Corso di Meccanica Statistica
Proff. A. Crisanti, I. Giardina e M. Grilli
Prova in itinere del 10.12.2018

Si consideri un sistema costituito da N particelle identiche, di massa m, non interagenti, vincolate a muoversi su un piano con Hamiltoniana di singola particella:

$$H(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) = \frac{p^2}{2m} + V(q), \qquad \boldsymbol{p}, \boldsymbol{q} \in \mathbb{R}^2,$$

dove $p = |\boldsymbol{p}|$, $q = |\boldsymbol{q}|$ e

$$V(q) = \begin{cases} \frac{V_0}{L} q & 0 \leq x \leq L, \\ 0 & L < q \leq 2L, \\ +\infty & q > 2L. \end{cases}$$

con V_0 costante e positiva. Il sistema è a contatto con un bagno termico a temperatura T.

1. Assumendo che sia applicabile la statistica classica e che il sistema sia in equilibrio alla temperatura T:

   1.a1) Calcolare calore specifico a volume costante C_V nel limite di bassa temperatura $T \to 0$.

   1.a2) Calcolare calore specifico a volume costante C_V nel limite di alta temperatura $T \to \infty$.

   1.b1) Calcolare l'entropia $S(T)$ nel limite di alta temperatura $T \to \infty$.

   1.b2) Calcolare l'entropia $S(T)$ nel limite di bassa temperatura $T \to 0$.

   1.c1) Calcolare la densità di probabilità $\mathcal{P}(\epsilon)$, dell'energia totale ϵ di una particella.

   1.c2) Calcolare la densità di probabilità $\mathcal{P}(\epsilon_\mathrm{k})$, dell'energia cinetica ϵ_k di una particella.

   1.d1) Calcolare la probabilità $Q(\epsilon_\mathrm{k} < T, \epsilon_\mathrm{V} < V_0/2)$ che l'energia cinetica di singola particella ϵ_k sia minore di T mentre l'energia potenziale di singola particella ϵ_V sia minore di $V_0/2$.

   1.d2) Calcolare la probabilità $Q(\epsilon < V_0, \epsilon_V < V_0/2)$ che l'energia di singola particella ϵ sia minore di V_0 mentre l'energia potenziale di singola particella ϵ_V sia minore di $V_0/2$.

- **Risposte**

Nota: La costante di Boltzmann k_{B} è presa uguale a 1, di conseguenza $\beta^{-1} = T$.

1.a1)

$$\boxed{C_{\mathrm{V}}/N = \frac{\partial}{\partial T} E/N = 1 + 4\left(\frac{T}{V_0}\right)^2 + O(T^4), \qquad T \ll 1}$$

1.a2)

$$\boxed{C_{\mathrm{V}}/N = \frac{\partial}{\partial T} E/N = 1 + \frac{7}{72}\left(\frac{V_0}{T}\right)^2 + O(T^{-3}), \qquad T \gg 1.}$$

1.b1)

$$\boxed{S(T)/N = \ln\left[\frac{8\pi^2 m L^2 e T}{N h^2}\right] + 1 - \frac{7}{144}\left(\frac{V_0}{T}\right)^2 + O(T^{-3}), \qquad T \gg 1.}$$

1.b2)

$$\boxed{S(T)/N = \ln\left[\frac{6\pi^2 m L^2 e T}{N h^2}\right] + 1 + 2\left(\frac{T}{V_0}\right)^2 + O(T^4), \qquad T \ll 1.}$$

1.c1)

$$\boxed{\mathcal{P}(\epsilon) = \frac{\beta}{V_0^2}\,\frac{\left(\epsilon^2 + 3V_0^2\right)\theta(\epsilon) + \left(V_0^2 - \epsilon^2\right)\theta(\epsilon - V_0)}{2\,I_1(\beta V_0) + 3}\, e^{-\beta\epsilon}.}$$

dove

$$I_1(x) = \int_0^1 dy\, y^n\, e^{-xy}$$

1.c2)

$$\boxed{\mathcal{P}(\epsilon_{\mathrm{k}}) = \beta\, e^{-\beta\epsilon_{\mathrm{k}}}\,\theta(\epsilon_{\mathrm{k}}).}$$

1.d1)

$$\boxed{Q(\epsilon_k < T, \epsilon_{\mathrm{V}} < V_0/2) = \frac{1}{2}(1 - e^{-1})\,\frac{I_1(\beta V_0/2) + 6}{2\,I_1(\beta V_0) + 3}.}$$

1.d2)

$$\boxed{Q(\epsilon < V_0, \epsilon_{\mathrm{V}} < V_0/2) = \frac{1}{4}\,\frac{2I_1(\beta V_0/2) - 13e^{-\beta V_0} + 12}{2\,I_1(\beta V_0) + 3}.}$$

- **Soluzioni**

Nota: La costante di Boltzmann $k_{\rm B}$ è presa uguale a 1, di conseguenza $\beta^{-1} = T$.

