da poter considerare la F deltiforme e h/τ sia molto minore della larghezza della densità degli stati finali.

 ρ più stretta

Veniamo ora al caso opposto, in cui la larghezza $\Delta (E_n - E_m)$ è molto più piccola di h/τ . Allora, ragionando in modo analogo a sopra,

$$\begin{split} \bar{W}_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) &\approx \frac{4}{\hbar^{2}} \left| \left\langle \bar{n} \right| W \left| \bar{m} \right\rangle \right|^{2} \frac{\hbar^{2}}{\left(\bar{E}_{n} - \bar{E}_{m}\right)^{2}} \sin^{2} \left(\frac{\bar{E}_{n} - \bar{E}_{m}}{2\hbar} \tau \right) \approx \\ &\approx \frac{2}{\hbar^{2}} \left| \left\langle \bar{n} \right| W \left| \bar{m} \right\rangle \right|^{2} \frac{1}{2} \tau^{2} = \frac{\tau^{2}}{\hbar^{2}} \left| \left\langle \bar{n} \right| W \left| \bar{m} \right\rangle \right|^{2} \end{split}$$

IV.1.7 Perturbazione periodica

Effetto di una perturbazione periodica Un altro caso notevole di perturbazione dipendente dal tempo è quello periodico. In questo caso,

$$W = W^{+}e^{-i\omega t} + W^{-}e^{i\omega t}$$

e, poiché, l'hamiltoniana ha da essere autoaggiunta, deve essere almeno hermitiana, con ciò

$$W^{+}e^{-i\omega t} + W^{-}e^{i\omega t} = W = W^{\dagger} = (W^{+})^{\dagger}e^{i\omega t} + (W^{-})^{\dagger}e^{-i\omega t}$$

da cui

$$W^- = \left(W^+\right)^\dagger$$

Allora

$$a_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) = \frac{1}{i\hbar} \int_{0}^{\tau} \left\langle n|W^{+}|m\right\rangle e^{i(\omega_{nm}-\omega)t} dt + \frac{1}{i\hbar} \int_{0}^{\tau} \left\langle n|W^{-}|m\right\rangle e^{i(\omega_{nm}+\omega)t} dt =$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \left\langle n|W^{+}|m\right\rangle \frac{e^{i(\omega_{nm}-\omega)\tau} - 1}{i\left(\omega_{nm}-\omega\right)} + \frac{1}{i\hbar} \left\langle n|W^{-}|m\right\rangle \frac{e^{i(\omega_{nm}+\omega)\tau} - 1}{i\left(\omega_{nm}+\omega\right)}$$

Approssimazione d'onda rotante I due elementi di matrice sono moltiplicati per i pattern di diffrazione $F(x,\tau)$ centrati su due frequenze diverse, perciò, o $\omega_{mn} \approx \omega$ o $\omega_{mn} \approx -\omega$, il che significa che uno dei due termini non contribuisce quanto l'altro. In particolare, possiamo porre,

$$\begin{aligned} \left| a_{m \to n}^{(1)} \left(\tau \right) \right|^2 &= \frac{2}{\hbar^2} \left| \langle n | W^+ | m \rangle \right|^2 F \left(\tau, E_n - E_m - \hbar \omega \right), \text{ se } \omega_{nm} \approx \omega \\ \left| a_{m \to n}^{(1)} \left(\tau \right) \right|^2 &= \frac{2}{\hbar^2} \left| \langle n | W^- | m \rangle \right|^2 F \left(\tau, E_n - E_m + \hbar \omega \right), \text{ se } \omega_{nm} \approx -\omega \end{aligned}$$

che è l'approssimazione di onda rotante (rotating wave approximation). Nell'ipotesi in cui τ sia molto grande, possiamo ritenere valide le equazioni

$$\left| a_{m \to n}^{(1)} \left(\tau \right) \right|^2 = \frac{2}{\hbar^2} \left| \langle n | W^+ | m \rangle \right|^2 \pi \hbar \tau \delta^{\tau} \left(E_n - E_m - \hbar \omega \right) \approx$$

$$\approx \frac{2\pi\tau}{\hbar} \left| \langle n | W^{+} | m \rangle \right|^{2} \delta \left(E_{n} - E_{m} - \hbar\omega \right)$$

$$\left| a_{m \to n}^{(1)} \left(\tau \right) \right|^{2} = \frac{2}{\hbar^{2}} \left| \langle n | W^{-} | m \rangle \right|^{2} \pi \hbar \tau \delta^{\tau} \left(E_{n} - E_{m} + \hbar\omega \right) \approx$$

$$\approx \frac{2\pi\tau}{\hbar} \left| \langle n | W^{-} | m \rangle \right|^{2} \delta \left(E_{n} - E_{m} + \hbar\omega \right)$$

La prima formula si applica se $E_n = E_m + \hbar\omega$ (eccitazione), la seconda se $E_n = E_m - \hbar\omega$ (decadimento). In entrambi i casi, se il potenziale perturbante è l'effetto di un campo, si ha assorbimento o emissione (stimolata) di un quanto di radiazione. Per l'emissione stimolata, nell'ambito della seconda quantizzazione, si dimostra che il fotone emesso è del tutto equivalente a quelli della radiazione incidente (stessa cella dello spazio delle fasi).

Regola d'oro di Fermi Nel caso si abbia a che fare con stati con una certa indeterminazione descritta dalla distribuzione ρ si conclude, **regola d'oro di Fermi**,

$$\bar{p}_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle n \right| W^{+} \left| m \right\rangle \right|^{2} \rho \left(E_{n} = E_{m} + \hbar \omega \right)$$

$$\bar{p}_{m\to n}^{(1)}\left(\tau\right) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle n \right| W^{-} \left| m \right\rangle \right|^{2} \rho \left(E_{n} = E_{m} - \hbar \omega \right)$$

Inversione temporale Poiché $(W^+)^{\dagger} = W^-$ abbiamo

$$\left| \langle n | W^+ | m \rangle \right|^2 = \langle m | W^- | n \rangle \langle n | W^+ | m \rangle = \langle n | W^+ | m \rangle \langle m | W^- | n \rangle =$$
$$= \left| \langle m | W^- | n \rangle \right|^2$$

Se fissiamo $E_n > E_m$, cioè $E_n = E_m + \hbar \omega$ abbiamo che la probabilità di assorbimento (da m a n) vale

$$\bar{p}_{m\to n}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | W^+ | m \rangle \right|^2 \rho \left(E_n = E_m + \hbar \omega \right)$$

e quella di emissione stimolata (da n a m),

$$\bar{p}_{n\to m}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle m | W^- | n \rangle \right|^2 \rho \left(E_m = E_n - \hbar \omega \right)$$

Per quanto notato prima le probabilità sono eguali se ρ dipende solo da $|E_f - E_i|$, il che, allora deve avvenire di certo se il sistema nel suo complesso è invariante per inversione temporale.

IV.1.8 Validità dello sviluppo perturbativo

Richiesta di piccolezza per le probabilità Tutta la teoria fatta è valida nell'ipotesi in cui la perturbazione è piccola, cioè la probabilità di transizione è, essa stessa, piccola, cioè

$$W_{m\rightarrow n}^{\left(1\right)}\left(\tau\right)\ll1$$

Questa condizione si verifica se

$$\frac{\tau^2}{\hbar^2} \left| \langle n | W | m \rangle \right|^2 \ll 1$$

cioè se e solo se

$$\frac{\tau}{\hbar} \left| \langle n | W | m \rangle \right| \ll 1$$

Se la condizione non è verificata a causa di una esposizione troppo lunga alla perturbazione (τ troppo grande) oppure a causa di una interazione troppo forte (che si traduce in elementi di matrice troppo grandi), allora la teoria perturbativa è inapplicabile.

IV.1.9 Perturbazione al secondo ordine e transizioni a più quanti

Calcolo dell'ampiezza al secondo ordine Nel caso di perturbazione periodica, vogliamo occuparci degli effetti al secondo ordine. A questo scopo, ricordato che

$$a_{m\to n}^{(1)}\left(t\right) = \frac{1}{i\hbar} \left\langle n | W^{\pm} | m \right\rangle \frac{e^{i(\omega_{nm} \mp \omega)t} - 1}{i(\omega_{nm} \mp \omega)}$$

abbiamo

$$\begin{split} a_{m\to l}^{(2)}\left(t\right) &= \frac{1}{i\hbar}\sum_{n}\int_{0}^{t}a_{m\to n}^{(1)}\left(t\right)e^{it'\omega_{ln}}\left\langle l|W\left(t'\right)|n\right\rangle dt' = \\ &= \frac{1}{i\hbar}\sum_{n}\int_{0}^{t}a_{m\to n}^{(1)}\left(t\right)e^{it'\omega_{ln}}\left\langle l|W^{\pm}e^{\mp i\omega t'}|n\right\rangle dt' \\ &= \frac{1}{\left(i\hbar\right)^{2}}\sum_{n}\left\langle l|W^{\pm}|n\right\rangle\left\langle n|W^{\pm}|m\right\rangle\int_{0}^{t}\frac{e^{i(\omega_{nm}\mp\omega)t'}-1}{i\left(\omega_{nm}\mp\omega\right)}e^{it'\left(\omega_{ln}\mp\omega\right)}dt' = \\ &= \frac{1}{\left(i\hbar\right)^{2}}\sum_{n}\left\langle l|W^{\pm}|n\right\rangle\left\langle n|W^{\pm}|m\right\rangle\left[\int_{0}^{t}\frac{e^{i(\omega_{nm}\mp\omega)t'}}{i\left(\omega_{nm}\mp\omega\right)}e^{it'\left(\omega_{ln}\mp\omega\right)}dt' + \\ &-\int_{0}^{t}\frac{e^{it'\left(\omega_{ln}\mp\omega\right)}}{i\left(\omega_{nm}\mp\omega\right)}dt'\right] = \\ &= \frac{1}{\left(i\hbar\right)^{2}}\sum_{n}\left\langle l|W^{\pm}|n\right\rangle\left\langle n|W^{\pm}|m\right\rangle\left[\int_{0}^{t}\frac{e^{i(\omega_{lm}\mp2\omega)t'}}{i\left(\omega_{nm}\mp\omega\right)}dt' - \int_{0}^{t}\frac{e^{it'\left(\omega_{ln}\mp\omega\right)}}{i\left(\omega_{nm}\mp\omega\right)}dt'\right] \end{split}$$

La probabilità di transizione al secondo ordine vale

$$W_{m\to l}^{(2)}(\tau) = \left| a_{m\to l}^{(1)}(\tau) + a_{m\to l}^{(2)}(\tau) \right|^2$$

vedremo che a causa della conservazione dell'energia (imposta dalla presenza delle funzioni F tendenti alla δ) il contributo verrà solo dall'ampiezza al primo ordine e — al più — da una parte di quella al secondo ordine. In questo modo il termine di interferenza non è rilevante.

Transizioni a due fotoni Il primo termine dell'ultima equazione per $a_{m\to l}^{(2)}$ ha la stessa struttura dell'ampiezza di probabilità al primo ordine. Quindi, se solo quel termine contribuisse, la probabilità di transizione per unità di tempo varrebbe

$$p_{m\rightarrow l}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^3} \left| \sum_{n} \frac{\langle l | W^{\pm} | n \rangle \langle n | W^{\pm} | m \rangle}{i \left(\omega_{nm} \mp \omega \right)} \right|^2 \delta \left(\omega_{lm} \mp 2\omega \right)$$

Il termine con la δ rappresenta la conservazione dell'energia nella transizione tra lo stato iniziale a energia E_m e lo stato finale con energia E_l . A seconda dei casi, risulta $E_l - E_m = \pm 2\hbar\omega$. Si ha perciò assorbimento o emissione di **due** fotoni. Si capisce adesso perché nella derivazione della $p^{(2)}$ abbiamo trascurato tutti gli altri termini: avendo fissato la nostra attenzione sulle transizioni da E_m a E_l , essendo questi praticamente ben definiti, gli unici addendi in grado di contribuire in modo importante erano quelli che recavano un pattern tendente, infine, alla δ centrata in $E_l - E_m = \pm 2\hbar\omega$.

Viceversa, nelle transizioni con $E_l - E_m = \pm \hbar \omega$, il pattern a due fotoni è del tutto ininfluente e ciò che conta è il termine al primo ordine.

Effetto Raman

Si possono registrare transizioni a due fotoni tra stati con eguale energia applicando W^{\pm} e poi W^{\mp} . Un processo importante in cui si ha la successione di un assorbimento di un fotone seguito dall'emissione di un altro fotone è l'**effetto Raman stimolato**, in cui $E_l \neq E_m$ perché si usano due fotoni di energie differenti, $\hbar\omega_1$ e $\hbar\omega_2$. La conservazione dell'energia, impone

$$E_{l} = E_{m} + \hbar (\omega_{1} - \omega_{2})$$

$$E_{l} = E_{m} - \hbar (\omega_{2} - \omega_{1}).$$

Stati virtuali

Torniamo all'esame dei contributi alla probabilità totale. Il significato dell'equazione per $a_{m\to l}^{(2)}$ può essere il seguente: si ha applicazione successiva di W^\pm attraverso gli elementi di matrice $\langle n|W^\pm|m\rangle$ e $\langle l|W^\pm|n\rangle$. Si può pensare che la transizione avvenga in due passi successivi $m\to n$ e $n\to l$, ciascuno mediato da un fotone. La transizione intermedia viene detta **virtuale** e non richiede alcuna conservazione dell'energia. Esaminando il denominatore, si ha che la transizione virtuale è tanto più probabile quanto più $\omega_{nm}=\mp\omega$, cioè quanto più si ha conservazione dell'energia a un fotone.

Contributo di altri termini Il termine trascurato nell'ampiezza al secondo ordine, da solo recherebbe

$$p_{m\to l}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^3} \left| \sum_{n} \frac{\langle l | W^{\pm} | n \rangle \langle n | W^{\pm} | m \rangle}{(\omega_{nm} \mp \omega)} \right|^2 \delta \left(\omega_{ln} \pm \omega \right)$$

sicché richiede conservazione dell'energia nel salto $n \to l$, la qual cosa, in una transizione a due fotoni, richiede pure conservazione per $m \to n$. Ne viene che questo termine è importante solo quando è importante la transizione a un fotone da $m \to n$ e in generale non è interessante.

IV.2 Transizioni elettromagnetiche nella materia

IV.2.1 Emissione stimolata e assorbimento di radiazione elettromagnetica

Quello che ci interessa è applicare la teoria perturbativa (al primo ordine) alle transizioni nei livelli (atomici o molecolari) indotte dall'interazione elettromagnetica.

Accoppiamento minimale

L'hamiltoniana imperturbata sia quella atomica

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U\left(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N\right)$$

In presenza di un campo radiante descritto in gauge di Coulomb dal potenziale vettore \mathbf{A} , a divergenza nulla, per cui

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \ \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A},$$

è noto che l'hamiltoniana del sistema si ottiene da H_0 sostituendo agli impulsi coniugati la quantità

$$\mathbf{p}_{i}+\frac{e}{c}\mathbf{A}\left(\mathbf{q}_{i},t\right),$$

dove si è tenuto conto del fatto che la carica dell'elettrone è negativa, di modo che e è positivo. Ne viene che (trascurando il moto di traslazione dei protoni, la qualcosa è già una approssimazione), l'hamiltoniana diviene

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A} \left(\mathbf{q}_i, t \right) \right)^2 + U \left(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \sum_{i=1}^{N} \frac{e}{m_i c} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} \left(\mathbf{q}_i, t \right) + \sum_{i=1}^{N} \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \left(\mathbf{q}_i, t \right) + U \left(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N \right)$$

si noti che si è scritto direttamente il doppio prodotto di \mathbf{p}_i per $\mathbf{A}(\mathbf{q}_i,t)$ (anziché il prodotto simmetrizzato), sfruttando il fatto che

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \sum_{i=1}^{3} [p_i, A_i] = \sum_{i=1}^{3} i\hbar [p_i, A_i]_{PB} = -\sum_{i=1}^{3} i\hbar \frac{\partial A_i}{\partial q_i} = -i\hbar \operatorname{div} \mathbf{A} = 0.$$

Poiché il parametro perturbativo è e (fa le veci di ε), se vogliamo arrestarci al primo ordine possiamo scrivere

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m_{i}} + U\left(\mathbf{q}_{1}, \dots, \mathbf{q}_{N}\right) + \sum_{i=1}^{N} \frac{e}{m_{i}c} \mathbf{p}_{i} \cdot \mathbf{A}\left(\mathbf{q}_{i}, t\right) = H_{0} + \sum_{i=1}^{N} \frac{e}{m_{i}c} \mathbf{p}_{i} \cdot \mathbf{A}\left(\mathbf{q}_{i}, t\right)$$

di modo che

$$W(t) = \sum_{i=1}^{N} \frac{e}{m_i c} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} (\mathbf{q}_i, t).$$

Onda monocromatica Nel caso in cui si abbia a che fare con un'onda piana monocromatica, il potenziale vettore è

$$\mathbf{A}(\mathbf{x},t) = A_0 \mathbf{e} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) = \frac{A_0}{2} \mathbf{e} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + \frac{A_0}{2} \mathbf{e} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

dove ${\bf e}$ è il vettore di polarizzazione, A_0 è l'ampiezza, ${\bf k}$ è il vettore d'onda e ω è la pulsazione

dell'onda.

In questo modo

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{\omega}{c} A_0 \mathbf{e} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) \equiv -E_0 \mathbf{e} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)$$

da cui

$$W(t) = \sum_{i=1}^{N} \frac{cE_0}{2\omega} \frac{e}{m_i c} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{e} \left(e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_i - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_i - \omega t)} \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} E_0 \frac{e}{2m_i \omega} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{e} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_i} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_i} e^{i\omega t} \right)$$

e si ricava per confronto (ponendo $m_i \equiv m$)

$$W^{\pm} = \sum_{i=1}^{N} E_0 \frac{e}{2m\omega} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{e} e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_i}.$$

Applicando la teoria delle perturbazioni (PT, Perturbation Theory) al primo ordine, otteniamo

$$\bar{p}_{m\to n}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | W^{\pm} | m \rangle \right|^{2} \rho \left(E_{n} - E_{m} \mp \hbar \omega \right) =$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{E_{0}^{2} e^{2}}{4m^{2} \omega^{2}} \left| \sum_{i=1}^{N} \langle n | \mathbf{p}_{i} \cdot \mathbf{e} e^{\pm i \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_{i}} | m \rangle \right|^{2} \rho \left(E_{n} - E_{m} \mp \hbar \omega \right)$$

 $\begin{array}{c} \mathbf{Aprrossimazione} \\ \mathbf{di} \ \mathbf{dipolo} \end{array}$

A questo punto, possiamo far intervenire una ulteriore approssimazione, detta di **dipolo elettrico**, in base alla quale poniamo

$$e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i} \approx 1$$

valida nell'ipotesi in cui $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}| \ll 1$, che sussiste per atomi irraggiati nel visibile,

$$|\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} |\mathbf{q}_i| \approx \frac{2\pi}{\lambda} a_{\rm B} \simeq \frac{0.5 \,\text{Å}}{1000 \,\text{Å}}$$

Ne abbiamo

$$\sum_{i=1}^{N} \langle n | \mathbf{p}_{i} \cdot \mathbf{e} e^{\pm i \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_{i}} | m \rangle \approx \sum_{i=1}^{N} \langle n | \mathbf{p}_{i} | m \rangle \cdot \mathbf{e},$$

tuttavia,

$$\mathbf{p}_{i} = m \frac{\partial H_{0}}{\partial \mathbf{p}_{i}} = m \left[\mathbf{q}_{i}, H_{0} \right]_{PB} = \frac{m}{i\hbar} \left[\mathbf{q}_{i}, H_{0} \right],$$

sicché

$$\sum_{i=1}^{N} \langle n | \mathbf{p}_{i} | m \rangle \cdot \mathbf{e} = \frac{m}{i\hbar} \sum_{i=1}^{N} (\langle n | \mathbf{q}_{i} H_{0} | m \rangle - \langle n | H_{0} \mathbf{q}_{i} | m \rangle) \cdot \mathbf{e} =$$

$$= \frac{m}{i\hbar} (E_{m} - E_{n}) \sum_{i=1}^{N} \langle n | \mathbf{q}_{i} | m \rangle \cdot \mathbf{e} = im\omega_{nm} \sum_{i=1}^{N} \langle n | \mathbf{q}_{i} | m \rangle \cdot \mathbf{e}$$

Infine.

$$\bar{p}_{m\to n}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{E_0^2 e^2}{4m^2 \omega^2} m^2 \omega_{nm}^2 \left| \sum_{i=1}^N \langle n | \mathbf{q}_i | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 \rho \left(E_n - E_m \mp \hbar \omega \right) =$$

$$= E_0^2 \frac{\pi}{2\hbar} \frac{\omega_{nm}^2}{\omega^2} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 \rho \left(E_n - E_m \mp \hbar \omega \right)$$

affinché la transizione avvenga si deve avere conservazione dell'energia di modo che $\omega_{mn}=\omega$ (almeno approssimativamente, sicché rinveniamo la formula definitiva

$$\bar{p}_{m\to n}^{(1)} = E_0^2 \frac{\pi}{2\hbar} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 \rho \left(E_n - E_m \mp \hbar \omega \right)$$

dove d è l'operatore di dipolo elettrico

$$\mathbf{d} \equiv -\sum_{i=1}^{N} e\mathbf{q}_{i}.$$

Regole di selezione per il dipolo elettrico Il dipolo elettrico è un operatore di tipo vettoriale, perciò ammette ovvie regole di selezione:

- (i) essendo dispari, connette solo stati con parità differenti;
- (ii) essendo un operatore sferico di rango 1 rispetto alle rotazioni globali, connette stati con $\Delta J = \pm 1, 0$ e con $\Delta J_z = +1, -1, 0$ (la prima è indotta da d^+ , la seconda da d^- e la terza da d_z);
- (iii) essendo un operatore sferico di rango 1 rispetto alle rotazioni orbitali, connette stati con $\Delta L = \pm 1, 0$ e con $\Delta L_z = +1, -1, 0$ (rispettivamente d^+, d^-, d_z);
- (iv) non contenendo le variabili di spin, connette solo stati con $\Delta S = 0$;
- (v) le transizioni $J=0 \rightarrow J=0$, o $L=0 \rightarrow L=0$, sono rigorosamente proibite (cioè proibite a tutti gli ordini, non solo in approssimazione di dipolo elettrico).

