

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea in Fisica

**ANALISI E CRITICA  
DEI METODI TERMOSTATISTICI  
DI BOLTZMANN E GIBBS**

Relatore:  
Chiar.mo Prof.  
Loris Ferrari

Presentata da:  
Gabriele Bilancia

Sessione  
Anno Accademico 2018/2019

*L'eterna corrente  
ogni età fra i due regni trascina  
e sovrana risuona ...*

# Introduzione

Il contrasto fra l'approccio alla termodinamica statistica di Gibbs e di Boltzmann è un problema tutt'ora aperto e discusso. Tale ambito è terreno ricco di dibattiti che vertono su quale dei due lavori teorici porti alla definizione più consistente della termodinamica in termini microscopici. In particolare negli ultimi anni, con il raggiungimento di importanti risultati inerenti l'argomento, è stato riaperto il problema concentrandosi sul concetto di temperatura assoluta negativa. Infatti questa apparentemente peculiare situazione fisica è del tutto compatibile con la trattazione termodinamica di Boltzmann, ma non compare assolutamente con l'approccio di Gibbs. Scopo di questa tesi è analizzare in modo critico la definizione di entropia alla quale si arriva seguendo i diversi ragionamenti dei due fisici portando alla luce forti differenze tra i risultati che si conseguono utilizzando l'uno o l'altro metodo anche facendo riferimento alla considerevole quantità di articoli scientifici pubblicati al riguardo e si mostrerà come i due differenti approcci portino comunque agli stessi risultati nel limite termodinamico. Inoltre si commenteranno vari esperimenti riguardanti temperature negative e le condizioni fisiche necessarie per il raggiungimento di queste. Infine per dare a tale lavoro un certo senso di concretezza si analizzerà un sistema formato da un Gas di  $N$  atomi avente un spettro interno a due livelli e si mostrerà come le differenze fra l'approccio di Gibbs e quello di Boltzmann, per determinate quantità misurabili, tendano a diminuire in modo proporzionale a  $N^{-1/2}$  ovvero molto meno velocemente dell'andamento atteso di  $1/N$ . Tale considerazione rende possibile sperare la fine di tale controversia alla base della termodinamica statistica con il raggiungimento di un concreto risultato sperimentale che possa mettere fine alle ambiguità sulla scelta dei due diversi modelli statistici.

# Contents

<b>Introduzione</b>	<b>i</b>
<b>1 Termodinamica e meccanica statistica a temperature assolute negative</b>	<b>1</b>
1.1 Temperatura assoluta . . . . .	1
1.2 Termodinamica a temperature negative . . . . .	2
1.3 Meccanica statistica a temperature negative . . . . .	6
1.4 Sistemi a due livelli . . . . .	8
<b>2 Metodi termostatici e loro consistenza con la termodinamica classica</b>	<b>13</b>
2.1 Metodo di Boltzmann . . . . .	14
2.2 Metodo di Gibbs . . . . .	20
2.3 Confronto e Critica dei metodi . . . . .	23
2.3.1 Principio zero della termodinamica . . . . .	25
2.3.2 "Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures" . . . . .	27
2.3.3 Analisi e critica di "Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures" . . . . .	33
2.3.4 Fattore integrante per il calore . . . . .	37
<b>3 Assetti sperimentali per sistemi a popolazione invertita</b>	<b>41</b>
3.1 Bosoni ultrafreddi a temperature negative . . . . .	41
3.2 Gas di particelle non interagenti a due livelli . . . . .	44
<b>Conclusioni</b>	<b>49</b>
<b>A Chiusura della forma <math>dS = \delta Q/T</math></b>	<b>51</b>
A.1 Entropia di Gibbs . . . . .	51
A.2 Entropia di Boltzmann . . . . .	52
<b>B Calcolo <math>T_G</math></b>	<b>53</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>54</b>

# Chapter 1

## Termodinamica e meccanica statistica a temperature assolute negative

Nei seguenti paragrafi verranno discusse le implicazioni termodinamiche e meccanico statistiche derivanti dall'analisi di sistemi a temperatura negativa.

### 1.1 Temperatura assoluta

Il concetto di temperatura assoluta, di fondamentale importanza sia in termodinamica che in meccanica statistica, sorge in prima istanza dalla nostra percezione sensoriale di caldo e freddo. Essa è una quantità fisica intensiva, ovvero non dipende in alcun modo dal volume occupato dal sistema o dalla quantità di materia in esso presente; inoltre è alla base della definizione di equilibrio termodinamico poiché due o più sistemi posti in contatto termico fra loro raggiungono tale equilibrio quando hanno la stessa temperatura. Classicamente, e nei casi più semplici, si fa riferimento alla temperatura correlando questa al movimento degli atomi o delle molecole che compongono il sistema iniziale. Ovvero, in questi casi la temperatura viene vista come misura dell'energia posseduta dal sistema. Risulta evidente da tali considerazioni quindi che in meccanica statistica una temperatura pari a  $T = 0^\circ K$  corrisponde al caso in cui gli atomi del sistema siano completamente fermi e perciò non è fisicamente possibile scendere al di sotto di tale quantità. Inoltre lo zero assoluto risulta comunque irraggiungibile in termini pratici poiché richiederebbe un tempo infinito e un serbatoio termico infinito.

In meccanica quantistica la temperatura  $T = 0^\circ K$  viene fatta corrispondere semplicemente allo stato di minima energia del sistema e dunque anche in questo caso risulta impossibile scendere al di sotto di tale valore.

Date queste considerazioni sembrerebbe privo di alcun fondamento poter parlare di

temperatura assoluta negativa. Ciononostante si mostrerà nei seguenti paragrafi come esistano particolari sistemi per i quali la loro descrizione necessiti l'uso di una temperatura con valore algebrico negativo.

## 1.2 Termodinamica a temperature negative

È ben noto dalla termodinamica classica che

$$dE = TdS - PdV$$

da cui otteniamo la seguente definizione di temperatura:

$$T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V^{-1} \quad (1.1)$$

Dalla (1.1) si può facilmente intuire come l'unico requisito necessario per l'esistenza di una temperatura negativa è quindi che l'entropia non sia ristretta ad essere una funzione monotona crescente dell'energia interna del sistema in esame.

Ordinariamente l'assunto che l'entropia cresca monotonicamente con l'energia interna, non è richiesto esplicitamente nella struttura della termodinamica classica e, infatti, esso non è necessario nella derivazione della maggior parte dei teoremi termodinamici. Inoltre dal punto di vista della struttura matematica di tale teoria non c'è nessuna incoerenza nell'ipotizzare un'entropia che decresca all'aumentare dell'energia.

Un sistema fisico, che abbia la possibilità di raggiungere temperature negative, può essere semplicemente esposto considerando che ci siano due soli possibili livelli energetici disponibili per ogni elemento componente il sistema.

In questa situazione quindi il livello minimo di energia che il sistema può raggiungere corrisponderebbe ad avere tutti i suoi elementi nel livello energetico più basso tra i due disponibili. Tale stato è in modo evidente altamente ordinato e corrisponde perciò ad un'entropia  $S = 0$ .

Ora, continuando a fornire energia, un certo numero di elementi verrà promosso al secondo livello energetico. L'entropia quindi tenderà a crescere, fino a raggiungere la configurazione di massimo disordine possibile del sistema corrispondente, ovvero al momento in cui ciascun livello sarà occupato esattamente da metà degli elementi totali. In questo stato l'entropia raggiungerà dunque il suo massimo, ma il sistema non si troverà ancora al suo livello di energia massimale. Pertanto, all'aumentare dell'energia, si giungerà infine ad uno stato in cui tutti gli elementi sono stati promossi al livello energetico più alto disponibile.

È evidente che questo corrisponde ad uno stato estremamente ordinato a sua volta e

quindi l'entropia sarà nulla anche in questo caso.  
Il massimo dell'entropia corrisponderà a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = 0$$

che, ricordando la (1.1), implica una temperatura infinita.

La regione  $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) < 0$  corrisponderà a temperature negative. Ne consegue, che nel raffreddare un sistema di questo tipo, da una temperatura negativa ad una positiva, si passi attraverso una temperatura infinita piuttosto che attraverso lo zero assoluto. In altre parole le temperature negative non sono più fredde dello zero assoluto bensì risultano più calde di una temperatura infinita.

In questo senso, si potrebbe giustamente argomentare che il termine a temperatura negativa sia errato e fuorviante, tuttavia, la definizione termodinamica della temperatura è stata definita molto tempo fa e finché viene seguita questa definizione standard non c'è altra scelta che usare il termine *temperatura negativa*, quando un sistema termodinamico sia in una condizione tale che le quantità che si verificano nell'equazione (1.1) siano negative.

Ad ogni modo, per fare sì che i teoremi termodinamici e le successive conclusioni al riguardo rimangano coerenti, dobbiamo effettuare alcune estensioni e modifiche. In prima analisi i termini *caldo* e *freddo* a cui si associano rispettivamente valori della temperatura algebricamente più alti e più bassi non sarebbero veritieri nel caso di temperatura negativa. Un'estensione di tale concetto, proposta in [1], è quella di definire, una volta messi due corpi in contatto termico, più caldo il corpo da cui il calore fluisce e più freddo il corpo che riceve il calore. Quindi, assumendo tale definizione, si ha che il primo e il terzo principio della termodinamica risultano invariati per temperature negative, mentre bisogna attuare degli accorgimenti per quanto riguarda il secondo principio. Infatti l'enunciato di Clausius e il principio di aumento dell'entropia non hanno bisogno di modifiche, ma l'enunciato di Kelvin-Planck necessita di un ampliamento per continuare ad essere valido anche a temperature negative. Una tale definizione è proposta da N.F.Ramsey in [1] :

è impossibile costruire una macchina che funzioni a ciclo chiuso che non produca altro effetto se non quello di sottrarre calore da un serbatoio a temperatura positiva con le prestazioni di una quantità equivalente di lavoro oppure il rilascio di calore in un serbatoio a temperatura negativa con il corrispondente lavoro svolto sulla macchina.

Si può notare, inoltre, considerando ancora il sistema a 2 livelli energetici, come la scala di temperatura che si viene a definire presenti una discontinuità tra  $+\infty$  e  $-\infty$  e questo potrebbe essere un argomento a sfavore della validità di definire temperature negative. Quella che si delinea allora, per la scala di temperature, non è la tipica struttura della retta reale, ma piuttosto quella comunemente chiamata retta reale compattata a un punto (compattazione di Alexandrov) in cui vengono identificati tra loro i punti  $+\infty$

e  $-\infty$  rendendola topologicamente equivalente ad una circonferenza. Questa scala, del tutto controintuitiva, è tuttavia, dovuta solamente a una definizione di temperatura (quella dell'eq. (1.1)) che non tiene conto della possibilità di certi sistemi di trovarsi a temperature non positive. Basterebbe infatti ridefinire la funzione temperatura in modo diverso per eliminare qualsiasi ambiguità. Ad esempio se si definisse:

$$-\frac{1}{T'} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V^{-1}$$

allora la temperatura più "fredda"  $T = +0^\circ K$  corrisponderebbe a  $T' = -\infty$  mentre la più "calda", ovvero  $T = -0^\circ K$ , sarebbe  $T = +\infty$  eliminando così ogni problema concettuale.

Sistemi a temperature negative possono assorbire entropia mentre rilasciano energia. Questo fenomeno dà luogo ad una serie di fenomeni controintuitivi, come ad esempio dei cicli di Carnot con efficienza maggiore di 1.

Nella trattazione proposta in [4], Frenkel e Warren dimostrano l'esistenza di tali cicli affermando che a temperature negative i convenzionali segni del calore debbano essere invertiti. Ovvero che ad un calore uscente da un sistema a temperatura negativa debba essere associato un valore positivo e viceversa.

Con un semplice esempio si può mostrare come quest'assunzione sia errata e non fondamentale per il raggiungimento del risultato atteso.

Immaginiamo il seguente sistema termodinamico formato da due corpi inizialmente isolati, rispettivamente a temperatura  $T_A > 0$  e  $T_B > 0$ , con  $T_A > T_B$ .

Mettiamo in contatto termico i due corpi per un tempo infinitesimo in modo tale che ci sia un passaggio di calore  $\delta Q \ll 1$ , ma la temperatura iniziale resti pressoché invariata. Visto che il corpo A è a temperatura maggiore il calore passa dal corpo A al corpo B. Il calore assorbito dal corpo B è dunque  $-\delta Q$ . La variazione di entropia per i singoli sistemi risulta:

$$\delta S_A = \frac{\delta Q}{T_A}$$

$$\delta S_B = -\frac{\delta Q}{T_B}$$

Consideriamo il sistema complessivo, comprendente i due corpi, isolato rispetto all'ambiente esterno. In questa situazione, per rispettare il principio di aumento di entropia, si ha che la variazione totale di entropia debba essere maggiore o uguale di zero. Da ciò si può scrivere:

$$\delta S_{tot} = \delta Q \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \geq 0 \quad (1.2)$$

Sapendo che  $T_A > T_B$ , allora, il termine fra parentesi della (1.2) sarà minore di zero. Ciò implica che per rispettare la disuguaglianza si dovrà avere  $\delta Q \leq 0$ . Dunque abbiamo trovato che il calore ha segno positivo quando risulta entrante nel sistema e negativo altrimenti. Inoltre si ha una variazione di entropia negativa per il corpo A e positiva per il corpo B, proprio come ci si aspetta.

Consideriamo dunque la stessa situazione fisica con l'unica differenza che ora i due corpi siano a temperatura negativa. Assumiamo sempre che il calore fluisca dal corpo A al corpo B e quindi che ci troviamo nella situazione con  $T_B < T_A < 0$ . Dato che siamo a temperature negative possiamo scrivere la variazione totale di entropia come :

$$\delta S_{tot} = \delta Q \left( \frac{1}{|T_B|} - \frac{1}{|T_A|} \right) \geq 0 \quad (1.3)$$

Con ovviamente  $|T_B| > |T_A|$ . Di conseguenza il termine tra parentesi della (1.3) risulta negativo. Anche per tale esempio si ha dunque  $\delta Q \leq 0$ . Possiamo inoltre notare come in questo caso si abbia  $\delta S_A > 0$  e  $\delta S_B < 0$  in perfetto accordo con l'andamento atteso dall'entropia a temperature negative. Perciò si è ottenuto che anche a temperature negative un calore entrante mantenga un valore positivo e un calore uscente un valore negativo, in contrasto con quanto affermato da Frenkel e Warren.