1.a) L'energia media del sistema E si ottiene dalla funzione di partizione canonica Z_N utilizzando la relazione $E = -(\partial/\partial\beta)\ln Z_N$. Per un sistema di N particelle classiche non interagenti $Z_N = Z_1^N/N!$ dove Z_1 è la funzione di partizione di singola particella:

$$
\begin{aligned}
Z_1 = \int \frac{d^2p\, d^2q}{h^2}\, e^{-\beta H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})} &= \frac{1}{h^2}\int d^2p\, e^{-\frac{\beta}{2m}p^2} \int_0^{2L} 2\pi q dq\, e^{-\beta V(q)} \\
&= \frac{2\pi m}{h^2\beta}\, 2\pi \left[\int_0^L dq\, q\, e^{-\beta V_0 q/L} + \int_L^{2L} dq\, q\right] \\
&= \frac{2\pi m}{h^2\beta}\, \pi L^2 \left[2\int_0^1 dy\, y\, e^{-\beta V_0 y} + 3\right] \\
&= \frac{2\pi^2 m L^2}{h^2\beta}\, \big[2\, I_1(\beta V_0) + 3\big].
\end{aligned}
$$

dove

$$
I_n(x) = \int_0^1 dy\, y^n\, e^{-xy} = \frac{1}{x^{n+1}}\int_0^x dy\, y^n\, e^{-y} = \frac{1}{x^{n+1}}\,\gamma(n+1,x) = \frac{1}{x^{n+1}}\,\left[\Gamma(n+1) - \Gamma(n+1,x)\right].
$$

- <u>a1</u>: $T \to 0$

Il comportamento di $I_n(x)$ nel limite $x \gg 1$ si ottiene utilizzando la relazione:

$$
\begin{aligned}
I_n(x) = \int_0^1 dy\, y^n\, e^{-xy} &= -\frac{1}{x}\int_0^1 dy\, y^n\, \frac{d}{dy} e^{-xy} \\
&= -\frac{1}{x}\left[e^{-x} - n\int_0^1 dy\, y^{n-1}\, e^{-xy}\right] \\
&= \frac{1}{x}\big[n\, I_{n-1}(x) - e^{-x}\big],
\end{aligned}
$$

ed

$$
I_0(x) = \frac{1}{x}\big[1 - e^{-x}\big].
$$

otteniamo

$$
I_1(x) = \frac{1}{x}\big[I_0(x) - e^{-x}\big] = \frac{1}{x^2} - \frac{e^{-x}}{x}\left[1 + \frac{1}{x}\right].
$$

Ne segue che:

$$
Z_1 = \frac{2\pi^2 m L^2}{h^2\beta}\,\big[3 + \frac{2}{(\beta V_0)^2} + O\left(e^{-\beta V_0}/\beta V_0\right)\big].
$$

e quindi

$$
\begin{aligned}
\ln Z_1 &= \ln\left[\frac{6\pi^2 m L^2}{h^2\beta}\right] + \ln\left[1 + \frac{2}{3(\beta V_0)^2} + O\left(e^{-\beta V_0}/\beta V_0\right)\right] \\
&= \ln\left[\frac{6\pi^2 m L^2}{h^2\beta}\right] + \frac{2}{3(\beta V_0)^2} + O\left((\beta V_0)^4\right), \qquad \beta \gg 1.
\end{aligned}
$$

Utilizzando questa espressione si ha

$$
E/N = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = \beta^{-1} + \frac{4}{3V_0^2\beta^3} + O(\beta^{-5}) = T + \frac{4V_0}{3}\left(\frac{T}{V_0}\right)^3 + O(T^5), \qquad T \ll 1
$$