Forma di riga

Cominciamo con l'introdurre la densità degli stati atomici in funzione della frequenza. Abbiamo

$$g(\nu) d\nu = \rho(h\nu) hd\nu \Longrightarrow g(\nu) = h \rho(h\nu)$$

e g si dice **forma di riga**. Con l'introduzione della forma di riga, abbiamo che la regola di fermi diviene

$$\bar{p}_{m\to n}^{(1)} = \frac{E_0^2}{4\hbar^2} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 g \left(\nu_n - \nu_m \mp \nu \right).$$

Irraggiamento da un fascio luminoso a intensità costante La formula ricavata è corretta per irraggiamento dovuto a un solo treno d'onda di lunghezza τ . Se ogni treno può essere schematizzato con un fotone e se consideriamo l'irraggiamento dovuto a un fascio di luce incoerente, abbiamo che ogni treno d'onda contribuisce in modo indipendente dai precedenti, di modo che la probabilità totale di transizione è la somma delle probabilità.

Se il numero di fotoni che incidono per unità di tempo vale $N(\nu) d\nu$, allora

$$\bar{p}_{m\to n}^{\text{tot}(1)} = \frac{E_0^2}{4\hbar^2} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 \int N(\nu) g(\nu_n - \nu_m \mp \nu) d\nu,$$

D'altra parte, se $I_1(\nu)$ è l'intensità di un treno d'onda e $I(\nu)$ l'intensità costante del fascio per radiazione in $(\nu, \nu + d\nu)$,

$$N\left(\nu\right) = \frac{I\left(\nu\right)}{I_{1}} = \frac{8\pi}{cE_{0}^{2}}I\left(\nu\right),$$

da cui

$$\bar{p}_{m\to n}^{\text{tot}(1)} = \frac{2\pi}{c\hbar^2} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 \int I(\nu) g(\nu_n - \nu_m \mp \nu) d\nu$$

Siccome la densità degli stati è molto stretta e centrata attorno a ν_{nm} , si conclude

$$\bar{p}_{m\to n}^{\text{tot}(1)} = \frac{2\pi}{c\hbar^2} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 I(\nu_{nm})$$

Distribuzione isotropa

Per una distribuzione isotropa ed omogenea

$$I(\nu) = u_{\nu}(\nu) \frac{cd\Omega}{4\pi}$$

di modo che

$$\bar{p}_{m\to n}^{\text{tot}(1)} = \frac{2}{3} \frac{\pi}{\hbar^2} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \right|^2 u_{\nu} \left(\nu_{nm} \right)$$

poiché,

$$\frac{1}{4\pi} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \langle n | d_i | m \rangle e_i e_j \langle m | d_j | n \rangle = \frac{1}{4\pi} \sum_{i,j} \langle n | d_i | m \rangle \langle m | d_j | n \rangle \int d\Omega e_i e_j$$

visto che l'atomo è isotropo (se non sottoposto a campi statici, visto che l'irraggiamente non rompe l'isotropia), gli elementi di matrice di \mathbf{d} non possono dipendere dagli angoli; inoltre, il tensore

$$\int d\Omega e_i e_j$$

non contiene dipendenze angolari, sicché deve essere invariante per rotazione, con ciò abbiamo che è pari a

$$\int d\Omega e_i e_j = \frac{\operatorname{Tr} \int d\Omega e_i e_j}{3} \mathbb{1} = \frac{4\pi}{3} \mathbb{1}$$

in definitiva, come volevamo

$$\frac{1}{4\pi} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \cdot \mathbf{e} \right|^2 = \frac{1}{3}.$$

Coefficienti di Einstein La formula per la probabilità totale per unità di tempo si scrive pure come

$$\bar{p}_{m\to n}^{\text{tot}(1)} = B_{m\to n} \, u_{\nu} \left(\nu_{nm} \right)$$

con $B_{m\to n}$ coefficiente di Einstein pari a

$$B_{m\to n} = \frac{2}{3} \frac{\pi}{\hbar^2} \left| \langle n | \mathbf{d} | m \rangle \right|^2.$$

In questo modo abbiamo pure che

$$B_{m\to n} = B_{n\to m}$$
.

IV.2.2 Equazioni di rate e bilancio dettagliato

L'espressione per le probabilità di transizione fornita dalla regola d'oro di Fermi, permette di scrivere un'equazione per la popolazione di un generico livello in un ensemble di atomi che interagiscono con un agente esterno.

Popolazioni e loro variazione Se consideriamo N atomi descritti dalla funzione d'onda

$$|\psi\rangle = \sum_{n} a_n(t) e^{iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

allora l'occupazione del livello m-esimo, risulra

$$N_m\left(t\right) = N \left|a_m\left(t\right)\right|^2$$

D'altra parte, l'evoluzione temporale di $a_m(t)$ avviene in seguito all'interazione tra gli atomi, oppure a causa dell'ambiente esterno. Se possiamo trattare perturbativamente l'evoluzione di $a_m(t)$ utilizzando la regola d'oro, allora

$$N_n\left(t+dt\right) = N_n\left(t\right) + p_{m\to n}N_m\left(t\right) dt,$$

cioè

$$\left(\frac{dN_{n}}{dt}\right)_{\text{in}} = p_{m \to n} N_{m}\left(t\right),\,$$

d'altra parte l'equazione scritta tiene conto solo dell'aumento di popolazione per transizione in n, mentre la popolazione del livello dovrà pure diminuire a causa delle transizioni da n in altri livelli m.

Equazioni di rate In effetti, sarà possibile scrivere pure

$$\left(\frac{dN_m}{dt}\right)_{\text{in}} = p_{n \to m} N_n\left(t\right)$$

e affinché sia garantita la costanza della popolazione totale N,

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right)_{\text{out}} = -\left(\frac{dN_m}{dt}\right)_{\text{in}} = -p_{n\to m}N_n\left(t\right)$$

per cui

$$\frac{dN_{n}}{dt}=\sum_{m,n\neq m}p_{m\rightarrow n}N_{m}\left(t\right)-\sum_{m,n\neq m}p_{n\rightarrow m}N_{n}\left(t\right)$$

Le equazioni ottenute si dicono equazioni di rate.

Equilibrio termico Poiché all'equilibrio termico le popolazioni dei vari livelli sono regolate da statistiche ben precise (ad esempio quella di Boltzmann), si deve avere l'eguaglianza del numero delle transizioni in uscita e di quelle in entrata da ogni livello. Perciò

$$0 = \frac{d}{dt} N_n(t) = \sum_{m,m \neq n} p_{m \to n} N_m - \sum_{n,m \neq n} p_{n \to m} N_n$$

cioè

$$\sum_{m,m\neq n} p_{m\rightarrow n} N_m = \sum_{n,m\neq n} p_{n\rightarrow m} N_n$$

Principio del bilancio dettagliato Questa equazione consente di ricavare, assieme alla conservazione per N, le popolazioni dei singoli livelli. In condizioni di equilibrio termodinamico (come sopra), si suole scrivere una relazione ben più restrittiva,

$$p_{m \to n} N_m = p_{n \to m} N_n$$

per ogni coppia n, m di livelli. L'equazione scritta traduce il cosiddetto **principio del bilancio dettagliato** e afferma che il numero dei salti da m a n è perfettamente identico a quello da n a m. In questo modo si ha equilibrio tra ogni coppia di livelli.

La validità del bilancio dettagliato è ragionevolmente collegabile alla richiesta di invarianza per inversione temporale ed è garantita dalla richiesta che interrompendo arbitrariamente uno dei processi (per esempio impedendo lo scambio di particelle con un livello particolare) gli altri sopravvivono intatti.

Siccome le probabilità di transizione si scrivono come

$$p_{m \to n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | W^{\pm} | m \rangle \right|^{2} \rho \left(E_{n} = E_{m} \pm \hbar \omega \right)$$

e gli elementi di matrice nei due sensi sono eguali, si ha che il principio del bilancio dettagliato collega le densità degli stati.

IV.2.3 Trattazione di Einstein per l'emissione spontanea

Emissione spontanea Abbiamo visto che in assenza di radiazione, $I(\nu)=0$, le transizioni tra uno stato e l'altro sono del tutto inibite. La cosa è contraria all'esperienza comune ed in effetti è falsa. Ogni livello, a parte il fondamentale, ha probabilità non nulla di decadere. L'esistenza dell'**emissione spontanea**, in contrapposizione all'emissione stimolata (dalla presenza di radiazione), si spiega rigorosamente solo nell'ambito della seconda quantizzazione ed è il grande limite della trattazione semiclassica (della quale stiamo qui rendendo conto).

Argomento di Einstein D'altra parte, si può dare ragione dell'emissione spontanea (e riuscire ad ottenere anche qualche formula), usando un argomento dovuto a Einstein.

Consideriamo una cavità nera all'equilibrio termico le cui pareti siano costituite da sistemi atomici a due livelli. Per la legge di Kirchhoff questo non cambia in alcun modo la distribuzione di Planck. Per un sistema atomico siffatto, all'equilibrio termico, l'equazione del bilancio dettagliato è rigorosamente vera e segue dalla costanza del numero totale di atomi che formano le pareti.

Ora, se denominiamo con $|1\rangle$ e $|2\rangle$ gli autostati del sistema atomico, agli autovalori $E_1 > E_2$, per quanto ottenuto precedentemente,

$$\bar{p}_{1\to 2}^{\text{tot}(1)} = B_{1\to 2} u_{\nu} (\nu_{12})$$

$$\bar{p}_{2\to 1}^{\text{tot}(1)} = B_{2\to 1} u_{\nu} (\nu_{12})$$

ma, essendo

$$B_{1\to 2} = B_{2\to 1},$$

si conclude

$$N_1 = N_2$$

la qualcosa è contraria alla distribuzione di Boltzmann (o di Bose o di Fermi) per l'equilibrio termico che richiederebbe

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-(E_1 - E_2)/kT}$$

Calcolo di $A_{1\rightarrow 2}$ Supponiamo, allora che vi sia un meccanismo di emissione spontanea che si aggiunge a quello di emissione stimolata in modo da riprodurre il fatto che $N_1 < N_2$. Poniamo (il che è sempre lecito) che sussista la seguente relazione

$$\bar{p}_{1\to 2}^{\text{tot}(1)} = B_{1\to 2} u_{\nu} (\nu_{12}) + A_{1\to 2}$$

allora

$$(B_{1\to 2}u_{\nu}(\nu_{12}) + A_{1\to 2}) N_1 = B_{2\to 1}u_{\nu}(\nu_{12}) N_2$$

sicché, posto $B \equiv B_{1\to 2} = B_{2\to 1}$,

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-(E_1 - E_2)/kT} = \frac{Bu_\nu (\nu_{12})}{Bu_\nu (\nu_{12}) + A_{1 \to 2}}$$

da cui

$$A_{1\to 2} = \left(e^{(E_1 - E_2)/kT} - 1\right) Bu_{\nu} (\nu_{12}) = \left(e^{h\nu_{12}/kT} - 1\right) \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle 1| \mathbf{d} | 2\rangle|^2 \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu_{12}^3}{e^{h\nu_{12}/kT} - 1} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle 1| \mathbf{d} | 2\rangle|^2 \frac{16\pi^2 \hbar}{c^3} \nu_{12}^3 = \frac{32\pi^3}{3\hbar} \frac{\nu_{12}^3}{c^3} |\langle 1| \mathbf{d} | 2\rangle|^2 = \frac{4}{3\hbar} \frac{\omega_{12}^3}{c^3} |\langle 1| \mathbf{d} | 2\rangle|^2$$

Coefficienti di Einstein in presenza di degenerazioni In presenza di degenerazione g_1, g_2 dei livelli $|1\rangle$ e $|2\rangle$, all'equilibrio termodinamico si ha

$$\frac{N_1^0}{N_2^0} = \frac{g_1}{g_2} e^{-(E_1 - E_2)/kT}$$

per cui

$$\frac{g_1}{g_2}e^{-h\nu_{12}/kT} = \frac{B_{2\to 1}u_\nu(\nu_{12})}{B_{1\to 2}u_\nu(\nu_{12}) + A_{1\to 2}}$$

sicché

$$\left(\frac{g_1}{g_2}e^{h\nu_{12}/kT}B_{2\to 1} - B_{1\to 2}\right)u_{\nu}\left(\nu_{12}\right) = A_{1\to 2}$$

Ora, grazie alla legge di Kirchhoff, $A_{1\rightarrow 2}$ è ancora quello trovato sopra, perciò

$$\left(\frac{g_1}{g_2}e^{h\nu_{12}/kT}B_{2\to 1} - B_{1\to 2}\right) = \frac{A_{1\to 2}}{u_{\nu}(\nu_{12})}$$

Il secondo membo è una funzione universale di ν_{12} , sicché tale deve anche essere il primo. Se ne deduce che a essere universale è il rapporto

$$\frac{g_1}{g_2} \frac{B_{2 \to 1}}{B_{1 \to 2}}$$

il quale ha da valere 1, perché così è per sistemi non degeneri. In definitiva,

$$\frac{B_{2\to 1}}{B_{1\to 2}} = \frac{g_2}{g_1}$$

e, come prima

$$\frac{A_{1\to 2}}{B_{1\to 2}} = \frac{8\pi h \nu_{12}^3}{c^3}.$$

Vita media

Inserendo questo risultato nell'equazione di rate per un atomo che è stato preparato in uno stato eccitato, si rinviene un decadimento nell'occupazione che è esponenziale con tempo caratteristico

$$\tau = \frac{1}{A_{1\to 2}} \propto \frac{1}{\nu_{12}^3}$$

che è la vita media dello stato eccitato 1 (e su questo non è possibile farci niente, l'emissione è spontanea).

Esempi

Vediamo delle stime per le vite medie. L'elemento di matrice è ragionevolmente dell'ordine di

$$|\langle 1|\mathbf{d}|2\rangle| = ea_{\rm B} = 4.8 \times 10^{-10} \,{\rm ues} \, 0.5 \times 10^{-8} \,{\rm cm} = 2.4 \times 10^{-18} \,{\rm ues} = 2.4 \,{\rm debye}$$

sicché

$$A_{1\to 2} [s^{-1}] = 7.0 \times 10^{-38} \nu_{12}^{3} [Hz]$$

Per la luce visibile, $\lambda = 6000$ Å, $\nu = c/\lambda = 3 \times 10^{18}/6 \times 10^3 = 5 \times 10^{14}$, di modo che

$$\tau = \frac{1}{7 \times 10^{-38} \times 1.25 \times 10^{44}} = 110 \times 10^{-9} = 110 \,\text{ns}$$

Per $\lambda = 1 \, \text{cm}$ (microonde)

$$\tau = 140 \, \text{h}$$

l'energia di decadimento non viene emessa sottoforma di campo, ma scambiata con l'esterno, da cui si originano i problemi di elettrosmog.

Emissione spontanea classica Consideriamo una carica in moto armonico, allora essa irradia una potenza (mediata sul periodo) pari a

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{e^2 a_{\text{max}}^2}{c^3},$$

poiché

$$a_{\rm max}^2 = \omega^2 x_0$$

dove x_0 è l'ampiezza del moto oscillatorio, si ha, posto $d_0 = ex_0$ (momento di dipolo massimo),

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\omega^4}{3} \frac{e^2 x_0^2}{c^3} = -\frac{\omega^4}{3} \frac{d_0^2}{c^3}$$

Se schematizziamo un sistema a due livelli come un oscillatore, dalla formula

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{1\to 2}N_1$$

ricaviamo che ogni atomo irradia una potenza talché

$$\frac{dW}{dt} = -A_{1\to 2}\hbar\omega_{12},$$

infine,

$$\frac{\omega_{12}^3}{3\hbar} \frac{d_0^2}{c^3} = A_{1\to 2}$$

che, a parte un fattore 4, è la formula quantistica.

Importanza dell'emissione spontanea Abbiamo

$$\frac{B_{1\to2}u_{\nu}(\nu_{12})}{A_{1\to2}} = \frac{c^3u_{\nu}(\nu_{12})}{8\pi h\nu_{12}^3}$$

per cui l'emissione spontanea è rilevante per frequenze alte. In effetti, si trova che

$$\frac{B_{1\to 2}u_{\nu}(\nu_{12})}{A_{1\to 2}} = \bar{n}_{\nu_{12}} \tag{IV.3}$$

per cui il rapporto tra emissione indotta e spontanea è pari all'occupazione media delle celle nello spazio delle fasi per il fascio incidente appartenenti al dominio ν_{12} . L'emissione indotta

prevale per

$$\bar{n}_{\nu_{12}} > 1$$
,

cioè per

$$\lambda T = \frac{c}{\nu} T < \frac{1}{\log 2} \frac{hc}{k} \approx 20000 \,\mu\mathrm{m\,K}$$

Per concludere, notiamo che l'equazione (IV.3) è del tutto generale e non si restringe al caso di corpo nero, come si dimostra in elettrodinamica quantistica.

IV.2.4 Campo forte

Campo forte

Nel caso in cui il campo applicato sia considerevole (per esempio esposizione a un laser), la teoria delle perturbazioni non è applicabile. Esistono sistemi dove si può ottenere una soluzione approssimata per l'evoluzione temporale senza richiedere che l'intensità sia debole. Qui ne vediamo un esempio che riprenderemo anche successivamente.

Qualitativamente, un campo è **forte** quando la sua azione è prevalente rispetto a quella del bagno termico. Vedremo, infatti, che in certe condizioni si riesce ad avere inversione di poplazione.