Possiamo ora facilmente dimostrare come si possa ottenere un ciclo di Carnot con efficienza maggiore dell'unità, quando si lavora fra due sorgenti di calore, quella calda a temperatura  $T_1 < 0$  e quella fredda a  $T_2 > 0$ .

Per prima cosa ricordiamo che un ciclo di Carnot è formato dall'alternanza di trasformazioni isoterme e adiabatiche. Nella prima fase del ciclo, con una trasformazione isoterma, il sistema acquista calore ( $\Delta Q_1 > 0$ ) e quindi, essendo a temperatura negativa, subirà una variazione di entropia  $\Delta S_1 < 0$ . Dato che l'entropia è una funzione di stato la sua variazione totale nell'intero ciclo deve essere nulla:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

il che implica :

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} = -\frac{\Delta Q_2}{T_2} \quad (1.4)$$

dove  $Q_2$  è il calore scambiato dal sistema con il termostato a temperatura  $T_2$  durante la seconda isoterma.

Ora, poiché il termine a sinistra della (1.4) è negativo, perché l'uguaglianza sia rispettata si deve avere  $\Delta Q_2 > 0$ . Dunque in questo ciclo il sistema assorbe calore da entrambi i termostati. Ricordando poi che il rendimento del ciclo di Carnot è :

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1.5)$$

si ottiene chiaramente  $\eta > 1$ . Ad ogni modo, nessuna legge fisica smentisce tale esempio.

Infatti dobbiamo considerare un punto fondamentale: sembrerebbe che sia possibile far funzionare una macchina termica mettendola in contatto con un singolo bagno termico a temperatura negativa. Sebbene ciò sia vero, tale bagno termico non si trova naturalmente e dovrebbe essere preparato in laboratorio. Se, nel budget complessivo di calore e lavoro, consideriamo anche la preparazione per portare un sistema a temperature negative, partendo da uno a temperature positive, allora si evince che non è possibile far lavorare una macchina termica attraverso l'estrazione di calore da una singola sorgente.

Quindi anche se apparentemente l'efficienza del ciclo in questo caso risulti maggiore di 1 questo non implica l'esistenza del moto perpetuo.

### 1.3 Meccanica statistica a temperature negative

Basandoci su quanto affermato in [1], i requisiti essenziali che un sistema termodinamico deve avere per raggiungere temperature negative sono:

- . Gli elementi che compongono il sistema termodinamico devono essere in equilibrio termodinamico fra loro in modo tale che il sistema possa essere totalmente descritto da una singola temperatura.
- . Ci deve essere un limite superiore all'energia degli stati permessi dal sistema.
- . Il sistema deve essere isolato da qualsiasi altro sistema che non rispetti i primi due punti, quindi, il tempo in cui i vari elementi del sistema raggiungono l'equilibrio termico deve essere breve comparato al tempo in cui una quantità apprezzabile di energia venga persa o sia assorbita da altri sistemi<sup>1</sup>.

La seconda condizione deve essere rispettata se si vuole raggiungere una temperatura negativa attraverso un'energia finita, infatti:

Sia  $\varepsilon_\alpha$  l'energia dell'  $\alpha$ -esimo stato, allora all'equilibrio termodinamico il numero di elementi che avrà tale energia sarà proporzionale al fattore di Boltzmann, quindi:

$$P_\alpha \propto \exp\left[-\frac{\varepsilon_\alpha}{K_B T}\right]$$

Notiamo come per temperature negative il fattore di Boltzmann aumenti esponenzialmente con l'aumentare di  $\varepsilon_\alpha$  e quindi gli stati ad alta energia risultino essere quelli maggiormente occupati, condizione, questa, che è l'inverso del caso in cui avessimo temperature positive. Di conseguenza senza un limite superiore, le temperature negative non possono essere raggiunte con un'energia finita.

La maggior parte dei sistemi in natura non soddisfa tale richiesta, infatti non vi è un limite superiore all'energia cinetica degli atomi o molecole componenti un gas ed è per

---

<sup>1</sup>Il concetto di temperatura è applicabile al sistema solo per intervalli di tempo lontani da uno dei termini di tempo indicati

questa ragione che sistemi a temperatura negativa non sono diffusi in natura.

Come si discuterà nel seguente paragrafo, sistemi formati da spin nucleari interagenti fra loro hanno la caratteristica di rispettare, sotto opportune condizioni, tutti e tre i requisiti richiesti per il raggiungimento di temperature negative.

I teoremi e le procedure della meccanica statistica si applicano, senza riscontrare problemi, anche a sistemi in grado di raggiungere temperature negative. Consideriamo quindi un sistema termodinamico formato da  $N$  elementi tale che l'Hamiltoniana  $H$  del sistema possa essere espressa come:

$$H = H_0 + H_{int} \quad (1.6)$$

dove

$$H_0 = \sum_{k=1}^N H_{0k}$$

e  $H_{0k}$  è la porzione di Hamiltoniana che dipende solamente dal  $k$ -esimo elemento del sistema, mentre  $H_{int}$  è la parte di Hamiltoniana che non può essere separata in termini che dipendano da un solo elemento.

I processi della meccanica statistica e il concetto di temperatura sono ugualmente applicabili sia nel caso in cui l'energia media associata ad  $H_{int}$  sia comparabile o maggiore della corrispondente energia di  $H_0$ , sia quando  $H_{int}$  è "piccolo". D'altro canto nel primo caso le procedure sono molto più complicate e coinvolgono fenomeni cooperativi. Per tale ragione la presente discussione sarà limitata al caso in cui l'energia media associata ad  $H_0$  è molto maggiore di quella di  $H_{int}$ , senza che questa assunzione causi la perdita di particolari importanti della discussione.

Assumiamo anche che gli autostati di  $H_{0k}$  consistano in  $n$  differenti livelli di energia  $\varepsilon_\alpha$  distanti fra loro di una quantità  $\varepsilon$  uguale per tutti e con il livello zero di energia posto a metà degli  $n$  livelli; quindi avremo che  $\varepsilon_\alpha = \alpha\varepsilon$ , dove  $\alpha$  è un intero che varia fra  $-\frac{(n-1)}{2}$  e  $\frac{(n-1)}{2}$ .

Consideriamo inoltre il caso in cui gli  $N$  elementi siano tutti identificabili fra loro e che  $N$  sia prossimo al numero di Avogadro.

Con le precedenti assunzioni, assumendo  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  e utilizzando le normali procedure per la somma di una serie geometrica, calcoliamo la funzione di partizione canonica:

$$\begin{aligned}
Z_c &= \exp\left(-\frac{A\beta}{N}\right) = \sum_{\alpha=-\frac{(n-1)}{2}}^{\frac{(n-1)}{2}} \exp(-\alpha\varepsilon\beta) = \\
&= \frac{\exp\left(\frac{n\varepsilon\beta}{2}\right) - \exp\left(\frac{-n\varepsilon\beta}{2}\right)}{\exp\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right) - \exp\left(\frac{-\varepsilon\beta}{2}\right)} = \frac{\sinh\left(\frac{n\varepsilon\beta}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right)}
\end{aligned} \tag{1.7}$$

dove  $A \equiv F$  è la funzione di Helmholtz.

Dalla (1.7) possono essere facilmente ricavate l'energia interna  $U$ :

$$U = \left(\frac{\partial[\beta A]}{\partial\beta}\right)_X = -\frac{N\varepsilon}{2} \left[ n \coth\left(\frac{n\varepsilon\beta}{2}\right) - \coth\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right) \right] \tag{1.8}$$

e l'entropia  $S$ :

$$\begin{aligned}
S &= k\beta^2 \left(\frac{\partial A}{\partial\beta}\right)_X = \\
&= R \ln \left[ \left( \sinh\left(\frac{n\varepsilon\beta}{2}\right) \right) \left( \sinh\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right) \right)^{-1} \right] - \frac{R\varepsilon\beta}{2} \left[ n \coth\left(\frac{n\varepsilon\beta}{2}\right) - \coth\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right) \right]
\end{aligned} \tag{1.9}$$

## 1.4 Sistemi a due livelli

I sistemi aventi solo due differenti stati energetici accessibili sono uno degli esempi più semplici in cui si possono raggiungere temperature negative. Questi ultimi, sotto opportune condizioni, possono rispettare tutte e tre le richieste esposte nel precedente paragrafo per il raggiungimento di tali temperature. Un esempio di sistemi che rispettano queste caratteristiche sono i sistemi di spin nucleari.

Il caso più semplice da considerare è un sistema formato da  $N_0$  spin nel livello fondamentale di energia, pari a zero, e  $N_1$  spin in uno stato eccitato, ad energia  $\varepsilon$ , tale che il numero totale di spin sia conservato, ovvero :

$$N = N_0 + N_1 = \text{cost} \tag{1.10}$$

Si può pensare di visualizzare il sistema facendo corrispondere  $N_0$  allo stato *down* di spin e  $N_1$  allo stato *up*.

Supponiamo che gli spin siano elementi identici e distinguibili del sistema cosicché il numero di stati accessibili a quest'ultimo può essere calcolato come :

$$\omega = \frac{N!}{N_0!N_1!} \quad (1.11)$$

Per tale sistema l'energia e l'entropia (di Boltzmann) sono rispettivamente

$$E = \varepsilon N_1 \quad (1.12)$$

$$S = \ln \omega = N \ln N - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1 \quad (1.13)$$

Si è supposto per la derivazione di tali formule  $N \gg 1$ , in modo da applicare l'approssimazione di Stirling e  $k_B = 1$  per alleggerire la notazione.

Da queste espressioni si può facilmente esprimere la temperatura in funzione degli elementi del sistema che occupano i due livelli, ovvero:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{(\ln N_0 + 1) - (\ln N_1 + 1)}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{N_0}{N_1} \quad (1.14)$$

e quindi si ricava anche il familiare risultato di Boltzmann:

$$N_1 = N_0 e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \quad (1.15)$$

Con l'espressione (1.15) possiamo ottenere una stima della frazione di elementi che popolano i due livelli, ovvero:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}} \quad (1.16)$$

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}} \quad (1.17)$$

Possiamo inoltre ricavare l'energia libera di Helmholtz, che però è utile esprimere rispetto

le variabili  $T$  e  $N$ .

A tale scopo scriviamo la funzione entropia in modo che dipenda solamente dalle popolazioni dei livelli, partendo dall'equazione (1.13) e usando la (1.10).

$$\begin{aligned}
S &= N \ln N - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1 \\
&= (N_0 + N_1) \ln N - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1 \\
&= N_0(\ln N - \ln N_0) + N_1(\ln N - \ln N_1) \\
&= -N_0 \ln \frac{N_0}{N} - N_1(\ln n - \ln N_1)
\end{aligned} \tag{1.18}$$

L'energia libera di Helmholtz si esprimerà come:

$$F = E - TS = \varepsilon N_1 + TN_0 \ln \frac{N_0}{N} + TN_1 \ln \frac{N_1}{N} \tag{1.19}$$

Sostituendo poi le equazioni (1.16), (1.17) si ottiene :

$$\begin{aligned}
F &= \varepsilon N_1 + TN_0 \ln \frac{N_0}{N} + TN_1 \ln \frac{N_1}{N} \\
&= \varepsilon N_1 + TN_0 \ln \left( \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}} \right) + TN_1 \ln \left( \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}} \right) \\
&= -TN_0 \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}) - TN_1 \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}) \\
&= -TN \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}})
\end{aligned} \tag{1.20}$$

Inoltre, tramite la (1.16), si può trovare anche l'espressione dell'entropia in funzione dei parametri  $T$  e  $N$  risolvendo  $F = E - TS$ :

$$\begin{aligned}
S &= -\frac{F}{T} + \frac{E}{T} \\
&= N \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}) + \frac{\varepsilon N}{T} \\
&= N \left[ \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}) + \frac{\varepsilon}{T} \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{T}}} \right]
\end{aligned} \tag{1.21}$$

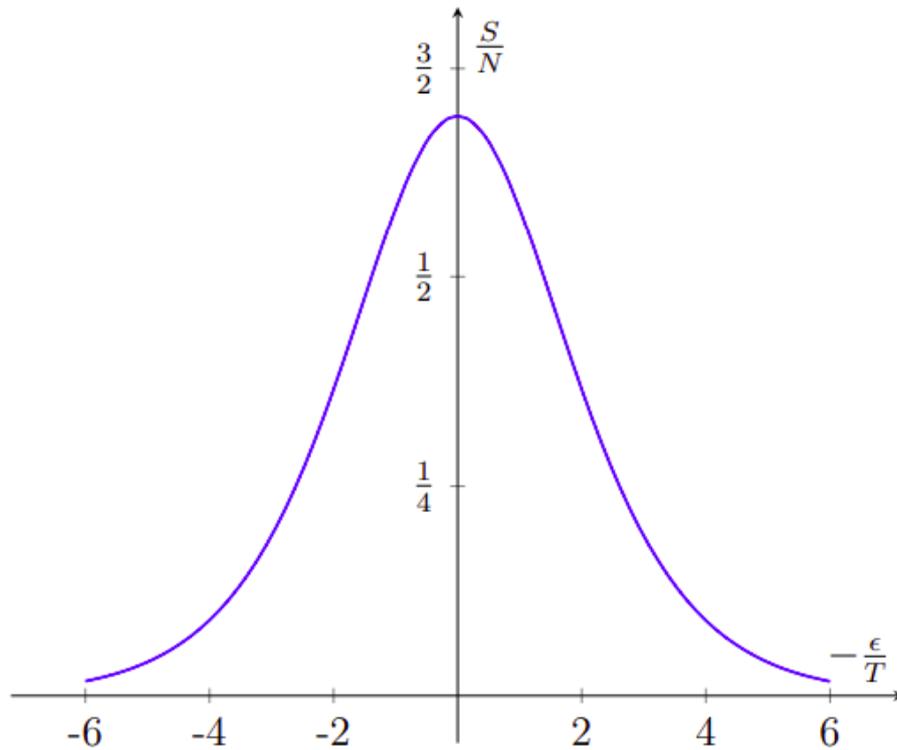


Figure 1.1: Entropia  $S$  di un sistema di spin a due stati in funzione di  $-\frac{\epsilon}{T}$

dove per la terza uguaglianza si è sostituita l'equazione (1.17).

