Sistema a tre stati

L. P.

25 marzo 2014

Consideriamo un sistema costituito da N particelle identiche, ognuna delle quali può trovarsi in uno di tre stati: $i \in \{0, 1, 2\}$, le cui energie valgono rispettivamente $\epsilon_0 = 0$, ϵ_1 ed ϵ_2. Vogliamo risolvere il sistema nell'ensemble microcanonico.

Indichiamo con N_1 il numero di particelle che si trovano nello stato 1, e con N_2 quello delle particelle che si trovano nello stato 2. Allora l'energia totale del sistema è data da

$$E = N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2. \tag{1}$$

Il numero di microstati associato a questi valori di N_1 e N_2 è quindi

$$\mathcal{N}(N_1, N_2) = \frac{N!}{N_1!N_2!(N - N_1 - N_2)!}. \tag{2}$$

Il numero totale di microstati compatibili con il valore E dell'energia è dato da

$$\mathcal{N}(E) = \sum_{N_1,N_2} \delta_{E,N_1\epsilon_1+N_2\epsilon_2}\mathcal{N}(N_1, N_2), \tag{3}$$

dove la delta di Kronecker impone la condizione (1). Ammettendo che l'energia sia nota con una certa approssimazione ΔE, e che i numeri N_1, N_2 siano molto maggiori di 1, possiamo approssimare questa espressione con un integrale:

$$\mathcal{N}(E) \simeq \int_E^{E+\Delta E} \mathrm{d}E \int \mathrm{d}N_1\, \mathrm{d}N_2\, \delta\left(E - N_1\epsilon_1 - N_2\epsilon_2\right) \mathcal{N}(N_1, N_2), \tag{4}$$

dove abbiamo introdotto la delta di Dirac. Possiamo adesso integrare in N_2, esprimendolo in funzione di E (supposto praticamente costante, perché $\Delta E \ll E$) e di N_1. Otteniamo così

$$\mathcal{N}(E) \simeq \Delta E \int \mathrm{d}N_1\, \mathcal{N}(N_1, (E - N_1\epsilon_1)/\epsilon_2). \tag{5}$$

Sfruttando la formula di Stirling, e introducendo le variabili $x_1 = N_1/N$, $x_2 = N_2/N$, possiamo approssimare $\mathcal{N}(N_1, N_2)$ come segue:

$$\begin{aligned}\mathcal{N}(N_1, N_2) &\sim \exp\left\{-N\left[x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2 + (1 - x_1 - x_2)\log(1 - x_1 - x_2)\right]\right\} \\ &= \exp\left[-N\mathcal{S}(x_1, x_2)\right],\end{aligned} \tag{6}$$

dove il segno "$\sim$" indica che sono presenti fattori subesponenziali. È allora chiaro che possiamo valutare l'integrale (5) col metodo del punto di sella, data la presenza del grande fattore N ad esponente. Dato che si ha

$$x_2 = \frac{(E/N) - \epsilon_1 x_1}{\epsilon_2}, \tag{7}$$

la condizione di massimo dell'esponente corrisponde a

$$\frac{1}{\epsilon_1}\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x_1}\bigg|_{\text{saddle}} = \frac{1}{\epsilon_2}\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x_2}\bigg|_{\text{saddle}}. \tag{8}$$

Esplicitamente, otteniamo

$$\frac{1}{\epsilon_1}\log\frac{x_1}{1-x_1-x_2} = \frac{1}{\epsilon_2}\log\frac{x_2}{1-x_1-x_2}. \tag{9}$$

In altri termini, questo corrisponde a

$$\log x_1 = \alpha - \beta\epsilon_1; \qquad \log x_2 = \alpha - \beta\epsilon_2, \tag{10}$$

dove α e β sono delle costanti scelte in modo da soddisfare la relazione di normalizzazione e la (1).

Tuttavia il problema può essere considerato da un altro punto di vista, che conduce con un calcolo molto più diretto allo stesso risultato.