Campo forte per un sistema a due livelli Supponiamo ancora di avere un sistema atomico a due livelli (con notazioni invariate rispetto a quelle della sottosezione precedente). In approssimazione di dipolo, la perturbazione si scrive

$$W(t) = W^{+}e^{-i\omega t} + W^{-}e^{i\omega t} = -\frac{e}{m\omega}\frac{E_{0}}{2}\left(\mathbf{e}\cdot\mathbf{p}\right)\left(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}\right)$$

di modo che gli elementi di matrice valgono

$$\langle 1|W^{+}|2\rangle = -\frac{e}{m\omega} \frac{E_{0}}{2} \langle 1|\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}|2\rangle = -\frac{e}{m\omega} \frac{E_{0}}{2} \frac{im\hbar\omega_{12}}{\hbar} \langle 1|\mathbf{e} \cdot \mathbf{q}|2\rangle \equiv -i\frac{E_{0}}{2}\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12}$$

$$\langle 2|W^{-}|1\rangle = -\frac{e}{m\omega} \frac{E_{0}}{2} \langle 1|\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}|2\rangle \equiv i\frac{E_{0}}{2}\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{21}$$

ed assumiamo che, come è sempre possibile, gli elementi di dipolo siano reali.

Scrivendo la funzione d'onda come

$$|\psi, t\rangle = a_1(t) e^{-iE_1t/\hbar} |1\rangle + a_2(t) e^{-iE_2t/\hbar} |2\rangle$$

e sostituendo nell'equazione di Schrödinger, otteniamo

$$\frac{d}{dt}a_{1}(t) = \frac{\langle 1|W^{+}|2\rangle}{i\hbar}e^{i(\omega_{12}-\omega)t}a_{2}(t) = -\frac{E_{0}}{2\hbar}\mathbf{e}\cdot\mathbf{d}_{12}e^{i(\omega_{12}-\omega)t}a_{2}(t)
\frac{d}{dt}a_{2}(t) = \frac{E_{0}}{2\hbar}\mathbf{e}\cdot\mathbf{d}_{12}e^{-i(\omega_{12}-\omega)t}a_{1}(t)$$

dove, ancora, abbiamo applicato l'approssimazione di onda rotante.

Facciamo il seguente cambio di variabili

$$b_1(t) \equiv a_1(t) e^{-i(\omega_{12} - \omega)t}$$

 $b_2(t) \equiv a_2(t)$

di modo che

$$\frac{d}{dt}b_{1}(t) = -\frac{E_{0}}{2\hbar}\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12}e^{i(\omega_{12}-\omega)t}b_{2}(t) - i(\omega_{12}-\omega)b_{1}(t) =
= i\delta b_{1}(t) - \frac{E_{0}}{2\hbar}\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12}e^{i(\omega_{12}-\omega)t}b_{2}(t)$$

dove si è introdotto $\delta = \omega - \omega_{12}$, disaccordo laser; inoltre,

$$\frac{d}{dt}b_{2}\left(t\right) = \frac{E_{0}}{2\hbar}\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12}b_{1}\left(t\right)$$

Derivando la prima

$$\frac{d^2}{dt^2}b_1(t) = i\delta \frac{d}{dt}b_1(t) - \frac{E_0}{2\hbar}\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12}e^{i(\omega_{12}-\omega)t}\frac{E_0}{2\hbar}\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12}b_1(t)$$

$$= i\delta \frac{d}{dt}b_1(t) - \frac{E_0^2}{4\hbar^2} \left| \mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12} \right|^2 b_1(t)$$

infine,

$$\frac{d^2}{dt^2}b_1\left(t\right) - i\delta\frac{d}{dt}b_1\left(t\right) + \frac{E_0^2}{4\hbar^2}\left|\mathbf{e}\cdot\mathbf{d}_{12}\right|^2b_1\left(t\right) = 0$$

che è una equazione lineare del secondo ordine per b_1 .

Disaccordo laser nullo

Risolviamo l'equazione nel caso $\delta = 0$, imponendo i dati iniziali $a_1(0) = 0$ e $a_2(0) = 1$, da

$$b_1(0) = 0, \ \dot{b}_1(0) = -\frac{E_0}{2\hbar} \mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12}.$$

Abbiamo

$$b_1(t) = C_1 \cos \frac{\Omega_{\rm R}}{2} t + C_2 \sin \frac{\Omega_{\rm R}}{2} t$$

avendo definito la frequenza di Rabi,

$$\Omega_{\rm R} = \frac{E_0}{\hbar} \mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12},$$

infine,

$$b_1(t) = -\sin\frac{\Omega_{\rm R}}{2}t$$

$$b_2(t) = \cos \frac{\Omega_{\rm R}}{2} t$$

Inversione della popolazione

Dal punto di vista delle occupazioni dei due stati, siccome esse sono proporzionali a $|b_i(t)|^2$, troviamo

$$|b_1(t)|^2 = \frac{1 - \cos \Omega_R t}{2}$$
$$|b_2(t)|^2 = \frac{1 + \cos \Omega_R t}{2}$$

Si noti che l'occupazione del fondamentale si annulla per

$$t = T_{\pi} = \frac{T_{\rm R}}{2} = \frac{\pi}{\Omega_{\rm R}}$$

Si dice che si realizza una **inversione di popolazione**. Una radiazione applicata per un tempo pari a T_{π} viene detta **impulso** π . Poiché la condizione per la realizzazione di un impulso π , vale

$$\frac{E_0}{\hbar} \mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12} T_{\pi} = \pi$$

si può giocare pure su E_0 , oltre che su T_{π} .

Disaccordo non nullo Per $\delta \neq 0$, si risolve l'equazione in modo analogo determinando le radici del polinomio caratteristico. Si rinviene

$$|b_1(t)|^2 = \frac{\Omega_{\rm R}^2}{\delta^2 + \Omega_{\rm R}^2} \sin^2\left(\frac{\sqrt{\delta^2 + \Omega_{\rm R}^2}t}{2}\right) < 1$$

ad ogni tempo.

IV.2.5 Matrice densità

Matrice densità: richiami Torniamo a considerare la matrice densità introdotta a suo tempo. Consideriamo l'insieme statistico $\{|\psi^i\rangle, p_i\}$ dove

$$\left|\psi^{i}\right\rangle = \sum_{n} a_{n}^{i} \left|n\right\rangle$$

allora la matrice densità associata vale

$$\rho = \sum_{i} p_{i} \left| \psi^{i} \right\rangle \left\langle \psi^{i} \right|.$$

Caso a due livelli

Per un sistema a due livelli, abbiamo

$$\left|\psi^{i}\right\rangle = a_{1}^{i}\left|1\right\rangle + a_{2}^{i}\left|2\right\rangle$$

e, sulla base $|1\rangle$, $|2\rangle$, abbiamo

$$\left|\psi^{i}\right\rangle\left\langle\psi^{i}\right|=\left(\begin{array}{cc}\left|a_{1}^{i}\right|^{2} & a_{1}^{i}a_{2}^{i*}\\ a_{1}^{**}a_{2}^{i} & \left|a_{2}^{i}\right|^{2}\end{array}\right)$$

sicché la matrice densità vale

$$\rho = \sum_{i} p_{i} \begin{pmatrix} |a_{1}^{i}|^{2} & a_{1}^{i} a_{2}^{i*} \\ a_{1}^{i*} a_{2}^{i} & |a_{2}^{i}|^{2} \end{pmatrix}$$

Stati puri

Possiamo definire la matrice densità anche nel caso di stato puro, se il nostro ensemble di atomi si trova nello stato

$$|\psi\rangle = a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle$$

allora

$$\rho = \left| \psi \right\rangle \left\langle \psi \right| = \left(\begin{array}{cc} \left| a_1 \right|^2 & a_1 a_2^* \\ a_1^* a_2 & \left| a_2 \right|^2 \end{array} \right)$$

Interpretazione fisica degli elementi di matrice Vogliamo dare un'interpretazione fisica ai vari elementi di matrice. Cominciamo dagli elementi diagonali. La popolazione media del livello $|n\rangle$ si ottiene determinando il valor medio del proiettore $|n\rangle\langle n|$ e moltiplicandolo per il numero totale di atomi nell'ensemble. Nel caso in cui l'ensemble di atomi sia descritto da uno stato puro,

$$|\psi\rangle = \sum_{n} a_n |n\rangle$$
,

vale

$$\langle |n\rangle \langle n| \rangle = \langle \psi |n\rangle \langle n| \psi \rangle = |\langle \psi |n\rangle|^2 = |a_n|^2,$$

laddove, nel caso statistico,

$$\langle |n\rangle \langle n| \rangle = \sum_{i} p_{i} \langle \psi_{i} | n\rangle \langle n| \psi_{i} \rangle = \sum_{i} p_{i} \left| a_{n}^{i} \right|^{2}$$

per cui gli elementi diagonali sono legati alle popolazioni dei livelli energetici e, per questo, sono detti **popolazioni** essi stessi (basta moltiplicarli per N per ottenere il valore della popolazione media del livello interessato).

Nel caso di stato puro, gli elementi fuori diagonale sono non nulli se e solo se le popolazioni corrispondenti sono non nulle. Ora, la occupazione (non nulla) di due stati implica una evoluzione in una sovrapposizione coerente dei due stati, da cui gli elementi diagonali si dicono coerenze (la qual cosa ha senso nel caso puro).

Coerenze all'equilibrio termodinamico L'importanza della matrice densità può essere ben compresa calcolando il valor medio del dipolo elettrico per un sistema a due livelli. La componente lungo ${\bf e}$ del dipolo elettrico si definisce come segue

$$\mathbf{P} = N \langle 1 | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | 2 \rangle [|1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|] \mathbf{e} \equiv N p [|1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|] \mathbf{e}$$

Ne viene che il valor medio del dipolo vale

$$\begin{split} \langle \mathbf{P} \rangle &= & \operatorname{Tr} \left(\rho \mathbf{P} \right) = N p \mathbf{e} \operatorname{Tr} \left(\begin{array}{cc} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right) = \\ &= & N p \mathbf{e} \operatorname{Tr} \left(\begin{array}{cc} \rho_{12} & \rho_{11} \\ \rho_{22} & \rho_{21} \end{array} \right) = N p \mathbf{e} \left(\rho_{12} + \rho_{21} \right). \end{split}$$

Pertanto le coerenze sono responsabili del momento di dipolo medio.

In assenza di un campo elettrico esterno, un ensemble di atomi all'equilibrio termodinamico

deve avere momento di dipolo nullo, sicché le coerenze devono essere esse stesse nulle. Questo implica subito che il sistema non possa essere descritto da uno stato puro.

Stati misti con coerenze nulle Vediamo un esempio per chiarire il fatto che si possono costruire stati misti con coerenze nulle. Supponiamo che le funzioni d'onda di un ensemble siano costruite come segue

$$\left|\psi^{l}\right\rangle = ae^{-iE_{1}t/\hbar}\left|1\right\rangle + be^{-iE_{2}t/\hbar}e^{i\varphi_{l}}\left|2\right\rangle$$

dove a e b determinano le popolazioni

$$\rho_{11} = |a|^2 \sum_{i} p_i = |a|^2;$$

$$\rho_{22} = |b|^2 \sum_{i} p_i = |b|^2.$$

La variabile φ_l sia invece una fase casuale distribuita uniformemente sul circolo. Il calcolo delle coerenze risulta

$$\rho_{12} = ab^* e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \sum_i p_l e^{i\varphi_l} = 0.$$

IV.2.6 Modello di Feynman-Vermon-Hellwarth

Riscrittura di hamiltoniana e perturbazione elettromagnetica Ancora per un sistema a due livelli,

$$H_0 = \sum_{n,m \in J_2} |n\rangle \langle n| H_0 |m\rangle \langle m| = E_1 |1\rangle \langle 1| + E_2 |2\rangle \langle 2|$$

mentre la perturbazione,

$$W(t) = W^{+}e^{-i\omega t} + W^{-}e^{i\omega t}$$

in approssimazione di onda rotante, diviene

$$W\left(t\right) = \left|1\right\rangle \left\langle 1\right| W^{+} \left|2\right\rangle \left\langle 2\right| e^{-i\omega t} + \left|2\right\rangle \left\langle 2\right| W^{-} \left|1\right\rangle \left\langle 1\right| e^{i\omega t},$$

dove

$$\begin{split} \langle 1|\,W^{+}\,|2\rangle &=& -\frac{e}{m\omega}\frac{E_{0}}{2}\,\langle 1|\,\mathbf{e}\cdot\mathbf{p}\,|2\rangle = -\frac{e}{m\omega}\frac{E_{0}}{2}\frac{im\hbar\omega_{12}}{\hbar}\,\langle 1|\,\mathbf{e}\cdot\mathbf{q}\,|2\rangle \equiv -i\frac{E_{0}}{2}p \\ \langle 2|\,W^{-}\,|1\rangle &=& -\frac{e}{m\omega}\frac{E_{0}}{2}\,\langle 2|\,\mathbf{e}\cdot\mathbf{p}\,|1\rangle \equiv i\frac{E_{0}}{2}p \end{split}$$

avendo supposto p reale.

Dunque,

$$W\left(t\right) = -\frac{E_{0}p}{2}\left|1\right\rangle\left\langle 2\right|e^{-i\omega t} - \frac{E_{0}p}{2}\left|2\right\rangle\left\langle 1\right|e^{i\omega t} \equiv A\left|1\right\rangle\left\langle 2\right|e^{-i\omega t} + A\left|2\right\rangle\left\langle 1\right|e^{i\omega t}$$

dove l'annullamento dei coefficienti immaginari si ottiene per un'opportuna scelta delle fasi degli autostati.

Evoluzione temporale della matrice densità Passiamo all'evoluzione temporale della matrice densità

$$\frac{d}{dt}\rho = \frac{1}{i\hbar} \left[H, \rho \right]$$

Abbiamo

$$H = \left(\begin{array}{cc} E_1 & Ae^{-i\omega t} \\ Ae^{i\omega t} & E_2 \end{array}\right)$$

sicché

$$H\rho = \begin{pmatrix} E_1 & Ae^{-i\omega t} \\ Ae^{i\omega t} & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1\rho_{11} + Ae^{-i\omega t}\rho_{21} & E_1\rho_{12} + Ae^{-i\omega t}\rho_{22} \\ E_2\rho_{21} + Ae^{i\omega t}\rho_{11} & E_2\rho_{22} + Ae^{i\omega t}\rho_{12} \end{pmatrix}$$

$$\rho H = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & Ae^{-i\omega t} \\ Ae^{i\omega t} & E_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1\rho_{11} + Ae^{i\omega t}\rho_{12} & E_2\rho_{12} + Ae^{-i\omega t}\rho_{11} \\ E_1\rho_{21} + Ae^{i\omega t}\rho_{22} & E_2\rho_{22} + Ae^{-i\omega t}\rho_{21} \end{pmatrix}$$

da cui

$$\begin{array}{lcl} \frac{d}{dt}\rho_{11} & = & \frac{A}{i\hbar}\left[e^{-i\omega t}\rho_{21} - e^{i\omega t}\rho_{12}\right] \\ \frac{d}{dt}\rho_{22} & = & \frac{A}{i\hbar}\left[e^{i\omega t}\rho_{12} - e^{-i\omega t}\rho_{21}\right] \\ \frac{d}{dt}\rho_{12} & = & \frac{1}{i\hbar}\left[(E_1 - E_2)\rho_{12} + Ae^{-i\omega t}(\rho_{22} - \rho_{11})\right] \end{array}$$

Vettore di Feynman Introduciamo ora il vettore

$$\mathbf{R} \equiv \begin{pmatrix} \rho_{12}e^{i\omega t} + \text{c.c.} \\ i\rho_{12}e^{i\omega t} + \text{c.c.} \\ \rho_{11} - \rho_{22} \end{pmatrix}$$

e andiamone a calcolare l'evoluzione temporale. Per R_1 , abbiamo

$$\begin{split} \frac{dR_1}{dt} &= e^{i\omega t} \frac{d\rho_{12}}{dt} + i\omega e^{i\omega t} \rho_{12} + \text{c.c.} = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[(E_1 - E_2) \, \rho_{12} + A e^{-i\omega t} \, (\rho_{22} - \rho_{11}) \right] e^{i\omega t} + i\omega e^{i\omega t} \rho_{12} + \text{c.c.} = \\ &= -i\omega_{12} \rho_{12} e^{i\omega t} + \frac{A}{i\hbar} \, (\rho_{22} - \rho_{11}) + i\omega e^{i\omega t} \rho_{12} + i\omega_{12} \rho_{12} - \frac{A}{i\hbar} \, (\rho_{22} - \rho_{11}) - i\omega e^{-i\omega t} \rho_{12} = \\ &= i \, (\omega - \omega_{12}) \, e^{i\omega t} \rho_{12} + \text{c.c.} = (\omega - \omega_{12}) \, R_2 \end{split}$$

Per R_2 ,

$$\begin{array}{lcl} \frac{dR_2}{dt} & = & ie^{i\omega t}\frac{d\rho_{12}}{dt} - \omega e^{i\omega t}\rho_{12} + \text{c.c.} = \\ \\ & = & (\omega_{12} - \omega)\,\rho_{12}e^{i\omega t} + \frac{A}{\hbar}\left(\rho_{22} - \rho_{11}\right) + \text{c.c.} = \\ \\ & = & -\left(\omega - \omega_{12}\right)R_1 - \frac{2A}{\hbar}R_3 \end{array}$$

Infine, per R_3

$$\begin{array}{ll} \frac{dR_3}{dt} & = & \frac{A}{i\hbar} \left[e^{-i\omega t} \rho_{21} - e^{i\omega t} \rho_{12} \right] - \frac{A}{i\hbar} \left[e^{i\omega t} \rho_{12} - e^{-i\omega t} \rho_{21} \right] = \frac{2A}{i\hbar} e^{-i\omega t} \rho_{21} - \frac{2A}{i\hbar} e^{i\omega t} \rho_{12} = \\ & = & \frac{2A}{\hbar} i \rho_{12} e^{i\omega t} + \mathrm{c.c.} = \frac{2A}{\hbar} R_2 \end{array}$$

Ricapitolando, poiché $2A/\hbar = -E_0 p/\hbar = -\Omega_{\rm R}, \, \omega - \omega_{12} = \delta$, si ha

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \begin{pmatrix} \delta R_2 \\ -\delta R_1 + \Omega_R R_3 \\ -\Omega_R R_2 \end{pmatrix}$$

e definito

$$\mathbf{B} \equiv \left(egin{array}{c} \Omega_{\mathrm{R}} \ 0 \ \delta \end{array}
ight)$$

si conclude

$$\frac{d}{dt}\mathbf{R} = \mathbf{R} \times \mathbf{B}$$

di modo che ${\bf R}$ precede attorno a ${\bf B}$ con pulsazione di precessione

$$|\mathbf{B}| = \sqrt{\Omega_{\mathrm{R}}^2 + \delta^2}$$

Il vettore R si dice vettore di Feynman-Vernon-Hellwarth.

Evoluzione del vettore di Feynman La condizione iniziale sia di equilibrio termodinamico, di modo che le coerenze sono nulle e si ha

$$R_1(0) = R_2(0) = 0$$

 $R_3(0) = \rho_{11} - \rho_{22} = \frac{N_1^0 - N_2^0}{N}$

dove N è la popolazione totale e N_i^0 sono le popolazione dell'*i*-esimo livello all'equilibrio termodinamico. Posto che valga la distribuzione canonica,

$$N_1^0 = \frac{N}{Z}e^{-E_1/kT}, \ N_2^0 = \frac{N}{Z}e^{-E_2/kT}$$

Nel caso di transizioni ottiche, la separazione dei livelli è molto più grande dell'agitazione termica, cioè

$$E_{12} \gg kT$$

perciò

$$\frac{N_1^0}{N_2^0} = e^{-E_{12}/kT} \simeq 0$$

da cui

$$R_3^0 \simeq -1.$$

Inversione di popolazione In queste condizioni, se si ha risonanza, $\omega \simeq \omega_{12}$, cioè $\delta \simeq 0$, il vettore \mathbf{R} ruota attorno a un vettore nel piano 12, sicché, per transizioni ottiche, dopo mezzo periodo si ha che \mathbf{R} (T/2) è tutto lungo l'asse 3 e ha valore 1, da cui si ha inversione di popolazione rispetto all'istante iniziale. Il tutto avviene nella stessa situazione descritta nella sottosezione precedente (dove avevamo considerato stati puri per il sistema). Si noti che a T/4 si ha un massimo per le coerenze e $N_1 = N_2$ (impulso $\pi/2$).