In figura 1.1 è stata graficata la funzione entropia dell'equazione (1.21), resa opportunamente adimensionale in funzione di  $-\frac{\epsilon}{T}$ .

Tale ascissa è stata scelta per la discussione già affrontata nel paragrafo 1.2 e quindi per avere una scala di temperature che vada da quelle più fredde a quelle più calde.

In ultima analisi possiamo infine esprimere l'entropia  $S$  direttamente in funzione dell'energia  $E$  del sistema totale.

Tale grandezza è ovviamente limitata sia superiormente che inferiormente,  $0 \leq E \leq E_M$ , con

$$E_M = \epsilon N \quad (1.22)$$

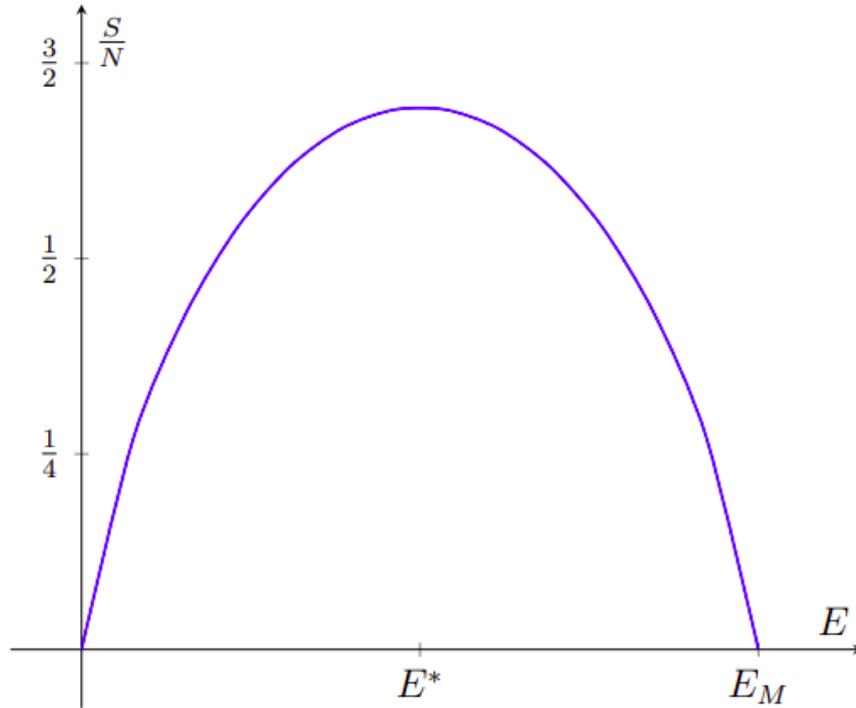


Figure 1.2: Entropia  $S$  di un sistema di spin a due stati in funzione della sua energia totale  $E$

A partire dall'equazione (1.18) e sostituendo le equazioni (1.10), (1.12) e (1.22) si ottiene

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{N} &= -\frac{N_0}{N} \ln \frac{N_0}{N} - \frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N} \\
 &= -\left(\frac{N - N_1}{N}\right) \ln \left(\frac{N - N_1}{N}\right) - \frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N} \\
 &= -\left(1 - \frac{E}{E_M}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{E_M}\right) - \frac{E}{E_M} \ln \frac{E}{E_M}
 \end{aligned} \tag{1.23}$$

In figura (1.2) è stata graficata la funzione dell'equazione (1.23).

Si nota come l'entropia sia crescente fino a un particolare valore di energia  $E^* = E_M/2$  corrispondente a quello stato del sistema per il quale  $N_0 = N_1 = N/2$ , configurazione alla quale è associata una temperatura  $T = +\infty K$ .

Superato questo particolare valore di  $E$  le popolazioni si invertono, l'entropia inizia a calare e dunque la temperatura del sistema diventa negativa.

## Chapter 2

# Metodi termostatici e loro consistenza con la termodinamica classica

In questo capitolo si andranno a delineare le fasi principali per lo sviluppo della termodinamica statistica, mettendo a confronto gli approcci di Boltzmann e di Gibbs.

Prima di entrare nello specifico è utile riassumere brevemente alcuni concetti fondamentali, dai quali entrambi i metodi prendono il via.

A tale scopo consideriamo un sistema Hamiltoniano autonomo, definito da una  $n$ -upla di parametri lagrangiani  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_n)$  e relativi momenti coniugati  $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_n)$  la cui evoluzione nel tempo è data dalle equazioni del moto canoniche:

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q_j} \quad (2.1)$$

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_j} \quad (2.2)$$

Per rappresentare il moto del sistema è conveniente considerare lo spazio delle fasi (SdF) totale del sistema, rappresentato dalle  $2n$ -uple  $\mathbf{z}=(\mathbf{p},\mathbf{q})$ , che da qui in avanti chiameremo spazio  $\Gamma$ . Considerando gli elementi costituenti il sistema identici fra loro  $\Gamma$  è semplicemente il prodotto degli spazi delle fasi di ogni singolo sottosistema che denotiamo con  $\mu$ , ovvero  $\Gamma = \mu^n$ .

Lo stato dell'intero sistema sarà allora rappresentato da un singolo punto  $\mathbf{z} \in \Gamma$  e il suo moto da una curva  $\mathbf{z}(t)$  o, allo stesso modo, come una  $n$ -upla di movimenti sul singolo spazio  $\mu$ .

Inoltre, volendo trattare sistemi microcanonici, ovvero tali che, durante la loro evoluzione conservano l'energia, le traiettorie  $\mathbf{z}(t)$  saranno sempre confinate su una superficie  $2n - 1$  dimensionale data dalla condizione  $H = E$ .

## 2.1 Metodo di Boltzmann

In questo paragrafo verrà esposto l'approccio termostatico di Boltzmann.

Si mostrerà come sia possibile arrivare alla definizione del suo famoso principio grazie ad una corretta definizione microscopica di calore, data da Born, come esposto in [5].

Gli scambi di calore non avevano una corretta definizione derivante dalla dinamica microscopica. Boltzmann, con la dimostrazione del Teorema H, riuscì a definire una relazione fra la dinamica microscopica e l'entropia di un sistema. Quindi si aggirò il problema di una corretta definizione di calore, definendo in primis l'entropia e andando a ricavare la quantità  $\delta Q$  tramite il secondo principio della termodinamica.

Tale approccio, anche se di fondamentale importanza, non rappresenta il collegamento definitivo fra i componenti microscopici di un sistema e le relative quantità macroscopiche ad esso associabili, quali ad esempio il calore. Infatti la dimostrazione del Teorema H è limitata a sistemi non interagenti fra loro, per i quali l'ipotesi ergodica viene a cadere. Se quindi si considerano interazioni interne del sistema si può far vedere come la dimostrazione di Boltzmann del teorema H fallisca. È fondamentale quindi andare a considerare il contributo di Born al problema.

Egli, infatti, fornisce una definizione microscopica di calore e da questa arriva a dimostrare i risultati di Boltzmann come diretta conseguenza di quest'ultima Citando [5], la definizione per il calore è la seguente:

*"[...]The heat is the form of energy resulting in the change of the levels' populations, leaving the levels themselves unchanged[...]"*.

Attraverso questa, il principio di Boltzmann può essere dimostrato senza chiamare in causa il teorema H, rendendo quindi più chiara la relazione fra il concetto di temperatura e la dinamica interna del sistema.

Premesso ciò, si andrà ad esporre il procedimento proposto in [5] per la derivazione del principio di Boltzmann, partendo da tale definizione di calore.

Si prenda in considerazione un sistema microcanonico  $S$ , con energia conservata  $E$ , tale che sia suddivisibile in un numero  $N$ , sufficientemente elevato, di sottosistemi canonici *distinguibili e identici*  $S_1, S_2, \dots, S_n$  la cui evoluzione nel tempo può essere descritta dalle equazioni canoniche (2.1),(2.2). Ognuno di tali sistemi occuperà un dato livello energetico  $\epsilon_\alpha$  con ( $\alpha = 0, 1, 2, \dots$ ), che corrisponderà ad un dato microstato, indicato come  $g_\alpha$ .<sup>1</sup>

Si assuma inoltre che tali sottostistemi siano debolmente interagenti fra di loro, al fine di poter trascurare il contributo di interazione nel calcolo dell'energia del sistema. Tale interazione è però strettamente necessaria per permettere al sistema di evolvere e per

---

<sup>1</sup>Questa non è esattamente la posizione di Boltzmann, ma una versione equivalente che tiene in conto i risultati della meccanica quantistica

poter applicare su di esso l'ipotesi ergodica. Quello che si assume quindi è che i costituenti interagiscano attraverso urti generalizzati, i quali costituiscono il meccanismo di scambio di calore, in modo tale però da poter trascurare il tempo di interazione.

Alla base del ragionamento di Boltzmann c'è l'assunzione che ad uno stato macroscopico di equilibrio possano corrispondere un numero anche molto elevato di stati microscopici del sistema. Tale stato sarà dunque determinato univocamente una volta nota la configurazione dei singoli sottosistemi.

Dunque si attua un cambio di variabile passando dalle variabili canoniche  $z_j(t)$  alle  $n_\alpha(t)$ , ovvero ai *vettori popolazione*. Ad ognuno di tali vettori corrisponde il numero dei sistemi canonici che, in un certo istante, si trovino in un dato stato  $[\varepsilon_\alpha, g_\alpha]$ . Si definisce quindi l'insieme  $\Gamma$  degli  $\vec{n}$  vettori popolazione ammissibili, con le condizioni su di esso date dal fatto che il sistema è microcanonico e quindi deve conservare l'energia e il numero  $N$  di sottosistemi canonici:

$$\Gamma = \left\{ \vec{n} : \sum_0^\infty n_\alpha \varepsilon_\alpha = E; \sum_0^\infty n_\alpha = N \right\} \quad (2.3)$$

$\Gamma$  quindi equivale alla superficie del moto nello spazio dei vettori popolazione.

A questo punto si presume che i componenti del vettore  $\vec{n}$  raggiungano (irreversibilmente) un valore di equilibrio:

$$\vec{n} = N \frac{g_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha}}{Z_c} \quad (2.4)$$

(dove  $Z_c$  corrisponde alla funzione di partizione canonica e  $\beta$  è un moltiplicatore di Lagrange che tiene in conto la conservazione dell'energia) che massimizzi il numero:

$$W_{Boltz}(\vec{n}) = N! \prod_0^\infty \frac{g_\alpha^{n_\alpha}}{n_\alpha!} \quad (2.5)$$

dei possibili differenti macrostati corrispondenti ad  $\vec{n}$  sulla superficie  $\Gamma$ .

Assumendo l'ipotesi ergodica, questa rende possibile considerare ogni punto della superficie, definita in (2.3), equiprobabile. Allora la probabilità che si realizzi un dato vettore popolazione  $\vec{n}$  è pari a:

$$P(\vec{n}) = \frac{W_{Boltz}(\vec{n})}{\sum_{\vec{n}' \in \Gamma} W_{Boltz}(\vec{n}')} \quad (2.6)$$

Il limite termodinamico,  $N \rightarrow +\infty$ , permette di poter considerare  $\vec{n}$  come una variabile continua. La probabilità  $P(\vec{n})$  può essere dunque approssimata, tramite il metodo di discesa del gradiente, ad una gaussiana

$$P_{Boltz}(\vec{n}) \approx \prod_{\alpha} \frac{\exp\left[-\frac{(n_{\alpha} - \underline{n}_{\alpha})^2}{2\underline{n}_{\alpha}}\right]}{\sqrt{2\pi\underline{n}_{\alpha}}} \quad (2.7)$$

centrata sul vettore popolazione di equilibrio  $\underline{\vec{n}}$ . Da questa è possibile ricavare la distribuzione delle popolazioni frazionarie  $\rho = \vec{n}/N$  :

$$P_{\rho}(\vec{\rho}) = \prod_{\alpha} \sqrt{\frac{N}{2\pi\underline{\rho}_{\alpha}}} \exp\left[-N \frac{(\rho_{\alpha} - \underline{\rho}_{\alpha})^2}{2\underline{\rho}_{\alpha}}\right]; \quad \underline{\rho}_{\alpha} = \frac{g_{\alpha} e^{-\beta\varepsilon_{\alpha}}}{Z_c}. \quad (2.8)$$

Un risultato fondamentale è che si ha:

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} P_{\rho}(\vec{\rho}) = \delta(\vec{\rho} - \underline{\vec{\rho}})$$

che mostra come le popolazioni frazionarie  $\vec{\rho}$ , che rappresentano la probabilità canonica che ha ogni sottosistema di raggiungere un dato livello energetico, tendano ad una quantità fissata  $\underline{\rho}_{\alpha}$  nel limite  $N \gg 1$ .

Quindi il valore di una qualsiasi quantità di equilibrio termodinamico può essere facilmente calcolata come:

$$\langle F \rangle_{eq} = \int P_{Boltz}(\vec{n}) F(\vec{n}) d\vec{n} = \int P_{\rho}(\vec{\rho}) F(N\vec{\rho}) d\vec{\rho} = F(N\underline{\rho}) \quad (2.9)$$

Applicando le equazioni (2.5) e (2.9) a  $E = \sum_0^{\infty} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}$  e a  $\ln(W_{Boltz}(N\vec{\rho}))$  si ottengono le espressioni:

$$E = N \frac{\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} g_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}}}{Z_c} \quad (2.10)$$

$$\langle \ln W_{Boltz} \rangle_{eq} = N \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \ln \left( \frac{g_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right)$$

Si noti come  $\beta$  dipenda esclusivamente dal rapporto  $E/N$ , come si evince dalla prima delle (2.10), mentre dalla seconda si può intuire come il  $\ln W_{Boltz}$  sia una quantità estensiva. Punto cruciale del procedimento è riconoscere che, considerando una variazione infinitesima di energia, si ha:

$$dE = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} dn_{\alpha} + \sum_{\alpha} n_{\alpha} d\varepsilon_{\alpha} \quad (2.11)$$

dalla quale possiamo estrapolare le seguenti relazioni:

$$\delta Q = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} dn_{\alpha} \quad (2.12)$$

$$-\delta L = \sum_{\alpha} n_{\alpha} d\varepsilon_{\alpha} \quad (2.13)$$

Ovvero, considerando la (2.12), il calore risulta da una variazione delle popolazioni, ad un fissato livello di energia, in accordo con la definizione di Born, la quale segue considerando equivalenti gli scambi di calore e i processi d'urto. La (2.13) segue, invece, dal considerare il primo principio della termodinamica per la (2.11), una volta definita la (2.12).