Supponiamo che gli stati d'equlibrio del nostro sistema siano identificati dalle variabili termodinamiche estensive N, N_1, N_2. In questo caso possiamo valutare direttamente l'entropia a partire dalla (2), mediante l'approssimazione di Stirling, ottenendo

$$S(N, N_1, N_2) = k_{\text{B}} \ln \mathcal{N} = N k_{\text{B}} \left[-x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 - (1-x_1-x_2)\ln(1-x_1-x_2)\right]. \tag{11}$$

Lo stato termodinamico d'equilibrio per un valore fissato E dell'energia e N del numero di particelle deve corrispondere al valore massimo dell'entropia, fra tutte le scelte di N_1 ed N_2 che soddisfano la (1), che si può scrivere nella forma

$$E(x_1, x_2) = N\left(x_1\epsilon_1 + x_2\epsilon_2\right). \tag{12}$$

Possiamo risolvere questo problema con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Cerchiamo quindi il massimo di

$$\Phi(x_1, x_2) = S(x_1, x_2) - \beta E(x_1, x_2). \tag{13}$$

Otteniamo le equazioni

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = -N\left[\ln\frac{x_1}{1-x_1-x_2} + \beta\epsilon_1\right] = 0; \tag{14}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} = -N\left[\ln\frac{x_2}{1-x_1-x_2} + \beta\epsilon_2\right] = 0. \tag{15}$$

Queste equazioni corrispondono alle (9). Possiamo porre così

$$x_1(\lambda) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\epsilon_1}}{z(\beta)}; \tag{16}$$

$$x_2(\lambda) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\epsilon_2}}{z(\beta)}. \tag{17}$$

Il denominatore $z(\beta)$ impone la condizione di normalizzazione e vale

$$z(\beta) = 1 + \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_1} + \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_2}. \tag{18}$$

L'energia interna corrispondente vale

$$E(\beta) = N\left[\epsilon_1 x_1(\beta) + \epsilon_2 x_2(\beta)\right] = \frac{N}{z(\beta)}\left[\epsilon_1 \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_1} + \epsilon_2 \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_2}\right]. \tag{19}$$

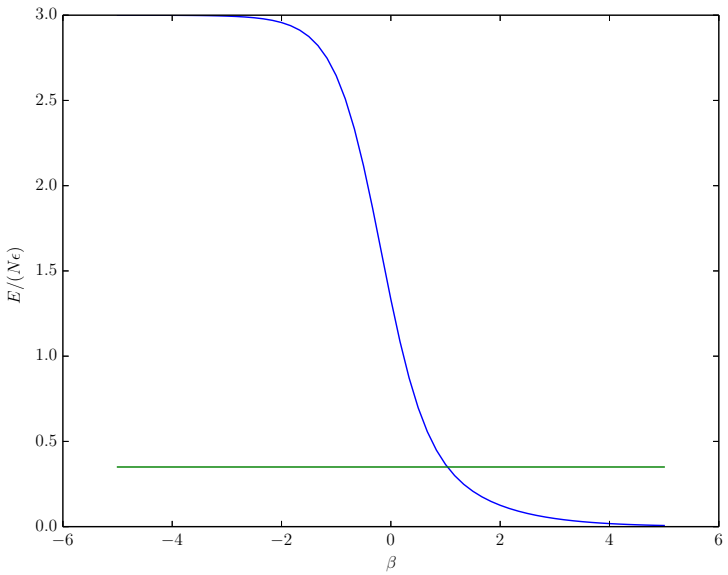

Figura 1: Grafico di $E(\beta)$ (in unità $N\epsilon$) in funzione di β (in unità ϵ^{-1}). I valori "possibili" di E sono compresi fra 0 (per $\beta \to -\infty$) e $\epsilon_2 = 3\epsilon$ (per $\beta \to \infty$). È indicato anche il livello corrispondente a $E = 0.35N\epsilon$.