IV.2.7 Rilassamento ed equazioni di Bloch ottiche

Rilassamento

Il modello descritto nella sottosezione precedente, **modello di Feynman**, descrive l'evoluzione di un sistema soggetto a campo forte di modo che l'interazione elettromagnetica è preponderante rispetto a quella termica, di modo che possono verificarsi fenomeni quali l'inversione di popolazione. D'altra parte, se spengiamo il campo elettromagnetico, ci aspettiamo che il sistema rilassi verso l'equilibrio termico che, nel caso ottico, è descritto da $R_3 = -1$.

Quello che vogliamo fare adesso è correggere il modello di Feynman in modo da includere l'interazione con il bagno termico, per riuscire a descrivere correttamente il rilassamento.

I termini di rilassamento sono introdotti su basi fenomenologiche, anche se sarebbe possibile derivarne l'espressione usando la teoria quantistica della interazionemicroscopica del sistema con il bagno termico.

Esclusivamente per descrivere il rilassamento, poniamo

$$\begin{array}{rcl} \frac{dR_1}{dt} & = & -\gamma_{\perp}R_1 \\ \frac{dR_2}{dt} & = & -\gamma_{\perp}R_2 \\ \frac{dR_3}{dt} & = & -\gamma_{\parallel}\left(R_3 - R_3^0\right) \end{array}$$

dove R_3^0 è la componente 3 di ${\bf R}$ all'equilibrio termico.In analogia al fenomeno della risonanza magnetica (che vedremo in seguito), γ_{\perp} si dice **rilassamento perpendicolare** e γ_{\parallel} **rilassamento parallelo**.

Una possibile giustificazione delle equazioni scritte sta nell'uso della regola d'oro di Fermi per l'interazione del sistema atomico con il bagno termico: essa predice un decadimento con velocità costante (come discusso per le equazioni di rate).

Il fatto che abbiamo distinto il rilassamento perpendicolare da quello parallelo, deriva dal fatto che essi fanno capo a processi di interazione differenti: il rilassamento perpendicolare è dovuto alla distruzione delle coerenze, laddove il rilassamento parallelo agli scambi energetici con il bagno termico che tendono a far valere una certa legge di distribuzione per le popolazioni.

Rilassamento per emissione spontanea Ma il rilassamento si osserva anche in sistemi non termalizzati a causa della emissione spontanea che tende a diminuire la popolazione dei livelli eccitati. In base a quanto ottenuto

in precedenza, si ha

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{12}N_1$$

$$\frac{dN_2}{dt} = A_{12}N_1$$

da cui

$$R_{3} = \frac{N_{1} - N_{2}}{N} \Longrightarrow \frac{dR_{3}}{dt} = -A_{12} \frac{2N_{1}}{N} = -A_{12} \frac{N_{1} + N_{2} + N_{1} - N_{2}}{N} = -A_{12} (1 + R_{3})$$

cioè $\gamma_{\parallel}=A_{12}$ e $R_3^0=-1$: se il sistema non interagisce con l'ambiente esterno in un tempo dell'ordine di $1/A_{12}$ evolve nella situazione in cui $N_1^0=0$ a causa dell'emissione spontanea. Viceversa, in un sistema non isolato, ma a contatto con la radiazione di corpo nero (ragionamento di Einstein) o con un bagno termico, il sistema evolve verso una situazione stazionaria in cui si può avere popolazione degli stati eccitati (nel caso ottico, però $N_1^0\approx 0$).

Se si considera ancora soltanto l'emissione spontanea, la derivazione di γ_{\perp} risulta molto più complicata essendo questa legata all'evoluzione di $a_i(t)$ più che a quella di $|a_i|^2$ che è data dalla regola d'oro. In certe condizioni si trova comunque

$$\gamma_{\perp} = \frac{A_{12}}{2}.$$

Equazioni di Bloch ottiche La presenza simultanea di un campo elettromagnetico e del bagno termico (oppure dell'emissione spontanea) comportano un'evoluzione del vettore di Feynman che è descritta dalle equazioni di Bloch ottiche

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{R} \times \mathbf{B} - \gamma_{\perp} R_1 \mathbf{i} - \gamma_{\perp} R_2 \mathbf{j} - \gamma_{\parallel} \left(R_3 - R_3^0 \right) \mathbf{k}.$$

Nel caso di campo forte queste equazioni non sono valide perché gli effetti di campo e bagno termico non si sommano.

IV.2.8 Soluzione stazionaria delle equazioni di Bloch ottiche

Soluzione stazionaria delle equazioni di Bloch Andiamo a cercare la soluzione stazionaria delle equazioni di Bloch ottiche. A questo scopo si deve imporre $\dot{\mathbf{R}} = 0$,

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \delta R_2 - \gamma_{\perp} R_1 = & 0 \\ -\delta R_1 + \Omega_{\mathrm{R}} R_3 - \gamma_{\perp} R_2 = & 0 \\ -\Omega_{\mathrm{R}} R_2 - \gamma_{\parallel} \left(R_3 + 1 \right) = & 0 \end{array} \right.$$

da cui

$$\begin{cases} R_1 = \left(\delta/\gamma_{\perp}\right) R_2 \\ R_2 = \left(\Omega_{R}\gamma_{\perp}R_3 / \left(\delta^2 + \gamma_{\perp}^2\right)\right) \\ R_3 + 1 = \left(\Omega_{R}/\gamma_{\parallel}\right) R_2 \end{cases}$$

perciò, risolvendo per R_3

$$R_{3} + 1 = -\frac{\gamma_{\perp}\Omega_{\mathrm{R}}^{2}}{\gamma_{\parallel} \left(\delta^{2} + \gamma_{\perp}^{2}\right)} R_{3} \Longrightarrow R_{3} \left(\frac{\gamma_{\parallel} \left(\delta^{2} + \gamma_{\perp}^{2}\right) + \gamma_{\perp}\Omega_{\mathrm{R}}^{2}}{\gamma_{\parallel} \left(\delta^{2} + \gamma_{\perp}^{2}\right)}\right) = -1$$

$$R_{3} = -\frac{1 + \delta^{2}/\gamma_{\perp}^{2}}{1 + \delta^{2}/\gamma_{\perp}^{2} + \Omega_{\mathrm{R}}^{2}/\left(\gamma_{\perp}\gamma_{\parallel}\right)}$$

Ne viene,

$$R_{2} = -\frac{\Omega_{\mathrm{R}}\gamma_{\perp}}{\delta^{2} + \gamma_{\perp}^{2}} \frac{\gamma_{\parallel} \left(\delta^{2} + \gamma_{\perp}^{2}\right)}{\gamma_{\parallel} \left(\delta^{2} + \gamma_{\perp}^{2}\right) + \gamma_{\perp}\Omega_{\mathrm{R}}^{2}} = -\frac{\Omega_{\mathrm{R}}/\gamma_{\perp}}{1 + \delta^{2}/\gamma_{\perp}^{2} + \Omega_{\mathrm{R}}^{2}/\left(\gamma_{\perp}\gamma_{\parallel}\right)}$$

$$R_{1} = -\frac{\delta\Omega_{\mathrm{R}}/\gamma_{\perp}^{2}}{1 + \delta^{2}/\gamma_{\perp}^{2} + \Omega_{\mathrm{R}}^{2}/\left(\gamma_{\perp}\gamma_{\parallel}\right)}$$

140

Espressioni in funzione dell'intensità L'energia per unità di volume recata dal campo elettromagnetico incidente è

$$u = \frac{E_0^2}{8\pi}$$

$$I = cu = c\frac{E_0^2}{8\pi}$$

da cui

$$\frac{\Omega_{\mathrm{R}}^2}{\gamma_{\perp}\gamma_{\parallel}} = \frac{p^2 E_0^2}{\hbar^2} = \frac{8\pi}{c} \frac{p^2}{\hbar^2} \frac{I}{\gamma_{\parallel}\gamma_{\perp}}$$

Introduciamo l'intensità di saturazione

$$I_{\rm s} \equiv \frac{c\hbar^2}{8\pi} \frac{\gamma_{\parallel} \gamma_{\perp}}{p^2}$$

di modo che

$$\frac{\Omega_{\rm R}^2}{\gamma_\perp \gamma_\parallel} = \frac{I}{I_{\rm s}}.$$

Riscriviamo le formule per ${\bf R}$ in funzione dell'intensità della luce incidente che è un parametro regolabile sperimentalmente

$$R_{1} = \frac{\delta/\gamma_{\perp}^{2}}{1 + \delta^{2}/\gamma_{\perp}^{2} + I/I_{s}} \Omega_{R} R_{3}^{0}$$

$$R_{2} = \frac{1/\gamma_{\perp}}{1 + \delta^{2}/\gamma_{\perp}^{2} + I/I_{s}} \Omega_{R} R_{3}^{0}$$

$$R_{3} = \frac{1 + \delta^{2}/\gamma_{\perp}^{2}}{1 + \delta^{2}/\gamma_{\perp}^{2} + I/I_{s}} R_{3}^{0}$$

dove per R_3^0 possiamo avere -1 (transizioni ottiche) o, più genericamente,

$$R_3^0 = \frac{N_1^0 - N_2^0}{N}$$

con N_i^0 popolazione del livello *i*-esimo in assenza di radiazione elettromagnetica.

Significato dell'intensità di saturazione Vediamo qual è la condizione stazionaria per $N_1 - N_2$:

$$N_1 - N_2 = NR_3 = \frac{1 + \delta^2/\gamma_\perp^2}{1 + \delta^2/\gamma_\perp^2 + I/I_{\rm s}} \left(N_1^0 - N_2^0 \right)$$

e perciò, alla risonanza

$$N_1 - N_2 = \frac{N_1^0 - N_2^0}{1 + I/I_s}$$

L'intensità di saturazione è tale allora da dimezzare la differenza di popolazione presente all'equilbrio termodinamico in condizioni di risonanza.

Parametro di saturazione Un ultimo modo per parametrizzare le soluzioni stazionarie è quello di introdurre il parametro di saturazione

$$s = \frac{\Omega_{\rm R}^2 \gamma_{\perp} / \gamma_{\parallel}}{\gamma_{\perp}^2 + \delta^2}$$

di modo che

$$R_3 = \frac{1}{1+s} R_3^0$$

Larghezza totale delle lorentziane $R_2, R_3(\delta)$

Le curve R_2 e R_3 rispetto a δ sono lorentziane. Per $R_3^0 = -1$, sono entrambe sempre negative. R_2 ha la concavità rivolta verso l'alto e tende a 0 per $\delta \to \infty$, mentre R_3 è rivolta verso il basso e tende a -1. Ambedue hanno le stesse larghezze a metà altezza

$$\Delta \delta = 2 \sqrt{1 + \frac{I}{I_{\rm s}}} \gamma_{\perp}.$$

Come si vede, aumentando l'intensità la riga si allarga.

IV.2.9 Indice di rifrazione e coefficiente di assorbimento

Propagazione di un'onda in un dielettrico Per la propagazione di un'onda elettromagnetica in un dielettrico vale la seguente equazione che si può ottenere a partire dalle equazioni di Maxwell

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}$$

con $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$.

Consideriamo soluzioni tipo onda piana

$$E(t,z) = \frac{1}{2}E_0(t,z)e^{i(\omega t - kz)} + \text{c.c.}$$

 $P(t,z) = \frac{1}{2}P_0(t,z)e^{i(\omega t - kz)} + \text{c.c.}$

Ora.

$$\langle P \rangle = \frac{Np}{2} \left[(R_1 + iR_2) e^{i\omega t} + (R_1 - iR_2) e^{-i\omega t} \right]$$

da cui poniamo

$$P_0 = P_{0r} + iP_{0i} = Np(R_1 + iR_2)$$

sicché

$$P_{0r} = -\frac{(\omega - \omega_{12})/\gamma_{\perp}^{2}}{1 + (\omega - \omega_{12})^{2}/\gamma_{\perp}^{2} + I/I_{s}} \frac{E_{0}p}{\hbar} \frac{N_{2}^{0} - N_{1}^{0}}{N} Np =$$

$$= -\left(N_{2}^{0} - N_{1}^{0}\right) \frac{E_{0}p^{2}}{\hbar} \frac{(\omega - \omega_{12})/\gamma_{\perp}^{2}}{1 + (\omega - \omega_{12})^{2}/\gamma_{\perp}^{2} + I/I_{s}}$$

e

$$\begin{split} P_{0i} &= -\frac{1/\gamma_{\perp}}{1+\delta^2/\gamma_{\perp}^2 + I/I_{\rm s}} \frac{E_0 p}{\hbar} \frac{N_2^0 - N_1^0}{N} N p = \\ &= -\left(N_2^0 - N_1^0\right) \frac{E_0 p^2}{\hbar} \frac{1/\gamma_{\perp}}{1 + \left(\omega - \omega_{12}\right)^2/\gamma_{\perp}^2 + I/I_{\rm s}} \end{split}$$

Suscettività Poiché vale

$$P_0 = \varepsilon_0 \left(\chi' - i \chi'' \right) E_0$$

si ottiene

$$\chi' = \frac{P_{0r}}{\varepsilon_0 E_0} = -\left(N_2^0 - N_1^0\right) \frac{p^2}{\hbar} \frac{\left(\omega - \omega_{12}\right)/\gamma_{\perp}^2}{1 + \left(\omega - \omega_{12}\right)^2/\gamma_{\perp}^2 + I/I_{\rm s}}$$

$$\chi'' = -\frac{P_{0i}}{\varepsilon_0 E_0} = \left(N_2^0 - N_1^0\right) \frac{p^2}{\hbar} \frac{1/\gamma_{\perp}}{1 + \left(\omega - \omega_{12}\right)^2/\gamma_{\perp}^2 + I/I_{\rm s}}$$

Detto questo per risolvere l'equazione d'onda facciamo l'ipotesi di onda lentamente variabile,

sicché

$$\frac{\partial E_0}{\partial z} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0} E_0 + \frac{1}{c} \frac{\partial E_0}{\partial t} = -i \frac{kp}{2\varepsilon_0} P_0$$

con P_0 ricavata sopra tramite le equazioni di Bloch. Il coefficiente di assorbimento dipende da χ'' , mentre l'indice di rifrazione dipende da χ' .

142

Potenza per unità di volume La potenza assorbita per unità di volume dal materiale, risulta

$$W = \mathbf{E} \cdot \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(E_0^* i \omega P_0 \right) = \frac{\varepsilon_0}{2} \omega \chi'' E_0^2$$

sicché

$$W = \frac{\varepsilon_0}{2}\omega \left(N_2^0 - N_1^0\right) \frac{E_0^2 p^2}{\hbar} \frac{1/\gamma_{\perp}}{1 + (\omega - \omega_{12})^2/\gamma_{\perp}^2 + I/I_{\rm s}}.$$

IV.2.10 Forma di riga

Equazioni di rate ed equazioni di Bloch Continuiamo a esaminare un sistema a due livelli in interazione con la radiazione elettromagnetica. Allora dalle equazioni di rate

$$\frac{dN_1}{dt} = -p_{1\to 2}N_1 + p_{2\to 1}N_2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt}$$

da cui, essendo $p_{1\rightarrow 2}=p_{2\rightarrow 1}$, troviamo

$$\frac{d}{dt}(N_1 - N_2) = -2P_{1\to 2}(N_1 - N_2).$$

Dalle equazioni di Bloch, abbiamo invece

$$\frac{d}{dt}\left(N_1 - N_2\right) = N\frac{dR_3}{dt}$$

Ora,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \dot{R}_1 = & \delta R_2 - \gamma_{\perp} R_1 \\ \dot{R}_2 = & -\delta R_1 + \Omega_{\mathrm{R}} R_3 - \gamma_{\perp} R_2 \\ \dot{R}_3 = & -\Omega_{\mathrm{R}} R_2 - \gamma_{\parallel} \left(R_3 + 1 \right) \end{array} \right.$$

Nella terza equazione sostituiamo il valore stazionario per R_2 .

$$R_2 = \Omega_{\rm R} \frac{\gamma_{\perp}}{\gamma_{\perp}^2 + \delta^2} R_3$$

otteniamo

$$\frac{dR_3}{dt} = -\Omega_{\rm R}^2 \frac{\gamma_{\perp}}{\gamma_{\perp}^2 + \delta^2} R_3 - \gamma_{\parallel} \left(R_3 + 1 \right)$$

da cui

$$p_{1\to 2} = \frac{1}{2\hbar^2} \frac{\gamma_{\perp}}{\gamma_{\perp}^2 + \delta^2} E_0^2 p^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{2\gamma_{\perp}}{\gamma_{\perp}^2 + \delta^2} \frac{E_0^2}{8\pi} p^2$$

che va confrontata con la regola di Fermi

$$p_{1\to 2} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{E_0^2}{8\pi} p^2 g \left(\nu - \nu_{12}\right)$$

sicché

$$g(\nu - \nu_{12}) = \frac{2\gamma_{\perp}}{\gamma_{\perp}^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_{12})^2}$$

perciò la forma di riga è una lorentziana. La risoluzione effettuata è valida se le componenti R_1 e R_2 evolvono molto più rapidamente di R_3 alla condizione stazionaria, per cui se si suppone

$$\gamma_{\perp} \gg \gamma_{\parallel}$$
.

La condizione scritta garantisce la possibilità di consistenza per le equazioni di bilancio e per le equazioni di Bloch.

Equazioni di rate per radiazione a banda larga Se accettiamo le equazioni di Bloch, troviamo che le equazioni di rate non sono valide nel caso in cui γ_{\perp} sia paragonabile a γ_{\parallel} . Ne viene che nel caso dell'emissione spontanea le equazioni di rate sono false, il che è spiacevole dal momento che stanno alla base del ragionamento di Einstein. Il punto è che nel ragionamento di Einstein la radiazione interagente col sistema

atomico è a banda larga, perciò bisogna integrare sulla frequenza incidente gli elementi di matrice ρ_{ii} , come si era fatto con la regola d'oro.

IV.2.11 Rilassamento dovuto all'accoppiamento con un reticolo

Interazione con un bagno in assenza di radiazione Vogliamo esaminare con cura il fenomeno del rilassamento indotto dall'interazione di un sistema con un bagno termico. Il sistema non sia soggetto a campi radianti e l'emissione spontanea sia del tutto trascurabile rispetto agli effetti procurati dal bagno termico. Le equazioni di bilancio danno, al solito,

$$\frac{dN_1}{dt} = -p_{1\to 2}N_1 + p_{2\to 1}N_2$$

la cui soluzione stazionaria reca

$$e^{\Delta E/kT} = \frac{N_2^0}{N_1^0} = \frac{p_{1\to 2}}{p_{2\to 1}}$$

la qualcosa può sembrare sorprendente, dal momento che nel caso elettromagnetico le due probabilità risultavano eguali. Del resto, dato che l'hamiltoniana di interazione ha da essere hermitiana, questa differenza nelle probabilità andrebbe imputata alla differenza delle densità degli stati atomici che abbiamo sempre assunto essere eguali (la qualcosa garantirebbe invarianza per time reversal).

Importanza del reticolo Il fatto è che in $p_{1\rightarrow 2}$ e in $p_{2\rightarrow 1}$ compaiono anche elementi del bagno termico e la cosa è, oltre che ragionevole, confortante, perché rende conto del fatto che il rapporto tra le probabilità di transizione è funzione della temperatura (cosa che sarbbe incomprensibile se le probabilità contenessero solo informazioni dal sistema atomico).

