

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Corso di Laurea in Fisica

# Sistemi a Temperatura Assoluta Negativa

Relatore:  
Prof. Loris Ferrari

Presentata da:  
Riccardo Costa

Sessione II  
Anno Accademico 2013/2014



# Sommario

Il presente lavoro di tesi si occuperà dello studio termodinamico e secondo i potenti mezzi della meccanica statistica di quei sistemi i quali, in determinate condizioni che verranno discusse, possono trovarsi in stati detti di *inversione di popolazione*, ovvero stati nei quali i livelli energetici eccitati sono più popolati rispetto a quelli ad energia inferiore. Verrà mostrato come, per una opportuna trattazione di tali sistemi, potrebbe essere richiesto l'utilizzo di una temperatura assoluta negativa, senza per questo violare alcuna legge fondamentale della fisica. Successivamente ci si concentrerà sullo studio di due diversi approcci alla meccanica statistica, quello di Boltzmann e quello di Gibbs, portando alla luce forti differenze tra i risultati che si conseguono utilizzando l'uno o l'altro metodo. In particolare si discuteranno tali differenze quando si intende trattare dei sistemi con la possibilità di incorrere in stati a popolazione invertita. Scopo finale di questo lavoro è dimostrare come le differenze tra i due metodi vengano meno in tutti i casi in cui vengono studiati sistemi "normali" (ovvero che non hanno possibilità di invertire le loro popolazioni) e come, a stretto rigore, debba essere considerato improprio poter trattare con i metodi della meccanica statistica dell'equilibrio (ovvero poter associare una qualunque grandezza termodinamica all'equilibrio) quei sistemi che possono invece trovarsi in stati a popolazione invertita.



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
<b>1 Sistemi a Temperatura Assoluta Negativa</b>	<b>7</b>
1.1 Termodinamica a Temperature Negative . . . . .	8
1.2 Meccanica Statistica a Temperature Negative . . . . .	12
1.3 Sistemi di Spin a Due Livelli . . . . .	15
1.4 Bosoni Ultrafreddi in Reticoli Ottici . . . . .	19
<b>2 Meccanica Statistica di Boltzmann e di Gibbs</b>	<b>23</b>
2.1 Metodo Boltzmann . . . . .	24
2.2 Metodo Gibbs . . . . .	29
2.3 Confronto dei Metodi . . . . .	31
<b>3 Entropie e Sistemi a Temperatura Negativa</b>	<b>34</b>
3.1 “Consistent Thermostatistics Forbids Negative Absolute Temperatures” . . . . .	35
3.2 Commento e Critica di “Consistent Thermostatistics Forbids Negative Absolute Temperatures” . . . . .	39
3.3 Sistemi con Inversione di Popolazioni . . . . .	42
<b>Conclusioni</b>	<b>50</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>53</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>55</b>



# Introduzione

La scoperta dell'esistenza di sistemi che possono raggiungere temperature assolute negative risale a più di sessanta anni fa, quando Robert Vivian Pound e il premio Nobel Edward Mills Purcell riuscirono ad ottenere sperimentalmente un sistema di questo genere [1]. Essi, studiando varie proprietà di un sistema di spin nucleari in un cristallo di fluoruro di litio, trovarono un processo di magnetizzazione che portava il sistema in uno stato di equilibrio tale da dover richiedere l'uso di una temperatura negativa per essere descritto adeguatamente. Grazie a questo loro esperimento i due fisici americani aprirono una nuova frontiera di investigazione sia in termodinamica che in meccanica statistica che portò alla luce comportamenti della materia fino ad allora completamente sconosciuti. Tale tematica è ancora di grandissima attualità e origine di accese discussioni, soprattutto grazie al lavoro di un gruppo di ricerca tedesco che solamente un anno fa affermò di essere riuscito ad ottenere in laboratorio un sistema di bosoni ultrafreddi in uno stato stabile<sup>1</sup> e a temperatura assoluta negativa [2]. L'articolo ha assunto grande rilevanza non solo per il risultato ottenuto ma anche perché ha dato il via a una diatriba che si protrae da oltre un anno. All'inizio di quest'anno infatti è stato pubblicato un articolo nel quale gli autori sostengono di dimostrare che ogni affermazione e prova sperimentale riguardante la temperatura assoluta negativa sia del tutto invalida [3]. Essi affermano che tutto ciò che concerne tale argomento sia frutto dell'uso di una definizione di entropia, quella di L. Boltzmann, sbagliata e che utilizzando l'entropia definita da W. Gibbs la temperatura di qualsiasi sistema rimane sempre strettamente positiva. Nonostante il dibattito sia ancora aperto questo lavoro di tesi si propone di descrivere i fenomeni e i problemi caratteristici di questo argomento, proponendo vari argomenti di discussione senza però la pretesa di essere conclusivo al riguardo.

---

<sup>1</sup>È importante sottolineare fin da subito come questi stati siano in realtà solamente metastabili, ovvero i cui tempi caratteristici sono molto lunghi rispetto ai tempi di misura. Questi stati infatti, per tempi sufficientemente lunghi (ma finiti), sono destinati a decadere.





# Capitolo 1

## Sistemi a Temperatura Assoluta Negativa

Quello di temperatura assoluta è un concetto fondamentale sia in termodinamica che in meccanica statistica, che nasce in prima istanza dalla nostra percezione di caldo e freddo. Essa è una quantità fisica intensiva, ovvero non dipende in alcun modo dalle dimensioni del sistema o dalla quantità di materia in esso presente ed è fondamentale nella definizione di equilibrio termodinamico. Infatti la proprietà fisica caratterizzante della temperatura è la sua tendenza a portarsi ad un valore comune tra più corpi. Per questo motivo si dice che due corpi sono in equilibrio termico tra loro se hanno la stessa temperatura. Essi infatti, inizialmente a temperature diverse, se messi in contatto termico tra loro, dopo un certo tempo si troveranno ad avere la stessa temperatura (intermedia tra le due iniziali). A livello classico, in meccanica statistica, la temperatura viene comunemente relazionata, nei casi più semplici, al movimento degli atomi o delle molecole che compongono il sistema in esame. Ovvero la temperatura, in questi casi, viene vista come una misura dell'energia posseduta dal sistema. Da questo punto di vista non possono esistere sistemi più freddi di uno che si trovi a 0 Kelvin, temperatura alla quale tutte le particelle sarebbero completamente ferme. Tale temperatura sarebbe comunque irraggiungibile in termini pratici perchè richiederebbe un serbatoio termico infinito ed un tempo infinito. Quantisticamente invece  $T = 0 K$  significa semplicemente che il sistema si trova nello stato di minima energia e dunque anche in questo caso risulta impossibile poter scendere al di sotto di un tale valore. Ciononostante, sotto determinate condizioni, è possibile avere sistemi che necessitano di una temperatura negativa per essere descritti, senza però cadere in alcuna contraddizione. Come verrà reso esplicito nei prossimi paragrafi infatti, per quanto strano e controintuitivo possa apparire, una temperatura negativa corrisponde a stati altamente eccitati, addirittura più caldi di quelli che si trovano a una temperatura  $T = +\infty K$ .

## 1.1 Termodinamica a Temperature Negative

In termodinamica si definisce la temperatura a partire dalla ben nota formulazione differenziale del *Primo principio della termodinamica* per trasformazioni reversibili:

$$dE = TdS - PdV$$

dalla quale si ottiene facilmente che:

$$T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V^{-1} \quad (1.1.1)$$

È facile notare come, almeno matematicamente, l'unica richiesta per l'esistenza della temperatura negativa è che l'entropia  $S$  sia una funzione decrescente dell'energia  $E$  del sistema. Ordinariamente viene considerata una supposizione implicita quella che l'entropia sia sempre una funzione crescente dell'energia anche se tale ipotesi non è strettamente rilevante né per la dimostrazione dei più fondamentali teoremi della termodinamica né per ragioni di consistenza matematica. Il motivo per cui non si è parlato fin dall'inizio di sistemi che potessero presentare stati a temperatura negativa è da ricercare nel fatto che tali sistemi devono possedere un limite superiore alla loro energia massima. Come verrà dimostrato nel prossimo paragrafo quello di possedere uno spettro energetico limitato superiormente è una condizione necessaria per avere un'entropia che diminuisce all'aumentare dell'energia (a stretto rigore si possono ottenere temperature negative anche se lo spettro è divergente nel caso le molteplicità decrescano esponenzialmente con l'energia, ma è un caso sul quale non ci si soffermerà). Sistemi di questo genere sono però difficili da realizzare e per il momento non sono mai stati trovati in natura, prevalentemente per il fatto che l'energia cinetica normalmente non è limitata (motivo principale per il quale, fino all'anno scorso, sperimentalmente si riuscivano a realizzare temperature negative solo con sistemi di spin). In ogni caso, con un semplice esempio, si può capire, anche solo intuitivamente, come questo limite superiore sia necessario ai nostri scopi. Prendiamo un sistema in cui ciascuno degli elementi che lo costituiscono abbia accesso solamente a due stati energetici. Lo stato complessivo ad energia minore è realizzato quando tutti gli elementi del sistema si trovano nello stato energetico fondamentale, che come detto prima corrisponde a  $T = +0 K$ . Trattasi dunque di uno stato molto ordinato, il più ordinato possibile, corrispondente quindi a una entropia nulla. Fornendo successivamente energia al sistema sempre più elementi vengono promossi allo stato energetico eccitato, aumentando così il disordine del sistema e dunque la sua entropia. Questo risulta vero fino a quando non si raggiunge quel particolare valore di energia per il quale metà dei costituenti del sistema si trovano nello stato fondamentale e l'altra metà nello stato eccitato. Tale configurazione risulta essere quella meno ordinata possibile, ovvero quella corrispondente al valore massimo dell'entropia del sistema e dunque a  $T = +\infty K$ . Tale

sistema però non ha ancora raggiunto la massima energia a sua disposizione. Quello che succede se si continua a fornire energia al sistema è che il livello eccitato inizia ad essere più popolato rispetto a quello fondamentale con un conseguente riordinamento del sistema e una diminuzione della sua entropia. Stiamo ora parlando dunque di un sistema per il quale l'aumento della propria energia corrisponde a una diminuzione dell'entropia, ovvero  $T < 0 K$ . Questo fino a che tutti gli elementi vengono promossi allo stato eccitato, lasciando quello fondamentale totalmente vuoto (configurazione completamente simmetrica a quella a energia minima), stato del sistema al quale corrisponde nuovamente entropia nulla e dunque a una temperatura  $T = -0 K$ .

Il massimo di entropia è ovviamente quel punto tale per cui

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

corrispondente dunque a una temperatura infinita.

Quello che si evince da questo semplice esempio è che un sistema, per arrivare a temperature negative, non attraversa  $T = 0 K$  ma piuttosto  $T = \infty K$ , infatti il passaggio per lo stato di eguale popolazione dei livelli corrisponde a una discontinuità della temperatura, come funzione dell'energia, tra  $+\infty$  e  $-\infty$ . In altre parole, nonostante l'apparente contraddizione, i sistemi a temperatura negativa sono addirittura più caldi di qualunque sistema a temperatura positiva. Questo significa che se si mettessero in contatto termico due sistemi con temperature di segno opposto, a prescindere dal loro valore assoluto, il calore fluirebbe sempre dal sistema a temperatura negativa verso quello a temperatura positiva. Mentre tra due sistemi a temperatura di segno concorde il calore andrebbe sempre verso quello la cui temperatura ha il valore algebrico maggiore. 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. (1.1.1)) 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:

$$-\frac{1}{\tilde{T}} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V^{-1} \quad (1.1.2)$$

allora la temperatura più "fredda" ( $T = +0 K$ ) corrisponderebbe a  $\tilde{T} = -\infty$  mentre la più "calda", ovvero  $T = -0 K$ , sarebbe  $\tilde{T} = +\infty$  eliminando così ogni problema concettuale.

A prescindere da questo non ci sono apparenti motivi per i quali l'esistenza di temperature negative debba essere considerata un problema, sebbene si possano ottenere risultati

apparentemente assurdi, come ad esempio la possibilità di realizzare cicli di Carnot con rendimento superiore all'unità. Prima di procedere alla dimostrazione della possibilità, almeno teorica, di realizzare una tale macchina termica è utile soffermarsi sulla convenzione dei segni del calore, entrante o uscente dal sistema, da utilizzare a temperature negative. Nel loro articolo [5] Frenkel e Warren basano la loro dimostrazione del rendimento del ciclo di Carnot maggiore dell'unità sul fatto che sia necessario, a temperature negative, invertire i segni del calore. Essi affermano infatti che se a temperature positive si considera positivo un calore entrante nel sistema allora a temperatura negativa un calore positivo è da considerarsi uscente. Con un breve esperimento mentale si cercherà ora di dimostrare qualitativamente che tale affermazione è incorretta in quanto porta a una violazione del secondo principio della termodinamica e non fornisce i corretti risultati nel calcolo della variazione dell'entropia nei sistemi a temperatura negativa. Tale affermazione inoltre non è necessaria ai fini della dimostrazione che Frenkel e Warren si propongono di realizzare.

Prendiamo, per cominciare, due sistemi  $A$  e  $B$  inizialmente isolati tali per cui  $T_A > 0$ ,  $T_B > 0$  e  $T_A > T_B$ . Successivamente i due sistemi vengono messi in contatto termico per un tempo infinitesimo, in modo tale che tra di essi avvenga uno scambio di calore  $\delta Q \ll 1$ , sufficientemente piccolo da poter considerare invariate le temperature dei due corpi alla fine del processo. Si assuma inoltre che, durante lo scambio di calore, il sistema totale  $A + B$  sia isolato. Essendo  $T_A > T_B$  allora sicuramente si sa che il calore  $\delta Q$  è fluito dal corpo  $A$  verso  $B$ . Avremo allora che  $-\delta Q$  è il calore assorbito da  $B$ . Da questo segue che le variazioni di entropia dei due sistemi saranno:

$$\delta S_A = \frac{\delta Q}{T_A} \quad (1.1.3a)$$

$$\delta S_B = -\frac{\delta Q}{T_B} \quad (1.1.3b)$$

Siccome il sistema  $A + B$  è isolato allora, per il secondo principio della termodinamica la sua entropia non può essere diminuita, quindi:

$$\delta S_{tot} = \delta S_A + \delta S_B = \delta Q \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \geq 0 \quad (1.1.4)$$

Visto che  $T_A > T_B$  si ha che

$$\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) < 0$$

per cui è necessario avere  $\delta Q \leq 0$ . Dunque abbiamo trovato che un calore uscente dal sistema ha segno negativo e viceversa. Inoltre abbiamo che  $\delta S_A < 0$  e  $\delta S_B > 0$  che è il risultato corretto che si voleva ottenere.