Possiamo risolvere graficamente questa equazione. Supponiamo, p.es., $\epsilon_1 = \epsilon$, $\epsilon_2 = 3\epsilon$, e grafichiamo $E(\beta)$ in funzione di β. Otterremo il grafico riportato in figura 1. Il valore di β che cerchiamo corrisponderà all'intersezione di questa curva con la retta orizzontale corrispondente al valore di E dello stato che stiamo considerando.

A questo punto possiamo valutare l'equazione di stato. Sappiamo che

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \tag{20}$$

Per valutare questa espressione, supponiamo di esprimere S e E in funzione di β tramite le $x_{1,2}$, sostituendo le (16,17) nelle (11,12). Si ha allora

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \frac{\partial S}{\partial x_1}\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}\beta} + \frac{\partial S}{\partial x_2}\frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}\beta}, \tag{21}$$

e

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{\partial E}{\partial x_1}\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}\beta} + \frac{\partial E}{\partial x_2}\frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}\beta}. \tag{22}$$

D'altra parte, dalla condizione di estremo vincolato, si ha

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x_i}\right|_{x_i=x_i(\beta)} = \beta k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial E}{\partial x_i}\right|_{x_i=x_i(\beta)}, \qquad i = 1, 2. \tag{23}$$

Quindi

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{T(\beta)} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial \beta} \Big/ \frac{\partial E}{\partial \beta} \\
&= \left(\frac{\partial S}{\partial x_1} \frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}\beta} + \frac{\partial S}{\partial x_2} \frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}\beta} \right) \Big/ \left(\frac{\partial E}{\partial x_1} \frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}\beta} + \frac{\partial E}{\partial x_2} \frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}\beta} \right) \\
&= \left(\beta k_\mathrm{B} \frac{\partial E}{\partial x_1} \frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}\lambda} + \beta k_\mathrm{B} \frac{\partial E}{\partial x_2} \frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}\lambda} \right) \Big/ \left(\frac{\partial E}{\partial x_1} \frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}\lambda} + \frac{\partial E}{\partial x_2} \frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}\lambda} \right) \\
&= \beta k_\mathrm{B}. \qquad (24)
\end{aligned}
$$

Morale: avevamo ottenuto l'equazione di stato risolvendo il problema di massimo vincolato senza saperlo! Notiamo che l'entropia $S(\lambda)$ raggiunge un massimo per $\lambda = 0$, cui corrisponde $E = N\left(\frac{1}{3}\epsilon_1 + \frac{1}{3}\epsilon_2\right)$. Possiamo quindi ottenere il grafico $S(E)$ in foma parametrica, come mostrato in figura 3. Notare che la funzione che si ottiene non è monotona crescente, ma ha la concavità verso il basso.

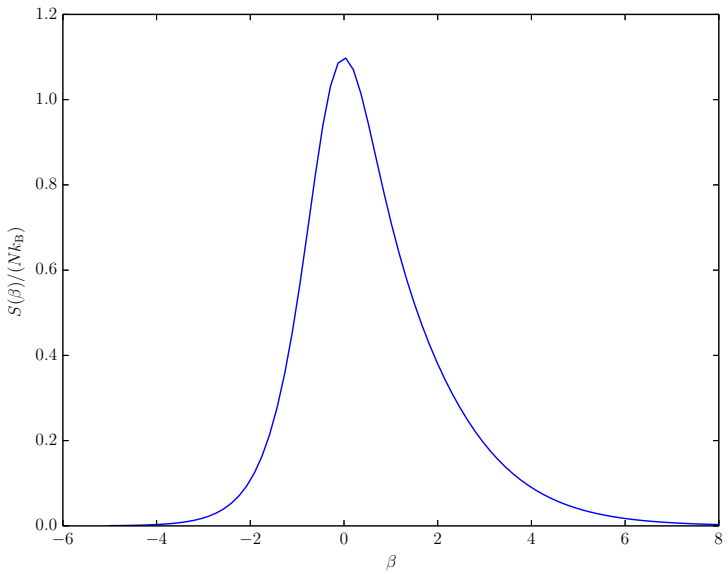

Figura 2: Grafico di $S(\beta)$ (in unità Nk_B in funzione di β (in unità ϵ^{-1}).