Densità degli stati per il bagno termico Le probabilità di transizione devono contenere informazioni sul sistema atomico e sul bagno perché entrambi transiscono ed è l'energia totale (bagno + atomi) a conservarsi. Nel rapporto delle probabilità si semplificano gli elementi di matrice grazie all'hermeticità delle hamiltoniane, mentre, per quanto riguarda le densità degli stati esse si ottengono moltiplicando quella atomica con quella del bagno termico. Siccome quelle atomiche si semplificano, nel rapporto delle probabilità si trova il rapporto delle densità degli stati del bagno termico. Se $E_{\rm bt}$ è l'energia del bagno termico quando il sistema atomico si trova nello stato fondamentale, abbiamo

$$\frac{p_{1\to 2}}{p_{2\to 1}} = \frac{\rho\left(E_{\rm bt}\right)}{\rho\left(E_{\rm bt} - \Delta E\right)}$$

D'altra parte la densità degli stati, nel limite semiclassico (che al bagno termico è certamente applicabile), è il numero di stati microscopici che realizzano la configurazione macroscopica all'energia data, perciò

$$\log \frac{p_{1\to 2}}{p_{2\to 1}} = \log \frac{\rho\left(E_{\rm bt}\right)}{\rho\left(E_{\rm bt} - \Delta E\right)} = \Delta E \frac{d}{dE} \log \rho\left(E\right)|_{E=E_{\rm bt}} = \frac{\Delta E}{k} \left. \frac{dS}{dE} \right|_{E=E_{\rm bt}}$$

d'altra parte, visto che non si ha variazione di volume

$$\left. \frac{dS}{dE} \right|_{E=E_{\rm bt}} = \frac{1}{T}$$

e otteniamo, come si voleva

$$\log \frac{p_{1\to 2}}{p_{2\to 1}} = \frac{\Delta E}{kT}.$$

 $\begin{array}{c} \textbf{Determinazione} \\ \textbf{di} \ \ \gamma_{\parallel} \end{array}$

Tornando alle equazioni di bilancio

$$\frac{d}{dt} \left(N_1 - N_2 \right) = -2 \left(p_{1 \to 2} N_1 - p_{2 \to 1} N_2 \right) = -2 p_{2 \to 1} \left(e^{\Delta E/kT} N_1 - N_2 \right) =$$

$$= -2 p_{2 \to 1} \left(e^{\Delta E/kT} N_1^0 + e^{\Delta E/kT} \left(N_1 - N_1^0 \right) - N_2^0 - \left(N_2 - N_2^0 \right) \right) =$$

$$= -2 p_{2 \to 1} \left(e^{\Delta E/kT} \left(N_1 - N_1^0 \right) - \left(N_2 - N_2^0 \right) \right) \approx$$

$$\approx -2 p_{2 \to 1} \left[\left(N_1 - N_2 \right) - \left(N_1^0 - N_2^0 \right) \right]$$

infine,

$$\gamma_{\parallel} = 2p_{2 \to 1}.$$

IV.2.12 Meccanismi di allargamento omogeneo

Allargamento

La distribuzione $g\left(\omega-\omega_{12}\right)$ che compare nelle formule per la probabilità di transzione elettromagnetica è caratterizzata da una larghezza γ_{\perp} , che rappresenta l'intervallo di frequenze entro le quali può avvenire assorbimento. L'esistenza di questa larghezza può derivare da fenomeni diversi. In questa sottosezione ci occupiamo delle cause che recano allargamento omogeneo. Nella prossima vedremo qualcosa sull'allargamento disomogeneo.

Allargamento per interazione finita Il meccanismo di allargamento è dovuto al tempo finito di interazione tra atomo e radiazione, se T è questo tempo, allora si ha un'allargamento $\Delta\omega=2/T$ che definisce γ_{\perp} .

Cause per l'interazione finita: emissione spontanea...

Ogni processo che contribuisce a rendere T finito interviene nella determinazione di $\Delta\omega$. Oltre alla finitezza intrinseca dei treni d'onda, un intervento che interrompe l'assorbimento di radiazione coerente è l'emissione spontanea. Il tempo di interazione è allora certamente limitato dal tempo di decadimento del livello che vale $1/A_{1\rightarrow 2}$. Come abbiamo visto, se a essere preponderante è l'emissione spontanea, si ha $\gamma_{\perp}=A_{1\rightarrow 2}/2$.

... collisioni atomiche...

Un altro motivo di interruzione dell'evoluzione di assorbimento è dato dalle collisioni tra gli atomi. Queste sconvolgono completamente la matrice densità distruggendo le evoluzioni coerenti. Un limite al tempo di interazione viene allora dall'intervallo tra due collisioni successive $T_{\rm c}$. Si può valutare $T_{\rm c}$ dividendo il libero cammino medio per la velocità media, essendo

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi n a^2}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\mu \pi}}$$

dove n è il numero di atomi per unità di volume, a il diametro di un atomo e μ la massa ridotta di due atomi urtanti. Ponendo p=nkT, si conclude

$$T_{\rm c} = \sqrt{\frac{\mu kT}{\pi}} \frac{1}{4a^2} \frac{1}{p}$$

Sperimentalmente si ottiene

$$\Delta\omega\,[\mathrm{MHz}] = \frac{2}{T_\mathrm{c}} = 2\pi\cdot 10\,p\,[\mathrm{Torr}]\,.$$

... collisioni con il recipiente.

Se invece la pressione è molto bassa, il tempo di collisione è determinato dagli urti contro le pareti. Se L è la lunghezza del recipiente

$$T_{\rm c} = \frac{2L}{\bar{v}}.$$

IV.2.13 Meccanismi di allargamento disomogeneo

Allargamento disomogeneo

Gli allargamenti discussi nella precedente sottosezione erano eguali per tutti gli atomi dell'ensemble e, in questo senso, li abbiamo classificati come allargamenti omogenei.

Allargamenti che agiscono differentemente sui vari atomi si dicono disomogenei. Essi possono presentarsi per la disomogeneità del campione irradiato, siano esse nella configurazione spaziale o in quella delle velocità.

Allargamento per disomogeneità del campione Ad esempio, un motivo dell'allargamento può provenire dal fatto che gli atomi non hanno tutti la medesima H_0 e perciò la separazione ω_{12} è differente a seconda della posizione. H_0 viene, infatti, a dipendere dalla posizione nel caso in cui si irradino ioni in un cristallo. Ad esempio, per il rubino, Na³⁺:Al₂O₃, l'hamiltoniana per lo ione sodio è sì idrogenoide ma contiene termini elettromagnetici di accoppiamento al reticolo che variano in base alla posizione dello ione nel reticolo. Ne viene che sono presenti vari valori di ω_{12} e si osserva assorbimento, in regioni differenti del cristallo, a diversi valori di ω per la radiazione incidente.

La forma di riga dovuta a un rilassamento inomegeneo è una gaussiana

$$g(\nu - \nu_{12}) \propto e^{-(\nu - \nu_{12})^2/(\Delta \nu)^2}$$

per conseguenza del teorema del limite centrale (perturbazione casuale).

Allargamento Doppler Il secondo motivo di allargamento è dovuto alla disomogeneità dei gas nello spazio delle velocità (la velocità degli atomi in un gas è regolata dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann). Nei gas gli atomi possiedono un moto del centro di massa che provoca effetto Doppler, di modo che la frequenza sentita dagli atomi è differente da quella della radiazione inviata dallo sperimentatore.

Se l'asse z individua la direzione della radiazione incidente a frequenza ν_0 , un atomo di massa M, che alla temperatura T si muove con velocità avente componente v_z lungo z, opposta al verso di propagazione della radiazione, avverte una frequenza ν data dall'effetto Doppler:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) \tag{IV.4}$$

Forma di riga per allargamento Doppler Si ha assorbimento se $\nu = \nu_{12}$, sicché la luce alla frequenza ν_0 sarà assorbita solo dagli atomi aventi velocità v_z data dalla formula (IV.4). Dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{Mv_z^2}{2kT}\right) dv_z,$$

imponendo la (IV.4)

$$v_z = c \frac{\nu_{12} - \nu_0}{\nu_0} \approx c \frac{\nu_{12} - \nu_0}{\nu_{12}}$$

$$g(\nu_0) = f(v_z) \left| \frac{dv_z}{d\nu_0} \right| = f\left(c \frac{\nu_{12} - \nu_0}{\nu_{12}}\right) \frac{c}{\nu_{12}} =$$

$$= \frac{c}{\nu_{12}} \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu_{12} - \nu_0}{\nu_{12}}\right)^2\right]$$

da cui

$$\Delta \nu_0 = \sqrt{\frac{2kT}{M}} \frac{\nu_{12}}{c}$$

Forma di riga nella pratica

La forma di riga è quindi una gaussiana con larghezza proporzionale alla separazione dei livelli. Si deve notare che, nella pratica, i meccanismi di allargamento omogeneo e disomogeneo intervengono contemporaneamente sicché quello che si osserva è una convoluzione di una gaussiana e una lorentziana (tipicamente si hanno delle lorentziane il cui inviluppo è dato dalla gaussiana se l'allargamento disomogeneo è molto più marcato di quello omogeneo).

IV.3 Laser e maser

IV.3.1 Coefficiente di assorbimento

Il coefficiente di assorbimento descrive la variazione di intensità di un'onda elettromagnetica che si propaga attraverso un mezzo che assorbe. Al solito, consideriamo un'onda monocromatica e un sistema materiale a due livelli.

Equazione per I(z)

Inviamo sul nostro campione una radiazione con densità di energia

$$u = \frac{E_0^2}{8\pi}$$

L'intensità dell'onda, potenza per unità di area, vale allora

$$I = cu$$
.

Se z è la direzione di propagazione dell'onda, vogliamo determinare l'andamento di I(z). Possiamo scrivere

$$dI = k(z) I(z) dz$$

e se k è costante,

$$I = I(0) e^{-kz}.$$

Calcoliamo k applicando le equazioni della teoria dell'interazione radiazione materia. In queste condizioni, dal teorema di Poynting si ha

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial I}{\partial z},$$

sicché andiamo a valutare il primo membro.

Calcolo del coefficiente di assorbimento k

Se n_i è la popolazione del livello i per unità di volume, abbiamo, per assorbimento

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\mathrm{ass}} = -h\nu \left|\frac{dn_2}{dt}\right| = -h\nu B_{2\to 1}g\left(\nu - \nu_{12}\right)u_{\nu}\left(\nu\right)n_2$$

per emissione stimolata (visto che i fotoni emessi sono indistinguibili da quelli incidenti)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\text{es}} = h\nu \left| \frac{dn_1}{dt} \right| = h\nu B_{1\to 2}g\left(\nu - \nu_{12}\right)u_{\nu}\left(\nu\right)n_1$$

laddove il contributo dell'emissione spontanea è trascurabile, perché essa dà luogo a fotoni diffusi sull'angolo solido, mentre noi siamo interessati alla radiazione lungo z. Ne viene che

$$\frac{\partial I}{\partial z} = h\nu g \left(\nu - \nu_{12}\right) \frac{I}{c} \left[B_{1\to 2} n_1 - B_{2\to 1} n_2\right]$$

perciò

$$k = \frac{h\nu}{c}g(\nu - \nu_{12}) \left[B_{2\to 1}n_2 - B_{1\to 2}n_1\right] = \frac{h\nu}{c}g(\nu - \nu_{12}) B_{2\to 1} \left[n_2 - \frac{B_{1\to 2}}{B_{2\to 1}}n_1\right] = \frac{h\nu}{c}g(\nu - \nu_{12}) B_{2\to 1} \left[n_2 - \frac{g_2}{g_1}n_1\right]$$

Sia ha che k > 0 (assorbimento) se

$$\frac{n_2}{n_1} > \frac{g_2}{g_1}$$

Considerando solo l'equilibrio termodinamico

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2 - E_1)/kT} > \frac{g_2}{g_1}$$

avremmo assorbimento.

Calcolo di $n_2 - n_1$

Tuttavia, tornando per semplicità al caso non degenere, in presenza di radiazione elettromagnetica, posto $B_{1\to 2}=B_{2\to 1}\equiv B$, abbiamo

$$\frac{d}{dt}\left(n_{2}-n_{1}\right)=-2B\frac{I}{c}g\left(\nu-\nu_{12}\right)\left(n_{2}-n_{1}\right)+\gamma_{\parallel}\left[\left(n_{2}^{0}-n_{1}^{0}\right)-\left(n_{2}-n_{1}\right)\right]$$

che ha come soluzione stazionaria

$$0 = -2B \frac{I}{c} g \left(\nu - \nu_{12}\right) \left(n_2 - n_1\right) + \gamma_{\parallel} \left(n_2^0 - n_1^0\right) - \gamma_{\parallel} \left(n_2 - n_1\right)$$

$$\left(n_2 - n_1\right) = \frac{n_2^0 - n_1^0}{1 + 2BIg \left(\nu - \nu_{12}\right) / \left(\gamma_{\parallel}c\right)} = \frac{n_2^0 - n_1^0}{1 + I/I_s \left(\nu\right)}$$

avendo definito l'intensità di saturazione

$$I_{\mathrm{s}}\left(\nu\right) \equiv \frac{\gamma_{\parallel}c}{2Bg\left(\nu - \nu_{12}\right)}.$$

Coefficiente di assorbimento Infine.

$$k = \frac{h\nu}{c} g(\nu - \nu_{12}) B_{2\to 1} \frac{n_2^0 - n_1^0}{1 + I/I_s(\nu)}.$$

Se denominiamo k_0 il valore del coefficiente di assorbimento alla risonanza quando $I \to 0$,

otteniamo

$$k_0 = \frac{h\nu}{c}g(0) B_{2\to 1} \left(n_2^0 - n_1^0\right) = \frac{\omega}{c} \frac{4\pi p^2}{3\hbar\gamma_\perp} \left(n_2^0 - n_1^0\right)$$

quindi,

$$k = k_0 \frac{g(\nu - \nu_{12})}{g(0)} \frac{1}{1 + I/I_s(\nu)}$$

In generale, alla risonanza

$$k = \frac{k_0}{1 + I/I_{\rm s}},$$

da cui

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{k_0}{1 + I/I_s}I$$

e per $I \to \infty$,

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{k_0}{1/I + 1/I_s} \to -k_0 I_s = \frac{h\nu}{c} g\left(0\right) B_{2\to 1} \left(n_2^0 - n_1^0\right) \frac{\gamma_{\parallel} c}{2B_{2\to 1} g\left(0\right)} = h\nu \frac{\gamma_{\parallel}}{2} \left(n_2^0 - n_1^0\right)$$

il che significa che per intensità incidente molto alta, l'intensità assorbita satura a un limite pari a $k_0I_{\rm s}$ che dipende solo da γ_{\parallel} , cioè dal solo parametro che governa la dissipazione. In queste condizioni i due livelli tendono ad essere equipopolati, $n_1=n_2$, cioè l'emissione eguaglia l'assorbimento ed è il rilassamento γ_{\parallel} la causa della presenza dell'asintoto.

IV.3.2 Inversione di popolazione

Laser e maser Abbiamo visto come

$$k = \frac{h\nu}{c} g \left(\nu - \nu_{12}\right) B_{2 \to 1} \frac{n_2^0 - n_1^0}{1 + I/I_s(\nu)}$$

di modo che k>0 se n_2^0 e n_1^0 rappresentano le popolazioni all'equilibrio termodinamico. Se riusciamo a produrre un'inversione di popolazione, allora k<0, perciò l'intensità dell'onda incidente aumenta durante la propagazione nel mezzo. In queste condizioni, dunque, siamo in grado di costruire un'amplificatore per la radiazione elettromagnetica alla frequenza ν_{12} . Un dispositivo amplificatore che si basi sull'inversione di popolazione si chiama, per ν_{12} nel visibile o nell'ultravioletto, laser, per ν_{12} nelle microonde, maser.

Maser ad ammoniaca

I sistemi a due livelli si invertono generalmente tramite impulsi π , cioè in presenza di campo forte e questo significa chesi richiedere un laser per costruirne un altro. Un eccezione a questo aspetto è costituita dal maser ad ammoniaca. In esso, i due livelli dell'inversione della popolazione corrispondono a una posizione diversa dell'atomo di azoto (rispetto al piano degli idrogeni. A condizioni di temperatura ambiente, essendo $h\nu_{12}/kT\approx 1/250$, i due livelli sono equipopolati. La differenza principale tra i livelli è il diverso momento di dipolo elettrico, così, in un esperimento alla Stern-Gerlach (con campo elettrico disomogeneo) è possibile selezionare le molecole nello stato eccitato e quindi preparare un sistema con popolazioni invertite.

Sistemi a tre livelli: microonde In generale, però occorre considerare sistemi a tre livelli. Vogliamo operare l'inversione di popolazione tra i livelli 1 e 2 in un sistema a tre livelli, con separazione nelle microonde. Sia $\hbar\nu_{12}$, $\hbar\nu_{23} \ll kT$. Abbiamo

$$\begin{array}{rcl} N_3^0 & = & N_2^0 \left(1 + \frac{\hbar \nu_{23}}{kT} \right) \\ \\ N_1^0 & = & N_2^0 \left(1 - \frac{\hbar \nu_{12}}{kT} \right) \end{array}$$

L'applicazione di una intensa onda elettromagnetica in risonanza con ν_{13} , comporta

$$N_1 = N_3 = N_2^0 \left(1 + \frac{\hbar \left(\nu_{23} - \nu_{12} \right)}{2kT} \right) = N_2^0 \left(1 + \frac{\hbar \left(\nu_{23} - \nu_{12} \right)}{2kT} \right)$$

di modo che se

$$\nu_{23} > \nu_{12}$$

si ha inversione di popolazione tra i livelli 1 e 2; se, invece, $\nu_{23} < \nu_{12}$, allora abbiamo inversione tra i livelli 2 e 3.

Pompaggio ottico Consideriamo un sistema in cui il livello 1 sia separato da frequenze ottiche rispetto agli altri due, i quali abbiano separazione a microonde o in radiofrequenza.

In questo modo l'emissione spontanea tra il livello 2 e il livello 3 è trascurabile (potremmo anche considerare sistemi per cui la transizione tra 2 e 3 è proibita, almeno in approssimazione di dipolo). Applicando una radiazione elettromagnetica in risonanza con ν_{13} , gli atomi sono pompati dal fondamentale al livello 1. Dal livello 1 gli atomi decadono verso il livello 2 e qui sono intrappolati (almeno in approssimazione di dipolo), oppure verso il livello 3 e da qui ripompati in 1. È facile convincersi che la soluzione stazionaria in presenza di pompaggio ottico prevede una concentrazione di popolazione nel livello 2. Si registra allora inversione totale di popolazione tra 2 e 3. A causa dei processi di rilassamento collisionale, l'inversione tra 2 e 3 non sarà totale, ma sarà pur sempre presente. Si noti che il pompaggio ottico non richiede una grossa intensità per la radiazione invertente.

Pompaggio per separazioni ottiche Si usano processi simili per il pompaggio utile all'inversione di sistemi con separazioni nel campo ottico. Consideriamo ad esempio un laser a rubino. In esso i livelli (in campo ottico) da invertire sono quelli degli ioni ${\rm Cr}^{3+}$ contenuti in una matrice cristallina di ${\rm Al}_2{\rm O}_3$. In questo caso il livello superiore è costituito da una banda di livelli disposti in un intervallo continuo di energia. Da tale banda, attraverso processi di rilassamento **non** radiativi (per accoppiamento con i fononi del cristallo) si verifica un decadimento al livello 2. Un decadimento del genere avviene in tempi molto corti

$$\tau_{1\to 2} = 1/p_{1\to 2} = 10^{-7} \,\mathrm{s}$$

per cui tutti gli atomi sono velocemente trasferiti al livello 2. Il livello 2 decade radiativamente al fondamentale tramite emissione spontanea che avviene in tempi dell'ordine

$$\tau_{2\to 3} = 1/A_{2\to 3} = 3 \times 10^{-3} \,\mathrm{s}$$

emettendo radiazione di lunghezza d'onda $\lambda = 6943$ Å. L'eccitazione da 3 a 1 viene effettuata tramite assorbimento di radiazione emessa da una lampada impulsata a flash. Come si vede si realizza inversione di popolazione per tempi di qualche millisecondo.