Facciamo ora lo stesso esperimento con i due sistemi a temperatura negativa,  $T_A < 0$

e  $T_B < 0$  e  $T_A > T_B$ . Ancora una volta il calore fluisce da  $A$  verso  $B$ . Ripercorrendo esattamente lo stesso ragionamento effettuato in precedenza otteniamo una espressione del tutto identica a quella di eq. (1.1.4). In questo caso però le temperature sono negative quindi possiamo scrivere:

$$\delta S_{tot} = \delta Q \left( \frac{1}{|T_B|} - \frac{1}{|T_A|} \right) \geq 0 \quad (1.1.5)$$

con, ovviamente,  $|T_B| > |T_A|$ , da cui

$$\left( \frac{1}{|T_B|} - \frac{1}{|T_A|} \right) < 0$$

Anche in questo caso quindi, per rispettare il secondo principio della termodinamica, occorre  $\delta Q < 0$ . Possiamo inoltre vedere che si ottiene  $\delta S_A > 0$  e  $\delta S_B < 0$ , in perfetto accordo con quanto detto prima sull'andamento dell'entropia in funzione dell'energia per un sistema a temperatura negativa. Ovvero che a  $T < 0$  un sistema perde entropia all'aumentare della sua energia e viceversa. Perciò si è trovato che, anche a temperature negative, un calore uscente è negativo e viceversa, in opposizione con quanto affermato da Frenkel e Warren.

Possiamo ora facilmente dimostrare come si possa ottenere un ciclo di Carnot con rendimento  $\eta > 1$  quando si lavora tra due termostati, quello caldo a temperatura  $T_1 < 0$  e quello freddo a  $T_2 > 0$ . Ricordiamo brevemente come il ciclo di Carnot sia composto da una espansione isoterma a temperatura  $T_1$ , una espansione adiabatica, una compressione isoterma a temperatura  $T_2$  ed infine una compressione adiabatica. Dalla prima isoterma il sistema acquista calore ( $\Delta Q_1 > 0$ ) e dunque, essendo a temperatura negativa, subirà una variazione di entropia  $\Delta S_1 < 0$ . Siccome l'entropia del sistema è una funzione di stato, la sua variazione totale nell'intero ciclo deve essere nulla:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \quad (1.1.6)$$

il che implica:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} = -\frac{\Delta Q_2}{T_2} \quad (1.1.7)$$

dove  $Q_2$  è il calore scambiato dal sistema con il termostato a temperatura  $T_2$  durante la seconda isoterma. Ora, siccome il termine a sinistra nella eq. (1.1.7) è negativo, perchè 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:

$$\eta = 1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \quad (1.1.8)$$

e si ottiene chiaramente  $\eta > 1$ .

Vi è in ogni caso una importante considerazione da fare. Il risultato ottenuto non implica direttamente l'esistenza del moto perpetuo e non viola nessuna legge termodinamica.

Infatti per realizzare una simile macchina termica nella realtà bisognerebbe avere un termostato a temperatura negativa, il quale, non esistendo in natura, dovrebbe essere preparato in laboratorio a partire da un sistema a temperatura positiva. Anche a prescindere dalla metastabilità effettiva dei sistemi a  $T < 0$ , tale processo richiederebbe un dispendio di energia così elevato da ottenere un rendimento complessivo del macchinario ben al di sotto dell'unità.

## 1.2 Meccanica Statistica a Temperature Negative

Nel seguente paragrafo si studierà un sistema a spettro limitato superiormente, dimostrando la possibilità di questo di raggiungere temperature negative. È inoltre necessario specificare come, per il possibile raggiungimento di tali temperature, il sistema in esame debba soddisfare altre due condizioni. Per prima cosa, come per qualsiasi altro sistema che si vuole trattare con i metodi tipici della meccanica statistica, tutti gli elementi costituenti devono trovarsi in equilibrio termodinamico tra loro, altrimenti non sarebbe nemmeno possibile definire una temperatura per un sistema il quale si trovi fuori dall'equilibrio. È inoltre necessario che il sistema sia termicamente isolato da tutti i sistemi che non rispettano le due precedenti condizioni.

Ricordiamo per prima cosa che, per qualsiasi elemento di un sistema all'equilibrio, la probabilità  $P_i$  di trovarlo con una energia  $\epsilon_i$  è proporzionale al fattore di Boltzmann:

$$P_i \propto e^{\frac{-\epsilon_i}{k_B T}} \quad (1.2.1)$$

Assumendo che la stessa dipendenza all'equilibrio valga anche quando  $T < 0$ , vediamo che, a temperature negative, la probabilità di occupazione cresce esponenzialmente con l'energia di quello stato. Siccome però, ovviamente, la probabilità non può divergere, ecco che risulta anche matematicamente necessario che il sistema possenga un limite superiore all'energia.

Consideriamo ora un sistema di  $N$  elementi identici e distinguibili la cui hamiltoniana possa essere scritta come:

$$H = H_0 + H_{int} \quad (1.2.2)$$

dove  $H_{int}$  è il termine di interazione tra i vari elementi, il quale non può essere separato in più termini, ciascuno dei quali dipendente solo da un elemento e

$$H_0 = \sum_{k=1}^N h_k$$

è la parte *separabile* dell'hamiltoniana.

Come si è soliti agire in meccanica statistica si assume che i vari elementi del sistema siano debolmente interagenti tra loro. Questo permette di trascurare il contributo di  $H_{int}$

ai fini del calcolo delle funzioni termodinamiche, senza dimenticare però che la presenza di tale termine sia assolutamente necessaria in quanto senza di esso sarebbe impossibile invocare l'*ergodicità* del sistema.

Per semplicità assumiamo ora che gli autostati di  $h_k$  siano costituiti da  $n$  livelli energetici  $\epsilon_i$  tutti separati tra loro della stessa quantità  $E$ . Poniamo inoltre lo zero dell'energia a metà dello spettro, in questo modo possiamo scrivere:

$$\epsilon_i = i E \quad \text{con} \quad -\frac{(n-1)}{2} \leq i \leq \frac{(n-1)}{2} \quad (1.2.3)$$

Possiamo ora calcolare la *funzione di partizione canonica* del singolo sottosistema:

$$\mathcal{Z}_C = \sum_{i=(1-n)/2}^{(n-1)/2} e^{-\beta E i} \quad (1.2.4)$$

dove ovviamente  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

È facile accorgersi di come la (1.2.4) sia la somma parziale di una serie geometrica. Possiamo allora calcolare esattamente la sommatoria, ricordando che, per una generica somma parziale di serie geometrica vale che:

$$\sum_{i=m}^n x^i = \frac{x^m - x^{n+1}}{1 - x}$$

Nel caso considerato si ottiene dunque:

$$\begin{aligned} \sum_{i=(1-n)/2}^{(n-1)/2} e^{-\beta E i} &= \frac{e^{-\beta E (\frac{1-n}{2})} - e^{-\beta E (\frac{n+1}{2})}}{1 - e^{-\beta E}} \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta E}{2}} e^{\frac{n\beta E}{2}} - e^{-\frac{\beta E}{2}} e^{-\frac{n\beta E}{2}}}{1 - e^{-\beta E}} \\ &= \frac{e^{\frac{n\beta E}{2}} - e^{-\frac{n\beta E}{2}}}{e^{\frac{\beta E}{2}} - e^{-\frac{\beta E}{2}}} \\ &= \frac{\sinh \frac{n\beta E}{2}}{\sinh \frac{\beta E}{2}} \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

Ora, sapendo che il sistema studiato è costituito da  $N$  elementi identici e distinguibili, ognuno dei quali caratterizzato da una funzione di partizione canonica  $\mathcal{Z}_C$  data dall'eq. (1.2.5), possiamo trovare la funzione di partizione totale del sistema:

$$\mathcal{Z} = (\mathcal{Z}_C)^N = \left( \frac{\sinh \frac{n\beta E}{2}}{\sinh \frac{\beta E}{2}} \right)^N \quad (1.2.6)$$

A partire da questa si possono ora ricavare tutte le grandezze termodinamiche di interesse per il nostro studio. In particolare si può ricavare l'energia  $U$  del sistema:

$$\begin{aligned}
 U &= -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right) = -N \frac{\sinh \frac{\beta E}{2} \frac{nE}{2} \cosh \frac{n\beta E}{2} \sinh \frac{\beta E}{2} - \frac{E}{2} \sinh \frac{n\beta E}{2} \cosh \frac{\beta E}{2}}{\sinh \frac{n\beta E}{2} (\sinh \frac{\beta E}{2})^2} \\
 &= -\frac{N E}{2 \sinh \frac{n\beta E}{2}} \left( n \cosh \frac{n\beta E}{2} - \sinh \frac{n\beta E}{2} \coth \frac{\beta E}{2} \right) \quad (1.2.7) \\
 &= -\frac{N E}{2} \left( n \coth \frac{n\beta E}{2} - \coth \frac{\beta E}{2} \right)
 \end{aligned}$$

e la sua entropia:

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T} \\
 &= N k_B \ln \left( \frac{\sinh \frac{n\beta E}{2}}{\sinh \frac{\beta E}{2}} \right) - k_B \beta \frac{N E}{2} \left( n \coth \frac{n\beta E}{2} - \coth \frac{\beta E}{2} \right) \quad (1.2.8) \\
 &= N k_B \left[ \ln \left( \frac{\sinh \frac{n\beta E}{2}}{\sinh \frac{\beta E}{2}} \right) - \frac{\beta E}{2} \left( n \coth \frac{n\beta E}{2} - \coth \frac{\beta E}{2} \right) \right]
 \end{aligned}$$

In figura (1.1) sono riportati rispettivamente i grafici dell'energia  $U$  (figura (1.1(a))) e dell'entropia  $S$  (figura (1.1(b))), opportunamente resi adimensionali, per un sistema a 4 livelli energetici ( $n = 4$ ). In entrambi i grafici è stata scelta come ascissa la variabile  $-\beta E = -\frac{E}{k_B T}$ , la quale, come è stato spiegato nel precedente paragrafo (si veda l'eq. (1.1.2)), è la scala di temperatura che va da quelle più fredde verso quelle più calde (rispettivamente da sinistra verso destra) resa anch'essa adimensionale. Vediamo allora, dal grafico dell'energia, come questa sia una funzione monotona crescente della temperatura, limitata sia superiormente che inferiormente come richiesto e voluto. Dal grafico dell'entropia si evince come questa sia una funzione crescente della temperatura (e dunque dell'energia) solamente fino al punto  $-\beta E = 0$ , corrispondente allo stato in cui il sistema possiede esattamente la metà dell'energia massima che è in grado di immagazzinare. All'ulteriore aumentare della temperatura la funzione entropia risulta invece essere decrescente, in accordo con quello che era già stato intuito qualitativamente nel precedente paragrafo.



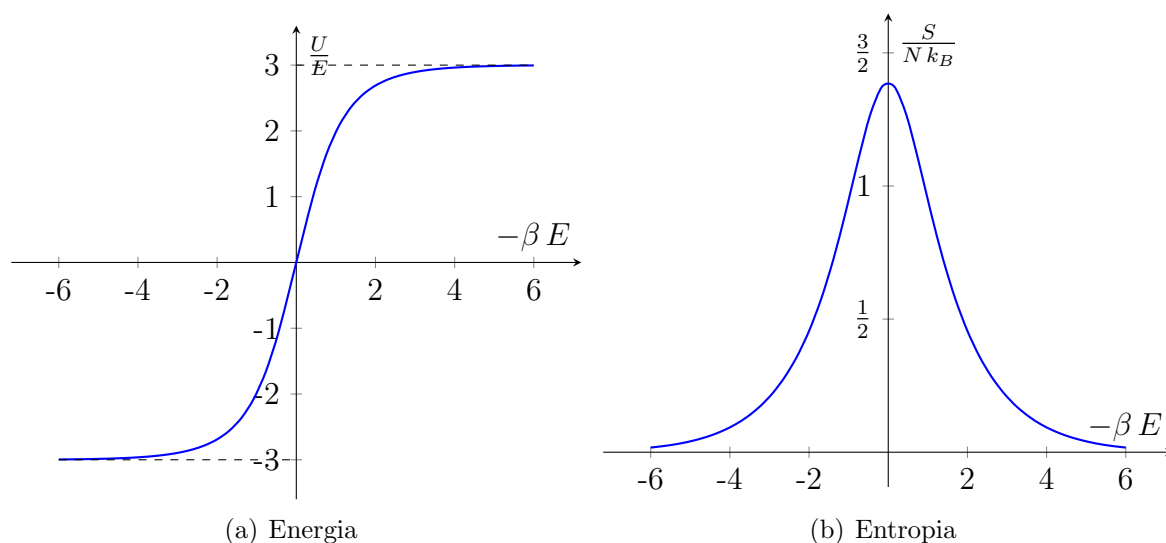


Figura 1.1: Energia  $E$  e Entropia  $S$  in funzione di  $-\beta E$  per un sistema con  $n = 4$  stati energetici

### 1.3 Sistemi di Spin a Due Livelli

Come già anticipato in precedenza i sistemi di spin sono stati i primi in cui si sono potuti realizzare sperimentalmente stati con inversione delle popolazioni all'equilibrio termodinamico. Nel presente paragrafo verrà studiato il caso più semplice possibile, dal quale emergeranno comunque tutte le nozioni che sono già state viste nella trattazione generale delle precedenti sezioni.