Di conseguenza

$$\boxed{C_{\rm V}/N = \frac{\partial}{\partial T} E/N = 1 + 4\left(\frac{T}{V_0}\right)^2 + O(T^4), \qquad T \ll 1}$$

• <u>a2</u>: $T \to \infty$

Il comportamento di $I_n(x)$ nel limite $x \ll 1$ si ottiene utilizzando la relazione:

$$\begin{aligned} I_n(x) = \int_0^1 dy\, y^n\, e^{-xy} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x)^k}{k!} \int_0^1 dy\, y^{n+k} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x)^k}{k!\,(n+k+1)} \\ &= \frac{1}{n+1} - \frac{x}{n+2} + \frac{x^2}{2(n+3)} + \dots . \end{aligned}$$

Ne segue che:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{2\pi^2 mL^2}{h^2\beta}\left[3 + 1 - \frac{2}{3}\beta V_0 + \frac{1}{4}(\beta V_0)^2 + O\left((\beta V_0)^3\right)\right] \\ &= \frac{8\pi^2 mL^2}{h^2\beta}\left[1 - \frac{1}{6}\beta V_0 + \frac{1}{16}(\beta V_0)^2 + O\left((\beta V_0)^3\right)\right]. \end{aligned}$$

e quindi

$$\begin{aligned} \ln Z_1 &= \ln\left[\frac{8\pi^2 mL^2}{h^2\beta}\right] + \ln\left[1 - \frac{1}{6}\beta V_0 + \frac{1}{16}(\beta V_0)^2 + O\left((\beta V_0)^3\right)\right] \\ &= \ln\left[\frac{8\pi^2 mL^2}{h^2\beta}\right] - \frac{1}{6}\beta V_0 + \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{72}\right)(\beta V_0)^2 + O\left((\beta V_0)^3\right) \\ &= \ln\left[\frac{8\pi^2 mL^2}{h^2\beta}\right] - \frac{1}{6}\beta V_0 + \frac{7}{144}(\beta V_0)^2 + O\left((\beta V_0)^3\right) \qquad \beta \ll 1. \end{aligned}$$

Utilizzando questa espressione si ha

$$E/N = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z_1 = \beta^{-1} + \frac{1}{6}V_0 - \frac{7}{72}V_0^2\beta + O(\beta^2) = T + \frac{V_0}{6} - \frac{7}{72}\frac{V_0^2}{T} + O(T^{-2}), \qquad T \gg 1$$

Di conseguenza

$$\boxed{C_{\rm V}/N = \frac{\partial}{\partial T} E/N = 1 + \frac{7}{72}\left(\frac{V_0}{T}\right)^2 + O(T^{-3}), \qquad T \gg 1.}$$

1.b) L'entropia $S(T)$ si ottiene mediante la relazione termodinamica

$$S = \beta\big[E - F\big]$$

dove $F = -\beta^{-1}\ln Z_N = -\beta^{-1} N \ln(Z_1 e/N)$ è l'energia libera canonica, per cui

$$S = \beta E + N\ln(Z_1 e/N).$$

Utilizzando i risultati del punto precedente otteniamo:

• <u>b1</u>: $T \to \infty$

$$\begin{aligned} S(T)/N &= 1 + \frac{\beta V_0}{6} - \frac{7}{72}(\beta V_0)^2 + \ln\left[\frac{8\pi^2 mL^2 e}{Nh^2\beta}\right] - \frac{\beta V_0}{6} + \frac{7}{144}(\beta V_0)^2 + O(\beta^3) \\ &= \ln\left[\frac{8\pi^2 mL^2 e}{Nh^2\beta}\right] + 1 - \frac{7}{144}(\beta V_0)^2 + O(\beta^3) \end{aligned}$$

ovvero

$$\boxed{S(T)/N = \ln\left[\frac{8\pi^2 mL^2 eT}{Nh^2}\right] + 1 - \frac{7}{144}\left(\frac{V_0}{T}\right)^2 + O(T^{-3}), \qquad T \gg 1}$$