Ora si consideri una trasformazione reversibile per il sistema in esame. Poiché l'equazione per la popolazione di equilibrio  $\underline{n_{\alpha}}$  è:

$$\frac{\partial \ln W_{Boltz}}{\partial n_{\alpha}} \Big|_{\underline{n_{\alpha}}} = \gamma + \beta \varepsilon \quad (2.14)$$

con  $\Gamma$  e  $\beta$  moltiplicatori di Lagrange relativi alle condizioni (2.3), l'equazione (2.12) porta a:

$$\begin{aligned} d\langle \ln W_{Boltz} \rangle_{eq} &= \sum_{\alpha} dn_{\alpha} \left( \frac{\partial \ln W_{Boltz}}{\partial n_{\alpha}} \right) \\ &= \beta \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} dn_{\alpha} + \gamma \sum_{\alpha} dn_{\alpha} \end{aligned} \quad (2.15)$$

dove il secondo termine della seconda riga si annulla in quanto si considera la conservazione del numero totale  $N$  di sottosistemi.<sup>2</sup>

Ora, sapendo dal secondo principio della termodinamica che  $\delta Q_{rev} = TdS$ , si può scrivere:

$$d\langle \ln W_{Boltz} \rangle_{eq} = \beta T dS \quad (2.16)$$

che implica:

$$\frac{dS}{d\langle \ln W_{Boltz} \rangle_{eq}} = \frac{1}{\beta T} = X(\langle \ln W_{Boltz} \rangle_{eq}) \quad (2.17)$$

L'equazione 2.17 mostra come la quantità  $1/\beta T$  sia una funzione incognita dipendente unicamente da  $\ln\langle W_{Boltz} \rangle_{eq}$ . Per definirla operiamo una trasformazione sul sistema microcanonico complessivo che porta a modificare in modo proporzionale, sia il contenuto di materia, sia quello di energia. Quindi aggiungiamo o togliamo sistemi canonici identici al sistema. Attuando tale trasformazione l'energia totale  $E$  aumenta (o diminuisce). Questo porta alla seguente situazione :

$$\begin{aligned} N &\longrightarrow cN \\ E &\longrightarrow cE \end{aligned} \quad (2.18)$$

da cui segue anche che :

---

<sup>2</sup>le trasformazioni termodinamiche non modificano le  $g_{\alpha}$ . In tal caso le variazioni di  $W_{Boltz}$  termodinamicamente ammesse sono soltanto quelle dovute ai cambiamenti degli  $n_{\alpha}$  e questo giustifica il segno  $d$  di differenziale

$$\beta \longrightarrow \beta \quad (2.19)$$

$$\ln \langle W_{Boltz} \rangle_{eq} \longrightarrow c \ln \langle W_{Boltz} \rangle_{eq} \quad (2.20)$$

La (2.19) e la (2.20) sono conseguenze di quanto già detto, parlando delle equazioni (2.10).

Per tale trasformazione quindi la quantità  $(\beta T)^{-1}$  risulta invariante e segue allora che:

$$X(x) = X(cx) \quad \forall x, c > 0$$

Ovvero  $X(\dots)$  corrisponde ad una costante, la quale risulta essere  $k_B$  cioè la costante di Boltzmann.

Si potrà quindi scrivere:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

e quindi :

$$S = k_B \ln \langle W_{Boltz} \rangle_{eq} + S_0 = k_B \ln \langle W_{Boltz} \rangle_{eq} \quad (2.21)$$

dove  $S_0$  è una costante di integrazione che può essere considerata nulla senza perdita di generalità. Nella fisica moderna si tende ad esprimere la (2.21) in funzione della densità degli stati in energia, ovvero :

$$S = k_B \ln \omega \quad (2.22)$$

dove  $\omega(E)$  è la densità degli stati accessibili al sistema :

$$\omega(E, N; A_i) = Tr[\delta(E - H)] \quad (2.23)$$

in cui, con  $Tr[\dots]$  si intende classicamente l'integrazione sullo spazio delle fasi mentre quantisticamente si interpreta come la traccia dell'operatore densità. Le quantità  $A_i$  rappresentano generici parametri dai quali può dipendere l'hamiltoniana del sistema. Intuitivamente  $\omega(E)$  rappresenta il numero di microstati (o quantisticamente autostati) con energia pari ad  $E$ .

## 2.2 Metodo di Gibbs

La principale differenza del metodo sviluppato da Gibbs risiede in una diversa definizione di cosa sia lo stato macroscopico di equilibrio del sistema, in cui la probabilità gioca un ruolo molto più fondamentale. Tale metodo si fonda principalmente sul concetto di ensemble statistico.

Consideriamo ora il sistema in esame da un punto di vista macroscopico e assumiamo di conoscere il suo stato termodinamico (macroscopico) in un certo istante. Tale stato sarà determinato dal valore di un insieme di grandezze come la densità, l'energia, la temperatura, etc. La conoscenza di questi valori ovviamente non determina univocamente lo stato microscopico nel quale si trova il sistema. Come detto anche nel capitolo precedente infatti, ad un certo macrostato corrispondono in realtà un numero enorme di microstati differenti. Quello che propone Gibbs è immaginare di avere un grandissimo numero di copie identiche del sistema, ognuna delle quali in corrispondenza con uno dei qualsiasi microstati compatibili con il dato macrostato. L'insieme di tutte queste copie è quello che viene chiamato ensemble statistico. Tale astrazione permette di poter trattare matematicamente la situazione in cui non possono essere note esattamente le condizioni iniziali del sistema. Geometricamente infatti l'ensemble è descritto da una funzione densità  $\rho(\vec{z}(t), t)$  definita sullo spazio  $\Gamma$ , per la quale la quantità  $\rho(\vec{z}(t), t)d\vec{z}$  corrisponda al numero di copie del sistema contenute nel volume infinitesimo  $d\vec{z} = (dq_1, \dots, dq_f, dp_1, \dots, dp_f)$ . Tale distribuzione non è statica ovviamente, in quanto ciascuna delle copie percorrerà la propria traiettoria determinata dalle eq. (2.1)(2.2). Queste traiettorie non potranno mai incrociarsi. Il moto degli elementi dell'ensemble può quindi essere messo in relazione con quello di un fluido di densità  $\rho$ . Si può dimostrare allora che in queste condizioni vale il teorema di Liouville:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (2.24)$$

Sia infatti  $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p})$  il campo di velocità definito sullo spazio delle fasi. Imponendo la conservazione del numero delle copie componente l'ensemble possiamo scrivere la seguente equazione di continuità :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho\vec{v}) = 0 \quad (2.25)$$

Svolgendo la divergenza (in  $\vec{q}$  e  $\vec{p}$ ) si ottiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \sum_i \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} = \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \sum_i \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \rho \sum_i \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0$$

Ora andando a sostituire le equazioni del moto canoniche (2.1)(2.2) nella (2.26) si nota per prima cosa che l'ultima sommatoria è nulla, infatti:

$$\sum_i \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left( -\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right] = 0 \quad (2.27)$$

e inoltre che:

$$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \sum_i \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \{\rho, H\} \quad (2.28)$$

Andando quindi a sostituire le (2.27), (2.28) nella (2.26) si ottiene esattamente il risultato cercato, espresso nella (2.24).

Tale importante risultato sta a significare che possiamo interpretare l'ensemble statistico come fosse un fluido incompressibile che evolve sullo spazio delle fasi. Perciò la descrizione del sistema attraverso la funzione densità ci permette di poter calcolare il valore medio di una grandezza del sistema come il valor medio sull'insieme statistico:

$$\langle f(\vec{z}) \rangle = \int_{\Gamma} f(\vec{z}) \rho(\vec{z}, t) d\vec{z} \quad (2.29)$$

Sarà quindi possibile calcolare in modo simile la probabilità che il sistema si trovi in un microstato (o un insieme di microstati) il quale sarà definito da un certo volume dello spazio delle fasi  $\gamma \subset \Gamma$  come:

$$P(\gamma) = \frac{\int_{\gamma} \rho(\vec{z}) d\vec{z}}{\int_{\Gamma} \rho(\vec{z}) d\vec{z}} \quad (2.30)$$

dove, in conseguenza del teorema di Liouville:

$$N = \int_{\Gamma} \rho(\vec{z}) d\vec{z} \quad (2.31)$$

Ipotizziamo ora il caso in cui il sistema considerato si trovi all'equilibrio, ovvero che l'ensamble sia stazionario, il che significa che entrambi i membri della (2.24) debbano essere identicamente nulli. Inoltre assumiamo che il sistema sia tenuto in equilibrio attraverso un vincolo microcanonico.

Definiamo ora quella che viene comunemente chiamata *densità degli stati integrata*, come:

$$\Omega(E, N; A_i) = Tr[\theta(E - H)] \quad (2.32)$$

in cui  $Tr[\dots]$  e  $A_i$  hanno lo stesso significato che nell'eq. (2.23) mentre  $\theta(x)$  è la funzione di Heaviside:

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & \text{per } x < 0 \\ 1, & \text{per } x \geq 0 \end{cases} \quad (2.33)$$

Si può facilmente intuire come tra  $\Omega$  e  $\omega$  dell'equazione (2.23) valga la relazione :

$$\omega = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (2.34)$$

Con tali ragionamenti Gibbs pone le basi del suo approccio statistico alla termodinamica. Tuttavia, sebbene nella maggior parte dei testi (si faccia riferimento ad esempio a [3]) sia indicata come entropia di Gibbs la seguente equazione

$$S_G = k_B \ln \Omega \quad (2.35)$$

i passaggi logici che hanno portato alla (2.35) non sono esplicitati chiaramente, come nel caso della trattazione di Boltzmann, e non sembra facilmente possibile reperire le basi del ragionamento su cui si fonda una tale definizione.

Dunque, questo problema suggerisce che debba essere svolto al riguardo un più approfondito

studio storico e bibliografico riguardo alla (2.35) per chiarire le motivazioni per cui Gibbs abbia considerato la suddetta equazione per l'entropia.

Infatti questa prende in considerazione tutti gli stati energetici inferiori all'energia  $E$  del sistema. Questa assunzione però non ha un'apparente motivazione fisica, infatti non c'è nessuna ragione per cui si debba considerare stati energetici non occupabili dal sistema per calcolarne la sua entropia.

Lo scopo dei seguenti paragrafi, in ogni caso, sarà quello di accettare come valida la (2.35), più come *principio* che come risultato di chiari passaggi logici e analizzarne, quindi, le conseguenze che derivano dall'applicazione di questa ai sistemi termodinamici.

## 2.3 Confronto e Critica dei metodi

La differenza sostanziale tra le due definizioni di entropia sta nel modo in cui sono conteggiati gli stati energetici all'energia  $E$  del sistema.

Nella trattazione "a là Boltzmann" l'argomento del logaritmo, nell'espressione dell'entropia, rappresenta il numero di stati accessibili al sistema alla corrispondente energia  $E$ . Mentre nella definizione proposta da Gibbs si conteggiano tutti gli stati fino all'energia  $E$ , e dunque la relativa entropia corrisponderà sempre ad una funzione monotona crescente. Per questo motivo le entropie di Boltzmann e di Gibbs sono dette rispettivamente *entropie di superficie e di volume*.

Massimizzare l'entropia di Boltzmann corrisponde a trovare l'ipersuperficie  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$  con il maggior numero di punti, ovvero l'insieme di configurazioni più probabile. Pertanto essa predice correttamente la moda<sup>3</sup> della distribuzione di probabilità e se questa è molto piccata (come nella maggior parte dei sistemi fisici, i quali seguono la distribuzione di Boltzmann), allora la moda è una buona approssimazione per la media, dal momento che le differenze sono dell'ordine di  $1/N$  mentre le fluttuazioni risultano proporzionali a  $1/\sqrt{N}$  e, per  $N$  grande, vale evidentemente  $1/\sqrt{N} > 1/N$ .

Per contro, l'entropia di Gibbs si comporta bene considerando sistemi quantistici formati da poche particelle, fornendo risultati coerenti. Va ricordato però che essa è introdotta in ambito microcanonico, ovvero dove abbiamo a che fare con un gran numero di particelle e delle fluttuazioni trascurabili, ma per sistemi con poche particelle una qualsiasi perturbazione

---

<sup>3</sup>Si parla in questo caso di moda, poiché, considerando le equazioni (2.4),(2.5), nella dimostrazione del principio di Boltzmann si ricerca il valore del vettore popolazione che massimizzi il numero  $W_{Boltz}$ . Si considera, dunque, l'insieme di configurazione più probabile, che in termini di probabilità corrisponde alla ricerca del valore più ricorrente della distribuzione, ovvero la moda statistica

non può essere trascurata e questo può portare quindi a degli sconvolgimenti considerevoli. Nonostante le differenze che questi metodi evidentemente presentano, nella maggioranza dei casi standard, i risultati ai quali si giunge alla fine della trattazione sono spesso equivalenti tra loro, soprattutto quando si studiano sistemi con un numero enorme di gradi di libertà, ovvero i sistemi per i quali si può tranquillamente invocare il limite termodinamico.

Si può infatti dimostrare come, in tale limite, le temperature  $T_B$  e  $T_G$ , definite rispettivamente attraverso le entropie  $S_B$  e  $S_G$ , siano uguali tra loro.<sup>4</sup> Si ha infatti che, ricordando l'equazione (2.34):

$$T_G = \left( \frac{\partial S_G}{\partial E} \right)^{-1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{\Omega}{\dot{\omega}} \quad (2.36)$$

$$T_B = \left( \frac{\partial S_B}{\partial E} \right)^{-1} = \left( \frac{\partial \ln \omega}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{\omega}{\dot{\omega}}$$

Calcolando ora il calore specifico a volume costante per Gibbs, e utilizzando le relazioni per le temperature appena ricavate, si ha:

$$\frac{1}{C_{V_G}} = \left( \frac{\partial T_G}{\partial E} \right)_V = \frac{\omega^2 - \Omega \dot{\omega}}{\omega^2} = 1 - \frac{T_G}{T_B} \quad (2.37)$$

da cui si ricava la relazione tra le due temperature:

$$T_G = T_B \left( 1 - \frac{1}{C_{V_G}} \right) \quad (2.38)$$

Quando il calore specifico di Gibbs si comporta come una quantità estensiva, nel limite termodinamico esso diverge. In virtù della (2.38) si è dimostrato come, in questo caso,  $T_B = T_G$ .