È interessante vedere come cambiano le frequenze d'occupazione x_i, $i \in \{0, 1, 2\}$, al variare dell'energia interna E. Il grafico è mostrato in figura 4. Notiamo che le tre frequenze coincidono per $E = N\left(\frac{1}{3}\epsilon_1 + \frac{1}{3}\epsilon_2\right) = \frac{4}{3}\epsilon N$.

Notiamo che l'equivalenza fra i due modi di valutare l'entropia d'equilibrio, tramite la somma su tutti i valori di N_1, o l'identificazione del valore di N_1 che corrisponde al massimo dell'entropia, è dovuta al fatto che praticamente tutti i microstati la cui energia vale E corrispondono al valore d'equilibrio di N_1. Questo implica in particolare che il valore d'equilibrio N_1^eq può essere ottenuto valutando la media di N_1 su tutti gli stati accessibili:

$$
N_1^\mathrm{eq} = \frac{1}{\mathcal{N}(E)} \sum_{N_1, N_2} \delta_{E, N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2} N_1 \mathcal{N}(N_1, N_2) = \langle N_1 \rangle \,. \qquad (25)
$$

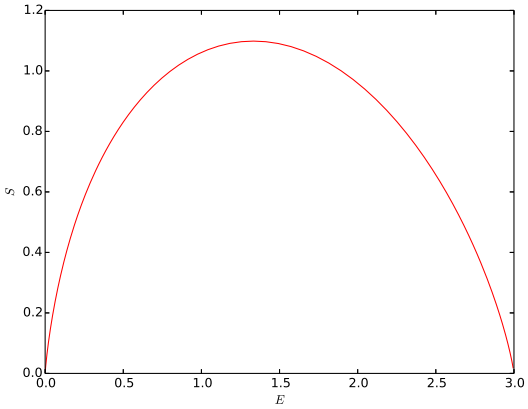

Figura 3: Grafico di $S(\lambda)$ (in unità Nk_{B}) in funzione di di $E(\lambda)$ (in unità $N\epsilon$). Notare che $S(E)$ non è monotona crescente.

(Ovviamente questa espressione può essere resa più maneggevole passando all'integrale.) Abbiamo così individuato un metodo per calcolare i valori d'equilibrio di osservabili come N_1: si tratta di valutarne la media su tutti i microstati accessibili.

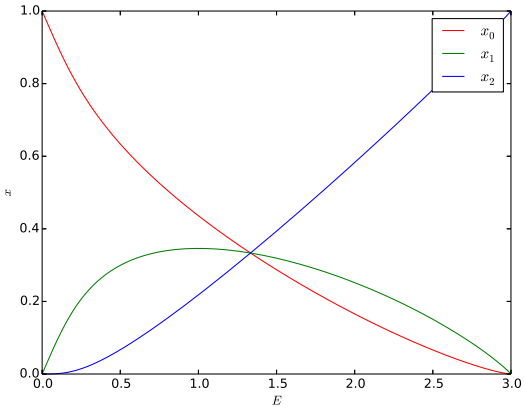

Figura 4: Grafico delle frequenze d'occupazione x_i, $i \in \{0, 1, 2\}$, in funzione dell'energia interna E (in unità $N\epsilon$). Notare che le tre frequenze coincidono per $E = N\left(\frac{1}{3}\epsilon_1 + \frac{1}{3}\epsilon_2\right) = \frac{4}{3}\epsilon N$, che corrisponde a $\beta = 0$ e al massimo dell'entropia.