Consideriamo dunque un sistema isolato di  $N$  spin a due stati, distinguibili tra loro. Denotiamo con  $N_0$  il numero di spin che si trovano al livello fondamentale, al quale associamo energia nulla, e con  $N_1$  quello degli spin che si trovano nello stato eccitato ad energia  $\epsilon$ . Ovviamente essendo il sistema microcanonico deve sempre valere la conservazione del numero totale di spin:

$$N = N_0 + N_1 = \text{cost.} \quad (1.3.1)$$

Essendo gli spin distinguibili tra loro risulta molto facile calcolare il numero totale di stati, a energia fissata, in cui il sistema può essere realizzato, ovvero il numero di microstati accessibili al sistema i quali danno tutti origine al medesimo macrostato. Esso sarà:

$$\omega = \frac{N!}{N_0! N_1!} \quad (1.3.2)$$

Ricordando ora che l'entropia (di Boltzmann) è definita come:

$$S = k_B \ln \omega \quad (1.3.3)$$

l'energia e l'entropia del sistema saranno rispettivamente:

$$E = \epsilon N_1 \quad (1.3.4a)$$

$$S = N \ln N - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1 \quad (1.3.4b)$$

dove per l'eq (1.3.4b) si è posto per comodità  $k_B = 1$  e, nell'ipotesi che  $N \gg 1$ , si è usata l'approssimazione di Stirling

$$\ln N! \simeq N \ln N - N$$

Dalle equazioni (1.3.1) e (1.3.4a) possiamo ricavare che:

$$N_0 = N - N_1 \quad (1.3.5a)$$

$$N_1 = \frac{E}{\epsilon} \quad (1.3.5b)$$

Sostituendo quindi nella (1.3.4b) si ottiene:

$$S = N \ln N - \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) \ln \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) - \frac{E}{\epsilon} \ln \frac{E}{\epsilon} \quad (1.3.6)$$

Ora possiamo calcolare la temperatura del sistema come funzione delle popolazioni:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon} \ln \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) - \frac{1}{\epsilon} \ln \frac{E}{\epsilon} \\ &= \frac{1}{\epsilon} \ln N_0 - \frac{1}{\epsilon} \ln N_1 \\ &= \frac{1}{\epsilon} \ln \frac{N_0}{N_1} \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

dove la terza uguaglianza è stata trovata tornando a sostituire le relazioni (1.3.5). Dall'ultima uguaglianza dell'eq. (1.3.7) si ricava, semplicemente esplicitando  $N_1$ , una relazione tra le popolazioni dei due livelli:

$$N_1 = N_0 e^{-\epsilon/T} \quad (1.3.8)$$

dalla quale, dividendo entrambi i membri per  $N$  e utilizzando ancora una volta le equazioni (1.3.5) si ottengono le frazioni di spin che si trovano nei due livelli energetici:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\epsilon/T}} \quad (1.3.9a)$$

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\epsilon/T}}{1 + e^{-\epsilon/T}} \quad (1.3.9b)$$

Possiamo inoltre trovare *energia libera di Helmholtz*  $F = E - TS$  che però è utile esprimere rispetto le variabili  $T$  e  $N$ . A tale scopo come prima cosa quindi scriviamo la funzione entropia in modo che dipenda solamente dalle popolazioni dei due livelli partendo dall'eq. (1.3.4b), usando l'eq. (1.3.1):

$$\begin{aligned}
 S &= N \ln N - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1 \\
 &= S = (N_0 + N_1) \ln N - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1 \\
 &= N_0(\ln N - \ln N_0) + N_1(\ln N - \ln N_1) \\
 &= -N_0 \ln \frac{N_0}{N} - N_1 \ln \frac{N_1}{N}
 \end{aligned} \tag{1.3.10}$$

Di conseguenza dunque, ricordando l'eq. (1.3.4a), l'energia libera di Helmholtz si esprimerà come:

$$F = E - TS = \epsilon N_1 + TN_0 \ln \frac{N_0}{N} + TN_1 \ln \frac{N_1}{N} \tag{1.3.11}$$

Sostituendo poi le equazioni (1.3.9) si ottiene:

$$\begin{aligned}
 F &= \epsilon N_1 + TN_0 \ln \frac{N_0}{N} + TN_1 \ln \frac{N_1}{N} \\
 &= \epsilon N_1 + TN_0 \ln \left( \frac{1}{1 + e^{-\epsilon/T}} \right) + TN_1 \ln \left( \frac{e^{-\epsilon/T}}{1 + e^{-\epsilon/T}} \right) \\
 &= -TN_0 \ln(1 + e^{-\epsilon/T}) - TN_1 \ln(1 + e^{-\epsilon/T}) \\
 &= -TN \ln(1 + e^{-\epsilon/T})
 \end{aligned} \tag{1.3.12}$$

Inoltre ora si può trovare anche l'espressione dell'entropia in funzione dei parametri  $T$  e  $N$ , a partire proprio dall'espressione di  $F$  appena ottenuta, risolvendo  $F = E - TS$ :

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{F}{T} + \frac{E}{T} = N \ln(1 + e^{-\epsilon/T}) + \frac{\epsilon N_1}{T} \\
 &= N \left[ \ln(1 + e^{-\epsilon/T}) + \frac{\epsilon}{T} \frac{e^{-\epsilon/T}}{1 + e^{-\epsilon/T}} \right]
 \end{aligned} \tag{1.3.13}$$

dove per la terza uguaglianza si è sostituita l'eq. (1.3.9b).

In figura (1.2) è stata graficata la funzione entropia della eq. (1.3.13), resa opportunamente adimensionale in funzione di  $-\frac{\epsilon}{T}$ . Tale ascissa è stata scelta per lo stesso motivo citato già per la figura (1.1). Chiaramente si nota come il comportamento dell'entropia del sistema di spin sia pressoché identica a quello dell'entropia dell'eq. (1.2.8) e dunque non si ritiene necessario un ulteriore commento specifico.

In ultima analisi possiamo infine esprimere  $S$  in funzione direttamente dell'energia  $E$  del totale sistema. Tale grandezza è ovviamente limitata sia superiormente che inferiormente,  $0 \leq E \leq E_M$ , con:

$$E_M = \epsilon N \tag{1.3.14}$$

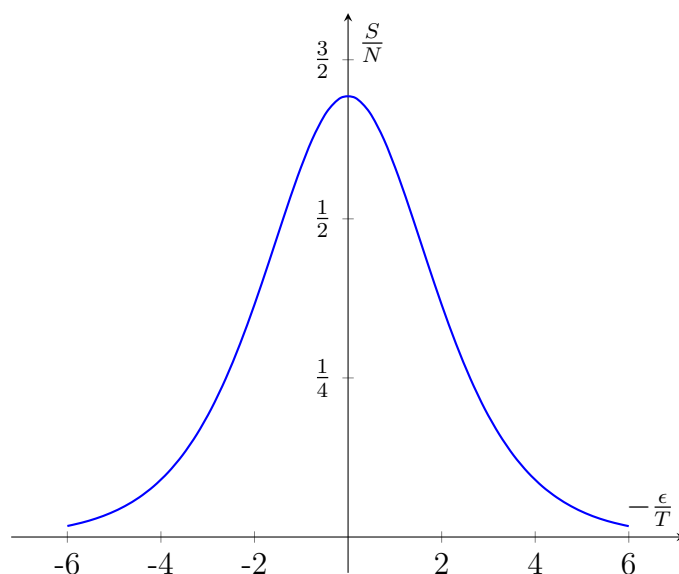


Figura 1.2: Entropia  $S$  di un sistema di spin a due stati in funzione di  $-\epsilon/T$

A partire dall'eq. (1.3.10) e sostituendo le equazioni (1.3.1), (1.3.4a) e (1.3.14) si ottiene:

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{N} &= -\frac{N_0}{N} \ln \frac{N_0}{N} - \frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N} \\
 &= -\left(\frac{N - N_1}{N}\right) \ln \left(\frac{N - N_1}{N}\right) - \frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N} \\
 &= -\left(1 - \frac{E}{E_M}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{E_M}\right) - \frac{E}{E_M} \ln \frac{E}{E_M}
 \end{aligned} \tag{1.3.15}$$

In figura (1.3) è stata graficata la funzione dell'eq (1.3.15). 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  $T = \infty K$ . Superando questo particolare valore di  $E$  le popolazioni si invertono, l'entropia inizia a calare e dunque la temperatura del sistema diventa negativa.

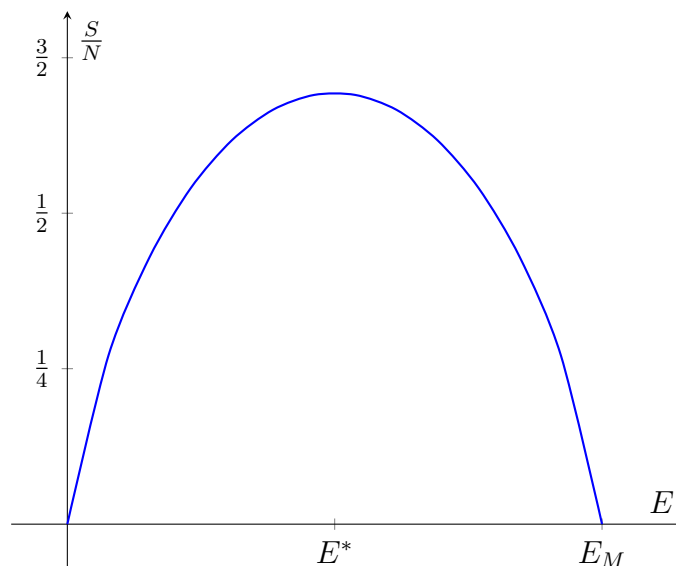


Figura 1.3: Entropia  $S$  di un sistema di spin a due stati in funzione della sua energia totale  $E$

## 1.4 Bosoni Ultrafreddi in Reticoli Ottici

In questo ultimo paragrafo si andrà a descrivere l'esperimento effettuato da Braun et al. [2], nel quale il team di ricerca tedesco è riuscito a portare un sistema di atomi bosonici in uno stato a temperatura negativa. È importante sottolineare l'importanza di tale risultato sperimentale, che per la prima volta ha dimostrato come tutti i sistemi, non solo quelli di spin, possono essere preparati in modo tale da possedere un'energia limitata superiormente e possono dunque essere portati in uno stato di inversione di popolazione, facendogli così raggiungere temperature negative. Per prima cosa si andrà ad illustrare il procedimento attuato, descritto teoricamente in un precedente lavoro da altri tre fisici tedeschi [6]. Grazie alle moderne tecniche di ottica quantistica è infatti oggi possibile controllare con grandissima precisione atomi in reticoli ottici. Sistemi di tale tipo possono essere descritti con grande precisione attraverso il modello di Bose-Hubbard. L'hamiltoniana di questo modello, ristretta solamente alla banda energetica inferiore del reticolo, nella quale tutto l'esperimento è stato realizzato, è:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \frac{U}{2} \sum_i \hat{n}_i(\hat{n}_i - 1) + V \sum_i r_i^2 \hat{n}_i \quad (1.4.1)$$

dove  $J$  è l'accoppiamento tra siti primi 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 gli 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 il primo termine, l'energia cinetica, tale limite viene ottenuto naturalmente dal fatto che tutto l'esperimento è stato condotto nella banda energetica inferiore. Condizione realizzata 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 a una situazione in cui l'interazione tra i bosoni è di tipo attrattivo e allo stesso modo avere  $V < 0$  corrisponde a un potenziale anti-intrappolante. Ovviamente la vera sfida sperimentale è stata 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 un simile risultato è piuttosto complesso e non ne daremo qui una descrizione 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 però discutere come sia possibile verificare sperimentalmente di aver ottenuto realmente un sistema con temperatura negativa.

Per prima cosa si può facilmente notare come l'operatore di densità all'equilibrio del sistema:

$$\hat{\rho} = e^{-\frac{\hat{\mathcal{H}}}{k_B T}} \quad (1.4.2)$$

è del tutto identico a quello di un sistema analogo ad una temperatura  $\tilde{T} = -T$  con hamiltoniana  $\tilde{\mathcal{H}} = -\mathcal{H}$ . Dunque considerare un sistema descritto dall'eq. (1.4.1) a temperatura negativa è del tutto equivalente a studiarne uno 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, che nel caso di un reticolo bidimensionale quadrato di lato  $a$  (quello interessante per l'esperimento), vale:

$$E_{\vec{k}} = -2J[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \quad (1.4.3)$$

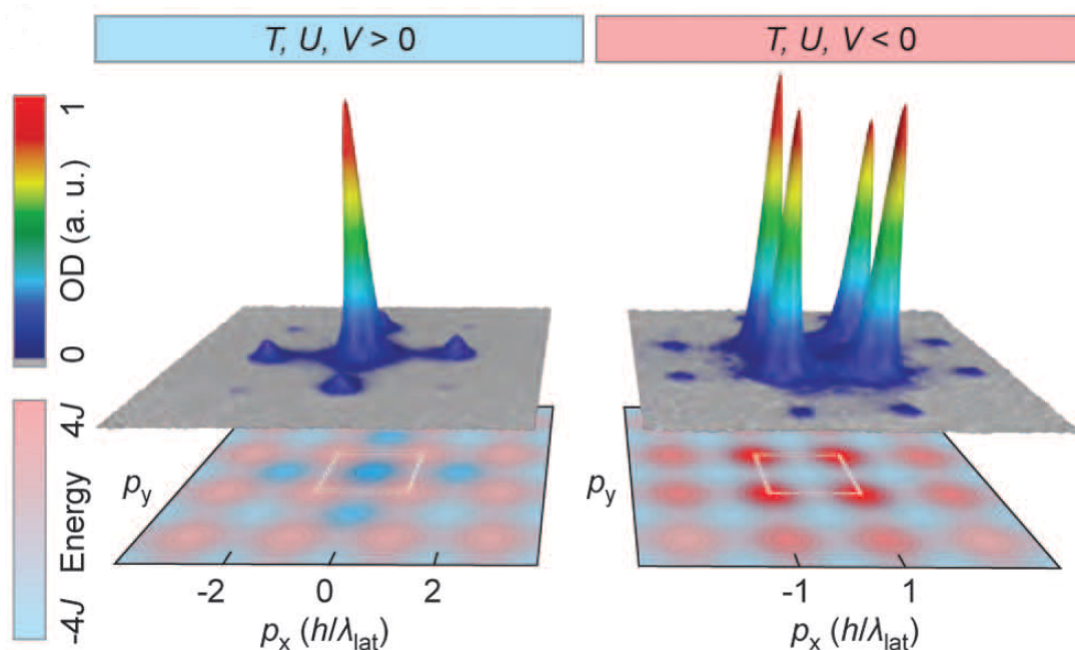


Figura 1.4: Misure della distribuzione dei momenti attraverso le immagini TOF a temperatura positiva (immagine a sinistra) e a temperatura negativa (immagine a destra)

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

$$E_k = -2J[\cos(k_x a + \pi) + \cos(k_y a + \pi)] \quad (1.4.4)$$

Questo significa che il sistema a temperatura negativa si comporta esattamente come uno a temperatura positiva con 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 (si veda figura (1.4)). 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.



## Capitolo 2

# Meccanica Statistica di Boltzmann e di Gibbs

In questo capitolo verranno discussi e messi a confronto gli approcci alla meccanica statistica di Boltzmann e di Gibbs, in quanto questi due metodi e le loro differenze diventeranno il punto fondamentale del prossimo capitolo.