Questo non vuol dire necessariamente che anche tutte le funzioni termodinamiche, in

---

<sup>4</sup>Da qui in avanti si indicheranno con pedice B tutte le grandezze relative al metodo di Boltzmann e con pedice G tutte quelle ottenute con la trattazione di Gibbs

particolare il calore specifico, vengano a coincidere.

Quando poi si considerano sistemi in stati a popolazione invertita esistono enormi differenze tra queste due temperature anche nel limite termodinamico, portando a risultati totalmente contrastanti.

### 2.3.1 Principio zero della termodinamica

Quando si pone l'attenzione su sistemi a popolazione invertita si nota come entrambe le trattazioni, di Boltzmann e di Gibbs, presentino aspetti di dubbia consistenza fisica.

Infatti il metodo di Boltzmann introduce una temperatura assoluta negativa, che possiede una discontinuità molto forte, come si è già visto nel primo capitolo, per la quale si è costretti a identificare  $T_B = +\infty K$  con  $T_B = -\infty K$ .

Il metodo di Gibbs d'altra parte presenta problemi con tali sistemi quando si vuole usare  $T_G$  per definire l'equilibrio termico con stati a popolazione invertita.

Come detto, le due densità di stati  $\omega(E)$  e  $\Omega(E)$  sono equivalenti nel limite classico, ma non quando è presente un vincolo sull'energia, e la differenza è dovuta proprio a come vengono contati gli stati. A causa di ciò, nascono per l'entropia di Gibbs delle patologie per quanto riguarda l'energia totale di due sottosistemi a contatto termico, che si ripercuotono su quello che è detto "Principio zero della termodinamica" [4].

Per mostrare quanto appena affermato si ricordano, innanzitutto, le proprietà chiave che devono soddisfare le definizioni di temperatura ed entropia statistiche per riprodurre le quantità termodinamiche utilizzate da Clausius:

- Se un sistema chiuso è all'equilibrio, la sua entropia si trova ad un massimo.
- Il calore non fluisce mai dal corpo più freddo al più caldo spontaneamente.
- Alla fine di un ciclo reversibile, l'entropia di tutto il sistema, ovvero macchina e serbatoi termici, non è cambiata.

Si consideri quindi un sistema ad una certa energia  $E$ , composto da due sottosistemi 1 e 2 ad energie rispettivamente  $E_1$  e  $E_2$ . Si supponga inoltre che le energie di interazione tra i due sottosistemi siano molto piccole, in modo che possano essere trascurate.

L'energia totale è allora  $E = E_1 + E_2$ . Dunque, considerando parallelamente le due densità di stati "à la Boltzmann" e "à la Gibbs", si ha che esse valgono:

$$\omega(E_1, E_2) = \omega_1(E_1)\omega_2(E_2) \tag{2.39}$$

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

Nonostante le due espressioni appaiano simili nella forma, esse differiscono per il fatto che la seconda conteggia tutti gli stati che soddisfano  $E_1 + E_2 \leq E$ , a differenza della prima che conta solamente quelli con  $E_1 + E_2 = E$ .

Dunque la condizione soddisfatta dal conteggio degli stati di Gibbs può essere vista semplicemente come un "tetto energetico" che non può essere superato dall'intero sistema. Questo implica che, ad esempio, se si fornisce energia al sottosistema  $E_1$ , non si ha necessariamente un trasferimento di energia  $\Delta E$  dal sottosistema 1 al sottosistema 2. Considerando la prima delle 2.39, si ha che all'equilibrio termodinamico l'entropia presenta un massimo rispetto ad un trasferimento infinitesimo di energia tra i due sottosistemi e quindi :

$$\frac{\partial \ln \omega(E_1, E_2)}{\partial E_1} = 0 \quad (2.40)$$

Considerando quindi che  $dE_1 = -dE_2$  si ottiene:

$$\frac{\partial \ln \omega(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \omega(E_2)}{\partial E_2} \quad (2.41)$$

La (2.41) fornisce la ben nota condizione di equilibrio  $T_1 = T_2$ .

Dal momento che in  $\Omega$  un incremento di energia nel sottosistema 1 non implica necessariamente uno scambio di energia tra i due sottosistemi, allora la condizione  $dE_1 = -dE_2$  non è soddisfatta. Di conseguenza, non è possibile scrivere in questo caso un'espressione analoga alla (2.41). Tale ragionamento si può facilmente immaginare considerando il sistema a due livelli esposto nel paragrafo 1.4.

Provando a porre tale sistema nella condizione in cui gli stati ad alta energia siano più popolati (stato di inversione di popolazione), questo avrà una certa temperatura  $T_B < 0$ . Immaginiamo di costruire lo stesso sistema e associamo a questo la temperatura che si ottiene seguendo il metodo di Gibbs. Il sistema si troverà ad una temperatura  $T_G > 0$  anche nel caso di inversione di popolazione. Ora si può facilmente trovare un sistema classico (ad esempio un gas perfetto) che risulti essere alla stessa temperatura  $T_G$ .

Per Gibbs tali sistemi risultano quindi all'equilibrio termodinamico, ma ovviamente non lo sono. Come è stato già esposto, un sistema a popolazione invertita si trova sempre ad una temperatura più calda di quella di un sistema classico. Quindi se si mettessero in contatto termico fra di loro si noterebbe che il sistema a popolazione invertita cederebbe calore al secondo sistema.

### 2.3.2 "Consistent thermostatistics forbids negative absolute temperatures"

In questo paragrafo si andranno a delineare i punti fondamentali della critica mossa nell'omonimo articolo [3], pubblicato da Dunkel e Hilbert, circa l'inconsistenza termostatistica della definizione di entropia di Boltzmann, a favore dell'entropia definita da Gibbs, ovvero le equazioni (2.22),(2.35) definite nei precedenti paragrafi. La loro analisi comincia affermando che la nozione di temperatura negativa, che sorge unicamente seguendo il metodo di Boltzmann, non sia fisicamente attendibile. Da ciò arrivano alla seguente forte presa di posizione:

*"[...]we will demonstrate that the Boltzmann entropy, despite being advocated in most modern textbooks, is incompatible with the differential structure of thermostatistics, fails to give sensible predictions for analytically tractable quantum and classical systems, and violates equipartition in the classical limit.[...]"*

definendo quindi del tutto inconsistente con la termodinamica statistica, sia matematicamente che fisicamente, l'entropia di Boltzmann.

Essi basano la dimostrazione di ciò affermando come criterio di consistenza che una qualsiasi funzione entropia statistica debba soddisfare la struttura differenziale della termodinamica, espressa nell'equazione fondamentale:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial A_i}\right)dA_i \\ &\equiv \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV + \sum_i \frac{a_i}{T}dA_i \end{aligned} \tag{2.42}$$

La seconda uguaglianza segue da ben note relazioni termodinamiche, dove  $P$  è la pressione,  $A_i$  sono variabili esterne correlate al sistema e le  $a_i$  sono le generiche variabili coniugate alle  $A_i$ .

L'equazione (2.42) impone naturalmente delle restrizioni sulle possibili funzioni che possono fungere da entropia. In particolare per ogni variazione adiabatica di qualche parametro  $A_\mu \in \{V, A_i\}$  si deve avere:

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial A_\mu} \right) = - \left( \frac{\partial E}{\partial A_\mu} \right)_S = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial A_\mu} \right\rangle \quad (2.43)$$

Per dimostrare la prima uguaglianza si consideri l'espressione differenziata per l'energia del sistema pensata ipotizzando che la funzione dell'entropia possa essere invertita in modo da poter esprimere l'energia  $E = E(S, A_\mu)$ :

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{A_\mu} dS + \sum_{\mu} \left( \frac{\partial E}{\partial A_\mu} \right)_{A_\nu \neq A_\mu, S} dA_\mu \quad (2.44)$$

Ora prendiamo l'espressione differenziale dell'entropia (2.42) e moltiplichiamo tutti i termini per  $T$ :

$$TdS = dE + \sum_{\mu} T \left( \frac{S}{A_\mu} \right)_{A_\nu \neq A_\mu, E} dA_\mu \quad (2.45)$$

Da questa possiamo ricavare  $dE$ :

$$dE = TdS - \sum_{\mu} T \left( \frac{S}{A_\mu} \right)_{A_\nu \neq A_\mu, E} dA_\mu \quad (2.46)$$

Confrontando questa espressione con l'equazione (2.44) si ottiene esattamente il risultato voluto.

La seconda uguaglianza della (2.43) nasce dalla richiesta che le quantità termodinamiche corrispondano con i valori di aspettazione statistici di tali osservabili. Si ricorda inoltre che tali valori di aspettazione sono calcolati attraverso l'uso dell'operatore densità:

$$\langle F \rangle = Tr[\hat{F}\hat{\rho}] \quad \text{con} \quad \hat{\rho} = \frac{\delta(E - H)}{\omega} \quad (2.47)$$

Si può dimostrare come l'entropia di Gibbs soddisfi l'equazione (2.43), utilizzando espressioni già incontrate (equazioni (1.1),(2.34),(2.35)):

$$\begin{aligned}
T_G\left(\frac{\partial S_G}{\partial A_\mu}\right) &= \left(\frac{\partial S_G}{\partial E}\right)^{-1} \left(\frac{\partial S_G}{\partial A_\mu}\right) = \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial A_\mu} Tr[\theta(E - H)] \\
&= \frac{1}{\omega} Tr\left[\frac{\partial\theta(E - H)}{\partial A_\mu}\right] = -\frac{1}{\omega} Tr\left[\delta(E - H) \frac{\partial H}{\partial A_\mu}\right] \\
&= -Tr\left[\frac{\delta(E - H)}{\omega} \frac{\partial H}{\partial A_\mu}\right] = -Tr\left[\rho \frac{\partial H}{\partial A_\mu}\right] = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial A_\mu} \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.48}$$

Ovviamente è facile rendersi conto di come la stessa relazione non possa essere soddisfatta dall'entropia di Boltzmann, anche se verrà dimostrato in seguito come si possa recuperarla per  $S_B$  almeno nel limite termodinamico.

Come riprova della validità della loro tesi i due fisici tedeschi portano poi una ulteriore argomentazione: il fatto che solo  $S_G$  soddisfi il teorema dell'equipartizione dell'energia nella sua forma matematicamente più rigorosa:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} \right\rangle = \delta_{ij} T \tag{2.49}$$

dove  $\xi_i$  è una generica coordinata hamiltoniana (o un suo momento coniugato). Possiamo facilmente dimostrare questo nel caso classico ovvero sostituendo a  $Tr[\dots]$  la media sullo spazio delle fasi. Dunque avremo:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H < E + \Delta E} \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} dqdp = \frac{\Delta E}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} dqdp \tag{2.50}$$

dove si è usata l'abbreviazione  $dqdp = d^{3N}q d^{3N}p$ , l'assunzione che  $\Delta E \ll 1$  e :

$$\Gamma(E) = \int_{E < H < E + \Delta E} dqdp \tag{2.51}$$

Siccome  $\frac{\partial E}{\partial \xi_i} = 0$  si può scrivere :

$$\int_{H < E} \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} dqdp = \int_{H < E} \xi_i \frac{\partial(H - E)}{\partial \xi_j} dqdp \quad (2.52)$$

Utilizzando la regola di Leibniz per la derivata del prodotto si ha:

$$\begin{aligned} & \int_{H < E} \xi_i \frac{\partial(H - E)}{\partial \xi_j} dqdp \\ &= \int_{H < E} \frac{\partial}{\partial \xi_i} [\xi_i (H - E)] dqdp - \int_{H < E} \frac{\partial \xi_i}{\partial \xi_j} (H - E) dqdp \\ &= \int_{H < E} \frac{\partial}{\partial \xi_i} [\xi_i (H - E)] dqdp - \delta_{ij} \int_{H < E} (H - E) dqdp \end{aligned} \quad (2.53)$$

Per il teorema della divergenza poi si ottiene :

$$\int_{H < E} \frac{\partial}{\partial \xi_i} [\xi_i (H - E)] dqdp = \int_{H=E} \xi_i (H - E) dqdp = 0 \quad (2.54)$$

Visti questi risultati possiamo allora scrivere la (2.50) come:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} \right\rangle = - \frac{\Delta E}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \left( \delta_{ij} \int_{H < E} (H - E) dqdp \right) \quad (2.55)$$

Ricordando che classicamente la densità degli stati si può scrivere come:

$$\omega(E) = \int_{H=E} dqdp \quad (2.56)$$

allora è ovvia la relazione  $\Gamma(E) = \omega(E)\Delta(E)$ , grazie alla quale possiamo riscrivere l'equazione (2.54), come:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{H < E} dqdp \quad (2.57)$$

Potendo definire classicamente la densità degli stati integrata

$$\Omega(E) = \int_{H < E} dqdp \quad (2.58)$$

allora si ottiene

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Omega(E) \quad (2.59)$$

Grazie all'equazione (2.34) si ha inoltre:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E}} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial S_G}{\partial E}} = \delta_{ij} T_G \quad (2.60)$$

ottenendo così esattamente il risultato voluto.

Su questi risultati, la relazione di consistenza e la soddisfazione del teorema di equipartizione dell'energia, si basa l'argomentazione teorica della tesi sostenuta da Dunkel e Hilbert nel loro articolo.

Nonostante la loro critica parta dall'inesattezza del concetto di temperatura negativa, il loro discorso assume un carattere molto più generale, arrivando, appunto, ad affermare la totale inconsistenza di tutto quello che si ottiene grazie al metodo di Boltzmann. In particolare viene enfatizzata tale proprietà di inconsistenza quando si trattano sistemi con pochissimi gradi di libertà.