IV.3.3 Laser e maser

Laser e maser

Come detto l'inversione di popolazione consente la costruzione di un amplificatore nella regione del visibile o delle microonde. Un amplificatore può diventare un oscillatore se si utilizza, come in elettronica, una reazione positiva, cioè se parte del segnale in uscita viene rinviato all'ingresso dell'amplificatore. In questa maniera si ottiene un oscillatore laser (Light Amplification by Stimulated Emission Radiation) oppure un maser (Microwave al posto di Light). Lo studio dei laser e dei maser viene compiuto in elettronica quantistica dove i concetti dell'elettronica sono trasferiti a sistemi quantistici.

Per realizzare la reazione positiva in un laser o in un maser, si racchiude il mezzo amplificatore in una cavità fatta da un sistema di specchi (guide d'onda per le microonde) che riflettono la radiazione elettromagnetica in corrispondenza a una ben determinata frequenza.

Cavità ad anello

La cavità più semplice da studiare è quella ad anello nella quale quattro specchi costringono la radiazione a tornare su se stessa. La reazione positiva non ha coefficiente unitario a causa delle perdite sugli specchi e a causa del fatto che parte della radiazione viene estratta dalla cavità per essere utilizzata all'esterno (uno degli specchi è semiriflettente).

Perdite e fattore di merito Le condizioni di oscillazione sono espresse attraverso il fattore di merito Q della cavità. Se V è il volume della nostra cavità e u è l'energia per unità di volume, l'energia contenuta nella cavità vale

$$\mathcal{E} = Vu$$

Se supponiamo che l'anello abbia lunghezza L e la radiazione sia confinata su una sezione

trasversa pari a S, scriviamo

$$\mathcal{E} = SLu$$
.

Se indichiamo con P_u e P_d le perdite di potenza a causa, rispettivamente, dell'estrazione di radiazione dalla cavità e della disssipazione, abbiamo

$$-\frac{d\mathcal{E}}{dt} = P_d + P_u$$

In regime lineare (regola d'oro di Fermi), vale

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = -\frac{1}{\tau}\mathcal{E}$$

sicché (in assenza dell'amplificatore)

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}(0) e^{-t/\tau}.$$

Siamo finalmente in grado di introdurre il fattore di merito

$$Q = \tau \omega$$

dove ω è la pulsazione della radiazione elettromagnetica nella cavità.

Fattore di merito e larghezza spettrale Se \mathcal{E} decade esponenzialmente, allora il campo elettrico ha un andamento del tipo

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} e^{-t/2\tau}$$

di modo che la distribuzione spettrale di Fourier risulta

$$E(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} E(t) e^{i\Omega t} dt = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} e^{-t/2\tau} e^{i\Omega t} dt =$$

$$= \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{i(\Omega - \omega)t} e^{-t/2\tau} dt = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{i[(\Omega - \omega) + i/2\tau]}$$

per cui

$$u(\Omega) = \frac{|E(\Omega)|^2}{8\pi} = \frac{|E_0|^2}{16\pi^2} \frac{1}{(\Omega - \omega)^2 + 1/4\tau^2}$$

di modo che l'intensità è distribuita attorno a ω secondo una lorentziana che ha larghezza totale a metà altezza

$$\left(\frac{\Delta\Omega}{2}\right)^2 = \frac{1}{4\tau^2} \Longrightarrow \Delta\Omega = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{Q}$$

sicchè il fattore di merito è legato alla larghezza in frequenza angolare della radiazione laser (maser). Chiaramente, vogliamo che Q sia più grande possibile.

 $\begin{array}{c} \textbf{Calcolo del} \\ \textbf{fattore di merito} \\ \textbf{per} \ P_d = 0 \end{array}$

Il fattore di qualità dipende dalle perdite e queste dalla tecnologia della costruzione. Nel caso in cui $P_d = 0$, se R è il coefficiente di riflessione dello specchio semiriflettente, poiché Suc è l'energia incidente (nell'unità di tempo) sullo specchio semiriflettente, si ha

$$P_u = Suc(1-R)$$

pertanto

$$Q = \omega \tau = \omega \frac{\mathcal{E}}{P_u} = \omega \frac{SLu}{(1-R)Suc} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{L}{(1-R)}$$

visto che

$$\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Dunque, per una cavità di lunghezza $L=50\,\mathrm{cm}$ con $\lambda=0.5\,\mu\mathrm{m}$ e R=0.98, abbiamo $Q=3\times10^8$. Nei maser in cui si adoperano guide d'onda R diminuisce e con ciò Q diminuisce.

Condizione di oscillazione

Vediamo di determinare adesso le condizioni di oscillazione. La radiazione incidente sul mezzo amplificatore nell'unità di tempo è Scu, sicché

$$d(Scu) = |k| Scu dz = \frac{\hbar \omega}{c} g(\nu - \nu_{12}) B(N_1 - N_2) Scu dz$$

se il mezzo amplificatore è lungo l, allora per $|k| l \ll 1$,

$$\Delta \left(Scu \right) = \frac{\hbar \omega}{c} g \left(\nu - \nu_{12} \right) B \left(N_1 - N_2 \right) Scul \tag{IV.5}$$

Pertanto nel passaggio della radiazione elettromagnetica dentro il mezzo amplificatore, l'energia $\mathcal{E} = SLu$ aumenta della quantità ottenuta dalla (IV.5), sicché se $\eta = l/L$,

$$\Delta \left(Scu \right) = \hbar \omega g \left(\nu - \nu_{12} \right) B \left(N_1 - N_2 \right) SuL\eta$$

siccome questo aumento avviene nel tempo T = L/c, si ha

$$\frac{\Delta \mathcal{E}}{T} = \eta \hbar \omega g \left(\nu - \nu_{12} \right) B \left(N_1 - N_2 \right) \mathcal{E}$$

Questo incremento di energia può produrre un'oscillazione nel caso in cui il guadagno è superiore alle perdite. Queste ultime, nell'unità di tempo valgono $\mathcal{E}/\tau = \mathcal{E}\omega/Q$, perciò

$$\eta\hbar\omega g\left(\nu-\nu_{12}\right)B\left(N_{1}-N_{2}\right)\geq\frac{\omega}{Q}$$

ossia

$$Q = \frac{1}{\eta \hbar g \left(\nu - \nu_{12}\right) B \left(N_1 - N_2\right)}$$

Si noti che nella formula di sopra si dovrebbero calcolare N_1 e N_2 in funzione dell'energia u, ossia

$$N_2 - N_1 = \frac{N_2^0 - N_1^0}{1 + I/I_s}$$

d'altra parte, alla soglia delle oscillazioni, I=0, perciò $N_2-N_1=N_2^0-N_1^0$.

IV.3.4 Caratteristiche di laser e maser

Caratteristiche della luce emessa da laser e maser Le importanti caretteristiche di laser e maser vanno ricondotte al processo di amplificazione nel mezzo atomico che si basa sull'emissione indotta. Siccome, in questo processo, i fotoni emessi sono del tutto identici a quelli incidenti, tutti i fotoni prodotti dal laser risultano eguali a quello che ha innescato l'oscillazione. Ne viene che il numero di celle di spazio delle fasi cui appartengono i fotoni laser è estremamente piccolo (circa 1), di modo che si ha elevata direzionalità, possibilità di focalizzazione su un area molto piccola (sicché intensità elevata), grande coerenza spaziale. Inoltre, poiché le celle interessate sono poche, si ha pure un elevato grado di coerenza temporale il che consente l'ottenimento di figure di interferenza anche per differenze di cammino ottico grandi (possibilità di misurare oggetti lunghi con un interferometro di Michelson).

Limitazioni per emissione spontanea La possibilità che $g \neq 1$ deriva dal fatto che possono esserci più fotoni in grado di produrre l'oscillazione. L'innesco dell'oscillazione avviene per emissione spontanea e questo comporta un limite inferiore alla coerenza temporale. L'emissione spontanea produce una fluttuazione nel campo elettrico in uscita. Dalla teoria dei laser emerge che la larghezza di riga dei laser è determinata da questo processo di fluttuazione e vale

$$\Delta\omega_{\rm L} = \frac{\hbar\omega}{2P_{\rm L}} \left(\Delta\omega_{\rm C}\right)^2$$

dove $\Delta\omega_{\rm C}$ è la larghezza di cavità calcolata nella sottosezione precedente, mentre $P_{\rm L}$ è la potenza di uscita del laser.

Per un laser a He – Ne, $P_{\rm L}=1\,{\rm mW},\,\lambda=6328\,{\rm \AA},\,{\rm da~cui,~con~il}~Q=3\times10^8$ trovato prima,

$$\Delta\omega_{\rm L} = 2\pi \times 10^{-3} \,\rm s^{-1}$$

IV.4 Risonanza magnetica

IV.4.1 Descrizione classica

Introduzione Consideriamo un sistema avente magnetizzazione \mathcal{M} , immerso in un campo magnetico \mathbf{H}_0 .

Possiamo pensare di avere a disposizione un insieme di spin su un reticolo cristallino come nel caso della demagnetizzazione adiabatica (capitolo II). Se μ_i è il momento magnetico dell'i-esimo spin, allora

$$\mathcal{M} = \frac{1}{V} \sum_{i} \mu_{i}.$$

Se γ è il fattore giromagnetico del sistema, l'equazione di evoluzione per la magnetizzazione risulta

$$\frac{d}{dt}\mathcal{M} = \gamma \mathcal{M} \times \mathbf{H}_0.$$

Allora il vettore $\mathcal M$ precede attorno alla direzione individuata da $-\mathbf H_0$ con velocità angolare

$$\omega_0 = \gamma \left| \mathbf{H}_0 \right|$$

pari alla pulsazione di Larmor.

Se per γ prendiamo il fattore giromagnetico dell'elettrone, troviamo, per campi ragionevoli, 3000 G, frequenze dell'ordine delle microonde. Se invece utilizziamo sistemi di spin nucleari, allora andiamo a lavorare in radiofrequenza, $10^7\,\mathrm{Hz}$.

Sistemi di riferimento rotanti Lo studio della risonanza magnetica può essere effettuato più comodamente utilizzando un sistema di riferimento rotante R rispetto al laboratorio L. Siano \mathcal{C} e \mathcal{B} due terne ortonormali destrorse fissa rispettivamente in L e R. Consideriamo il moto di un punto come visto dai due riferimenti, rispetto alle due terne. Sia $\mathbf{q}(t)$ il vettore che rappresenta il moto rispetto alla terna \mathcal{B} e sia $\mathbf{x}(t)$ l'analogo rispetto a \mathcal{C} . Se $R_t \in SO(3;\mathbb{R})$ rappresenta la matrice che consente di passare da \mathcal{B} a \mathcal{C} , allora, nel caso in cui le origini dei riferimenti coincidano ad ogni tempo

$$\mathbf{x}(t) = R_t \mathbf{q}(t)$$

Vogliamo vedere come si esprime la derivata da $\mathbf{x}(t)$ nel tempo. Abbiamo

$$\dot{\mathbf{x}}\left(t\right) = \frac{dR_t}{dt}\mathbf{q}\left(t\right) + R_t\dot{\mathbf{q}}$$

Possiamo scrivere

$$\frac{dR_{t}}{dt}\mathbf{q}\left(t\right) = \left(\frac{dR_{t}}{dt}R_{t}^{t}\right)R_{t}\mathbf{q}\left(t\right)$$

e notare che la matrice che moltiplica $R_{t}\mathbf{q}\left(t\right)$ è antisimmetrica, infatti,

$$0 = \frac{d}{dt} \left(R_t^t R_t \right) = \frac{dR_t}{dt} R_t^t + R_t \frac{dR_t^t}{dt} \Longleftrightarrow \frac{dR_t}{dt} R_t^t = -\left(\frac{dR_t}{dt} R_t \right)^t,$$

sicché esiste un vettore $\Omega(t)$ talché

$$\left(\frac{dR_{t}}{dt}R_{t}^{t}\right)R_{t}\mathbf{q}\left(t\right) = \mathbf{\Omega}\left(t\right) \times R_{t}\mathbf{q}\left(t\right)$$

e $\Omega(t)$, espresso nelle coordinate C, si dice velocità angolare di R rispetto a L. Infine,

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{\Omega}(t) \times R_t \mathbf{q}(t) + R_t \dot{\mathbf{q}}$$

Studio della risonanza in un riferimento rotante Sia $\mathbf{x}(t)$ il vettore \mathcal{M} e sia \mathbf{M} il corrisponente $\mathbf{q}(t)$. Allora

$$\gamma \mathcal{M} \times \mathbf{H}_{0} = \frac{d\mathcal{M}}{dt} = \mathbf{\Omega}(t) \times R_{t} \mathbf{M}(t) + R_{t} \dot{\mathbf{M}}(t)$$

Scegliamo il terzo vettore di \mathcal{B} e \mathcal{C} parallelo ed equiverso a \mathbf{H}_0 . Ne viene che R_t è una rotazione attorno a \mathbf{H}_0 (che, perciò è autovettore all'autovalore 1 di R_t) e che, quindi, Ω è parallelo a \mathbf{H}_0 . Inoltre sia Ω (t) $\equiv \Omega$ indipendente dal tempo, abbiamo

$$\gamma R_t \mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 = R_t R_t^{-1} \mathbf{\Omega} \times R_t \mathbf{M}(t) + R_t \dot{\mathbf{M}}$$

definiamo

$$\omega \equiv R_t^{-1} \mathbf{\Omega}$$

vettore velocità angolare rispetto alla terna rotante \mathcal{B} . Allora, grazie al fatto che il prodotto

vettoriale è pseudovettoriale,

$$\gamma R_t \mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 = R_t \left[\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} + \dot{\mathbf{M}} \right]$$

Per il primo membro, essendo \mathbf{H}_0 autovettore di R_t^{-1} all'autovalore 1,

$$R_t \mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 = R_t \left(\mathbf{M} \times R_t^{-1} \mathbf{H}_0 \right) = R_t \left(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 \right)$$

In definitiva,

$$\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} + \dot{\mathbf{M}}$$

da cui

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M}$$

Campo rotante Se, oltre a \mathbf{H}_0 fosse stato presente un campo addizionale \mathbf{H}_1 , avremmo avuto

$$\gamma R_t \mathbf{M} \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1) = R_t \left[\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} + \dot{\mathbf{M}} \right]$$

da cui

$$R_t \mathbf{M} \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1) = R_t \left[\mathbf{M} \times (\mathbf{H}_0 + R_t^{-1} \mathbf{H}_1) \right]$$

e, in definitiva

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times (\mathbf{H}_0 + R_t^{-1} \mathbf{H}_1) - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M}$$

Tutti i vettori tranne \mathbf{H}_1 sono espressi rispetto a \mathcal{B} .

Se $\mathbf{H}_1 = 0$, allora, scelto

$$\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}_0 = \boldsymbol{\omega}_0$$

allora M sarebbe costante in R.

Ammettiamo ora che \mathbf{H}_1 sia non nullo e che ruoti con velocità angolare $\boldsymbol{\omega}$ nel piano ortogonale a \mathbf{H}_0 . Questo significa che $R_t^{-1}\mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_1'$ (\mathbf{H}_1 nella terna $\boldsymbol{\mathcal{B}}$) è costante e perciò

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \mathbf{M} \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1') - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M}$$

Sia $\mathcal{B} = \langle \mathbf{x}_R, \mathbf{y}_R, \mathbf{z}_R \rangle$, allora \mathbf{z}_R è parallelo a \mathbf{H}_0 e perciò a $\boldsymbol{\omega}$ e $\boldsymbol{\omega}_0$ e scegliamo \mathbf{x}_R parallelo a \mathbf{H}_1' . Infine, indichiamo con H_0, ω, ω_0 le componenti dei vettori $\mathbf{H}_0, \omega, \omega_0$ rispetto a \mathbf{z}_R e con H_1 la componente di \mathbf{H}_1' , rispetto a \mathbf{x}_R .

Ne abbiamo che in R, M precede attorno a $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1'$ con velocità angolare

$$\omega_{\rm R}^{\rm p} = \sqrt{\left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + H_1^2} = \sqrt{\frac{\left(\omega - \omega_0\right)^2}{\gamma^2} + H_1^2}.$$

Alla risonanza, $\omega = \omega_0$ si definisce

$$\omega_{\mathrm{R}}^{\mathrm{p}} = \frac{H_1}{\gamma} \equiv \Omega_{\mathrm{R}}$$

con Ω_R frequenza di Rabi. Sempre alla risonanza, si ottiene, nel riferimento rotante, che la magnetizzazione ruota attorno a un asse nel piano ortogonale a \mathbf{H}_0 . Se inizialmente \mathbf{M} è lungo \mathbf{H}_0 , si ha la rotazione massima per il vettore \mathbf{M} all'accensione di \mathbf{H}_1 .

Produzione sperimentale del campo rotante Sperimentalmente non si riescono a produrre campi \mathbf{H}_1 rotanti, ma solo polarizzati linearmente. Si immagina allora il campo polarizzato linearmente come sovrapposizione di due campi rotanti σ_+ e σ_- e si suppone che solo la componente rotante nel verso giusto abbia interesse (in effetti, l'altra, nel riferimento rotante, varia con pulsazione 2ω e si può dimostrare che per H_1 sufficientemente piccolo i suoi effetti sono effettivamente trascurabili; viceversa se H_1 è grande la componente controrotante comporta uno shift della frequenza di risonanza: effetto Bloch-Siegert).

Meccanismi di rilassamento Vogliamo esaminare i meccanismi di rilassamento. Andiamo per gradi: anzitutto supponiamo di avere acceso solo il campo \mathbf{H}_0 . In assenza di fenomeni di rilassamento, la magnetizzazione precede attorno a \mathbf{H}_0 come abbiamo visto sopra. Se invece ammettiamo che gli spin possano comunicare tra loro (per ora trascuriamo l'interazione con un termostato), l'equazione di moto per \mathcal{M} dovrà subire una correzione. Poiché l'energia del sistema vale $-\mathcal{M} \cdot \mathbf{H}_0$ ed

essa si conserva, concludiamo che \mathcal{M}_z è costante (come nel caso in cui gli spin erano supposti isolati e non interagenti). Il rilassamento interesserà allora le componenti trasversali, \mathcal{M}_{\perp} . Nel riferimento rotante, in assenza di mutue interazioni, \mathbf{M}_{\perp} è un vettore costante. Dunque, anche se consideriamo le interazioni, all'istante iniziale \mathbf{M}_{\perp} assume il valore che avrebbe avuto per spin isolati. A questo punto, l'interazio dipolo-dipolo tra gli spin interferisce con \mathbf{H}_0 sicché le fasi relative di rotazione dei singoli momenti magnetici $\boldsymbol{\mu}_i$ cominciano a cambiare con il tempo. Il "ventaglio" degli spin si apre sempre di più, finché $\mathbf{M}_{\perp}=0$. Bloch individuò su basi sperimentali la seguente legge di rilassamento

$$\frac{d\mathbf{M}_{\perp}}{dt} = -\frac{\mathbf{M}_{\perp}}{T_2}.$$

La costante tempo T_2 si dice di **rilassamento trasversale**. Il meccanismo di rilassamento presentato è irreversibile.

Rilassamento disomogeneo Un'altra causa di rilassamento deriva dalle imperfezioni del campo magnetico \mathbf{H}_0 . Per vederlo meglio, torniamo a trascurare l'interazione dipolare. L'evoluzione temporale determinata per \mathcal{M} dipende in modo importante dal fatto che il campo \mathbf{H}_0 sia uniforme, d'altra parte questa condizione è difficile da realizzare nella pratica.