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

In generale verrà studiato un sistema di  $N$  particelle ognuna delle quali possiede 3 gradi di libertà, corrispondenti alle tre coordinate spaziali  $x, y, z$  che descrivono la posizione di ciascuna particella, così che il sistema totale possega  $f = 3N$  gradi di libertà. Ad ogni coordinata generalizzata  $q_i$  corrisponde un suo momento coniugato  $p_i$ . In tutta generalità possiamo scrivere l'hamiltoniana del sistema considerato come:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1, i \neq k}^N U(\vec{r}_{ik}) + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.0.1)$$

dove ovviamente il primo termine è quello cinetico, il secondo rappresenta il potenziale di interazione tra le particelle e  $\vec{r}_{ik}$  è il vettore distanza tra la  $i$ -esima e la  $k$ -esima particella, mentre il terzo termine rappresenta il potenziale di confinamento e  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  sono i vettori posizione delle particelle del sistema. Secondo la teoria classica il moto del sistema è determinato unicamente solo se vengono specificate tutte le coordinate e tutti i momenti al tempo  $t = 0$ , preso come istante iniziale del moto. Date queste  $f$  condizioni iniziali allora le traiettorie  $(q_i(t), p_i(t))$  possono essere calcolate grazie alle equazioni di Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (2.0.2)$$

Per rappresentare il moto del sistema è conveniente considerare lo *spazio delle fasi* totale del sistema, a  $2f$  dimensioni, dove  $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$  sono le coordinate cartesiane, che

da qui in avanti chiameremo spazio  $\Gamma$ . Ovviamente, essendo tutti gli elementi costituenti del sistema identici tra 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  $\vec{z} \in \Gamma$  e il suo moto da una curva  $\vec{z}(t)$  o, allo stesso modo, come una  $N$ -pla di movimenti sul singolo spazio  $\mu$ . Questo per lo meno risulta essere vero in meccanica classica dove coordinate e momenti sono indipendenti gli uni dagli altri. In meccanica quantistica, a causa del principio di indeterminazione di Heisenberg tale ipotesi non risulta essere più valida. Diventa dunque necessario identificare lo stato del sistema non con un singolo punto ma piuttosto con una cella dello spazio della fasi, più precisamente un cubo di volume  $h$  dove  $h$  è la costante di Plank. Inoltre, volendo trattare di sistemi microcanonici, ovvero i quali, durante la loro evoluzione conservano l'energia, le traiettorie  $\vec{z}(t)$  saranno sempre confinate su una superficie  $2f - 1$ -dimensionale data dalla condizione  $\mathcal{H} = E$ .

## 2.1 Metodo Boltzmann

In generale il problema della meccanica statistica è quello di trovare la distribuzione delle  $N$  componenti del sistema tra i microstati ad esse accessibili. Il metodo proposto da Boltzmann risponde a questa domanda attraverso la ricerca di quella, tra tutte le distribuzioni possibili, che risulta essere la più probabile. In particolare Boltzmann concentra la sua attenzione nello studio di un sistema in cui i costituenti siano debolmente interagenti tra 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 poter applicare su di esso l'ipotesi ergodica. Quello che si assume infatti è che i costituenti interagiscano attraverso urti, i quali costituiscono il meccanismo di scambio di calore in modo tale però da poter trascurare il tempo di interazione.

L'idea di partenza è quella che uno stato macroscopico può corrispondere ad un numero anche molto elevato di stati microscopici del sistema, i quali risultano essere, secondo questo punto di vista, equivalenti tra loro. In particolare saranno equivalenti tutti quegli stati microscopici corrispondenti ad una permutazione dei sistemi senza variare la distribuzione totale dei punti sullo spazio  $\mu$ . Lo stato del sistema sarà dunque determinato univocamente una volta noti i numeri di occupazione  $n_j$  di ciascuna delle cellette nelle quali è stato scomposto  $\Gamma$ , che possiamo organizzare in un vettore  $\vec{n}$  che chiameremo *vettore popolazione*. Ovviamente non tutti gli  $\vec{n}$  sono sempre accessibili al sistema. Tale vettore infatti ha due particolari restrizioni, dettate dalla conservazione dell'energia e del

numero totale di sottosistemi:

$$\sum_{j=0}^M n_j \epsilon_j = E \quad (2.1.1a)$$

$$\sum_{j=0}^M n_j = N \quad (2.1.1b)$$

dove  $M \in \mathbb{R}^*$  è il numero di livelli energetici accessibili al sistema e  $\epsilon_j$  è l'energia del  $j$ -esimo livello. Ad ogni vettore popolazione corrisponde un insieme  $\mathcal{W}(\vec{n}) \subset \Gamma$  il quale si troverà entro una superficie ad energia costante  $\Sigma_E$  specificata dalla eq. (2.1.1a) (o più direttamente uguagliando la parte separabile dell'hamiltoniana del sistema ad  $E$ ). Ora entra in gioco un'importante ipotesi riguardante il sistema, ovvero che esso sia ergodico. Ciò significa che per tempi sufficientemente lunghi il sistema si potrà trovare ad occupare con probabilità uniforme qualsiasi punto di  $\Sigma(E)$ . Questa ipotesi ha l'importante conseguenza di poterci permettere di calcolare la probabilità di realizzazione di un certo vettore popolazione  $P(\vec{n})$  con un semplice calcolo combinatorio. Essendo infatti ogni microstato equivalente, in termini di probabilità, a tutti gli altri,  $P(\vec{n})$  sarà semplicemente data dal rapporto tra tutti i modi possibili di realizzare un certo  $\vec{n}$  e il numero di modi totali di realizzare un qualsiasi vettore popolazione (il classico caso favorevoli su casi totali). Avremo dunque, nel caso di particelle distinguibili, il numero totale di diversi modi per realizzare un vettore popolazione dato da:

$$W_B(\vec{n}) = N! \prod_{j=0}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \quad (2.1.2)$$

in cui  $g_j$  sono il numero di particelle che possono popolare il  $j$ -esimo stato. La probabilità sarà dunque:

$$P(\vec{n}) = \frac{W_B(\vec{n})}{\sum_{\vec{n}' \in \Sigma(E)} W_B(\vec{n}')} \quad (2.1.3)$$

dove ovviamente la sommatoria sugli  $\vec{n}'$  è ristretta ai soli vettori popolazione che rispettano le condizioni delle equazioni (2.1.1). Grazie a questa probabilità sarà poi possibile calcolare i valori delle grandezze termodinamiche di interesse del sistema:

$$F(T, V) = \sum_{\vec{n}' \in \Gamma_{E \pm \delta E}} P(\vec{n}') F(\vec{n}') \quad (2.1.4)$$

Ora ci si appresta a lavorare nella condizione in cui il numero di costituenti del sistema sia enormemente grande. In conseguenza di questo limite possiamo permetterci di trattare

le popolazioni  $n_j$  dei livelli come variabili continue e dunque poter riscrivere la (2.1.4) come:

$$F(T, V) = \int_{\vec{n}' \in \Sigma(E)} P(\vec{n}') F(\vec{n}') \quad (2.1.5)$$

e inoltre si può riscrivere la (2.1.2) utilizzando l'approssimazione di Stirling. Per maggiore comodità di calcolo se ne considera il logaritmo:

$$\begin{aligned} \ln W_B(\vec{n}) &= \ln \left( N! \prod_{j=0}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \right) = \ln N! + \sum_{j=0}^M n_j \ln g_j - \ln n_j! \\ &= \ln N! + \sum_{j=0}^M n_j \ln g_j - n_j \ln n_j - n_j \\ &= \ln N! + \sum_{j=0}^M n_j \left[ \ln \left( \frac{g_j}{n_j} \right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Grazie a questa semplificazione, si può dimostrare, con il metodo del punto a sella, che la probabilità dell'eq. (2.1.3), può essere espressa come una gaussiana con valore massimo in un certo  $\vec{n}^*$ , che è quello che massimizza l'eq. (2.1.6), e con varianza  $\sigma \propto \sqrt{N}$ . Questo significa che, nel limite considerato  $N \gg 1$ , si ottiene:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P(\vec{n}) = \delta(\vec{n} - \vec{n}^*) \quad (2.1.7)$$

Il risultato ottenuto è di fondamentale importanza perché ora, se si vuole calcolare il valore di una funzione termodinamica, sostituendo la (2.1.7) nella (2.1.5) si ottiene:

$$F(V, T) = F(\vec{n}^*) \quad (2.1.8)$$

dunque il calcolo delle funzioni termodinamiche all'equilibrio si semplifica alla sola ricerca di quel vettore popolazione che massimizza  $W_B(\vec{n})$  (e dunque anche il suo logaritmo). Per calcolare  $\vec{n}^*$  si massimizza la (2.1.6) tenendo conto dei vincoli espressi dalle condizioni (2.1.1), attraverso il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Avremo dunque il massimo per:

$$\left( \frac{\partial \ln W_B}{\partial n_j} \right)_{n_j^*} = \alpha + \beta \epsilon_j \quad (2.1.9)$$

dalla quale si ottiene:

$$n_j^* = g_j e^{-\alpha - \beta \epsilon_j} \quad (2.1.10)$$

Andando a sostituire il risultato ottenuto nella (2.1.1b) si può ricavare una espressione per  $\alpha$ , in particolare si ha:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\mathcal{Z}_C} \quad \text{con} \quad \mathcal{Z}_C = \sum_{j=0}^M g_j e^{-\beta \epsilon_j} \quad (2.1.11)$$

dove  $\mathcal{Z}_C$  viene chiamata *funzione di partizione canonica*. Sostituendo ora la (2.1.11) nella (2.1.10) possiamo scrivere la probabilità che un sottosistema si trovi nello stato a energia  $\epsilon_j$  come:

$$\rho_j = \frac{n_j^*}{N} = \frac{g_j e^{-\beta\epsilon_j}}{\mathcal{Z}_C} \quad (2.1.12)$$

Resta ora da determinare il significato di  $\beta$ , il quale però non lo si determina risolvendo l'equazione di vincolo.

Consideriamo una trasformazione che modifichi di un infinitesimo l'energia del sistema. La variazione dell'energia  $dE$  sarà ottenuta allora differenziando la (2.1.1a):

$$dE = \sum_j \epsilon_j dn_j + \sum_j n_j d\epsilon_j \quad (2.1.13)$$

Possiamo ora identificare i due termini a destra dell'uguale rispettivamente con lo scambio di calore  $\delta Q$  e il lavoro  $\delta L$  che compaiono nella formula termodinamica per la variazione dell'energia di un sistema. Infatti il meccanismo di scambio di calore attraverso urti che avvengono in un tempo trascurabile è proprio un meccanismo che cambia le popolazioni dei livelli senza però alterare i livelli energetici stessi. Dunque per identificazione avremo:

$$\sum_j \epsilon_j dn_j = \delta Q \quad (2.1.14a)$$

$$\sum_j n_j d\epsilon_j = -\delta L \quad (2.1.14b)$$

In particolare dalla (2.1.14b) possiamo scrivere:

$$\beta \delta Q = \sum_j \beta \epsilon_j + \alpha dn_j \quad (2.1.15)$$

dove, assumendo la conservazione del numero di sottosistemi durante la trasformazione, aver sommato  $\alpha$  corrisponde ad aver sommato uno 0. A questo punto però sostituendo l'eq. (2.1.9) si ha:

$$\sum_j \left( \frac{\partial \ln W_B}{\partial n_j} \right)_{n_j^*} dn_j^* = d \ln W_B \quad (2.1.16)$$

in cui si è sostituito  $dn_j$  con  $dn_j^*$  assumendo la trasformazione reversibile. Grazie al secondo principio della termodinamica possiamo allora riscrivere la (2.1.15) nella forma:

$$\beta T dS = d \ln W_B \quad (2.1.17)$$

dalla quale si ottiene un'equazione differenziale:

$$\frac{1}{\beta T} = \frac{dS}{d \ln W_B} = f(\ln W_B) \quad (2.1.18)$$

con  $f(\ln W_B)$  una funzione al momento incognita. Per determinarla immaginiamo di far compiere al sistema una trasformazione che modifichi proporzionalmente sia il numero di sottosistemi che l'energia. Immaginiamo ovvero di aggiungere un certo numero di sottosistemi identici a quelli presenti inizialmente e alla stessa temperatura. Questa operazione porterà ad un incremento sia dell'energia che del numero di particelle (essendo entrambe grandezze estensive). Ora se si considera la (2.1.6) e si sostituisce al suo interno la (2.1.12), utilizzando sempre l'approssimazione di Stirling per  $\ln N!$  si ottiene:

$$\ln W_B(\vec{n}) = N \sum_{j=0}^M \rho_j \ln \left( \frac{g_j}{\rho_j} \right) \tag{2.1.19}$$

ovvero vediamo che anche  $\ln W_B$  è una grandezza estensiva. Se invece si va a scrivere l'equazione del vincolo di Lagrange di  $\beta$ :

$$E = N \frac{\sum_j \epsilon_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}}{\sum_{j'} g_{j'} e^{-\beta \epsilon_j}} \tag{2.1.20}$$

vediamo che questo risulta invece essere una grandezza intensiva perchè dipende solamente dal rapporto  $E/N$ . Dunque nell'equazione (2.1.18) il termine  $(\beta T)^{-1}$  rimane costante per la trasformazione considerata mentre  $\ln W_B$  aumenta proporzionalmente a come sono aumentati anche l'energia e il numero di sottosistemi. Da questo ne segue allora che per la funzione incognita deve valere:

$$f(\ln W_B) = f(c \ln W_B) \tag{2.1.21}$$

e questa condizione deve essere valida per qualunque costante  $c$ , ovvero  $f(\ln W_B)$  deve essere una funzione costante  $k$ . Quindi, sempre in virtù della (2.1.18), si ha:

$$\beta = \frac{1}{k T} \tag{2.1.22}$$

e, risolvendo molto semplicemente l'equazione differenziale per separazione delle variabili si trova la funzione entropia:

$$S = k \ln W_B + S_0 \tag{2.1.23}$$

dove  $S_0$  è una costante di integrazione che comunemente viene posta a zero in quanto si può facilmente vedere che per  $N = 0$  si ottiene  $S = S_0$ , ovvero  $S_0$  è l'entropia dello stato di vuoto. La costante  $k$  prende ovviamente il nome di *costante di Boltzmann* il cui valore di  $1,3806488 \times 10^{-23} JK^{-1}$ .

Modernamente si tende a esprimere l'entropia di Boltzmann in funzione della densità degli stati in energia:

$$S_B = \ln \omega \tag{2.1.24}$$

dove  $\omega(E)$  è la densità degli stati

$$\omega(E, N; A_i) = Tr[\delta(E - \mathcal{H})] \quad (2.1.25)$$

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

## 2.2 Metodo 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 quale 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. (2.0.2). Tali 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:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\} = 0 \quad (2.2.1)$$

Sia infatti  $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p})$  il campo di velocità definito sullo spazio delle fasi. Imponendo che il numero di copie totali dell'ensemble si conservi possiamo scrivere l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho\vec{v}) = 0 \quad (2.2.2)$$

Svolgendo la divergenza si ottiene:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \sum_i \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \sum_i \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \rho \sum_i \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Utilizzando ora le (2.0.2) e sostituendole nella (2.2.3) si nota per prima cosa che l'ultima sommatoria è nulla, infatti:

$$\sum_i \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left( -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \right] = 0 \quad (2.2.4)$$

e inoltre che:

$$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \sum_i \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \{\rho, \mathcal{H}\} \quad (2.2.5)$$

Sostituendo ora le (2.2.4) e (2.2.5) nella (2.2.3) si ottiene esattamente il risultato voluto espresso nella (2.2.1). Questo significa quindi che l'ensamble statistico evolve sullo spazio delle fasi nel tempo come se fosse un fluido incompressibile.