Si prenda per esempio come sistema un gas ideale di  $N$  particelle racchiuse in un volume  $V$ . Esso sarà descritto da una Hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{q}) \quad (2.61)$$

dove  $V(\vec{q})$  è il potenziale di confinamento:

$$V(\vec{q}) = \begin{cases} 0, & \text{se } q_i \in [-L/2, L/2], i = 1, 2, 3 \\ +\infty, & \text{altrove} \end{cases} \quad (2.62)$$

Possiamo allora calcolare facilmente la densità degli stati integrata  $\Omega(E)$ , del sistema:

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}q \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}p \theta(E - H) \\ &= \frac{1}{h^3} \int_V d^{3N}q \int_{p^2 < 2mE} d^{3N}p = \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \end{aligned} \quad (2.63)$$

e di conseguenza anche la densità degli stati:

$$\omega(E) = \frac{\partial \Omega}{\partial E} = \frac{3NV^N (2\pi mE)^{3N/2}}{2h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (2.64)$$

A questo punto calcoliamo le temperature di Gibbs e di Boltzmann per trovare la relazione tra l'energia e la temperatura del sistema.

$$\frac{1}{T_G} = \frac{\partial S_G}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}{V^N (2\pi mE)^{3N/2}} \frac{3NV^N (2\pi mE)^{3N/2}}{2h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (2.65)$$

Da cui, con le dovute semplificazioni, si trova:

$$E = \frac{3N}{2} T_G \quad (2.66)$$

Allo stesso modo per Boltzmann:

$$\frac{1}{T_B} = \frac{\partial S_B}{\partial E} = \frac{\partial \ln \omega}{\partial E} = \left( \frac{3NV^N (2\pi mE)^{3N/2}}{2h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{\frac{3N}{2}-1} \right)^{-1} \frac{3N}{2} \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) E^{\frac{3N}{2}-2} \quad (2.67)$$

da cui si ottiene:

$$E = \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) T_B \quad (2.68)$$

Come si può facilmente notare, a stretto rigore, solo l'espressione (2.66) riproduce perfettamente il risultato aspettato per il teorema dell'equipartizione dell'energia mentre quanto trovato nell'equazione (2.68) è corretto solo per valori sufficientemente elevati di  $N$ .

### **2.3.3 Analisi e critica di "Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures"**

Si vuole ora commentare e, dove possibile, andare a smentire la forte presa di posizione di Dunkel e Hilbert riguardo ai metodi termostatici elaborati da Boltzmann.

È importante notare come sia fondamentale porre l'attenzione sugli ordini di grandezza delle quantità in esame quando si ha a che fare con la meccanica statistica. Infatti, sebbene, come si evince dal paragrafo (2.3.2) i risultati di Gibbs siano maggiormente affidabili per sistemi a pochi gradi di libertà, la disuguaglianza fra i due approcci statistici è trascurabile già per  $N$  prossimo a  $N \sim 10^2$ . Dato che la meccanica statistica è stata sviluppata per trattare sistemi composti da un numero estremamente maggiore di sottosistemi, ovvero con  $N$  dell'ordine del numero di Avogadro ( $N \sim 10^{23}$ ), si può ben capire come le differenze emerse nell'analisi di sistemi a pochi gradi di libertà non siano così rilevanti in termini termodinamici. Estremizzando, sarebbe come pretendere di poter associare una temperatura o un'altra grandezza termodinamica qualsiasi, anche ad un sistema costituito da una singola particella, cosa ovviamente priva di qualsiasi significato e, soprattutto, utilità.

Restringendo dunque la discussione ai soli sistemi costituiti da un numero sufficientemente grande di particelle si può vedere come anche tutti i risultati ottenuti tramite metodo di Boltzmann sono tanto corretti quanto quelli che seguono da un approccio alla Gibbs.

In particolare, nel limite termodinamico, si riesce a dimostrare come anche l'entropia di Boltzmann soddisfi la relazione di consistenza dell'equazione (2.42). Per mostrare ciò, prima di tutto, occorre dimostrare che per un sistema tenuto all'equilibrio da un vincolo canonico valga la relazione:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A_\mu}\right)_T = -\left\langle\frac{\partial H}{\partial A_\mu}\right\rangle_T \quad (2.69)$$

dove  $A_\mu$  è un generico parametro dell'hamiltoniana del sistema e  $F$  è l'energia libera di Helmholtz, e quindi il membro sinistro dell'equazione rappresenta la forza generalizzata coniugata al parametro  $A_\mu$ . Il membro destro dell'equazione invece rappresenta la media canonica che si esprime come:

$$\langle \dots \rangle_T = \frac{\text{Tr}[(\dots)e^{-\beta H}]}{\text{Tr}[e^{-\beta H}]} \quad (2.70)$$

Partendo quindi dalla definizione dell'energia libera di Helmholtz

$$e^{-\beta F} = \text{Tr}[e^{-\beta H}] \quad (2.71)$$

e derivando entrambi i membri rispetto ad  $A_\mu$

$$-\beta \left(\frac{\partial F}{\partial A_\mu}\right)_T e^{-\beta F} = -\beta \text{Tr} \left[ \frac{\partial H}{\partial A_\mu} e^{-\beta H} \right] \quad (2.72)$$

si ottiene l'equazione (2.69), dividendo la (2.72) per la (2.71), previa semplificazione di  $\beta$ .

Serve però dimostrare la relazione per un sistema microcanonico in cui la media è definita come:

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Tr}[(\dots)\delta(E - H)]}{\text{Tr}[\delta(E - H)]} \quad (2.73)$$

con l'entropia di Boltzmann, la cui definizione (data dall'equazione 2.22) può essere riscritta nel seguente modo:

$$e^{S_B/k_B} = \text{Tr}[\delta(E - H)] \quad (2.74)$$

Possiamo allora scrivere che:

$$\text{Tr}[(\dots)e^{-\beta H}] = \int_0^E e^{-\beta E} \text{Tr}[(\dots)\delta(E - H)] dE \quad (2.75)$$

$$e^{-\beta F} \langle \dots \rangle_T = \int_0^E e^{-\beta E + S_B/k_B} \langle \dots \rangle_E dE$$

dove la seconda riga è stata ottenuta sostituendo le espressioni della media canonica e microcanonica delle equazioni (2.70) e (2.73).

Si è interessati a considerare il caso in particolare in cui  $(\dots) = 1$ , nel quale si ottiene:

$$e^{-\beta F} = \int_0^E e^{-\beta E + S_B/k_B} dE \quad (2.76)$$

L'integrando, con l'aumentare delle dimensioni del sistema aumenta sempre. Nel limite termodinamico dunque l'integrale sarà dominato dal valore della funzione integranda nel suo punto di massimo. Ovvero, nel limite termodinamico, possiamo utilizzare il metodo del punto a sella per valutare l'integrale. Si ottiene dunque:

$$-\beta F = -\beta E + \frac{S_B}{k_B} \quad (2.77)$$

con il vincolo che l'integrando abbia valore massimo come funzione di E, ovvero:

$$-\beta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_B}{\partial E} = 0 \quad (2.78)$$

Sapendo poi che  $\beta = (k_B T)^{-1}$  si ottengono le espressioni:

$$F = E - TS_B \quad (2.79)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_B}{\partial E}$$

che non sono altro che le usuali definizioni dell'energia libera di Helmholtz e della temperatura, ottenendo dunque che  $T \equiv T_B$ .

Per procedere ora deriviamo la prima delle equazioni (2.79) rispetto ad  $A_\mu$  facendo attenzione che  $S_B$  è tale che sia funzione dell'energia e di  $A_\mu$ , dunque:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F}{\partial A_\mu} \right)_T &= \frac{\partial E}{\partial A_\mu} - T \frac{\partial S_B}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial A_\mu} - T \left( \frac{\partial S_B}{\partial A_\mu} \right)_E \\ &= \left( 1 - T \frac{\partial S_B}{\partial E} \right) \frac{\partial E}{\partial A_\mu} - T \left( \frac{\partial S_B}{\partial A_\mu} \right)_E \end{aligned} \quad (2.80)$$

Dalla seconda equazione delle (2.79) si nota subito che

$$\left( 1 - T \frac{\partial S_B}{\partial E} \right) = 0 \quad (2.81)$$

per cui rimane

$$\left( \frac{\partial F}{\partial A_\mu} \right)_T = -T \left( \frac{\partial S_B}{\partial A_\mu} \right)_E \quad (2.82)$$

Sostituendo poi l'equazione (2.69) e ricordando che, nel limite termodinamico, non c'è differenza tra i valori medi calcolati rispetto un vincolo canonico o microcanonico si ottiene infine:

$$T \left( \frac{\partial S_B}{\partial A_\mu} \right)_E = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial A_\mu} \right\rangle_E \quad (2.83)$$

che è esattamente l'equazione di consistenza termodinamica richiesta da Dunkel e Hilbert,

espressa nell'equazione (2.69).

### 2.3.4 Fattore integrante per il calore

La struttura differenziale della termodinamica è cruciale per spiegare il funzionamento di essa. In particolare, in [6], si preme sul fatto che una termodinamica consistente debba soddisfare due requisiti essenziali:

- 1 . la seconda legge della termodinamica, come formulata da Clausius per trasformazioni quasi-statiche  $\frac{\delta Q}{T} = dS$ ;
- 2 l'equazione di stato dei gas perfetti  $PV = k_B NT$

Il primo di essi, dice sostanzialmente che  $1/T$  è un fattore integrante per rendere la forma differenziale

$$\delta Q = dE + \sum_{\mu} F_{\mu}(E, \lambda) d\lambda_{\mu} \quad (2.84)$$

esatta, dal momento che, come è noto,  $\delta Q$  non è esatta. Con il simbolo  $\lambda$  si intende un certo parametro del sistema, come ad esempio il volume, e con  $F$  la forza generalizzata. In [6] si afferma che solo l'entropia di Gibbs rispetti la struttura differenziale della termodinamica. Nel presente paragrafo si andrà a sottolineare come, al contrario di quanto affermato in [6], anche per le quantità definite attraverso il metodo di Boltzmann sono soddisfatti tali requisiti.

Ora si supponga che si voglia far evolvere un dato sistema da uno stato con  $(E, \lambda_{\mu})$  ad un altro con  $(E + dE, \lambda_{\mu} + d\lambda_{\mu})$ .

Allora, tramite una variazione infinitesima  $d\lambda_{\mu}$ , il sistema si troverà in uno stato con  $(E + \delta\omega, \lambda_{\mu} + d\lambda_{\mu})$ , poiché le forze coniugate  $F_{\mu}$  compiono sul sistema il lavoro:

$$\delta\omega = - \sum_{\mu} F_{\mu}(E, \lambda_{\mu}) d\lambda_{\mu} \quad (2.85)$$

Per arrivare, dunque, allo stato termodinamico desiderato, occorre fornire al sistema un'ulteriore quantità di energia

$$\delta Q = dE - \delta\omega \quad (2.86)$$

Dunque, si cercherà un fattore integrante  $\beta(E, \lambda)$  tale che  $\beta\delta Q$  sia equivalente al differenziale totale  $df$  di una certa funzione  $f(E, \lambda)$ , detta primitiva.

### Per Gibbs

Utilizzando la definizione di Forza coniugata  $F_\mu = (\frac{\partial S}{\partial E})^{-1}(\frac{\partial S}{\partial \lambda})$  e utilizzando la definizione precedentemente calcolata per  $S_G$  si ha:

$$F_\mu(E, \lambda) = \frac{1}{\omega} \frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial \lambda_\mu} \quad (2.87)$$

Si ottiene dunque

$$\delta Q = dE + \frac{1}{\omega} \sum_\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\mu} \quad (2.88)$$

e moltiplicando tutto per  $\omega$  si ha:

$$\begin{aligned} \omega \delta Q &= \omega dE + \sum_\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\mu} \\ &= \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE + \sum_\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\mu} = d\Omega \end{aligned} \quad (2.89)$$

$\Omega$  quindi è la primitiva associata. Questo non significa, però, che  $1/\omega$  debba essere associato con la temperatura e  $\Omega$  con l'entropia. Infatti se un fattore integrante esiste, questo identifica un'intera famiglia composta da infiniti fattori integranti.

Tale famiglia di fattori integranti può essere trovata considerando una qualsiasi funzione differenziale di  $g(\Omega)$  :

$$\begin{aligned}
dg &= \frac{\partial g(\Omega)}{\partial \Omega} d\Omega = \left( \frac{\partial g(\Omega)}{\partial \Omega} \omega \right) \delta Q \\
&= \frac{\partial g(\Omega)}{\partial E} \delta Q
\end{aligned} \tag{2.90}$$

L'ultimo membro identifica la famiglia di fattori integranti data da:

$$\beta = \frac{\partial g(\Omega)}{\partial E} \tag{2.91}$$

Le primitive della forma differenziale saranno quindi della forma :

$$f(E, \lambda) = g(\Omega(E, \lambda)) \tag{2.92}$$

Per provare che tutte le primitive debbano essere della forma di (2.92) consideriamo una superficie adiabatica in cui si ha per definizione  $\delta Q = 0$ . Allora questo implica:  $\delta Q = 0 \implies \beta \delta Q = 0 \implies df = 0$ . Quindi, l'unico modo in cui, sia  $f(E, \lambda)$  che  $\Omega(E, \lambda)$ , siano entrambe costanti su una superficie adiabatica è che  $f$  sia funzione di  $\Omega$ .

### Per Boltzmann

Tuttavia lo stesso ragionamento può essere fatto con l'entropia di Boltzmann: infatti, in quanto appena descritto, si sono calcolate le forze coniugate tramite l'entropia di Gibbs. Dunque, con Boltzmann, queste sarebbero date da:

$$F_\mu = \frac{1}{\omega'} \frac{\partial \omega}{\partial \lambda_\mu} \tag{2.93}$$

con  $\omega' = \frac{\partial \omega}{\partial E}$ .

Con conti analoghi si trova che la famiglia di fattori integranti è data dalla relazione:

$$dg = [g'(\omega) \omega'] \delta Q \implies \beta = \frac{\partial g(\omega)}{\partial E} \tag{2.94}$$

Allo stesso modo, considerando una superficie adiabatica, per la quale  $\delta Q = 0$  si hanno

le primitive:

$$f(E, \lambda) = g(\omega(E, \lambda)) \quad (2.95)$$

Andando a verificare esplicitamente la chiusura (e dunque l'esattezza) della forma differenziale (2.84), è soddisfatta per entrambe le entropie, scrivendo il fattore integrante  $1/T$  in funzione di esse (appendice A).

## Chapter 3

# Assetti sperimentali per sistemi a popolazione invertita

In quest' ultimo capitolo verranno analizzati e discussi due recenti articoli scientifici ([2],[7]) riguardanti gli argomenti fin qui trattati, con l'intento di fornire un certo grado di concretezza ai modelli puramente teorici proposti sinora.