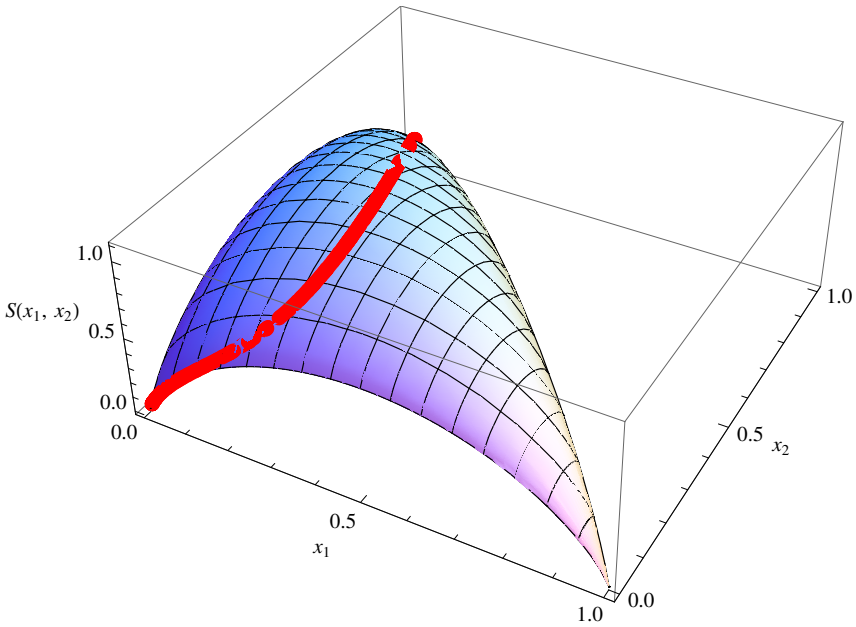

Figura 5: Grafico di S (in unità Nk_{B}) in funzione di (x_1, x_2). È anche mostrata la curva $(x_1(\beta), x_2(\beta))$ corrispondente agli stati d'equilibrio.

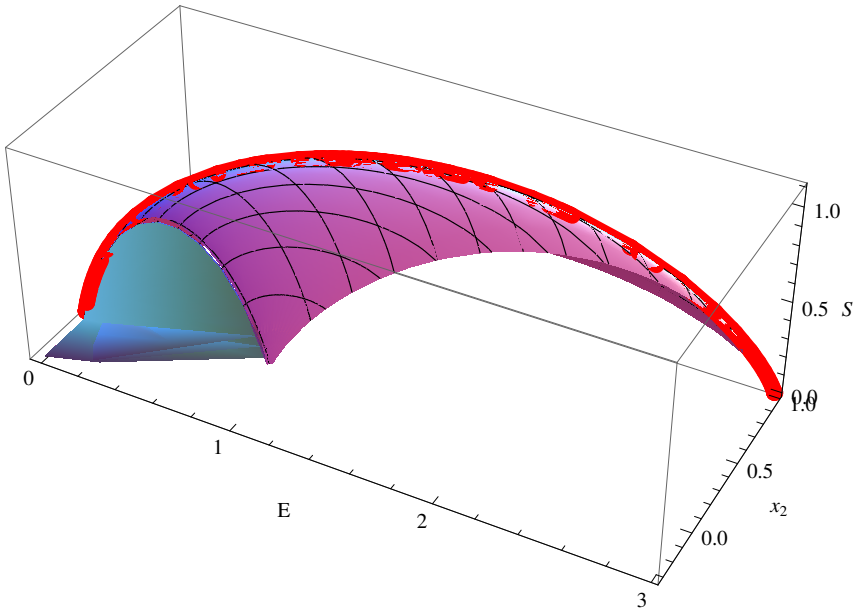

Figura 6: Grafico di S (in unità Nk_{B}) in funzione di (E, x_2), dove E è misurato in unità $N\epsilon$. È anche segnata la curva $(E(\beta), x_2(\beta))$ dei valori d'equilibrio. Notare che la S non è monotona crescente in funzione di E (ma è sempre con la concavità verso il basso).