

## Sistemi a più stati

L. P.

Consideriamo un sistema costituito da  $N$  unità identiche, ciascuna delle quali può trovarsi in uno di  $n$  stati,  $i = 1, \dots, n$ . L'energia dello stato  $i$  è indicata con  $\epsilon_i$ . L'entropia  $S$  del sistema, quando la sua energia vale  $E$ , è data dall'espressione

$$S = k_B \log \sum_{\{v_1, \dots, v_n\}} \frac{N!}{v_1! \cdots v_n!}, \quad (1)$$

dove la somma è estesa a tutte le  $n$ -ple  $\{v_1, \dots, v_n\}$  che soddisfano la condizione

$$\sum_{i=1}^n v_i \epsilon_i = E. \quad (2)$$

È evidente che questa somma è difficile da valutare. Tuttavia, per grandi valori di  $N$ , è chiaro che la somma sarà dominata da una particolare  $n$ -pla  $\{v_1, \dots, v_n\}$ . Per ottenerla, cerchiamo il massimo del fattore combinatorio fra tutte le  $n$ -ple che soddisfano la (2). Questo vincolo può essere espresso mediante un moltiplicatore di Lagrange. Sfruttando la formula di Stirling e passando alle frequenze  $x_i = v_i/N$ , cerchiamo il massimo dell'espressione

$$\Phi(x, \alpha, \beta) = - \sum_{i=1}^n x_i \log x_i + \alpha \sum_i x_i - \beta \sum_i x_i \epsilon_i, \quad (3)$$

dove  $\alpha$  impone la normalizzazione degli  $x_i$  e  $\beta$  impone la (2). Le condizioni di estremo sono

$$- \log x_i - 1 + \alpha - \beta \epsilon_i = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Otteniamo così

$$x_i = e^{\alpha - \beta \epsilon_i}, \quad (5)$$

dove abbiamo ridefinito  $\alpha$  mediante la

$$\alpha = - \log \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}. \quad (6)$$

Otteniamo anche

$$E = N \beta \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} = N \sum_i \epsilon_i e^{\alpha - \beta \epsilon_i}. \quad (7)$$

Il valore corrispondente dell'entropia è dato da

$$S = -N k_B \sum_i x_i \log x_i. \quad (8)$$

Per vedere il comportamento di questo sistema, consideriamo il caso di un sistema a 5 stati, con energie degli stati scelte arbitrariamente. La sola condizione è che l'energia dello stato fondamentale si annulli. È anche utile porre l'energia massima pari a 1.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

def xx(eps, beta):
    x = np.exp(-beta*eps)
    x /= sum(x)
    return x

def th(eps, beta):
    x = xx(eps, beta)
    en = sum(x*eps)
    ent = -sum(x*np.log(x))
    return en, ent

eps = np.array([0, 0.1, 0.2, 0.4, 1.])

beta = np.linspace(-12, 60, 200)

energy = np.zeros(len(beta))
entropy = np.zeros(len(beta))

X = np.zeros((len(eps), len(beta)))

for k in range(len(beta)):
    X[:, k] = xx(eps, beta[k])
    en, ent = th(eps, beta[k])
    energy[k] = en
    entropy[k] = ent

plt.plot(energy, entropy, 'r-')
plt.xlabel('$E$')
plt.ylabel('$S$')
plt.savefig('plot1.pdf')

plt.clf()
for k in range(len(eps)):
    plt.plot(energy, X[k, :], label='%d' % (k+1))
plt.xlabel('$E$')
plt.ylabel('$x_{k}$')
plt.legend(loc=0)
plt.savefig('plot2.pdf')
```

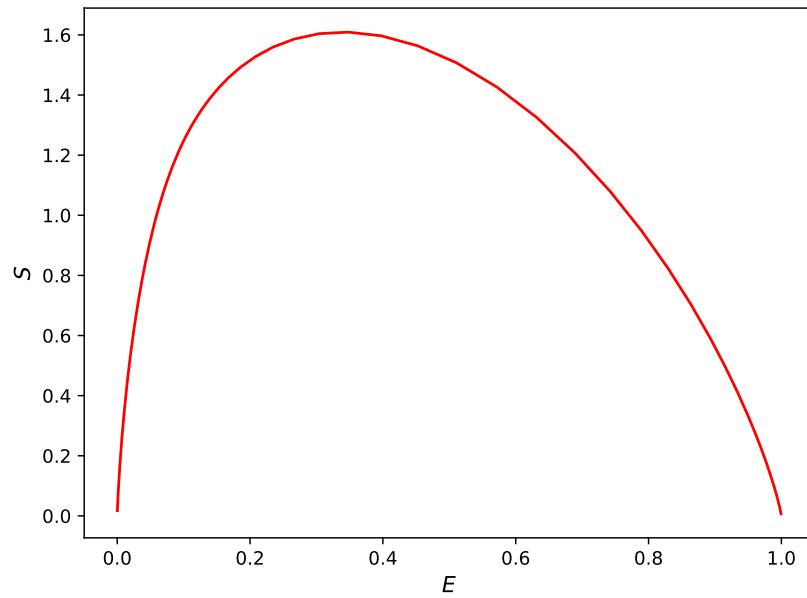


Figura 1: Entropia  $S$  in funzione dell'energia  $E$  in un sistema a 5 stati.

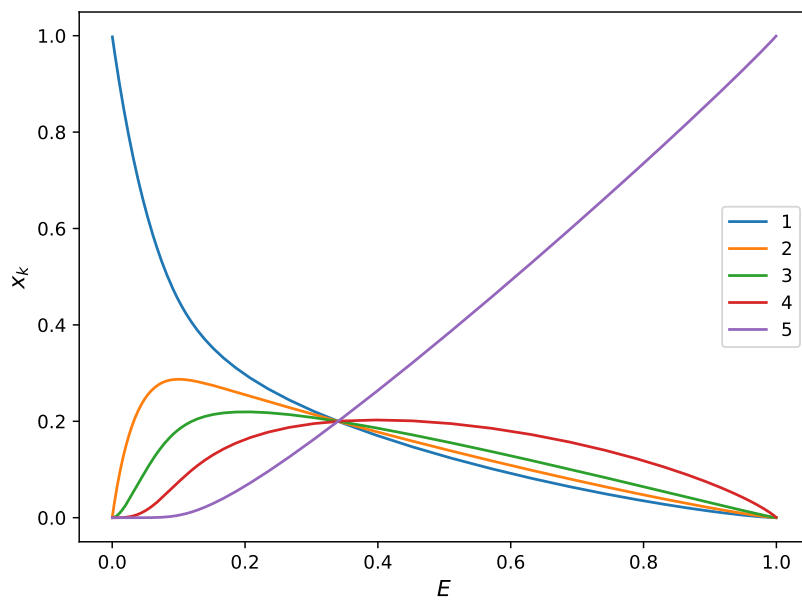


Figura 2: Frequenze d'occupazione  $x_k$  per un sistema a 5 stati.