### 3.1 Bosoni ultrafreddi a temperature negative

In questo paragrafo si andrà ad analizzare l'esperimento realizzato da Braun et al.[2] in cui è stato possibile portare un sistema di atomi bosonici in uno stato a temperatura negativa. È importante sottolineare l'importanza di tale esperimento, in quanto ha dimostrato che qualsiasi sistema, non solo quelli formati da spin, possa essere adeguatamente trattato in modo tale da avere uno spettro energetico limitato superiormente e quindi poter raggiungere stati a popolazione invertita. Questi ultimi saranno dunque descritti da una temperatura negativa, come già esplicitato nel primo capitolo.

Si andrà, prima di tutto, ad analizzare il procedimento attuato per la realizzazione dell'esperimento, il cui modello teorico è stato precedentemente descritto da un altro team di ricerca tedesco[8].

Con i moderni metodi di ottica quantistica si possono infatti manipolare atomi in reticoli ottici con grande precisione. Il modello alla base della descrizione di tali sistemi è quello di Bose-Hubbard, la cui Hamiltoniana, ristretta solamente alla banda energetica inferiore del reticolo, nella quale tutto l'esperimento è stato realizzato, è:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \frac{U}{2} \sum_i \hat{n}_i (\hat{n}_i - 1) + V \sum_i r_i^2 \hat{n}_i \quad (3.1)$$

dove  $J$  è l'accoppiamento tra siti pirmi vicini e dà origine al movimento di un atomo da un sito ad un altro. Con sommatoria su  $\langle i, j \rangle$  si intende sommare su tutti i siti confinanti con il sito  $i$ .  $\hat{n}_i = \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i$  è l'operatore numero che conta quanti bosoni si trovano nell' $i$ -esimo sito del reticolo e  $\hat{b}_i^\dagger$  e  $\hat{b}_i$  sono degli operatori di creazione e distruzione i quali obbediscono alla regola di commutazione canonica  $[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij}$ . Il parametro  $U$  corrisponde all'intensità dell'interazione tra due atomi che si trovano nello stesso sito, mentre  $V \propto \omega^2$  descrive il confinamento armonico esterno con  $r_i^2$  la distanza dell' $i$ -esimo sito rispetto al centro della trappola ottica e  $\omega$  la frequenza della trappola.

Per ottenere una temperatura negativa è necessario che tutti e tre i termini dell'Hamiltoniana posseggano un limite superiore.

Per quanto riguarda l'energia cinetica, tale limite viene raggiunto realizzando tutto l'esperimento nella banda energetica inferiore del sistema. Condizione ottenuta portando il sistema in uno stato di condensato di Bose-Einstein. Per quanto riguarda il termine di interazione e quello di confinamento, per ottenere un limite superiore, è necessario avere  $U < 0$  e  $V < 0$ . Un simile valore del parametro  $U$  corrisponde ad avere un'interazione tra i bosoni di tipo attrattivo, mentre avere  $V < 0$  corrisponde ad un potenziale anti-intrappolante.

La sfida sperimentale è stata, quindi, quella di dover, per forza di cose, preparare inizialmente il sistema con un valore di  $V$  positivo e solo successivamente cambiarne il segno per ottenere lo stato metastabile a temperatura negativa.

Il processo sperimentale che porta a tale risultato è piuttosto complesso e non ne daremo qui una spiegazione particolareggiata. Senza scendere nel dettaglio il sistema viene inizialmente preparato in uno stato a temperatura inferiore a quella di condensazione, in una fase in cui  $J \ll 1$ . Successivamente viene incrementata di molto l'intensità del reticolo ottico in modo da annullare  $J$ . In questo stato vengono invertiti i segni di  $V$  e di  $U$  (attraverso il fenomeno della risonanza di Feshbach) in modo da creare le condizioni necessarie al raggiungimento della temperatura negativa. Avvenuto il cambio di segno viene diminuita l'intensità del reticolo in modo da riportare  $J$  al suo valore iniziale in modo che il sistema possa portarsi al nuovo stato di equilibrio che presenterà

una temperatura negativa.

È necessario a questo punto andare a definire come sia possibile verificare sperimentalmente il raggiungimento effettivo di temperature negative. Per prima cosa, come esposto in [8], si può notare come l'operatore di densità all'equilibrio del sistema:

$$\hat{\rho} = e^{-\frac{\hat{H}}{k_B T}} \quad (3.2)$$

è del tutto identico a quello di un sistema analogo ad una temperatura  $\tilde{T} = -T$  con Hamiltoniana  $\tilde{H} = -H$ . Dunque considerare un sistema descritto dall'equazione (3.1) a temperatura negativa è equivalente a studiare lo stesso sistema a temperatura positiva con  $J = -J$ ,  $U = -U$  e  $V = -V$ . A questo punto, nell'approssimazione di atomi fortemente legati, si sa che vale la legge di dispersione, che lega tra loro  $J$  e il vettore d'onda  $\vec{k}$  che rappresenta l'atomo, la quale nel caso di un reticolo bidimensionale quadrato di lato  $a$  (che è appunto il caso dell'esperimento [2]), vale:

$$E_k = -2J[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]. \quad (3.3)$$

Si ha, allora, sostituendo  $J$  con  $-J$  che l'ulteriore segno negativo può essere assorbito nell'argomento dei coseni attraverso uno shift delle componenti del vettore  $\vec{k}$ :

$$E_k = -2J[\cos(k_x a + \pi) + \cos(k_y a + \pi)]. \quad (3.4)$$

Questo significa che il sistema a temperatura negativa si comporta esattamente come uno a temperatura positiva, ma presenterà uno shift di  $\pi/a$  nel vettore d'onda. In particolare un tale sistema bosonico non condenserà con momento nullo ma piuttosto esso condenserà nelle configurazioni di massima energia della banda, ovvero per  $\vec{k} = (\pm\pi/a, \pm\pi/a)$ . Durante l'esperimento sono state effettuate delle rilevazioni attraverso la tecnica TOF (time of flight), un procedimento nel quale la trappola ottica viene spenta per consentire agli atomi una libera espansione. Dopo un certo tempo viene poi registrata la distribuzione spaziale degli atomi dalla quale si riesce a ricavare la distribuzione delle velocità prima della libera espansione. Tali misurazioni hanno portato alla luce il comportamento aspettato dal sistema di bosoni, ovvero è stato ottenuto un solo picco centrale nel caso di temperatura positiva, indice del fatto di una distribuzione vicina a  $|k| = 0$ , e quattro picchi distinti ai quattro estremi della prima zona di Brillouin, indice di una distribuzione in energia dove gli stati più energetici sono i più popolati

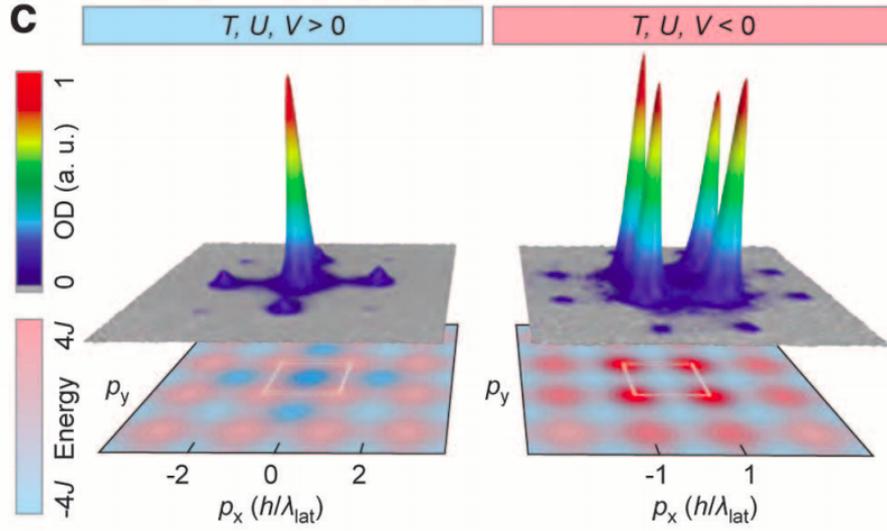


Figure 3.1: Misure della distribuzione dei momenti attraverso le immagini TOF a temperatura positiva (immagine a sinistra) e a temperatura negativa (immagine a destra)

(si veda figura (3.1)). I risultati ottenuti indicano chiaramente come sia avvenuta l'inversione di popolazione. Inoltre i ricercatori tedeschi hanno accertato il fatto che lo stato corrispondente ad una temperatura negativa fosse uno stato metastabile, ovvero uno stato il cui tempo di perdita di coerenza, dovuto al fatto che il sistema non è totalmente isolato e dunque tende a tornare ad una condizione di popolazione non invertita, sia molto superiore al tempo di misura. Questo conferma l'avvenuta creazione di un sistema a temperatura negativa. Per ottenere il valore di temperatura alla quale sono riusciti a portare il sistema il team di ricerca ha poi fittato i dati raccolti sulla distribuzione dei momenti ottenuta con la funzione di distribuzione di Bose-Einstein per l'energia cinetica.

## 3.2 Gas di particelle non interagenti a due livelli

Nel presente paragrafo si analizzerà un possibile esperimento, presentato in [7], il cui scopo è andare a testare le differenze fra le due definizioni di entropia (eq.(2.23),(2.35)). Il più semplice assetto sperimentale per il raggiungimento di tale scopo prende in considerazione un gas di  $N$  particelle non interagenti a 2 livelli energetici, con popolazioni  $n_{\pm}$  in ogni livello  $\pm\varepsilon$ .

Per un tale sistema, l'approccio di Boltzmann predice  $n_+ = n_- = N/2$  per  $T \rightarrow \infty$ , mentre considerando Gibbs si avrebbe che la popolazione  $n_+(T)$  aumenti con continuità

fino ad uno stato di inversione di popolazione, tale che  $n_+ \rightarrow N$  e  $n_- \rightarrow 0$  a  $T \rightarrow \infty$ .

Ponendo  $n_{\pm} = (N \pm m)/2$ , l'energia del gas sarà data da:

$$\varepsilon(m) = \varepsilon m \quad (3.5)$$

Poiché la condizione  $\varepsilon(E) < E$  implica  $m < E/\varepsilon$ , l'entropia di Gibbs risulta essere :

$$S_G(E) = \ln \left( \sum_{m < E/\varepsilon} \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \right) \quad (3.6)$$

Considerando  $N \gg 1$  si può applicare l'approssimazione di Stirling, ottenendo:

$$S_G(E) = \ln \left[ 2^N \int_{-1}^{z(E)} dx e^{-\frac{N}{2} \phi(x)} \right] \quad (3.7)$$

con

$$z(E) = \frac{E}{N\varepsilon} \in [-1, 1] \quad (3.8)$$

e

$$\begin{aligned} \phi(x) &= [(1+x) \ln(1+x) + (1-x) \ln(1-x)] \\ &= \underbrace{\phi(z) + \ln\left(\frac{1+z}{1-z}\right)}_{a(z)} (x-z) + \underbrace{\frac{1}{1-z^2}}_{b(z)} (x-z)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.9)$$

L'espansione in serie della (3.9) sarà usata nell'appendice B. Possiamo ricavare quindi l'espressione della temperatura di Gibbs, usando la (1.1) per la (3.7) :

$$T(E) = N\varepsilon e^{\frac{N}{2} \phi(z(E))} \int_{-1}^{z(E)} dx e^{-\frac{N}{2} \phi(x)} \quad (3.10)$$

Per  $N \gg 1$  le seguenti equazioni sono derivate in appendice B:

$$\frac{T(E)}{2\varepsilon} = \left[ \ln \left( \frac{1 - z(E)}{1 + z(E)} \right) \right]^{-1} \quad \text{per } E < 0, |E| \gg \varepsilon \sqrt{\frac{N}{2}} \quad (3.11)$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi N}{2}} \quad \text{per } E = 0 \quad (3.12)$$

$$= \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi N}{2}} e^{\frac{N}{2} \phi(z(E))} \right] \times \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( z(E) \sqrt{\frac{N}{2}} \right) \right] \quad \text{per } 0 < E \ll \varepsilon N \quad (3.13)$$

Come si può facilmente intuire, la condizione  $E < 0$  corrisponde alla situazione in cui il sistema viene descritto da una temperatura  $T_B > 0$ . Effettivamente, considerando la (3.11) si ottiene la ben nota relazione:

$$z(E) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T}} - e^{\frac{\varepsilon}{T}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{T}} + e^{\frac{\varepsilon}{T}}} \quad (3.14)$$

Ora si vuole andare ad analizzare la situazione in cui le differenze fra i risultati relativi ai due approcci risultano massime. Per fare ciò si considera il seguente range di energie:

$$\Delta E < E < 0 \quad \text{con} \quad \Delta E = \varepsilon \sqrt{\frac{N}{2}} \quad (3.15)$$

Infatti è ben noto, come  $\lim_{E \rightarrow 0^-} T_B(E) = \infty$ , mentre, considerando la (3.12), per Gibbs

si ha che  $\lim_{E \rightarrow 0^-} T_G(E) \propto \sqrt{N}$ , che risulta una quantità finita, ma divergente con l'aumentare di  $N$ .

La discrepanza fra Boltzmann e Gibbs, pari a  $1/\sqrt{N}$  è espressa dalla quantità  $\Delta E/\varepsilon N$ , ovvero dalla frazione fra l'energia critica e il range totale di energia. La condizione  $E > 0$  corrisponde quindi, considerando  $S_B$ , a una temperatura assoluta negativa, che si raggiunge cedendo energia al sistema oltre la soglia  $E = 0$  (si faccia riferimento, ad esempio, a figura(1.2) del primo capitolo).

Da un punto di vista formale, guardando le eq. (3.11),(3.12),(3.13), l'approccio di Gibbs risolve la singolarità di Boltzmann a  $E = 0$ . Ad ogni modo, si nota facilmente dall'eq (3.13) che la temperatura in questo caso diverge esponenzialmente con  $N$  per  $E > 0$ , mentre la "temperatura limite"

$$T_G = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi N}{2}} \quad (3.16)$$

a  $E = 0$  diverge proporzionalmente alla radice di  $N$ . Quindi, lo stato con  $E > 0$  del sistema sarebbe inaccessibile per  $N \rightarrow \infty$ , anche per Gibbs. In questo senso, Boltzmann e Gibbs, arrivano alla stessa conclusione nel limite termodinamico. Ciò detto, in un sistema di dimensioni finite, lo stato ad  $E > 0$  non è vietato in principio per Gibbs e potrebbe essere raggiunto da un appropriato assetto sperimentale, come affermato in [7]. A tale scopo è opportuno ricavare un'espressione per  $z$  dipendente da  $T$  e da  $N$ , ricordando che  $z$  è la differenza frazionaria fra le popolazioni del livello superiore e inferiore. Assumendo  $0 < z \ll 1$ , e definendo  $\theta = z\sqrt{\frac{N}{2}}$ , l'eq.(3.13) dà come risultato:

$$\theta = \left[ \ln \left( \frac{T}{T_G(1 + erf(\theta))} \right) \right] \Rightarrow z \approx \sqrt{\frac{2}{N} \ln \left( \frac{T}{T_G} \right)} \quad (3.17)$$

Ad una temperatura fissata  $T$ , il fattore di sovrappopolazione  $z$  decresce come la radice delle dimensioni del sistema.