L'effetto della non uniformità del campo magnetico è molto interessante se si comprende che ogni spin rimane, per tutta la durata dell'esperimento, nella stessa posizione e che a ruotare è il momento di dipolo (per effetto del moto del vettore di spin nello spazio degli spin). Ne viene che ogni spin nel nostro cristallo risente sempre dello stesso campo \mathbf{H}_0^i se questo è costante. Quindi, ogni spin, singolarmente, precede attorno a z ma con una frequenza di Larmor che dipende da H_0^i cioè dal campo magnetico nella posizione in cui è sito lo spin. A causa delle disomogeneità nel campo, gli spin ruotano con velocità diverse, ancora, il ventaglio si apre e la magnetizzazione trasversale decade (laddove, anche in questo ragionamento, la componente longitudinale resta costante).

Questo secondo processo di rilassamento viene schematizzato attraverso l'equazione fenomenologica

$$\frac{d\mathbf{M}_{\perp}}{dt} = -\frac{\mathbf{M}_{\perp}}{T_2^*}$$

Mentre il primo processo di rilassamento è un **allargamento omogeneo**, il secondo è chiaramente **disomogeneo** e — a differenza del primo — è reversibile, come avremo modo di vedere quando tratteremo gli **echi di spin**.

Se si presentano entrambi i fenomeni di allargamento definiamo T_2 la costante tempo del decadimento e, inoltre, scriviamo

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{\text{hom}}} + \frac{1}{T_2^*}$$

separando gli effetti dei due processi.

Rilassamento longitudinale

Adesso rimuoviamo il vincolo di energia costante e consentiamo agli spin di scambiare energia con il termostato. Allora \mathcal{M}_z non è più costante, ma subisce anch'esso decadimento verso il valore di equilibrio termodinamico, cioè

$$\mathcal{M}_{eq} = \chi \mathbf{H}_0$$

Il processo è descritto dall'equazione di Bloch per il rilassamento longitudinale

$$\frac{d\mathcal{M}_{\parallel}}{dt} = -\frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_{eq}}{T_1}$$

con T_1 costante tempo di **rilassamento longitudinale**.

 T_1 misura l'efficienza di scambio energetico tra il sistema di spin e il termostato, mentre T_2 non coinvolge scambi energetici. Ragionevolmente, $T_1 > T_2$, infatti il sistema può perdere energia solo in quanti $\hbar\omega_0$, perciò non è facile drenare energia dal sistema. Nell'NMR (acqua) abbiamo $T_1 = 4\,\mathrm{s}$, $T_2 \simeq \mathrm{ms}$; nell'ESR (electronic spin resonance) $T_1 = 10^{-4}\,\mathrm{s}$ e $T_2 \simeq 8\times 10^{-7}\,\mathrm{s}$, da cui $T_1 \gg T_2$.

Come abbiamo visto, con il modello di Feynman è possibile considerare le equazioni di Bloch nel caso ottico. In questo caso, il rapporto tra le costanti tempo è radicalmente diverso a

causa dell'emissione spontanea, infatti $T_2 > T_1$ e si ha $T_2 = 2T_1$.

IV.4.2 Spettroscopia impulsata ed echi di spin

Spettroscopia impulsata e in onda continua In generale, la spettroscopia può essere effettuata nel dominio del tempo o nel dominio della frequenza. Nel dominio del tempo si fa spettroscopia impulsata, cioè si studia la risposta di un sistema a una perturbazione di breve durata che allontana il sistema dallo stato di equilibrio. Nel dominio delle frequenze, invece, si fa spettroscopia in onda continua, nella quale si studia la risposta a una perturbazione periodica.

Nella pratica sperimentale risulta conveniente lavorare nel dominio della frequenza, perché gli esperimenti sono più facili da realizzare. In ogni caso, in regime lineare (risposta come funzione lineare dell'ingresso), le tecniche impulsate e quelle in onda continua sono del tutto equivalenti. Come noto, infatti, un sistema lineare è totalmente risolto una volta che se ne conosca la funzione di Green (la cui convoluzione con un qualsiasi ingresso dà la corrispondente uscita), ma questa è precisamente la risposta a un input deltiforme, cioè a un impulso.

Applicazioni alla risonanza magnetica Nel proseguo ci occupiamo di alcuni esempi di tecniche impulsate applicate alla risonanza magnetica.

Mettiamoci in condizioni di risonanza, $\omega = \omega_0$, e applichiamo il campo rotante \mathbf{H}_1 per un intervallo di tempo lungo T. In questo intervallo di tempo, nel sistema di laboratorio, la componente longitudinale di \mathcal{M} ruota di un angolo $\alpha = \omega_1 T = \gamma H_1 T$. Chiamiamo l'impulso applicato $\pi/2$, se $\alpha = \pi/2$. Per un impulso $\pi/2$,

$$T_{\pi/2} = \frac{\pi}{2\omega_1}.$$

L'impulso si dice π , se $\alpha = \pi$; allora

$$T_{\pi} = \frac{\pi}{\omega_1}.$$

Misura di T_2 Vogliamo usare la tecnica impulsata descritta sopra, per misurare il tempo di rilassamento T_2 . Se T è la durata dell'impulso, richiediamo che $T \ll T_{1,2}$ di modo che, durante l'impulso, valga

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = \gamma \mathcal{M} \times \mathbf{H}$$

Il metodo che intendiamo adoperare è sempice: il sistema viene preparato con magnetico parallelo ed equiverso a \mathbf{H}_0 , a questo punto si applica un impulso $\pi/2$, cosicché la magnetizzazione viene portata lungo il piano ortogonale a \mathbf{H}_0 . A questo punto si osserva l'andamento della magnetizzazione trasversale a 0. Per misurare T_2 , poniamo una bobina nel piano ortogonale a \mathbf{H}_0 con la sezione delle spire parallela a \mathbf{H}_0 . In questo modo si osserva un decadimento esponenziale della corrente nella bobina che modula l'andamento a frequenza ω_0 (FID, Free Induction Decay). Poiché

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{\text{hom}}} + \frac{1}{T_2^*}$$

se vogliamo T_2^{hom} ci occorre $T_2^* \gg T_2^{\mathrm{hom}}.$

Echi di spin

Passiamo ad occuparci dell'allargamento disomogeneo. Sia, dunque, $T_2^{\text{hom}} \gg T_2^*$ (che si verifica se si ha un cattivo magnete). Immaginiamo di osservare la seguente situazione sperimentale. Prepariamo il sistema con \mathcal{M} lungo \mathbf{H}_0 , applichiamo un impulso $\pi/2$, in modo da ruotare la magnetizzazione e portarla a giacere sul piano xy. A questo punto, su una bobina con spire parallele a \mathbf{H}_0 , osserviamo il decadimento esponenziale della magnetizzazione trasversale in un tempo dell'ordine di T_2^* . Vogliamo mostrare che il processo di sparpagliamento disomogeneo degli spin è del tutto reversibile. Attendiamo un tempo $\tau \gg T_2^*$, in modo che il ventaglio degli spin sia del tutto aperto. A questo punto applichiamo un impulso π . Guardando solo le componenti dei momenti nel piano $x_R y_R$ abbiamo eseguito una riflessione rispetto al piano $x_R y_R$ del momento di dipolo, ma non certo della sua velocità di rotazione, essa resta la stessa, perché dipende dalla posizione della particella con spin nel reticolo e, in essa, il campo magnetico \mathbf{H}_0^i non è cambiato. Perciò, se prima dell'impulso il ventaglio si stava aprendo, dopo l'impulso il ventaglio si chiude: nella bobina osserviamo

un aumento della magnetizzazione fino al valore massimo di partenza (reversibilità dello sparpagliamento!!) e, poi, di nuovo, un decadimento in tempo T_2^* . Il fenomeno della ricomposizione del ventaglio di spin si chiama, appunto, eco di spin.

Che succede se torniamo a considerare T_2^{hom} ? La rifocalizzazione imposta dall'impulso π non è più perfetta perché si ha il contributo irreversibile dell'influenza di ogni spin sugli altri. Applicando successivamente gli impulsi π troviamo una serie di picchi di rifocalizzazione le cui altezze stanno sotto una curva esponenziale con costante tempo T_2^{hom} . In questo modo si riesce ad avere una misura congiunta di T_2^{hom} e T_2^* .

Misura di T_1

Il metodo più ingenuo per misurare T_1 è quello di applicare un impulso π e poi osservare l'andamento della corrente su una bobina le cui spire giacciano su piani ortogonali a \mathbf{H}_0 . Poiché la magnetizzazione longitudinale decade esponenzialmente, dovremmo osservare una curva esponenziale per la corrente nella spira. La cosa non è sperimentalmente possibile, perché il segnale all'uscita della bobina è troppo lentamente variabile e perciò soggetto a uno spaventoso rumore 1/f.

Si procede allora in questo modo: si pone la bobina nel piano xy con spire parallele a \mathbf{H}_0 ; si applica un impulso π e poi a intervalli regolari di tempo un impulso $\pi/2$ in modo da misurare il modulo della magnetizzazione quando questa è sul piano orizzontale e sta ruotando a frequenza ω_0 . Si campiona la curva di decadimento per $\mathcal{M}_z(t)$ in tanti punti misurando la magnetizzazione nel piano xy quando questa genera un segnale ad alta frequenza. L'intervallo di tempo tra due impulsi $\pi/2$, durante il quale misuriamo \mathcal{M}_z , deve essere molto corto rispetto a T_1 (in modo che si possa considerare \mathcal{M}_z costante) e a T_2 (in modo che non vi sia grosso sparpagliamento).

IV.4.3 Spettroscopia in onda continua

Applicazione di un campo rotante costante La spettroscopia in onda continua, si ottiene utilizzando un campo $\mathbf{H}_1(t)$ rotante con velocità angolare ω costante. Sotto queste ipotesi, si ha

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = \gamma \mathcal{M} \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1) - \frac{\mathcal{M}_{\perp}}{T_2} - \frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_0}{T_1} \mathbf{z}_{\mathrm{R}}$$

dove $\mathcal{M}_0 = \chi H_0$.

Si può dimostrare che la potenza assorbita in un ciclo vale

$$\bar{P} = \mathcal{M} \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{H}_1(t) = \mathbf{M} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{H}'_1) = \omega H_1 \mathbf{M} \cdot \mathbf{y}_R$$

che valutiamo allo stato stazionario, cioè quando $d\mathbf{M}/dt = 0$.

Condizione stazionaria per M L'equazione di moto per M è

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \mathbf{H}_1 \right) - \frac{\mathbf{M}_{\perp}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{z}_{\mathrm{R}}$$

Andiamo perciò a calcolare $\mathbf{M} \cdot \mathbf{y}_R$. Proiettando l'equazione per la magnetizzazione stazionaria su $\mathbf{x}_R, \cdot \mathbf{y}_R, \cdot \mathbf{z}_R$, otteniamo

$$0 = \gamma \mathbf{x}_{R} \cdot \left[\mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_{0} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \mathbf{H}_{1} \right) \right] - \frac{\mathbf{M}_{x_{R}}}{T_{2}}$$

$$0 = \gamma \mathbf{y}_{R} \cdot \left[\mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_{0} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \mathbf{H}_{1} \right) \right] - \frac{\mathbf{M}_{y_{R}}}{T_{2}}$$

$$0 = \gamma \mathbf{z}_{R} \cdot \left[\mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_{0} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \mathbf{H}_{1} \right) \right] - \frac{M_{z} - M_{0}}{T_{1}}$$

Abbiamo

$$\begin{split} \mathbf{x}_{\mathrm{R}} \cdot \left[\mathbf{M} \times \left(H_{0} \mathbf{z}_{\mathrm{R}} + \frac{\omega}{\gamma} \mathbf{z}_{\mathrm{R}} + H_{1} \mathbf{x}_{\mathrm{R}} \right) \right] &= \mathbf{M} \cdot \left[\left(H_{0} \mathbf{z}_{\mathrm{R}} + \frac{\omega}{\gamma} \mathbf{z}_{\mathrm{R}} + H_{1} \mathbf{x}_{\mathrm{R}} \right) \times \mathbf{x}_{\mathrm{R}} \right] = M_{y_{\mathrm{R}}} \frac{\omega - \omega_{0}}{\gamma} \\ \mathbf{M} \cdot \left[\left(H_{0} \mathbf{z}_{\mathrm{R}} + \frac{\omega}{\gamma} \mathbf{z}_{\mathrm{R}} + H_{1} \mathbf{x}_{\mathrm{R}} \right) \times \mathbf{y}_{\mathrm{R}} \right] &= -M_{x_{\mathrm{R}}} \frac{\omega - \omega_{0}}{\gamma} + M_{z} H_{1} \\ \mathbf{M} \cdot \left[\left(H_{0} \mathbf{z}_{\mathrm{R}} + \frac{\omega}{\gamma} \mathbf{z}_{\mathrm{R}} + H_{1} \mathbf{x}_{\mathrm{R}} \right) \times \mathbf{z}_{\mathrm{R}} \right] &= -M_{y_{\mathrm{R}}} H_{1} \end{split}$$

156

da cui

$$\begin{array}{rcl} 0 & = & M_{y_{\rm R}} \left(\omega - \omega_0 \right) - \frac{M_{x_{\rm R}}}{T_2} \\ \\ 0 & = & -M_{x_{\rm R}} \left(\omega - \omega_0 \right) + M_z \gamma H_1 - \frac{M_{y_{\rm R}}}{T_2} \\ \\ 0 & = & -M_{y_{\rm R}} \gamma H_1 - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{array}$$

che ha per soluzione

$$\begin{split} M_{x_{\mathrm{R}}} &= \frac{\gamma H_{1} T_{2}^{2} \Delta \omega}{1 + \gamma^{2} H_{1}^{2} T_{1} T_{2} + (T_{2} \Delta \omega)^{2}} M_{0} \\ M_{y_{\mathrm{R}}} &= \frac{\gamma H_{1} T_{2}}{1 + \gamma^{2} H_{1}^{2} T_{1} T_{2} + (T_{2} \Delta \omega)^{2}} M_{0} \\ M_{z} &= \left[1 - \frac{\gamma^{2} H_{1}^{2} T_{1} T_{2}}{1 + \gamma^{2} H_{1}^{2} T_{1} T_{2} + (T_{2} \Delta \omega)^{2}} \right] M_{0} \end{split}$$

Forma per la potenza assorbita Come si vede, allora, la potenza assorbita viene a essere una lorentziana centrata in $\Delta\omega=0$. La larghezza della lorentziana è

$$a = \frac{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}}{T_2},$$

 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ si dice fattore di saturazione e quando esso è molto minore di 1, $a=1/T_2$, e il sistema è in regime lineare visto che scompare ovunque il termine H_1^2 . Allora, il sistema lineare che ha in input H_1 e in output la potenza, dà correttamente un'antitrasformata di Fourier della potenza che è un'esponenziale $e^{-at} = e^{-t/T_2}$.

Grande fattore di saturazione Viceversa, quando il fattore di saturazione è grande, allora $M_z \to 0$ per $\Delta \omega = 0$. Inoltre, la potenza tende a

$$\frac{\omega M_0}{\gamma T_1}$$
, se $\omega = \omega_0$, $\frac{H_0 M_0}{T_1}$

che è il massimo della funzione $\bar{P}(H_1)$. Il fatto che la potenza assorbita dal sistema abbia un massimo è dovuto alla presenza del termostato. Infine, il fatto che la potenza massima assorbibile sia quella scritta sopra dipende dal fatto che il massimo ΔM realizzabile è $2M_0$, perciò $\Delta E_{\rm max} = 2M_0H_0$, essa viene dissipata nel tempo T_1 , perciò la potenza massima smaltibile è $2M_0H_0/T_1$.

IV.4.4 Trattazione quantistica

Hamiltoniana quantistica imperturbata Per non confonderci con la hamiltoniana del sistema scriviamo i campi magnetici usando la lettera B. Se consideriamo la magnetizzazione portata da un insieme di elettroni in un cristallo, abbiamo che la hamiltoniana imperturbata, in presenza del solo campo statico \mathbf{B}_0 vale

$$H_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$$

dove

$$\mu = -g_{\rm e}\mu_{\rm B}\mathbf{s}$$

dove ${\bf s}$ è lo spin in unità di $\hbar,\,\mu_{\rm B}$ è il magnetone di Bohr,

$$\mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2m_{\rm e}}$$

e $g_{\rm e}=2$. Se scriviamo $\gamma\equiv -g_{\rm e}\mu_{\rm B}/\hbar$, troviamo

$$H_0 = -\gamma \mathbf{B}_0 \cdot \hbar \mathbf{s}.$$

Se allineiamo il campo \mathbf{B}_0 lungo z, abbiamo $H_0 = \hbar \gamma B_0 s_z$, dove B_0 è la componente z di \mathbf{B}_0 .

Gli autovettori dell'hamiltoniana sono $|\pm\rangle$ talché

$$s_z \left| \pm \right\rangle = \pm \frac{1}{2} \left| \pm \right\rangle$$

per cui gli autovalori di H_0 risultano

$$H_0 \left| \pm \right\rangle = \mp \frac{\hbar \gamma B_0}{2} \left| \pm \right\rangle$$

La separazione in energia dei due livelli vale $\hbar \gamma B_0$, sicché possiamo definire una separazione in frequenza angolare $\omega_0 = -\gamma B_0$.

Campo rotante e probabilità di transizione Ne viene che per indurre transizioni tra i due livelli è necessario applicare una radiazione elettromagnetica alla frequenza $\omega = \omega_0$. Per avere transizioni dal fondamentale, $|-\rangle$, all'eccitato, $|+\rangle$, è necessario che l'interazione sia mediata dall'operatore di salita $s_+ = s_x + i s_y$, perciò l'onda deve essere polarizzata destra. Allo scopo è sufficiente usare un campo magnetico rotante \mathbf{B}_1 nel piano xy, in questo caso, infatti,

$$V(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_1 = g_{\mathbf{e}} \mu_{\mathbf{B}} \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{s}$$

per descrivere la rotazione di \mathbf{B}_1 poniamo

$$\mathbf{B}_{1}(t) \equiv B_{1}(\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}) e^{-i\omega_{1}t} + B_{1}(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}) e^{i\omega_{1}t}$$

per cui

$$V(t) = g_{e}\mu_{B}B_{1}\left(s_{+}e^{-i\omega_{1}t} + s_{-}e^{i\omega_{1}t}\right)$$

Andiamo a calcolare le ampiezze di probabilità di transizione al primo ordine,

$$\begin{array}{lcl} a_{m\to l}^{(1)}\left(t\right) & = & \frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{t}e^{it\omega_{lm}}\left\langle l|W\left(t\right)|m\right\rangle\,dt'\\ \\ a_{-\to +}^{(1)}\left(t\right) & = & \frac{g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B_{1}}{i\hbar}\int_{0}^{t}e^{it\omega_{0}}e^{-it\omega_{1}}\left\langle +|s_{+}|-\right\rangle\,dt' = g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B_{1}\frac{\left\langle +|s_{+}|-\right\rangle}{i\hbar}\frac{e^{it(\omega_{0}-\omega_{1})}-1}{i\left(\omega_{0}-\omega_{1}\right)}\\ \\ a_{+\to -}^{(1)}\left(t\right) & = & \frac{g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B_{1}}{i\hbar}\int_{0}^{t}e^{it\omega_{0}}e^{it\omega_{1}}\left\langle -|s_{-}|+\right\rangle\,dt' = g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B_{1}\frac{\left\langle -|s_{-}|+\right\rangle}{i\hbar}\frac{e^{it(\omega_{0}+\omega_{1})}-1}{i\left(\omega_{0}+\omega_{1}\right)} \end{array}$$

In queste condizioni, la probabilità di emissione è trascurabile, perché il pattern di diffrazione è centrato in $-\omega_0$. Si ha contributo solo dal primo addendo del campo magnetico, $B_1(\mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2) e^{-i\omega_1 t}$.