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:

$$\langle f(\vec{z}) \rangle = \int_{\Gamma} f(\vec{z}) \rho(\vec{z}, t) d\vec{z} \quad (2.2.6)$$

Allo stesso modo sarà possibile calcolare la probabilità che il sistema si trovi in un microstato (o un insieme di microstati) definito da un certo volume dello spazio delle fasi  $\mathcal{W} \subset \Gamma$  come:

$$P(\mathcal{W}) = \frac{\int_{\mathcal{W}} \rho(\vec{z}) d\vec{z}}{\int_{\Gamma} \rho(\vec{z}) d\vec{z}} \quad (2.2.7)$$

dove, in conseguenza del teorema di Liouville:

$$N = \int_{\Gamma} \rho(\vec{z}) d\vec{z} \quad (2.2.8)$$

Assumiamo ora che il sistema considerato sia all'equilibrio, ovvero che l'ensamble sia stazionario, il che significa che entrambi i membri della (2.2.1) debbano essere identicamente nulli. Inoltre ipotizziamo che il sistema sia tenuto in equilibrio attraverso un vincolo microcanonico. Assumendo allora come postulato che quando il sistema ha raggiunto



l'equilibrio ogni stato microscopico ad esso accessibile è equiprobabile agli altri si può descrivere il sistema attraverso una funzione densità del tipo:

$$\rho(\vec{z}) = \begin{cases} \text{cost.} , & \text{se } E - \delta E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E \\ 0, & \text{altrove} \end{cases} \quad (2.2.9)$$

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

$$\Omega(E, N; A_i) = Tr[\theta(E - \mathcal{H})] \quad (2.2.10)$$

in cui  $Tr[\dots]$  e  $A_i$  hanno lo stesso significato che nell'eq. (2.1.25), mentre  $\theta(x)$  è la funzione di Heaviside:

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & \text{per } x \leq 0 \\ 1, & \text{per } x > 0 \end{cases} \quad (2.2.11)$$

Ovviamente si intuisce subito come tra  $\Omega$  e  $\omega$  (quella dell'eq. (2.1.25)) valga la relazione:

$$\omega = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (2.2.12)$$

Viene allora definita l'entropia di Gibbs:

$$S_G = k \ln \Omega \quad (2.2.13)$$

## 2.3 Confronto dei Metodi

Nel seguente paragrafo si confronteranno tra loro i due metodi appena sviluppati, mettendone in luce le principali differenze, soffermandosi principalmente sulle due definizioni diverse di entropia, che rivesteranno un ruolo fondamentale per quanto che si vuole affrontare nel prossimo capitolo.

Per prima cosa è chiaro il diverso approccio al problema. In Boltzmann si prende il sistema microcanonico e si ipotizza di poterlo suddividere in un numero arbitrariamente grande di sottosistemi tali per cui l'hamiltoniana totale possa essere scomposta in una parte separabile propria di ciascun sistema ed una parte di interazione. Tali sottosistemi vengono poi trattati singolarmente come sistemi canonici e viene studiato l'insieme di tutti questi costituenti che possono scambiare energia tra loro. Fondamentale poi è l'assunzione di ritenere questi scambi di energia, o meglio di calore, come fossero urti, ovvero ininfluenti nel calcolo delle funzioni termodinamiche e con un tempo caratteristico trascurabile rispetto al tempo di libero cammino medio dei sottosistemi. Nel metodo di Gibbs invece si fa l'uso dell'astrazione, inventando il potente strumento dell'ensemble canonico, per poter ovviare al problema dell'impossibilità di una determinazione esatta delle condizioni iniziali. In questo modo la dinamica propria del sistema passa, per così

dire, in secondo piano, a favore invece di quello che viene pensato come un “fluido” di sistemi totalmente non interagenti. Si rinuncia dunque ad avere una determinazione esatta di quello che sarà poi lo stato d’equilibrio del sistema in favore di una trattazione totalmente probabilistica. In effetti anche il concetto di equilibrio termodinamico è parecchio differente nei due casi. Certamente entrambi partono dall’idea che un sistema si trovi all’equilibrio termodinamico quando non si notano più variazioni di nessuna delle grandezze macroscopiche che determinano lo stato termodinamico. Per Boltzmann tale configurazione è quella alla quale corrispondono il maggior numero di microstati, e dunque quella in cui, assumendo l’equiprobabilità degli stati, il sistema si troverà con maggiore probabilità. La validità di tale scelta viene confermata dall’importante risultato dell’eq. (2.1.7), che ci assicura il fatto che, almeno nel limite termodinamico, le fluttuazioni dall’equilibrio siano assolutamente trascurabili. Per Gibbs invece, ancora una volta tutto viene dato in funzione della distribuzione di probabilità sullo spazio delle fasi. La distribuzione di equilibrio viene determinata grazie al teorema di Liouville (eq. (2.2.1)) che funge da vera e propria equazione di evoluzione della densità  $\rho$ . Portando avanti il parallelismo già accennato tra ensemble microcanonico e fluido allora la configurazione di equilibrio sarà quella in cui il fluido si trova in una situazione di stazionarietà ovvero:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \{\rho, \mathcal{H}\} = 0 \quad (2.3.1)$$

dopo di ché tutto quello che si può dire è quale sia il valore medio delle grandezze termodinamiche (eq. (2.2.6)) e con quale probabilità si potrà trovare il sistema in un certo stato (eq. (2.2.7)).

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 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  $S_B$  dell’eq (2.1.24) e  $S_G$  dell’eq (2.2.13) siano uguali tra loro<sup>1</sup>. Si ha infatti che, ricordando l’eq. (2.2.12):

$$T_G = \left( \frac{\partial S_G}{\partial E} \right)^{-1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{\Omega}{\omega} \quad (2.3.2a)$$

$$T_B = \left( \frac{\partial S_B}{\partial E} \right)^{-1} = \left( \frac{\partial \ln \omega}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{\omega}{\dot{\omega}} \quad (2.3.2b)$$

---

<sup>1</sup>Da qui in avanti si indicheranno con pedice  $B$  tutte le grandezze relative al metodo Boltzmann e con pedice  $G$  tutte quelle ottenute con la trattazione di Gibbs.

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

$$\frac{1}{C_{V_G}} = \left( \frac{\partial T_G}{\partial E} \right)_V = \frac{\omega^2 - \Omega \dot{\omega}}{\omega^2} = 1 - \frac{T_G}{T_B} \quad (2.3.3)$$

da cui si ricava la relazione tra le due temperature:

$$T_G = T_B \left( 1 - \frac{1}{C_{V_G}} \right) \quad (2.3.4)$$

Quando il calore specifico di Gibbs si comporta come una quantità estensiva, nel limite termodinamico esso diverge. In virtù della (2.3.4) si è dimostrato come, in questo caso,  $T_B = T_G$ . Questo non vuol dire necessariamente che anche tutte le funzioni termodinamiche, in particolare il calore specifico, vengano a coincidere. Questo potrebbe fornire un criterio di indagine sperimentale per stabilire quale dei due approcci, Gibbs o Boltzmann é verificato nella realtà fisica.

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

## Capitolo 3

# Entropie e Sistemi a Temperatura Negativa

In questo ultimo capitolo verranno affrontati e discussi i problemi che emergono quando si provano ad applicare i due metodi, studiati nel capitolo precedente, a quei sistemi che presentano, per lo meno nella trattazione alla Boltzmann, stati a temperatura assoluta negativa. Si vedrà infatti come, applicando il metodo di Gibbs, o meglio utilizzando la sua definizione di entropia, anche nel caso di stati a popolazione invertita la temperatura del sistema rimane sempre strettamente positiva. Tale questione era già nota negli anni '60, Becker infatti [7] porta alla luce questa forte ambiguità senza però preoccuparsi di studiarla in dettaglio. Solo quest'anno Dunkel e Hilbert [3], visti i recenti risultati sperimentali [2] si sono preoccupati di provare a far luce sulla questione prendendo la forte posizione di totale rifiuto dell'esistenza della temperatura assoluta negativa in conseguenza di una inconsistenza fisica dell'entropia definita da Boltzmann.

Prima di andare ad analizzare il loro lavoro si può intanto facilmente capire come sia possibile una tale differenza del comportamento delle temperature, dovuto ad un diverso andamento delle due entropie come funzioni dell'energia del sistema. Per quanto riguarda l'entropia di Boltzmann, si è già visto nel capitolo 1 come, quando ci si trova in stati di inversione di popolazione l'entropia sia una funzione decrescente dell'energia. Questo ovviamente è dovuto al fatto che anche la densità degli stati  $\omega$  ha lo stesso comportamento. Essa infatti, come già detto, rappresenta il numero di microstati accessibili al sistema data una certa energia e si è già visto come questo numero decresca all'aumentare dell'energia dopo che il sistema ha attraversato lo stato corrispondente alla temperatura  $T_B = +\infty K$ . Questo invece non vale per la densità degli stati integrata, dalla quale si definisce l'entropia di Gibbs.  $\Omega$  infatti è per definizione sempre crescente come funzione dell'energia. Se riscriviamo l'eq. (2.2.12), che esplicita la relazione tra  $\omega$  e  $\Omega$ , in forma integrale si ha:

$$\Omega = \int_{\mathcal{H} \leq E} \omega(E) dE \quad (3.0.1)$$

Essendo per forza di cose il numero di microstati accessibili al sistema una quantità sempre positiva:

$$\omega(E) \geq 0 \quad (3.0.2)$$

è banale rendersi conto che  $\Omega(E)$  sia una funzione non decrescente dell'energia. Ricordando allora che, dalla definizione di temperatura (1.1.1), è necessario avere un'entropia decrescente come funzione dell'energia per avere una temperatura assoluta negativa ecco che risulta chiaro come la temperatura  $T_G$ , definita a partire da  $S_G$ , non possa mai diventare negativa.

### 3.1 “Consistent Thermostatistics Forbids Negative Absolute Temperatures”

In questo paragrafo si andranno ad esaminare i punti cardine della critica mossa da Dunkel e Hilbert nel loro articolo. Come già accennato precedentemente essi basano tutto il loro lavoro sulla critica della definizione di entropia di Boltzmann e propongono come unica entropia fisicamente corretta quella ideata da Gibbs. Citando direttamente dall'abstract dell'articolo essi infatti scrivono:

*“[... ]Here, we prove that all previous negative temperature claims and their implication are invalid as they arise from the use of an entropy definition that is inconsistent both mathematically and thermodynamically. We show that the underlying conceptual deficiencies can be overcome if one adopts a microcanonical entropy functional originally derived by Gibbs.[... ]”*

Essi partono dalle definizioni di entropie uguali a quelle scritte anche in questo testo (equazioni (2.1.24) e (2.2.13)). Dopo di che introducono quelle che chiamano *condizioni di consistenza termostatistica*. In pratica differenziano la funzione entropia rispetto a tutte le variabili di controllo che caratterizzano il sistema  $\{E, V, A_i\}$  dove  $E$  è l'energia,  $V$  il volume e  $A_i$  sono altri generici parametri da cui le funzioni termodinamiche del sistema possono dipendere:

$$\begin{aligned} dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, A_i} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, A_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial A_i} \right)_{E, V, A_j \neq A_i} dA_i \\ &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV + \sum_i \frac{a_i}{T} dA_i \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

La seconda uguaglianza segue banalmente da ben note relazioni termodinamiche, dove  $p$  è la pressione e le  $a_i$  sono le generiche variabili coniugate alle  $A_i$ . L'equazione (3.1.1) 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:

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial A_\mu} \right)_E = - \left( \frac{\partial E}{\partial A_\mu} \right)_S = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_\mu} \right\rangle \quad (3.1.2)$$

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  $E = E(S, A_\mu)$ :

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{A_\mu} dS + \sum_{\mu} \left( \frac{\partial E}{\partial A_\mu} \right)_{A_\nu \neq A_\mu, S} dA_\mu \quad (3.1.3)$$

Ora prendiamo l'espressione differenziale dell'entropia dell'eq. (3.1.1) e moltiplichiamo tutti i termini per  $T$ :

$$T dS = dE + \sum_{\mu} T \left( \frac{\partial S}{\partial A_\mu} \right)_{A_\nu \neq A_\mu, E} dA_\mu \quad (3.1.4)$$

Da questa possiamo ricavare  $dE$ :

$$dE = T dS - \sum_{\mu} T \left( \frac{\partial S}{\partial A_\mu} \right)_{A_\nu \neq A_\mu, E} dA_\mu \quad (3.1.5)$$

Confrontando questa espressione con l'eq. (3.1.3) si ottiene esattamente il risultato voluto. La seconda uguaglianza della (3.1.2) 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:

$$\langle F \rangle = Tr[\hat{F}\hat{\rho}] \quad \text{con} \quad \hat{\rho} = \frac{\delta(E - \mathcal{H})}{\omega} \quad (3.1.6)$$

Si può dimostrare che l'entropia di Gibbs soddisfa l'eq. (3.1.2), utilizzando espressioni già incontrate (equazioni (1.1.1), (2.2.12), (2.2.13)):

$$\begin{aligned} T_G \left( \frac{\partial S_G}{\partial A_\mu} \right) &= \left( \frac{\partial S_G}{\partial E} \right)^{-1} \left( \frac{\partial S_G}{\partial A_\mu} \right) = \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial A_\mu} Tr[\theta(E - \mathcal{H})] \\ &= \frac{1}{\omega} Tr \left[ \frac{\partial \theta(E - \mathcal{H})}{\partial A_\mu} \right] = -\frac{1}{\omega} Tr \left[ \delta(E - \mathcal{H}) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_\mu} \right] \\ &= -Tr \left[ \frac{\delta(E - \mathcal{H})}{\omega} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_\mu} \right] = -Tr \left[ \rho \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_\mu} \right] = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_\mu} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

Ovviamente è facile rendersi conto di come la stessa relazione non possa essere soddisfatta dall'entropia di Boltzmann, anche se verrà dimostrato nel prossimo paragrafo 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  $S_G$  soddisfa il teorema dell'equipartizione dell'energia nella sua forma più rigorosa:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} \right\rangle = \delta_{ij} T \quad (3.1.8)$$

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:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < \mathcal{H} < E + \Delta E} \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} dq dp = \frac{\Delta E}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} dq dp \quad (3.1.9)$$

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

$$\Gamma(E) = \int_{E < \mathcal{H} < E + \Delta E} dq dp \quad (3.1.10)$$

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

$$\int_{\mathcal{H} < E} \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} dq dp = \int_{\mathcal{H} < E} \xi_i \frac{\partial (\mathcal{H} - E)}{\partial \xi_j} dq dp \quad (3.1.11)$$