• <u>b2</u>: $T \to 0$

$$\begin{aligned} S(T)/N &= 1 + \frac{4}{3V_0^2\beta^2} + \ln\left[\frac{6\pi^2 mL^2 e}{Nh^2\beta}\right] + \frac{2}{3(\beta V_0)^2} + O(\beta^{-4}) \\ &= \ln\left[\frac{6\pi^2 mL^2 e}{Nh^2\beta}\right] + 1 + \frac{2}{(\beta V_0)^2} + O(\beta^{-4}) \end{aligned}$$

ovvero

$$\boxed{S(T)/N = \ln\left[\frac{6\pi^2 mL^2 eT}{Nh^2}\right] + 1 + 2\left(\frac{T}{V_0}\right)^2 + O(T^4), \qquad T \ll 1}$$

1.c) Essendo le particelle indipendenti il valore medio di una generica funzione di singola particella $f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ e' dato da:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z_1}\int \frac{d^2p\, d^2q}{h^2}\, e^{-\beta H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}\, f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}),$$

Di conseguenza

• <u>c1</u>:

$$\mathcal{P}(\epsilon) = \big\langle \delta(H-\epsilon)\big\rangle = \frac{1}{Z_1}\int \frac{d^2p\, d^2q}{h^2}\, e^{-\beta H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}\, \delta\big[H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) - \epsilon\big] = \frac{G(\epsilon)\, e^{-\beta\epsilon}}{\int d\epsilon\, G(\epsilon)\, e^{-\beta\epsilon}},$$

dove $G(\epsilon)$ è la densità degli stati di singola particella:

$$\begin{aligned} G(\epsilon) &= \int \frac{d^2p\, d^2q}{h^2}\, \delta\big[H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) - \epsilon\big] \\ &= \frac{1}{h^2}\int d^2q \int_0^{+\infty} \pi\, dp^2\, \delta\big[p^2/2m + V(q) - \epsilon\big] \\ &= \frac{2\pi m}{h^2}\int d^2q\ \theta\big[\epsilon - V(q)\big] \\ &= \frac{2\pi m}{h^2}\, 2\pi\left[\int_0^L dq\, q\, \theta(\epsilon - V_0 q/L) + \int_L^{2L} dq\, q\, \theta(\epsilon)\right] \\ &= \frac{2\pi m}{h^2}\, \pi\left[q^2\Big|_0^{\min(L, L\epsilon/V_0)} + 3L^2\right]\, \theta(\epsilon) \\ &= \frac{2\pi^2 mL^2}{h^2}\left[\left[\left(\frac{\epsilon}{V_0}\right)^2 + 3\right]\theta(\epsilon) + \left[1 - \left(\frac{\epsilon}{V_0}\right)^2\right]\theta(\epsilon - V_0)\right]. \end{aligned}$$

Ne segue che

$$\boxed{\mathcal{P}(\epsilon) = \frac{\beta}{V_0^2}\, \frac{\left(\epsilon^2 + 3V_0^2\right)\theta(\epsilon) + \left(V_0^2 - \epsilon^2\right)\theta(\epsilon - V_0)}{2\, I_1(\beta V_0) + 3}\, e^{-\beta\epsilon}.}$$

• <u>c2</u>:

$$\mathcal{P}(\epsilon_{\rm k}) = \big\langle \delta(p^2/2m - \epsilon_{\rm k})\big\rangle = \frac{1}{Z_1}\int \frac{d^2p\, d^2q}{h^2}\, e^{-\beta H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}\, \delta\big(p^2/2m - \epsilon_{\rm k}\big) = \frac{G_{\rm k}(\epsilon_{\rm k})\, e^{-\beta\epsilon_{\rm k}}}{\int d\epsilon_{\rm k}\, G_{\rm k}(\epsilon_{\rm k})\, e^{-\beta\epsilon_{\rm k}}},$$

dove $G_{\rm k}(\epsilon_{\rm k})$ è:

$$\begin{aligned}G_{\rm k}(\epsilon_{\rm k}) &= \int d^2p\,\delta\big(p^2/2m-\epsilon_{\rm k}\big)\\ &= \pi\int_0^{+\infty} dp^2\,\delta\big(p^2/2m-\epsilon_{\rm k}\big)\\ &= 2\pi m\,\theta(\epsilon_{\rm k}).\end{aligned}$$

Di conseguenza

$$\int d\epsilon_{\rm k}\,G_{\rm k}(\epsilon_{\rm k})\,e^{-\beta\epsilon_{\rm k}} = 2\pi m\int_0^{+\infty} d\epsilon_{\rm k}\,e^{-\beta\epsilon_{\rm k}} = \frac{2\pi m}{\beta}$$