Da quanto appena detto si ha che la realizzazione di un possibile esperimento che misuri  $z > 0$  a *temperature positive* presenta due principali difficoltà: una temperatura di soglia  $T_G \propto \sqrt{N}$  non così grande da impedire misure precise; un fattore  $z$  (proporzionale a  $1/\sqrt{N}$ ) non così piccolo da sfuggire alla sensibilità degli strumenti.

L'assetto sperimentale, proposto in [7], che rispetta tali caratteristiche è il seguente. Si consideri un gas di  $N$  atomi di  ${}^3\text{He}$ , in un volume  $V$ , ognuno dei quali avente un momento magnetico di spin pari a  $\mu_{Bohr} \approx 10^{-20}$  emu. Sia  $B$  un campo magnetico esterno uniforme. Sapendo che il momento indotto risulta essere  $\mu_{tot} = \pm\mu_{Bohr}(n_+ - n_-)$ , dalla (3.17) si ottiene per Gibbs:

$$\mu_{tot}^G \approx -\text{sign}(B) \mu_{Bohr} \sqrt{2N \ln\left(\frac{T}{T_G}\right)} \quad (3.18)$$

Mentre, per Boltzmann, considerando la (3.14), si ha:

$$\mu_{tot}^B \approx \text{sign}(B) \mu_{Bohr} N \frac{\varepsilon}{T} \quad (3.19)$$

dove  $\varepsilon = |B|\mu_{Bohr}$ .

Si noti come  $\mu_{tot}^G$  sia antiparallelo, mentre  $\mu_{tot}^B$  risulti parallelo a  $B$ , poiché il primo deriva da una sovrappopolazione del livello energetico più alto, mentre l'ultimo dalla sovrappopolazione del più basso.

Ad oggi, gli strumenti più precisi per la misurazione dell'intensità del momento magnetico sono i magnetometri SQUID, i quali hanno una sensibilità di misura  $\mu_m \approx 10^{-8}$  emu.

Per valori di  $T$  maggiori, ma comparabili, a  $T_G$ , la condizione  $|\mu_{tot}^G| \approx \mu_m$  porta all'ordine di grandezza  $N \approx 10^{24}$  per il numero minimo di atomi utile a produrre un valore di  $\mu_{tot}^G$  rilevabile.

I dispositivi SQUID solitamente operano a temperature  $T = 10K$  e questo comporta un limite massimo per  $T_G$ . Quest'ultimo porta ad un limite superiore anche per

$$|B| = \sqrt{\frac{2}{N\pi}} \frac{T_G}{\mu_{Bohr}} \approx 10^{-7} G \quad (3.20)$$

Con tali valori di  $N$ ,  $B$  e  $T$  si ha  $\mu_{tot}^B \approx 10^{-8}$  emu, paragonabile quindi a  $\mu_{tot}^G$ .

Dunque la differenza fra i due approcci termostatici sarebbe rilevabile principalmente dall'orientamento opposto dei due momenti magnetici.

In ultima analisi, i valori qui proposti sono stati ottenuti considerando il sistema non degenerare. Infatti, un volume  $V \approx 10 \text{ cm}^3$  di atomi di  ${}^3\text{He}$ , alla temperatura  $T = 10K$ , porta a considerare effetti di degenerazione minori del 10 %.

# Conclusioni

In quest'ultima parte si vuole brevemente ripercorrere quanto affermato nei precedenti capitoli, soffermando l'attenzione sui risultati che sono stati conseguiti.

Nel primo capitolo si è visto come sia possibile ottenere sistemi con inversione di popolazione, i quali vengono descritti da una temperatura negativa se si applica un approccio Boltzmanniano a questi. Si è analizzata quindi la definizione teorica di tali sistemi data da F.Ramsey nel 1956 [1].

Nel secondo capitolo si sono esposti i due metodi termostatici, relativi a Boltzmann e Gibbs, che portano ad un collegamento fra dinamica microscopica del sistema e termodinamica macroscopica. Si è prima di tutto fatto notare come tali metodi falliscano nella corretta descrizione di sistemi ad inversione di popolazione. La ragione del parziale insuccesso di entrambe le trattazioni la si può attribuire alla metastabilità di tali sistemi. Infatti, ricordando quanto esposto in [1] un sistema termodinamico deve soddisfare precise caratteristiche per raggiungere stati a popolazione invertita e soprattutto deve essere isolato da qualsiasi altro sistema che non rispetti tali condizioni; situazione questa, irraggiungibile sperimentalmente. Questo risulta un limite insormontabile che fa sì che gli stati a popolazione invertita non possano mai raggiungere l'equilibrio e debbano quindi essere considerati metastabili. In questo senso, gli approcci di Boltzmann e di Gibbs, essendo metodi della meccanica statistica dell'equilibrio, non possono che ottenere risultati incoerenti per tali sistemi.

Si sono dunque analizzate le principali differenze che emergono nell'utilizzo dell'uno o dell'altro metodo e si è fatto vedere come nel limite termodinamico questi tendano comunque agli stessi risultati. Le argomentazioni a favore di Gibbs sono emerse poiché la definizione di entropia attribuita a quest'ultimo soddisfa la struttura differenziale della termodinamica ed è pienamente consistente con essa sotto molti aspetti [3, 6]. Inoltre si comporta bene con sistemi aventi *pochi* gradi di libertà. In meccanica statistica sono contemplati sistemi con poche particelle, ma solo quando visti nell'ottica dell'interazione con un sistema più grande, ovvero nell'ensemble canonico o nel grancanonico. L'ensemble microcanonico è riferito ad un sistema completamente isolato e nel ricavarlo c'è l'assunzione di un numero grande di particelle, altrimenti l'entropia non sarebbe nemmeno estensiva. Non è sensato, dunque, definire una termodinamica con poche particelle nel microcanonico. Si è allora mostrato come tutti i risultati di Gibbs siano raggiunti anche da Boltzmann

nel limite termodinamico. Inoltre, si è sottolineato come solo considerando l'entropia di Boltzmann viene rispettato il principio zero della termodinamica, pilastro fondamentale di tale teoria. In ultima analisi non è chiaro perché l'entropia di Gibbs consideri stati energetici non accessibili al sistema e si è fatto notare come non sia possibile risalire al perché Gibbs abbia considerato anche questi stati per il calcolo dell'entropia di un sistema.

Nell'ultimo capitolo si sono analizzati gli importanti risultati ottenuti da Braun et Al. [2] riguardo il raggiungimento di temperature negative da parte di qualsiasi sistema. Inoltre, si è presentato l'esperimento proposto in [7]. Dall'analisi di quest'ultimo si è fatto notare come sia possibile, almeno in linea teorica, sperare la realizzazione di un esperimento in grado di fornire chiarezza su quale dei due metodi dia effettivamente i risultati corretti.

# Appendix A

## Chiusura della forma $dS = \delta Q/T$

Segue la dimostrazione, attraverso semplici conti, che sia l'entropia di Gibbs, sia quella di Boltzmann, sono primitive per la forma differenziale

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{A.1})$$

### A.1 Entropia di Gibbs

Ricordando le equazioni (2.35), la prima delle (2.36) e utilizzando la definizione di Forza coniugata  $F_\mu = (\frac{\partial S}{\partial E})^{-1}(\frac{\partial S}{\partial \lambda})$ , il differenziale dell'entropia può essere scritto come:

$$dS = \left(k_B \frac{\omega}{\Omega}\right) dE + \left(k_B \frac{\omega}{\Omega}\right) \frac{1}{\omega} \frac{\partial \Omega}{\partial V} dV \quad (\text{A.2})$$

$$dS = a_E dE + a_V dV$$

in cui si è considerata, per semplicità, come variabile estensiva solo il volume  $V$ . La condizione di chiusura è dunque:

$$\frac{\partial a_E}{\partial V} = \frac{\partial a_V}{\partial E} \quad (\text{A.3})$$

Il termine a sinistra della (A.3) diventa:

$$\frac{\partial a_E}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(k_B \frac{\omega}{\Omega}\right) = k_b \left(\frac{\frac{\partial \omega}{\partial V} \Omega - \omega \frac{\partial \Omega}{\partial V}}{\Omega^2}\right) \quad (\text{A.4})$$

mentre il termine a destra della (A.3) risulta essere:

$$\frac{\partial a_V}{\partial E} = k_B \left( \frac{1}{\Omega^2} \frac{\partial \Omega}{\partial E} + \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial E \partial V} \right) = k_B \left( \frac{\Omega \frac{\partial^2 \Omega}{\partial E \partial V} - \frac{\partial \Omega}{\partial E} \frac{\partial \Omega}{\partial V}}{\Omega^2} \right) \quad (\text{A.5})$$

Poiché  $\omega = \frac{\partial \Omega}{\partial E}$  è facile notare come la forma differenziale sia chiusa.

## A.2 Entropia di Boltzmann

Ricordando le equazioni (2.22) e la seconda delle (2.36), la forma differenziale diventa ora (con le stesse assunzioni fatte precedentemente):

$$dS = \left( k_B \frac{\omega'}{\omega} \right) dE + \left( k_B \frac{\omega'}{\omega} \right) \left( \frac{1}{\omega'} \frac{\partial \omega}{\partial V} \right) dV \quad (\text{A.6})$$

$$dS = a_E dE + a_V dV$$

Con conti esattamente analoghi a quelli fatti per l'entropia di Gibbs, e considerando che ( $\omega' = \frac{\partial \omega}{\partial E}$ ) il differenziale  $dS$  è esatto, e dunque la (A.1) è verificata anche per Boltzmann.

# Appendix B

## Calcolo $T_G$

Per  $N \gg 1$  il contributo dell'integrale nell'eq.(3.10)

$$I \equiv \int_{-1}^z e^{-\frac{N}{2}[\phi(z)+a(x-z)+b(x-z)^2]+\dots} dx$$

è dato dal minimo di  $\phi(x)$  (positiva e simmetrica) nell'intervallo di integrazione  $[-1, z(E)]$ . Dunque,  $\phi(x)$  può essere approssimata dai primi tre termini dell'eq.(3.9), il che porta a:

$$e^{\frac{N}{2}\phi(z)} I \approx \int_{-(1+z)}^0 e^{-\frac{N}{2}(ay+by^2)} dy = \frac{1}{L_N} \int_{-(1+z)L_N}^0 e^{-(Q^2+\Lambda_N Q)} dQ \quad (\text{B.1})$$

con

$$L_N \equiv \sqrt{\frac{Nb}{2}} \quad , \quad \Lambda_N \equiv a\sqrt{\frac{N}{2b}} \quad (\text{B.2})$$

Se  $E < 0$ , si ha  $z(E) < 0$  e  $\Lambda_N < 0$ . Inoltre, se  $\Lambda_N$  è "grande" allora  $Q^2$  nell'esponente dell'integrando può essere ignorato e si ha:

$$e^{\frac{N}{2}\phi(z)} I \approx \frac{1}{L_N} \int_{-\infty}^0 e^{-\Lambda_N Q} dQ = \frac{2}{|a(z)|N} \quad \text{per } |\Lambda|_N \gg 1 \quad (\text{B.3})$$

Sostituendo l'eq.(B.3) nella (3.10) si ottiene l'eq.(3.11).

Se  $E > 0$  ( $z, \Lambda_N > 0$ ) l'integrale (B.1) può essere calcolato completando il quadrato nell'esponenziale:

$$e^{\frac{N}{2}\phi(z)} I \approx \frac{e^{\frac{\Lambda_N^2}{4}}}{L_N} \int_{-\infty}^{\Lambda_N/2} e^{-R^2} dR = \frac{e^{\frac{\Lambda_N^2}{4}} \sqrt{\pi}}{2L_N} \left[ 1 + \text{erf}\left(\frac{\Lambda_N}{2}\right) \right] \quad (\text{B.4})$$

In particolare, considerando  $z \ll 1$ , leq.(B.4), (3.9) e (B.2) portano alla (3.13).

# Bibliography

- [1] N.F. Ramsay, Phys. Rev. 103, 20 (1956).
- [2] S. Braun et al., Science 339, 52 (2013).
- [3] J. Dunkel, S. Hilbert, Nat. Phys. 10, 67 (2014).
- [4] D. Frenkel, P.B. Warren, arXiv:1403.4299v2 [cond-mat.stat-mech] (2014).
- [5] L. Ferrari A microscopic view of the heat exchanges: Born's contribution to the demonstration of Boltzmann Principle, Giornale di Fisica (2013).
- [6] M. Campisi. "Uniqueness of Gibbs entropy within the microcanonical formalism". In: arXiv 1411.2425 (2014). url: <http://arxiv.org/abs/1411.2425>.
- [7] L. Ferrari Comparing Boltzmann and Gibbs definitions of entropy in small systems, Eur. Phys. J. Plus (2017) 132: 487.
- [8] A. Rapp, S. Mandt, A. Rosch Equilibration Rates and Negative Absolute Temperatures for Ultracold Atoms in Optical Lattices. Phys. Rev. Lett. 105, 220405 (2010).
- [9] K. Huang Statistical Mechanics. (Wiley, 1987)
- [10] Sokolov. "Thermodynamics: Not hotter than hot". In: Nat. Phys. 10 (2014), pp. 7–8.

# Ringraziamenti

Colgo l'occasione per ringraziare il Professor Ferrari per la sua disponibilità e i suoi consigli, che hanno permesso l'elaborazione di questo lavoro.

Vorrei inoltre ringraziare la mia famiglia per avermi sempre sostenuto ed incoraggiato in questo percorso.

In ultimo, non posso che essere grato per gli splendidi rapporti stretti qui a Bologna con i miei colleghi universitari e non, che hanno reso speciali questi anni di studio.