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

$$\begin{aligned} & \int_{\mathcal{H} < E} \xi_i \frac{\partial (\mathcal{H} - E)}{\partial \xi_j} dq dp \\ &= \int_{\mathcal{H} < E} \frac{\partial}{\partial \xi_j} [\xi_i (\mathcal{H} - E)] dq dp - \int_{\mathcal{H} < E} \frac{\partial \xi_i}{\partial \xi_j} (\mathcal{H} - E) dq dp \\ &= \int_{\mathcal{H} < E} \frac{\partial}{\partial \xi_j} [\xi_i (\mathcal{H} - E)] dq dp - \delta_{ij} \int_{\mathcal{H} < E} (\mathcal{H} - E) dq dp \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

Per il teorema della divergenza poi si ottiene:

$$\int_{\mathcal{H} < E} \frac{\partial}{\partial \xi_j} [\xi_i (\mathcal{H} - E)] dq dp = \int_{\mathcal{H} = E} \xi_i (\mathcal{H} - E) dq dp = 0 \quad (3.1.13)$$

Visti questi risultati possiamo allora scrivere la (3.1.9) come:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} \right\rangle = -\frac{\Delta E}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \left( \delta_{ij} \int_{\mathcal{H} < E} (\mathcal{H} - E) dq dp \right) \quad (3.1.14)$$

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

$$\omega(E) = \int_{\mathcal{H}=E} dq dp \quad (3.1.15)$$

allora è ovvia la relazione  $\Gamma(E) = \omega(E) \Delta E$ , grazie alla quale possiamo riscrivere l'eq. (3.1.14), avendo svolto anche la derivata in  $E$  dell'integrale, come:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{\mathcal{H}<E} dq dp \quad (3.1.16)$$

Potendo definire classicamente la densità degli stati integrata

$$\Omega(E) = \int_{\mathcal{H}<E} dq dp \quad (3.1.17)$$

allora si ottiene:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Omega(E) \quad (3.1.18)$$

Grazie alla eq. (2.2.12) si ha inoltre:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega}{\partial E}} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial S_G}{\partial E}} = \delta_{ij} T_G \quad (3.1.19)$$

ottenendo così esattamente il risultato voluto.

Su questi risultati, la relazione di consistenza e la soddisfazione del teorema dell'equipartizione dell'energia, si basa l'argomentazione teorica della tesi sostenuta da Dunkel e Hilbert nel loro articolo. Una applicazione di questo metodo ai sistemi che possono avere stati di inversione di popolazione verrà discussa nei prossimi paragrafi. Nonostante tutta l'argomentazione parta da un esame dei sistemi che per Boltzmann possono avere temperatura negativa, la critica nell'articolo ha un carattere molto più generale, in quanto viene sostenuta la completa 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:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{q}) \quad (3.1.20)$$

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

$$V(\vec{q}) = \begin{cases} 0, & \text{se } q_i \in [-L/2, L/2], \quad i = 1, 2, 3 \\ +\infty, & \text{altrove} \end{cases} \quad (3.1.21)$$



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

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}q \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}p \theta(E - \mathcal{H}) \\ &= \frac{1}{h^3} \int_V d^{3N}q \int_{p^2 < 2mE} d^{3N}p = \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}\end{aligned}\quad (3.1.22)$$

e di conseguenza anche la densità degli stati:

$$\omega(E) = \frac{\partial \Omega}{\partial E} = \frac{3N V^N (2\pi m)^{3N/2}}{2 h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (3.1.23)$$

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

$$\frac{1}{T_G} = \frac{\partial S_G}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}{V^N (2\pi mE)^{3N/2}} \frac{3N V^N (2\pi m)^{3N/2}}{2 h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (3.1.24)$$

Da cui con le dovute semplificazioni si trova:

$$E = \frac{3N}{2} T_G \quad (3.1.25)$$

Allo stesso modo per Boltzmann:

$$\frac{1}{T_B} = \frac{\partial S_B}{\partial E} = \frac{\partial \ln \omega}{\partial E} = \left( \frac{3N V^N (2\pi m)^{3N/2}}{2 h^3 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{\frac{3N}{2}-1} \right)^{-1} \frac{3N}{2} \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) E^{\frac{3N}{2}-2} \quad (3.1.26)$$

da cui si ottiene:

$$E = \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) T_B \quad (3.1.27)$$

Come si può facilmente notare, a stretto rigore, solo l'espressione (3.1.25) riproduce perfettamente il risultato atteso per il teorema dell'equipartizione dell'energia mentre quanto trovato nell'eq. (3.1.27) è corretto solo per valori sufficientemente elevati di  $N$ .

## 3.2 Commento e Critica di “Consistent Thermostatistics Forbids Negative Absolute Temperatures”

In questo paragrafo ci si propone di analizzare i punti salienti di quanto esposto in precedenza cercando di mostrare, quando possibile, argomentazioni per criticare la forte presa di posizione sostenuta da Dunkel e Hilbert nel loro lavoro.

Il primo aspetto su cui si vuole portare l'attenzione riguarda l'affermazione per la quale l'approccio di Boltzmann alla meccanica statistica dia luce a risultati non fisici quando si trattano sistemi a pochissimi gradi di libertà. A stretto rigore tale affermazione è vera, come è stato esemplificato nel paragrafo precedente. Bisogna però fare attenzione e tenere a mente, per così dire, dei numeri di cui si sta parlando. Sebbene diverse, la differenza tra le espressioni (3.1.25) e (3.1.27) diventa trascurabile già quando si considerano sistemi con  $N \approx 10^2$  particelle. Ovviamente i metodi della meccanica statistica sono stati ideati per trattare sistemi con un numero di particelle di un ordine di grandezza ben superiore, quello del numero di Avogadro, ovvero  $N \approx 10^{23}$  particelle. Una trattazione statistica di sistemi a pochissimi gradi di libertà non può essere ritenuta significativa termodinamicamente. 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. Restrungendo allora 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 per prima cosa si riesce a dimostrare come anche l'entropia di Boltzmann soddisfa la relazione di consistenza dell'eq. (3.1.2) nel limite termodinamico. Per avere questo, per prima cosa, occorre dimostrare che per un sistema tenuto all'equilibrio da un vincolo canonico vale la relazione:

$$-\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A_\mu}\right)_T = -\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_\mu} \right\rangle_T \quad (3.2.1)$$

dove  $A_\mu$  è un generico parametro dell'hamiltoniana del sistema e  $\mathcal{F}$  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:

$$\langle \dots \rangle_T = \frac{\text{Tr}[(\dots) e^{-\beta \mathcal{H}}]}{\text{Tr}[e^{-\beta \mathcal{H}}]} \quad (3.2.2)$$

Partendo allora dalla definizione dell'energia libera di Helmholtz:

$$e^{-\beta \mathcal{F}} = \text{Tr}[e^{-\beta \mathcal{H}}] \quad (3.2.3)$$

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

$$-\beta \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A_\mu}\right)_T e^{-\beta \mathcal{F}} = -\beta \text{Tr} \left[ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_\mu} e^{-\beta \mathcal{H}} \right] \quad (3.2.4)$$

si ottiene l'eq. (3.2.1) dividendo la (3.2.4) per la (3.2.3), previa semplificazione di  $\beta$ . Serve però dimostrare la relazione per un sistema microcanonico in cui la media è definita

come:

$$\langle \dots \rangle_E = \frac{Tr[(\dots)\delta(E - \mathcal{H})]}{Tr[\delta(E - \mathcal{H})]} \quad (3.2.5)$$

con l'entropia di Boltzmann, la cui definizione (data nell'eq. (2.1.24)), può essere riscritta nel seguente modo:

$$e^{S_B/k_B} = Tr[\delta(E - \mathcal{H})] \quad (3.2.6)$$

Possiamo allora scrivere che:

$$\begin{aligned} Tr[(\dots)e^{-\beta\mathcal{H}}] &= \int_0^E e^{-\beta E} Tr[(\dots)\delta(E - \mathcal{H})] dE \\ e^{-\beta\mathcal{F}} \langle \dots \rangle_T &= \int_0^E e^{-\beta E + S_B/k_B} \langle \dots \rangle_E dE \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

dove la seconda riga è stata ottenuta sostituendo le espressioni della media canonica e microcanonica delle equazioni (3.2.2) e (3.2.5). Si è interessati a considerare il caso particolare in cui  $(\dots) = 1$ , nel quale si ottiene:

$$e^{-\beta\mathcal{F}} = \int_0^E e^{-\beta E + S_B/k_B} dE \quad (3.2.8)$$

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:

$$-\beta\mathcal{F} = -\beta E + \frac{S_B}{k_B} \quad (3.2.9)$$

con il vincolo che l'integrando abbia valore massimo come funzione di  $E$

$$-\beta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_B}{\partial E} = 0 \quad (3.2.10)$$

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

$$\mathcal{F} = E - TS_B \quad (3.2.11a)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_B}{\partial E} \quad (3.2.11b)$$

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 l'eq. (3.2.11a) rispetto ad  $A_\mu$  facendo attenzione che  $S_B$  è una funzione dell'energia e di  $A_\mu$ , dunque:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A_\mu}\right)_T &= \frac{\partial E}{\partial A_\mu} - T \frac{\partial S_B}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial A_\mu} - T \left(\frac{\partial S_B}{\partial A_\mu}\right)_E \\ &= \left(1 - T \frac{\partial S_B}{\partial E}\right) \frac{\partial E}{\partial A_\mu} - T \left(\frac{\partial S_B}{\partial A_\mu}\right)_E \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

Dall'espressione del vincolo (3.2.11b) si nota subito che:

$$\left(1 - T \frac{\partial S_B}{\partial E}\right) = 0 \quad (3.2.13)$$

per cui rimane

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A_\mu}\right)_T = -T \left(\frac{\partial S_B}{\partial A_\mu}\right)_E \quad (3.2.14)$$

Sostituendo poi l'eq. (3.2.1) e ricordando che, nel limite termodinamico, non c'è differenza tra i valori medi calcolati rispetto un vincolo canonico o microcanonico si ottiene infine:

$$T_B \left(\frac{\partial S_B}{\partial A_\mu}\right)_E = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_\mu} \right\rangle_E \quad (3.2.15)$$

che è esattamente la relazione di consistenza termodinamica richiesta da Dunkel e Hilbert, espressa nell'eq. (3.1.2).

Si vuole poi portare due brevi argomentazioni contro l'utilizzo dell'entropia di Gibbs per la descrizione di questi sistemi. In particolare si potrebbe pensare che la definizione di  $S_G$  non possa avere un senso fisico particolarmente rilevante quando si trattano sistemi microcanonici. Essa infatti, a tutti gli effetti, viene a dipendere anche da stati inaccessibili al sistema considerato.

Inoltre si può vedere (come argomentato da Frenkel e Warren [5]) come la temperatura  $T_G$  fallisca nella corretta definizione di equilibrio termico. Essendo  $T_G$  sempre positiva allora è possibile costruire due sistemi, il primo con spettro limitato superiormente, in uno stato di inversione di popolazione e il secondo invece non limitato energeticamente, i quali posseggano entrambi la stessa temperatura  $T_G$ . Nonostante essi si trovino alla stessa temperatura per Gibbs, come spiegato nel capitolo 1, i due sistemi, se messi a contatto tra loro, non si troveranno in equilibrio termico e, in particolare, il sistema a popolazione invertita cederebbe calore all'altro. Al contrario una situazione del genere non potrebbe mai verificarsi utilizzando la temperatura di Boltzmann  $T_B$ .

### 3.3 Sistemi con Inversione di Popolazioni

Dopo la trattazione del tutto generale fatta nei primi due paragrafi si vuole tornare ora a focalizzare l'attenzione sui sistemi che possono avere stati con popolazioni invertite.

In questo paragrafo infatti si torneranno a studiare tali sistemi applicando su di essi entrambi i metodi descritti nel capitolo 2, in modo da evidenziare e studiare quantitativamente le differenze che emergono. Per fare questo si torni a considerare un sistema di  $N$  spin a due livelli, come quello già studiato nel capitolo 1. In questo caso però, per rendere la trattazione il più possibile precisa, si è deciso di studiarne le proprietà senza invocare il limite termodinamico. Questo porterà ad espressioni più complicate ma anche più corrette matematicamente. Per alcuni calcoli si è infatti ricorsi all'utilizzo del software di calcolo simbolico Mathematica.

Per cominciare, siano  $N_0$  ed  $N_1$  le popolazioni rispettivamente del livello fondamentale e dello stato eccitato e sia  $\epsilon$  la differenza energetica tra questi due livelli, si ricordi brevemente che per il sistema considerato valgono le seguenti relazioni:

$$E = \epsilon N_1 \quad (3.3.1a)$$

$$N = N_0 + N_1 \quad (3.3.1b)$$

e che, per semplice conteggio, si ricava che la densità degli stati (si veda eq. (1.3.2)) si esprime, in funzione dell'energia, previa opportuna sostituzione delle equazioni (3.3.1), come:

$$\omega(E) = \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \left(\frac{E}{\epsilon}\right)!} \quad (3.3.2)$$

Non volendo sviluppare i termini fattoriali con l'approssimazione di Stirling, in quanto questo vorrebbe dire di assumere il limite termodinamico  $N \gg 1$ , è necessario, per proseguire i calcoli, e in particolare per poter derivare questa espressione, sostituire ai fattoriali i corrispettivi valori della funzione Gamma di Eulero ricordando che:

$$x! = \Gamma(x + 1) \quad \text{se } x \in \mathbb{N}$$

Facendo questo allora si può scrivere l'espressione dell'entropia di Boltzmann:

$$S_B = \ln \omega = \ln N! - \ln \left[ \Gamma \left( N - \frac{E}{\epsilon} + 1 \right) \right] - \ln \left[ \Gamma \left( \frac{E}{\epsilon} + 1 \right) \right] \quad (3.3.3)$$

da cui, per derivazione rispetto l'energia si ottiene l'espressione della temperatura di Boltzmann:

$$T_B = \left( \frac{\partial S_B}{\partial E} \right)^{-1} = \epsilon \left[ \psi \left( N - \frac{E}{\epsilon} + 1 \right) - \psi \left( \frac{E}{\epsilon} + 1 \right) \right]^{-1} \quad (3.3.4)$$

dove  $\psi(x)$  è la funzione Digamma di Eulero definita come

$$\psi(x) = \frac{d \ln \Gamma(x)}{dx} = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}$$

Sono state graficate, in figura (3.1), le funzioni di  $S_B$  e  $T_B$  trovate rispettivamente nelle equazioni (3.3.3) e (3.3.4), rese adimensionali, in funzione del rapporto  $E/\epsilon$  che non è altro che la popolazione del livello eccitato  $N_1$ , ovvero il parametro adimensionale che rappresenta l'energia del sistema. Si nota che l'andamento dell'entropia è praticamente identico a quello già trovato nel capitolo 1 (si veda l'eq. (1.2.8) e la figura (1.1(b))) mentre l'andamento della temperatura è esattamente quello aspettato e descritto sempre nel capitolo 1. Notiamo infatti la divergenza di  $T_B$  esattamente a metà dell'intervallo di energia che il sistema può immagazzinare e dunque l'equivalenza tra  $T_B = +\infty K$  e  $T_B = -\infty K$  e la diametricale opposizione tra  $T_B = +0 K$  e  $T_B = -0 K$  rappresentanti i due stati opposti a cui si può trovare il sistema. Non volendo soffermarsi a lungo su argomenti già discussi approfonditamente nei capitoli precedenti si passerà ora invece all'applicazione del metodo di Gibbs sullo stesso sistema per vedere quantitativamente le differenze rispetto a quanto appena ottenuto.