Per cui

$$\boxed{\mathcal{P}(\epsilon_{\rm k}) = \beta\,e^{-\beta\epsilon_{\rm k}}\,\theta(\epsilon_{\rm k}).}$$

1.d) Essendo le particelle indipendenti il valore medio di una generica funzione di singola particella $f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ e' dato da:

$$\langle f\rangle = \frac{1}{Z_1}\int\frac{d^2p\,d^2q}{h^2}\,e^{-\beta H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}\,f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}),$$

Di conseguenza

- d1:

$$\begin{aligned}Q(\epsilon_k<T,\epsilon_{\rm V}<V_0/2) &= \frac{1}{Z_1}\int\frac{d^2p\,d^2q}{h^2}\,e^{-\beta H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}\,\theta\big(T-p^2/2m\big)\,\theta\big(V_0/2-V(q)\big)\\ &= \frac{1}{Z_1h^2}\int_0^{+\infty}\pi\,dp^2\,e^{-\beta p^2/2m}\,\theta\big(T-p^2/2m\big)\int_0^{+\infty}2\pi q dq\,e^{-\beta V(q)}\,\theta\big(V_0/2-V(q)\big)\\ &= \frac{4\pi^2m}{Z_1h^2\beta}\,(1-e^{-1})\,\left[\int_0^{L/2}dq\,q\,e^{-\beta V_0q/L}+\int_L^{2L}dq\,q\right]\\ &= \frac{\pi^2mL^2}{Z_1h^2\beta}\,(1-e^{-1})\,\left[\int_0^1 dy\;y\,e^{-\beta V_0y/2}+6\right]\\ &= \frac{\pi^2mL^2}{Z_1h^2\beta}\,(1-e^{-1})\,\big[I_1(\beta V_0/2)+6\big].\end{aligned}$$

Utilizzando l'espressione di Z_1 trovata al punto 1.a) si ha

$$\boxed{Q(\epsilon_k<T,\epsilon_{\rm V}<V_0/2) = \frac{1}{2}(1-e^{-1})\,\frac{I_1(\beta V_0/2)+6}{2\,I_1(\beta V_0)+3}.}$$

- d2:

$$\begin{aligned}Q(\epsilon<V_0,\epsilon_{\rm V}<V_0/2) &= \frac{1}{Z_1}\int\frac{d^2p\,d^2q}{h^2}\,e^{-\beta H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}\,\theta\big(V_0-p^2/2m-V(q)\big)\,\theta\big(V_0/2-V(q)\big)\\ &= \frac{1}{Z_1h^2}\int_0^{+\infty}2\pi q dq\,e^{-\beta V(q)}\,\theta\big(V_0/2-V(q)\big)\int_0^{+\infty}\pi\,dp^2\,e^{-\beta p^2/2m}\,\theta\big(V_0-p^2/2m-V(q)\big)\\ &= \frac{4\pi^2m}{Z_1h^2\beta}\int_0^{+\infty}dq\,q\,e^{-\beta V(q)}\,\left[1-e^{-\beta V_0+\beta V(q)}\right]\,\theta\big(V_0/2-V(q)\big)\\ &= \frac{4\pi^2m}{Z_1h^2\beta}\,\left[\int_0^{L/2}dq\;q\,\left[e^{-\beta V_0q/L}-e^{-\beta V_0}\right]+\int_L^{2L}dq\,q\,\left[1-e^{-\beta V_0}\right]\right]\\ &= \frac{4\pi^2mL^2}{Z_1h^2\beta}\,\left[\frac{1}{4}\int_0^1 dy\;y\,e^{-\beta V_0y/2}-\frac{1}{8}e^{-\beta V_0}+\frac{3}{2}\left[1-e^{-\beta V_0}\right]\right]\\ &= \frac{\pi^2mL^2}{2Z_1h^2\beta}\,\big[2I_1(\beta V_0/2)-13e^{-\beta V_0}+12\big]\,.\end{aligned}$$

Utilizzando l'espressione di Z_1 trovata al punto 1.a) si ha

$$\boxed{Q(\epsilon < V_0, \epsilon_{\rm V} < V_0/2) = \frac{1}{4}\frac{2I_1(\beta V_0/2) - 13e^{-\beta V_0} + 12}{2\,I_1(\beta V_0) + 3}}.$$