Vediamo che succede usando un'onda circolare sinistra,

$$\mathbf{B}_{1}(t) = B_{1}(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2})e^{-i\omega_{1}t} + B_{1}(\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2})e^{i\omega_{1}t}$$

per cui

$$a_{-\to +}^{(1)}(t) = \frac{g_{e}\mu_{B}B_{1}}{i\hbar} \int_{0}^{t} e^{it\omega_{0}} e^{it\omega_{1}} \langle +|s_{+}|-\rangle dt' = g_{e}\mu_{B}B_{1} \frac{\langle +|s_{+}|-\rangle}{i\hbar} \frac{e^{it(\omega_{0}+\omega_{1})}-1}{i(\omega_{0}+\omega_{1})}$$

$$a_{+\to -}^{(1)}(t) = \frac{g_{e}\mu_{B}B_{1}}{i\hbar} \int_{0}^{t} e^{it\omega_{0}} e^{-it\omega_{1}} \langle -|s_{-}|+\rangle dt' = g_{e}\mu_{B}B_{1} \frac{\langle -|s_{-}|+\rangle}{i\hbar} \frac{e^{it(\omega_{0}-\omega_{1})}-1}{i(\omega_{0}-\omega_{1})}$$

perciò, stavolta, contribuisce soltanto il termine di emissione.

Magnetizzazione ed equazioni classiche Definiamo la magnetizzazione del campione come

$$\mathcal{M} \equiv N\hbar\gamma \mathbf{s}$$

dove N è il numero di spin per unità di volume. Passando in rappresentazione di Heisenberg, il vettore \mathcal{M} soddisfa la stessa equazione determinata nel caso classico. Passando nella rappresentazione data dall'operatore unitario $U_0 = e^{-is_z\omega t}$ otteniamo che $\mathbf{M} = U_0^{\dagger}\mathcal{M}U_0$ dove \mathbf{M} soddisfa le equazioni classiche.

Anche l'introduzione dei termini di rilassamento non modifica le equazioni classiche, pertanto l'analisi delle sottosezioni precedenti rimane valida.

IV.4.5 Rilassamento di un sistema di spin 1/2 per effetto di un campo fluttuante

Consideriamo ancora un sistema di spin 1/2 immerso in un campo stazionario, di modo che

la hamiltoniana imperturbata del sistema sia

$$H_0 = \omega_0 s_z$$

dove siamo tornati a inglobare \hbar nell'operatore di spin.

Vogliamo studiare il rilassamento del sistema nell'ipotesi che questo sia isolato e che il reticolo (e gli spin stessi tra loro) interagisca con gli spin tramite un campo magnetico fluttuante.

Modello per il campo fluttuante Allo scopo utilizziamo un semplice modello in cui il campo fluttuante è ortogonale al campo esterno e parallelo a una direzione fissata (quest'ultima ipotesi appare troppo forte). La perturbazione è, dunque,

$$V(t) = \omega(t) s_x$$
.

Scegliamo una caratterizzazione intuitiva per ω (t). La media sull'ensemble di tutte le possibili realizzazioni del campo fluttuante, sia

$$\langle \omega (t) \rangle = 0,$$

la correlazione sia stazionaria,

$$\langle \omega(t') \omega(t'') \rangle = g(t', t'') \equiv g(\tau), \ \tau = t' - t''.$$

La funzione $g(\tau)$ sia reale e pari, di modo che, applicando il teorema di Wiener-Khintchine, la sua trasformata di Fourier sia la densità spettrale del rumore portato dal campo fluttuante. Facciamo pure l'ipotesi di memoria corta, per cui $g(\tau) = 0$ per $\tau > \tau_c$, con τ_c tempo di correlazione del campo fluttuante.

Quello che vogliamo calcolare è il tempo di rilassamento, $T_{\rm R}$, del sistema di spin. Per fare questo, supponiamo $T_{\rm R} \gg \tau_{\rm c}$.

Evoluzione temporale in rappresentazione di interazione Sia ρ l'operatore di densità del sistema di spin, scriviamone le equazioni del moto in rappresentazione di interazione. La rappresentazione di interazione, come dovrebbe essere noto, consiste nella trasformazione unitaria di stati ed osservabili ottenuta via l'operatore di evoluzione temporale per l'hamiltoniana imperturbata, $e^{-iH_0t/\hbar}$. Ogni operatore A è mappato in

$$\tilde{A}(t) = e^{iH_0t/\hbar} A e^{-iH_0t/\hbar}$$

ogni stato $|\psi(t)\rangle$ in

$$\left|\tilde{\psi}\left(t\right)\right\rangle = e^{iH_{0}t/\hbar}\left|\psi\left(t\right)\right\rangle.$$

In questo schema

$$i\hbar\frac{d}{dt}\tilde{\rho} = \left[\tilde{V}\left(t\right), \tilde{\rho}\left(t\right)\right].$$

Rapporto incrementale per \tilde{a}

Calcoliamo il tasso incrementale di $\tilde{\rho}$ nel tempo $\tau_{\rm c} \ll \Delta t \ll T_{\rm R}.$ Abbiamo

$$\begin{split} \frac{\Delta \tilde{\rho}}{\Delta t} &= \frac{\tilde{\rho} \left(t + \Delta t \right) - \tilde{\rho} \left(t \right)}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t + \Delta t} dt' \, \frac{d}{dt'} \tilde{\rho} \left(t' \right) = \\ &= \frac{1}{i \hbar} \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t + \Delta t} dt' \left[\tilde{V} \left(t' \right), \tilde{\rho} \left(t' \right) \right] \end{split}$$

ma

$$\tilde{\rho}(t') = \rho(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t}^{t'} dt'' \left[\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}(t'') \right]$$

per cu

$$\frac{\Delta\tilde{\rho}}{\Delta t}=\frac{1}{i\hbar}\frac{1}{\Delta t}\int_{t}^{t+\Delta t}dt'\,\left[\tilde{V}\left(t'\right),\tilde{\rho}\left(t\right)\right]+\frac{1}{\left(i\hbar\right)^{2}}\frac{1}{\Delta t}\int_{t}^{t+\Delta t}dt'\int_{t}^{t'}dt''\left[\tilde{V}\left(t'\right),\left[\tilde{V}\left(t''\right),\tilde{\rho}\left(t''\right)\right]\right]$$

Approssimazioni

Veniamo alle approssimazioni. Poiché il tempo $\Delta t \ll T_{\rm R}$ abbiamo $\tilde{\rho}$ circa costante:

$$\frac{\Delta \tilde{\rho}}{\Delta t} = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t+\Delta t} dt' \left[\tilde{V}\left(t'\right), \tilde{\rho}\left(t\right) \right] + \frac{1}{\left(i\hbar\right)^{2}} \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t+\Delta t} dt' \int_{t}^{t'} dt'' \left[\tilde{V}\left(t'\right), \left[\tilde{V}\left(t''\right), \tilde{\rho}\left(t\right) \right] \right]$$

Eseguiamo medie di ensemble su entrambi i membri, dopo aver notato che $\langle \tilde{\rho}(t) \rangle = \tilde{\rho}(t)$.

Non appena t-t' o t-t'' superano $\tau_{\rm c}$ la $\tilde{\rho}$ e le perturbazioni divengono scorrelati, sicché la correlazione è il prodotto delle correlazioni. Poiché $\tau_{\rm c} \ll \Delta t$, la parte di dominio di integrazione in cui questo non avviene è trascurabile, perciò

$$\left\langle \tilde{V}\left(t'\right)\tilde{\rho}\left(t\right)\right\rangle = \left\langle \tilde{V}\left(t'\right)\right\rangle \tilde{\rho}\left(t\right) = 0$$

$$\left\langle \tilde{V}\left(t'\right)\tilde{V}\left(t''\right)\tilde{\rho}\left(t\right)\right\rangle = g\left(\tau\right)\tilde{s}_{x}\left(t'\right)\tilde{s}_{x}\left(t''\right)\tilde{\rho}\left(t\right).$$

Cambiando variabili di integrazione

$$\int_{t}^{t+\Delta t} dt' \int_{t}^{t'} dt'' = \int_{0}^{\Delta t} d\tau \int_{t+\tau}^{t+\Delta t} dt',$$

ma poiché $g\left(\tau\right)$ si annulla per $\tau > \tau_{\rm c}$ possiamo estendere il primo integrale all'infinito, e poiché $\Delta t \gg \tau_{\rm c}$, possiamo scrivere

$$\int_{t}^{t+\Delta t} dt' \int_{t}^{t'} dt'' = \int_{0}^{\infty} d\tau \int_{t}^{t+\Delta t} dt'.$$

Forma approssimata per $d\tilde{\rho}/dt$

In definitiva, la forma approssimata per il rate incrementale vale

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \, g\left(\tau\right) \left[\tilde{s}_x\left(t'\right), \left[\tilde{s}_x\left(t'-\tau\right), \tilde{\rho}\left(t\right)\right]\right]$$

I termini entro commutatore danno

$$\tilde{s}_{x}\left(t^{\prime}\right)\tilde{s}_{x}\left(t^{\prime}-\tau\right)\tilde{\rho}\left(t\right)-\tilde{s}_{x}\left(t^{\prime}\right)\tilde{\rho}\left(t\right)\tilde{s}_{x}\left(t^{\prime}-\tau\right)-\tilde{s}_{x}\left(t^{\prime}-\tau\right)\tilde{\rho}\left(t\right)\tilde{s}_{x}\left(t^{\prime}\right)+\tilde{\rho}\left(t\right)\tilde{s}_{x}\left(t^{\prime}-\tau\right)\tilde{s}_{x}\left(t^{\prime}\right)$$
(IV.6)

Ricordiamo che \tilde{s}_x è $(\tilde{s}_+ + \tilde{s}_-)/2$. Ma

$$\begin{split} \tilde{s}_{+}\left(t\right) &= \begin{pmatrix} e^{-i\omega_{0}t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega_{0}t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\omega_{0}t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_{0}t/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega_{0}t}\hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = e^{i\omega_{0}t}s_{+} \\ \tilde{s}_{-}\left(t\right) &= \tilde{s}_{+}^{\dagger}\left(t\right) = e^{-i\omega_{0}t}s_{-} \end{split}$$

Popolazioni

Andiamo a calcolare l'evoluzione per ρ_{++} popolazione del livello eccitato. Abbiamo

$$\tilde{\rho}_{++} = \left< + \right| e^{i\omega_0 s_z t/\hbar} \rho e^{-i\omega_0 s_z t/\hbar} \left| + \right> = e^{i\omega_0 t/2} e^{-i\omega_0 t/2} \left< + \right| \rho \left| + \right> = \rho_{++}$$

perciò $d\rho_{++}/dt = d\tilde{\rho}_{++}/dt$. Dobbiamo calcolare gli elementi di matrice tra $\langle +|$ e $|+\rangle$ dell'espressione (IV.6). Si noti che \tilde{s}_x non connette $|+\rangle$ e $|-\rangle$ con se stessi.

Primo termine, inserendo l'identità e ricordando la regola di selezione appena individuata,

$$a_{1} = \left\langle + |\tilde{s}_{x}\left(t'\right)| - \right\rangle \left\langle - |\tilde{s}_{x}\left(t' - \tau\right)| + \right\rangle \left\langle + |\tilde{\rho}\left(t\right)| + \right\rangle = \frac{e^{i\omega_{0}t'}}{2} \hbar \frac{e^{-i\omega_{0}\left(t' - \tau\right)}}{2} \hbar \rho_{++}\left(t\right) = \frac{\hbar^{2}}{4} e^{i\omega_{0}\tau} \rho_{++}\left(t\right).$$

Secondo termine

$$a_{2} = \left\langle + |\tilde{s}_{x}\left(t'\right)| - \right\rangle \left\langle - |\tilde{\rho}\left(t\right)| - \right\rangle \left\langle - |\tilde{s}_{x}\left(t' - \tau\right)| + \right\rangle = \frac{\hbar^{2}}{4}e^{i\omega_{0}\tau}\rho_{--}\left(t\right).$$

Terzo termine

$$a_{3} = \left\langle + | \tilde{s}_{x} \left(t' - \tau \right) | - \right\rangle \left\langle - | \tilde{\rho} \left(t \right) | - \right\rangle \left\langle - | \tilde{s}_{x} \left(t' \right) | + \right\rangle = \frac{\hbar^{2}}{4} e^{-i\omega_{0}\tau} \rho_{--} \left(t \right)$$

Quarto termine

$$\left\langle +\left|\tilde{\rho}\left(t\right)\right|+\right\rangle \left\langle +\left|\tilde{s}_{x}\left(t'-\tau\right)\right|-\right\rangle \left\langle -\left|\tilde{s}_{x}\left(t'\right)\right|+\right\rangle =\frac{\hbar^{2}}{4}e^{-i\omega_{0}\tau}\rho_{++}\left(t\right)$$

 $\begin{array}{c} {\bf Tempo~di}\\ {\bf rilassamento}~{\bf e}~T_1 \end{array}$

In definitiva,

$$\frac{d\rho_{++}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{4} \int_0^{\tau} g(\tau) \left[\left(e^{i\omega_0 \tau} + e^{-i\omega_0 \tau} \right) \rho_{++}(t) - \left(e^{i\omega_0 \tau} + e^{-i\omega_0 \tau} \right) \rho_{--}(t) \right] = \frac{d\rho_{++}}{dt} = -\frac{J(\omega_0)}{4} \rho_{++}(t) + \frac{J(\omega_0)}{4} \rho_{--}(t)$$

definito $1/T_{\rm R} = J(\omega_0)/4$, otteniamo

$$\frac{d}{dt} \left(\rho_{++} - \rho_{--} \right) = \frac{2}{T_{\rm R}} \left(\rho_{++} - \rho_{--} \right)$$

da cui $T_1 = T_R/2$.

Coerenze Fcciamo un calcolo simile a quelli precedenti, per $\tilde{\rho}_{+-}$:

$$a_{1} = \langle + | \tilde{s}_{x}(t') | - \rangle \langle - | \tilde{s}_{x}(t' - \tau) | + \rangle \langle + | \tilde{\rho}(t) | - \rangle = \frac{\hbar^{2}}{4} e^{i\omega_{0}\tau} \tilde{\rho}_{+-}(t)$$

$$a_{2} = \langle + | \tilde{s}_{x}(t') | - \rangle \langle - | \tilde{\rho}(t) | + \rangle \langle + | \tilde{s}_{x}(t' - \tau) | - \rangle = \frac{\hbar^{2}}{4} e^{i\omega_{0}(2t' - \tau)} \tilde{\rho}_{-+}(t)$$

$$a_{3} = \langle + | \tilde{s}_{x}(t' - \tau) | - \rangle \langle - | \tilde{\rho}(t) | + \rangle \langle + | \tilde{s}_{x}(t') | - \rangle = \frac{\hbar^{2}}{4} e^{i\omega_{0}(2t' - \tau)} \tilde{\rho}_{-+}(t)$$

$$a_{4} = \langle + | \tilde{\rho}(t) | - \rangle \langle - | \tilde{s}_{x}(t' - \tau) | + \rangle \langle + | \tilde{s}_{x}(t') | - \rangle = \frac{\hbar^{2}}{4} e^{i\omega_{0}\tau} \tilde{\rho}_{+-}(t)$$

Quindi, i commutatori recano il seguente elemento di matrice

$$\frac{\hbar^2}{2}e^{i\omega_0\tau}\tilde{\rho}_{+-}(t) - \frac{\hbar^2}{2}e^{2i\omega_0t'}e^{-i\omega_0\tau}\tilde{\rho}_{-+}(t)$$

da cui

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{+-}\left(t\right) = -\frac{1}{2}\left[\int_{0}^{\infty}d\tau\,e^{i\omega_{0}\tau}g\left(\tau\right)\right]\tilde{\rho}_{+-}\left(t\right) + \frac{1}{2}\frac{1}{\Delta t}\left[\int_{t}^{t+\Delta t}dt'\,e^{2i\omega_{0}t'}\right]\left[\int_{0}^{\infty}d\tau\,e^{-i\omega_{0}\tau}g\left(\tau\right)\right]\tilde{\rho}_{-+}\left(t\right)$$

Calcolo degli integrali Calcoliamo gli integrali. Quello al primo addendo reca

$$\int_{0}^{\infty} d\tau \, e^{i\omega_{0}\tau} g\left(\tau\right) = \int_{0}^{\infty} d\tau \, \cos\left(\omega_{0}\tau\right) g\left(\tau\right) + i \int_{0}^{\infty} d\tau \, \sin\left(\omega_{0}\tau\right) g\left(\tau\right) = \frac{J\left(\omega_{0}\right)}{2} + i\delta'$$

Al secondo addendo abbiamo

$$\begin{split} \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} dt' \, e^{2i\omega_0 t'} &= \frac{1}{\Delta t} \frac{e^{2i\omega_0 (t+\Delta t)} - e^{2i\omega_0 t}}{2i\omega_0} = e^{2i\omega_0 t} e^{i\omega_0 \Delta t} \frac{e^{i\omega_0 \Delta t} - e^{-i\omega_0 \Delta t}}{2i\Delta t\omega_0} = \\ &= e^{2i\omega_0 t} e^{i\omega_0 \Delta t} \frac{\sin\left(\omega_0 \Delta t\right)}{\omega_0 \Delta t} \end{split}$$

che è molto piccolo nel caso in cui $\omega_0 \Delta t \gg 1$. Quello che faremo è, dunque, trasucrare questo termine. In definitiva,

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{+-}(t) = -\left(\frac{1}{T_{\rm R}} + i\delta'\right)\tilde{\rho}_{+-}(t)$$

Si ha

$$\rho_{+-}(t) = e^{i\omega_0 t} \tilde{\rho}_{+-}(t)$$

da cui

$$\frac{d}{dt}\rho_{+-}\left(t\right) = -\left(\frac{1}{T_{\rm R}} + i\left(\omega_0 + \delta'\right)\right)\rho_{+-}\left(t\right).$$

 $\begin{array}{c} \textbf{Interpretazione} \\ \textbf{e} \ \ T_2 \end{array}$

Ne abbiamo che le coerenze decadono con tempo caratteristico $1/T_{\rm R}$ e si ha uno shift della frequenza di Larmor a $\omega_0 + \delta'$. Il tempo di rilassamento $T_2 = T_{\rm R} = 2T_1$, come per l'emissione spontanea.

Bibliografia

- 1. Arimondo, E. (1998), Lezioni di Struttura della Materia, ETS;
- 2. Kittel, C. (1958), Elementary Statistical Mechanics, Wiley;
- 3. Landau, L. D. e Lifshitz, E. M. (1977), Meccanica Statistica (Parte Prima), MIR-Editori Riuniti;
- 4. Picasso, L. E. (2000), Lezioni di Meccanica Quantistica, ETS;
- 5. Fasano, A. e Marmi, S. (1994), Meccanica Analitica con Elementi di Meccanica Statistica, Bollati Boringhieri;
- 6. Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Lalöe, F. (1987) Quantum Mechanics, Wiley.
- 7. Khintchine, A. I. (1949), Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, Dover;
- 8. Lanford, O. E. (1973), Entropy and Equilibrium States in Classical Statistical Mechanics, in A. Lenard (ed.), Statistical Mechanics and Mathematical Problems, Springer Lectures Notes in Physics;
- 9. Malament, D.B. e Zabell, S.L. (1980), Why Gibbs Phase Averaging Works the Role of Ergodicity, in Philosophy of Science 47, pp. 339-349;
- 10. Vranas, P. B. M. (1998), Epsilon Ergodicity and the success of Equilibrium Statistical Mechanics, in Philosophy of Science 65, pp, 688-708.
- 11. van Lith, J., Ergodic Theory, Interpretations of Probability and the Foundations of Statistical Mechanics, (preprint), deve comparire in Studies in Histories and Philosophy of Modern Physics, dicembre 2001.