Per prima cosa serve calcolarsi la densità degli stati integrata. Per comodità di calcolo e di ragionamento effettuiamo un cambio di variabile e esprimiamo tutte le grandezze, come già fatto per i grafici, in funzione della popolazione dello stato eccitato  $N_1 = E/\epsilon$ . In questo modo è facile accorgersi che la densità degli stati integrata non sarà altro che la sommatoria per  $N_1$  che parte da 0 fino ad un certo valore di popolazione dello stato eccitato, che denoteremo  $N_1^*$ , che rappresenta il valore dell'energia totale del sistema. Tale conto, non banale, è stato eseguito attraverso il software Mathematica:

$$\Omega(N_1^*) = \sum_{N_1=0}^{N_1^*} \frac{N!}{(N-N_1)! N_1!} = 2^N - \frac{N! {}_2F_1(1, N_1^* + 1 - N, N_1^* + 2; -1)}{(N_1^* + 1)! (N - N_1^* - 1)} \quad (3.3.5)$$

in cui con  ${}_2F_1(a, b, c; z)$  si intende la funzione ipergeometrica Gaussiana definita dalla serie:

$${}_2F_1(a, b, c; z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!} \quad (3.3.6)$$

dove  $(k)_n$  è detto simbolo di Pochhammer:

$$(k)_n = \frac{\Gamma(k+n)}{\Gamma(k)}$$

Sostituendo, dove necessario, i fattoriali con il corrispondente valore della funzione gamma di Eulero e riesprimendo tutto in funzione dell'energia si ottiene:

$$\Omega(E) = 2^N - \frac{N! {}_2F_1\left(1, \frac{E}{\epsilon} + 1 - N, \frac{E}{\epsilon} + 2; -1\right)}{\Gamma\left(\frac{E}{\epsilon} + 2\right) \Gamma\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)} \quad (3.3.7)$$

Da questo segue allora l'espressione dell'entropia di Gibbs:

$$S_G = \ln \Omega = \ln \left[ 2^N - \frac{N! {}_2F_1\left(1, \frac{E}{\epsilon} + 1 - N, \frac{E}{\epsilon} + 2; -1\right)}{\Gamma\left(\frac{E}{\epsilon} + 2\right) \Gamma\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)} \right] \quad (3.3.8)$$

grazie alla quale si può ricavare la temperatura di Gibbs:

$$\begin{aligned} T_G = \left( \frac{\partial S_G}{\partial E} \right)^{-1} &= \frac{\epsilon}{N!} \left[ N! {}_2F_1\left(1, \frac{E}{\epsilon} + 1 - N, \frac{E}{\epsilon} + 2; -1\right) - 2^N \Gamma\left(\frac{E}{\epsilon} + 2\right) \Gamma\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) \right] \\ &\cdot \left[ {}_2F_1^{(0,0,1,0)}\left(1, \frac{E}{\epsilon} + 1 - N, \frac{E}{\epsilon} + 2; -1\right) + {}_2F_1^{(0,1,0,0)}\left(1, \frac{E}{\epsilon} + 1 - N, \frac{E}{\epsilon} + 2; -1\right) \right. \\ &\left. + {}_2F_1\left(1, \frac{E}{\epsilon} + 1 - N, \frac{E}{\epsilon} + 2; -1\right) \left( \psi\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) - \psi\left(\frac{E}{\epsilon} + 2\right) \right) \right]^{-1} \quad (3.3.9) \end{aligned}$$

Con la notazione  ${}_2F_1^{(i,j,k,l)}(a, b, c; z)$  si intendono le derivate della funzione ipergeometrica Gaussiana in cui gli indici  $i, j, k, l$  indicano l'ordine della derivata rispettivamente rispetto  $a, b, c, z$ . Si può dimostrare [11] che queste derivate esistono a qualsiasi ordine e che, in particolare, le derivate interessanti nel caso considerato si possono esprimere come:

$${}_2F_1^{(0,1,0,0)}(a, b, c; z) = \frac{d {}_2F_1}{db} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \left[ \psi(b+n) - \psi(b) \right] \frac{z^n}{n!} \quad (3.3.10a)$$

$${}_2F_1^{(0,0,1,0)}(a, b, c; z) = \frac{d {}_2F_1}{dc} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \left[ \psi(c) - \psi(c+n) \right] \frac{z^n}{n!} \quad (3.3.10b)$$

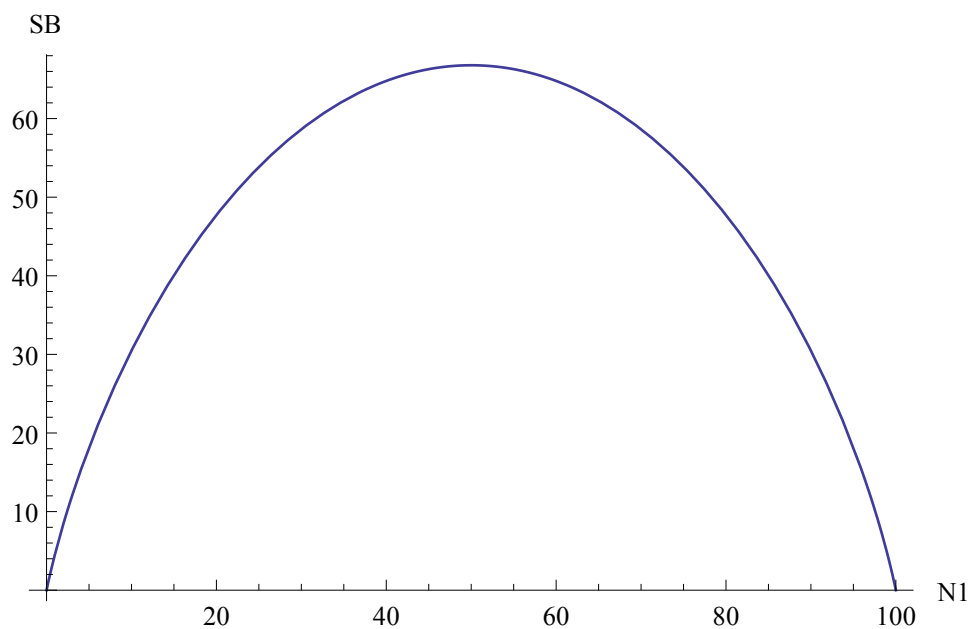
In figura (3.2) si possono vedere i grafici dell'entropia e della temperatura appena calcolate attraverso il metodo di Gibbs per un sistema con  $N = 40$  spin. Come ci si aspettava si nota che l'entropia non è mai decrescente in funzione dell'energia e tende asintoticamente ad un valore massimo per  $N_1 \rightarrow N$ . Da questo primo fatto si può evincere un dato importante. Nonostante, come dimostato precedentemente, l'entropia di Gibbs soddisfi perfettamente le condizioni di consistenza termodinamica, non può essere considerata una "buona" entropia di informazione (a differenza di  $S_B$ ) in quanto allo stato di massima energia, corrispondente al livello energetico totalmente eccitato, ovvero uno stato altamente ordinato (al pari dello stato fondamentale) viene corrisposto un valore massimo anzichè nullo. Anche per la temperatura  $T_G$  l'andamento rispetto l'energia è esattamente quello previsto. Si vuole poi chiarire che, nonostante non lo si evinca chiaramente dal grafico  $T_G$  diverge per  $N_1 = N$  mentre rimane definita per valori inferiori, anche se la sua crescita è davvero molto forte. Un ultimo commento si può fare sulla

scelta di graficare queste grandezze per un sistema di  $N = 40$  spin anzi che di 100 come fatto prima per  $S_B$  e  $T_B$ . Questo è stato fatto perchè le funzioni  $S_G$  e  $T_G$  non sono ben definite per  $N_1$  non intero, per i quali possono assumere anche valori complessi per  $N_1 \ll N$ . Scegliere  $N$  abbastanza piccolo impedisce di vedere nel grafico tali problematiche. Successivamente, quando sarà necessario dover studiare queste funzioni anche per  $N$  più elevato si graficheranno solo i valori per  $N \in \mathbb{N}$  per evitare grafici poco chiari. È necessario altresì notare che questa proprietà matematica di  $S_G$  e  $T_G$  non è assolutamente rilevante in quanto fisicamente  $N_1$ , che ricordiamo, rappresenta il numero di spin allo stato eccitato, è sicuramente una variabile che può assumere solamente valori interi.

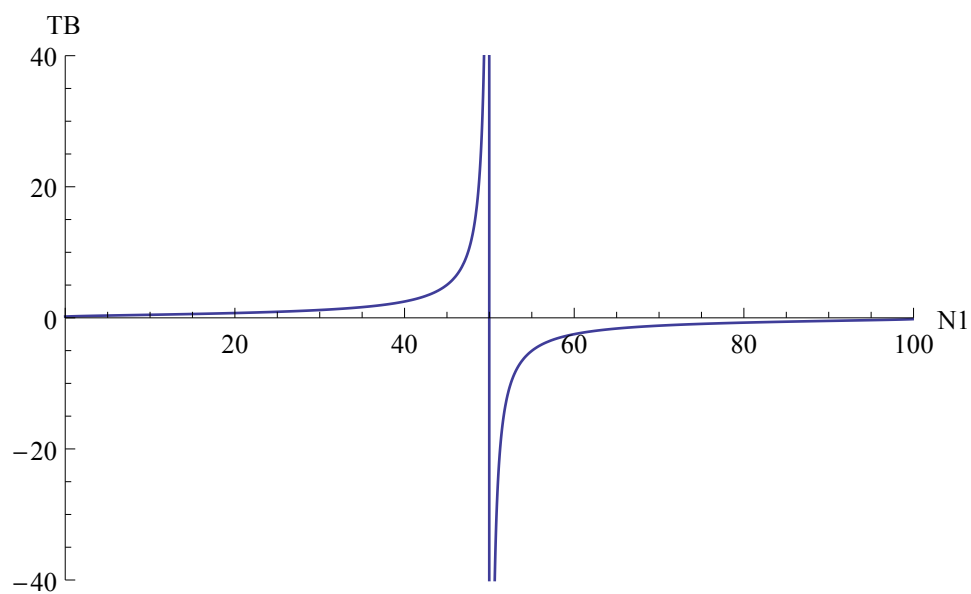
Si vuole poi, come ultima cosa, andare a studiare graficamente le differenze tra  $S_B$  e  $S_G$  in funzione del numero  $N$  di spin di cui è composto il sistema, al fine di giustificare graficamente che, per  $N$  sufficientemente elevato, le differenze tra queste due entropie, almeno nel caso in cui il sistema non si trovi in stati a popolazione invertita, diventa sempre più piccola e trascurabile. In figura (3.3) sono stati realizzati tre grafici in cui sono state plottate contemporaneamente  $S_B$  e  $S_G$  per diversi valori di  $N$ . Come anticipato prima, a causa dei problemi di definizione di  $S_G$  per  $N_1$  non intero, nell'ultimo dei tre grafici, sono riportati solo i valori delle funzioni per  $N_1 \in \mathbb{N}$ , anche se, vista la quantità di punti presenti, il grafico sembra continuo (si può notare che nel secondo grafico  $S_G$  per valori piccoli di  $N_1$  presenta manifestamente questi problemi di definizione sopracitati). Dai grafici in figura (3.3) si evince dunque come, già per valori di  $N$  di ordine di grandezza  $\approx 10^2$ , le differenze dei valori delle due entropie sia del tutto trascurabile quando il sistema si trova a popolazione non invertita.

Queste ultime osservazioni concludono, per così dire, l'esame e la discussione dell'argomento che ci si era proposti di affrontare. Nel prossimo ed ultimo capitolo si procederà a fare un riassunto di tutto quello che è stato trattato e vi sarà spazio per un'ultima, ma non per questo meno importante, considerazione riguardante specificatamente i sistemi a inversione di popolazione.



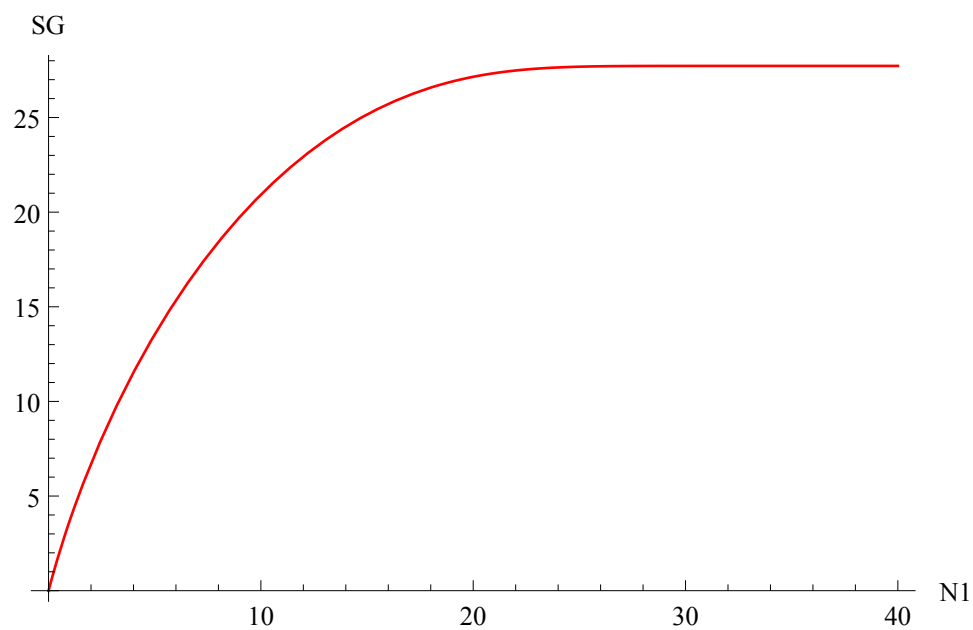


(a) Entropia di Boltzmann

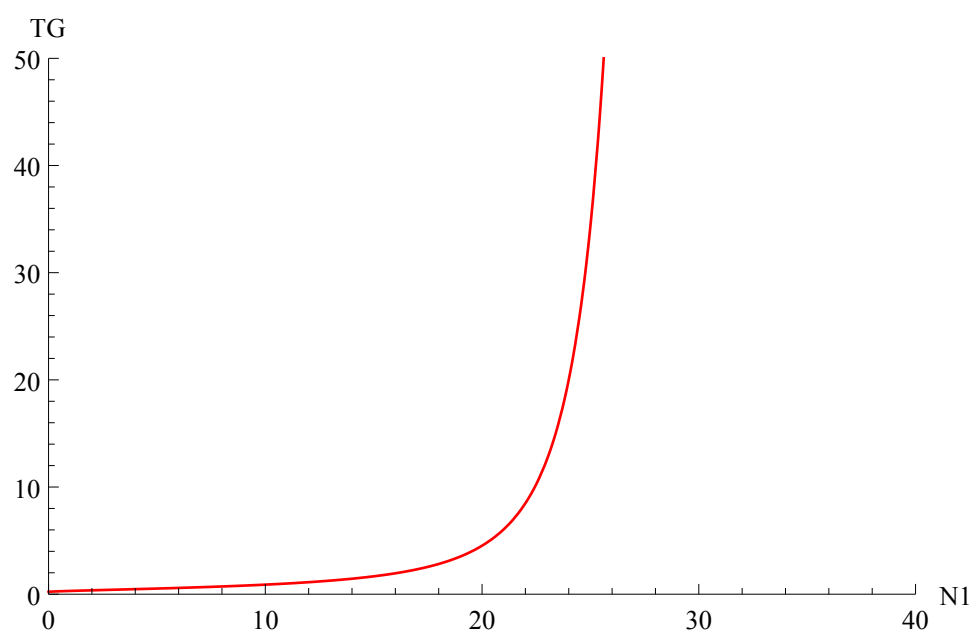


(b) Temperatura di Boltzmann

Figura 3.1: Entropia (a) e Temperatura (b) ottenute attraverso il metodo di Boltzmann in funzione del numero  $N_1$  di spin allo stato eccitato per un sistema di  $N = 100$  spin



(a) Entropia di Gibbs



(b) Temperatura di Gibbs

Figura 3.2: Entropia (a) e Temperatura (b) ottenute attraverso il metodo di Gibbs in funzione del numero  $N_1$  di spin allo stato eccitato per un sistema di  $N = 40$  spin

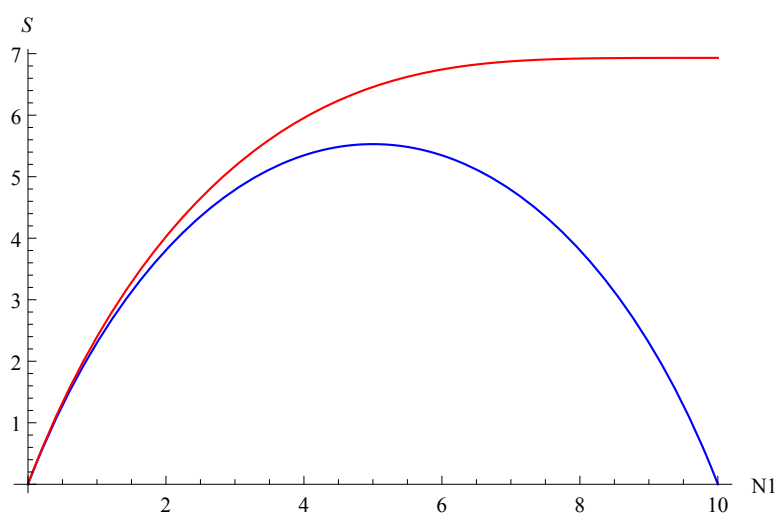
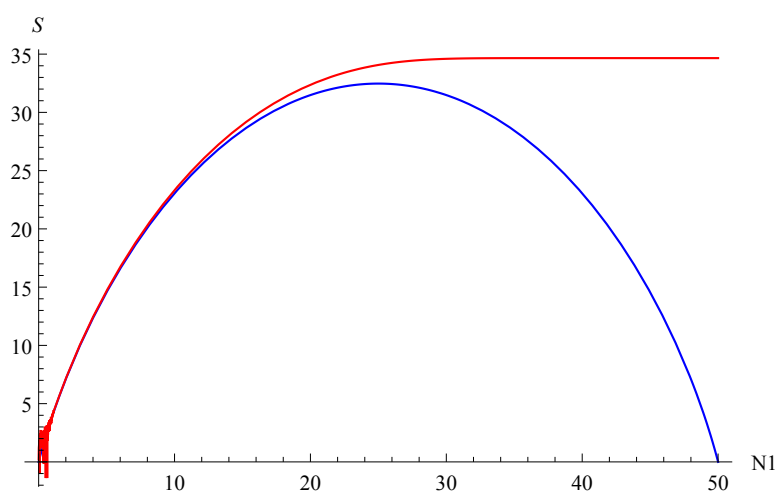
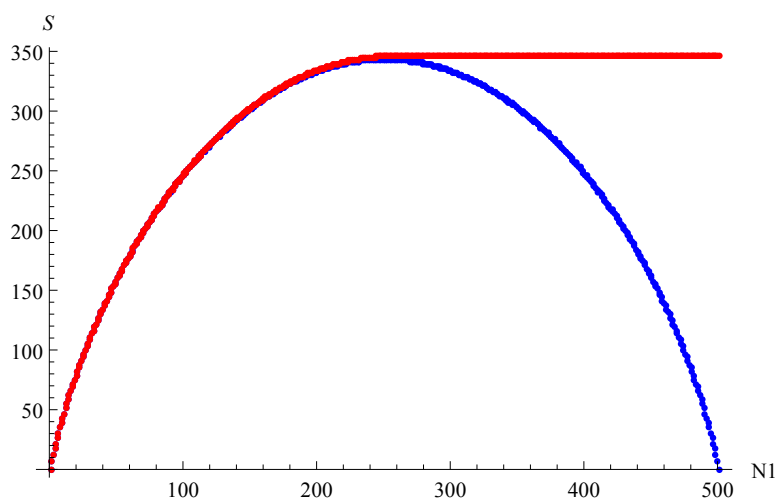
(a)  $S_B$  e  $S_G$  per  $N = 10$ (b)  $S_B$  e  $S_G$  per  $N = 50$ (c)  $S_B$  e  $S_G$  per  $N = 500$ 

Figura 3.3: Entropia di Boltzmann (blu) e entropia di Gibbs (rosso) per il sistema di spin considerato rispettivamente per  $N = 10$  (a),  $N = 50$  (b) e  $N = 500$ . (c)

# Conclusioni

Per prima cosa si vuole ora ripercorrere velocemente tutto il lavoro effettuato riportando all'attenzione i risultati fondamentali che sono stati conseguiti.

Nel Capitolo 1 sono stati studiati quelli che si sono definiti *sistemi a temperatura assoluta negativa* che, per maggiore correttezza, e univocità di definizione, sarebbe più corretto chiamare *sistemi a popolazione invertita*. Si sono studiate nel dettaglio le condizioni nelle quali tali sistemi possono esistere, si è dimostrato come una trattazione boltzmanniana porti naturalmente alla necessità di definire una temperatura assoluta negativa per poter descrivere coerentemente questi sistemi. Sono state studiate le principali proprietà termodinamiche di questa categoria di sistemi, come la possibilità di realizzare cicli di Carnot con rendimento maggiore dell'unità e sono stati portati esempi sia teorici che riferiti ad esperimenti realmente realizzati.

Nel capitolo 2 sono stati introdotti e descritti i due principali approcci moderni alla meccanica statistica: quello di Boltzmann e quello di Gibbs, soffermandosi su come vengano trattati i sistemi microcanonici. Sono state descritte le principali differenze sia concettuali che in termini di risultati pratici che questi due metodi presentano l'uno in confronto all'altro sottolineando anche in quali condizioni queste differenze tendono a diventare trascurabili.

Nel terzo ed ultimo capitolo è stato studiato e commentato nel dettaglio l'articolo di J. Dunkel e S. Hilbert. È stato dimostrato rigorosamente che il metodo di Gibbs e in particolare l'entropia da lui definita, soddisfa le condizioni di consistenza termodinamica (3.1.2) per sistemi anche arbitrariamente piccoli a differenza dell'entropia di Boltzmann la quale, si è dimostrato, soddisfa tali relazioni solo nel *limite termodinamico*. È stato fatto notare come però, anche ben lontani dal limite termodinamico, le differenze tra i risultati che si ottengono con l'entropia di Boltzmann piuttosto che con quella di Gibbs tendono velocemente a scomparire. Bastano infatti sistemi con qualche centinaio di gradi di libertà per non riuscire praticamente più a distinguere differenze sostanziali.

Questo però non risulta essere vero per i sistemi a popolazione invertita. Anche nel limite termodinamico i due approcci continuano a dare risultati parecchio diversi. In particolare, mentre la temperatura di Boltzmann diventa negativa, quella di Gibbs rimane sempre definita positiva. È altresì risultato che entrambi i metodi hanno aspetti non troppo ben definiti. L'approccio di Boltzmann fallisce in consistenza termostatistica

quando si trattano sistemi a pochi gradi di libertà mentre l'entropia di Gibbs non è da considerarsi un'entropia consistente con la teoria dell'informazione, modello sul quale si basa la moderna meccanica statistica.

In ultima analisi si vuole richiamare un'osservazione già effettuata all'inizio del lavoro di tesi e ribadita anche al momento dello studio dell'esperimento di S. Braun et al. [2]. È necessario infatti porsi un'ultima importante domanda riguardo i sistemi a popolazione invertita. *Per quale motivo non si sono mai osservati tali sistemi in natura?* La risposta è tutto sommato facile. Il punto è che questi stati non sono stabili in senso assoluto ma solamente metastabili. Ci si può facilmente convincere di questa affermazione ricordando quale era una delle condizioni di esistenza di tali sistemi elencati nel capitolo 1. È stato fatto notare infatti che per poter invertire la sua popolazione un sistema dotato di limite superiore allo spettro energetico, debba essere mantenuto isolato da tutti gli altri sistemi che non soddisfano questa condizione di limitatezza. Nonostante da un punto di vista teorico questo non costituisca grandi problemi, praticamente questa condizione costituisce un enorme e insormontabile limite alle condizioni di esistenza di un sistema con popolazione invertita all'equilibrio termodinamico. È infatti impossibile isolare completamente un sistema dall'ambiente che lo circonda e siccome un sistema con popolazioni invertite non si può mai trovare all'equilibrio se non è completamente isolato risulta ovvia l'impossibilità fisica di poter trovare un tale sistema in uno stato di equilibrio. In questo senso entrambe le trattazioni, sia quella di Boltzmann che quella di Gibbs, falliscono in quanto, in entrambi i casi, trattasi di metodi della meccanica statistica dell'equilibrio. Una prova di questo "fallimento" sta nel fatto che entrambi i metodi, quando si vuole trattare questi sistemi, presentano aspetti di dubbia consistenza fisica. Il metodo di Boltzmann presenta questo problema introducendo una temperatura assoluta negativa, che possiede una discontinuità molto forte, per la quale si è costretti a identificare  $T_B = +\infty K$  con  $T_B = -\infty K$ . Il metodo di Gibbs dall'altra parte presenta questo problema quando si vuole usare  $T_G$  per definire l'equilibrio termico con stati a popolazione invertita. In questo caso infatti possono esistere casi in cui può avvenire scambio di calore tra due sistemi quando questi si trovano alla medesima temperatura (o addirittura uno scambio spontaneo di calore tra un corpo a temperatura inferiore verso uno a temperatura maggiore). Entrambe queste inconsistenze sono probabilmente dovute, come detto, all'uso improprio della meccanica statistica dell'equilibrio per stati che non possono essere considerati termalizzati, in quanto semplicemente metastabili.



# Ringraziamenti

A questo punto vorrei esprimere la mia gratitudine a tutte le persone che mi hanno aiutato nel percorso universitario (e non solo) e che mi hanno permesso di raggiungere questo primo ed importante traguardo della mia vita.

Per prima cosa voglio ringraziare il mio relatore, il prof. Loris Ferrari per la sua disponibilità e per la serietà con cui mi ha seguito passo passo nella realizzazione di questo lavoro.

Un grande ringraziamento è ovviamente indirizzato a tutta la mia famiglia e in particolare ai miei genitori Fausto e Gabriella che mi hanno sempre sostenuto durante tutto il percorso.

Vorrei inoltre ringraziare i miei professori di fisica delle superiori, Silvano Sala e Maurizio Perboni che sono riusciti a trasmettermi la loro grande passione per la fisica e hanno saputo indirizzarmi verso lo studio della materia che più mi si addiceva.

Per ultimi, ma di certo non per importanza, vorrei ringraziare tutti i miei amici, quelli che ho conosciuto qui a Bologna all'università, con i quali ho legato molto e insieme a loro sono cresciuto tantissimo (non solo accademicamente), e i miei amici "storici" del paese in cui vivo i quali sono sempre (e aggiungerei per fortuna) pronti a ricordarmi che *"non di sola fisica vive l'uomo"*.





# Bibliografia

- [1] E. M. Purcell, R. V. Pound *A Nuclear Spin System at Negative Temperature*. Phys. Rev. 81, 279 (1951)
- [2] S. Braun et al. *Negative Absolute Temperature for Motional Degrees of Freedom*. Science 265, 52 (2013)
- [3] J. Dunkel, S. Hilbert *Consistent Thermostatistics Forbids Negative Absolute Temperatures*. Nature Physics 10, 67 (2014)
- [4] N. F. Ramsey *Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures*. Phys. Rev. 103, 20 (1956)
- [5] D. Frenkel, P. B. Warren *Gibbs, Boltzmann and Negative Temperatures* arXiv:1403.4299v2 (2014)
- [6] A. Rapp, S. Mandt, A. Rosch *Equilibration Rates and Negative Absolute Temperatures for Ultracold Atoms in Optical Lattices*. Phys. Rev. Lett. 105, 220405 (2010)
- [7] R. Becker *Theory of Heat*. (Springer, 1967)
- [8] L. Ferrari *Elementi di Termodinamica Statistica*
- [9] R. Soldati *Elementi di Meccanica Statistica*
- [10] K. Huang *Statistical Mechanics*. (Wiley, 1987)
- [11] L. U. Ancarani, G. Gasaneo *Derivatives of any order of the Gaussian hypergeometric function  ${}_2F_1(a, b, c; z)$  with respect to the parameters  $a, b$  and  $c$* . J. Phys. A: Math. Theor. 42 395208 (2009)