



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA "GALILEO GALILEI"
Corso di laurea in Fisica

DEFINIZIONE DELL'ENTROPIA
TERMOSTATISTICA E TEMPERATURE
NEGATIVE

Laureando:
Alberto Garilli

Relatore:
Attilio Stella

A.A. 2014/2015

Abstract

Il primo sistema a temperatura negativa fu ottenuto sperimentalmente da Purcell & Pound nel '51. Le temperature negative furono poi teorizzate nel '56 da Ramsey & Klein, rendendole necessarie in sistemi con uno spettro energetico limitato superiormente. In seguito a recenti risultati sperimentali ottenuti da Braun et al. è sorto un dibattito riguardo due diverse definizioni di entropia, una usuale, attribuita a Boltzmann, ed un'altra attribuita a Gibbs, la quale, essendo strettamente crescente con l'energia per qualsiasi sistema non può ammettere temperature negative. Dal momento che queste, nonostante classicamente portino agli stessi risultati nel microcanonico, prevedono per tali sistemi a due situazioni differenti, diventa senza dubbio necessario stabilire quale di esse sia quella corretta, definendo un problema la cui soluzione non è banale.

Indice

Introduzione	1
1 Temperature negative in meccanica statistica	3
1.1 Meccanica statistica quantistica	3
1.2 Temperature Negative	4
1.2.1 Conseguenze dell'esistenza di temperature negative	5
1.2.2 Ridefinizione secondo principio della termodinamica	7
2 Meccanica Statistica a temperature negative	9
2.1 Condizioni necessarie per l'esistenza di temperature negative	9
2.2 Sistemi ad energia limitata	10
2.2.1 Livelli equispaziati	10
2.3 Sistemi di spin	13
2.3.1 Entropia	13
2.4 Non-esistenza di equilibri stabili	15
2.4.1 Sistema di spin a contatto con un gas di Fermi	15
2.4.2 Sistemi stabili	17
3 Gibbs & Boltzmann	19
3.1 Entropia di Gibbs	19
3.2 Un criterio di consistenza	20
3.2.1 Consistenza dell'entropia di Gibbs	21
3.2.2 Consistenza dell'entropia di Boltzmann	21
3.3 Entropia di Gibbs in sistemi piccoli	23
3.3.1 Equipartizione dell'energia	23
3.3.2 Oscillatore armonico	23
3.3.3 Buca di potenziale infinita	24
3.4 Principio "zero"	24
3.5 S_G e S_B nel microcanonico	26
3.5.1 Fattore integrante per il calore	26
3.5.2 Limite del gas classico	28
3.6 Temperature negative ed ensemble canonico	29

4	Conclusioni	31
A	Entropia di un gas di Fermi	33
B	Relazione tra T_B e T_G nel limite termodinamico	35
C	Chiusura della forma $dS = \delta Q/T$	37
C.1	Entropia di Gibbs	37
C.2	Entropia di Boltzmann	38

Introduzione

Il concetto di temperatura è nato, in senso primitivo, con l'intento di spiegare il fatto che esistessero il caldo e il freddo. Una prima definizione fisica della temperatura è arrivata con la termodinamica classica, come parametro che regola l'equilibrio tra due corpi a contatto, ed in seguito con la meccanica statistica, si è capito che la temperatura è una grandezza correlata al comportamento d'insieme di componenti microscopiche di uno stesso sistema, ed è legata dall'energia contenuta in esso. Con la termodinamica classica, l'assoluta positività dell'energia cinetica ha portato necessariamente a postulare l'assoluta positività della temperatura, dicendo inoltre che lo zero assoluto, è un limite irraggiungibile per qualsiasi sistema. Con la formulazione della meccanica quantistica, e l'esplorazione di diversi tipi di sistemi con proprietà che sembrano spesso contraddire quanto vale in ambito classico, tale postulato è entrato in crisi. Dapprima in seguito ai risultati sperimentali di Purcell & Pound del 1951 [11], che ritennero necessaria la definizione di temperature negative, in seguito ad aver studiato le interazioni tra gli spin di un materiale paramagnetico ideale e un campo magnetico esterno, ed poi con la trattazione teorica di queste per sistemi quantistici con spettro energetico limitato da parte di Ramsey e Klein nel 1956 [9, 12], la possibilità di ottenere un sistema a temperature negative è diventata col tempo sempre più verosimile. Tale trattazione teorica è centrata sul fatto che per ricavare la termodinamica non è necessario ipotizzare la monotonia della funzione di stato entropia, che può, almeno in linea di principio, essere crescente, come anche decrescente, quando espressa in funzione dell'energia. Tale decrescenza porterebbe necessariamente a definire una temperatura d'equilibrio negativa per il sistema, e tale stato viene raggiunto fornendo energia allo stesso.

In seguito a recenti risultati sperimentali [1], che confermerebbero l'esistenza di temperature negative in gas bosonici ultra-freddi, è nato un dibattito riguardo la consistenza di una teoria termodinamica che possa avere temperature negative [3], più calde di qualsiasi temperatura positiva che si trova usualmente. Ciò che si contesta è la definizione universalmente accettata di entropia, che prende il nome di entropia di Boltzmann, introducendo al suo posto una definizione alternativa, che viene attribuita a Gibbs, che costruisce una termodinamica che in nessun modo può prevedere l'esistenza di una temperatura negativa.

Lo scopo di questo lavoro è dunque quello di discutere riguardo le due definizioni di entropia; quella di Boltzmann, che prevede l'esistenza di temperature negative, e l'altra, che invece le rende impossibili, attribuita a Gibbs, ed in particolare cercare di capire le

inconsistenze nella teoria di entrambe, passando dalla descrizione di alcuni sistemi che che ammettono l'esistenza di temperature negative "à la Boltzmann", ed illustrando cosa è implicato dall'esistenza di esse a livello fisico.

Nel capitolo 1 si introdurranno le temperature negative come conseguenza del fatto che in generale può esistere un certo sistema la cui entropia è decrescente all'aumentare dell'energia, dopo aver definito brevemente le grandezze necessarie per arrivare alla definizione di temperatura. In seguito si passerà, ipotizzando che esistano tali sistemi, e che siano stabili, a descrivere alcune loro proprietà, ed in particolare come si comportano quando a contatto con altri sistemi, in particolare il fatto che necessariamente cedono calore a qualsiasi altro corpo a temperatura positiva, ovvero sono più "caldi". Questo fatto porta a dover ridefinire il secondo principio della termodinamica, per garantire la conservazione dell'energia quando si compie un ciclo di Carnot tra un serbatoio a temperatura positiva ed uno a temperatura negativa: si avrebbe, infatti, una macchina termica con un'efficienza maggiore dell'unità, fenomeno che potrebbe trarre in inganno in assenza di un'adeguata estensione del secondo principio della termodinamica al caso di sistemi a temperatura negativa.

Nel capitolo 2 si passerà invece a porre delle condizioni che devono essere soddisfatte da un sistema affinché possano esistere per esso stati di equilibrio a temperatura negativa. La condizione principale sarà data da un vincolo sull'energia: infatti, senza un vincolo superiore sull'energia non è possibile ottenere una funzione entropia decrescente con essa. Ovviamente, un'ulteriore condizione dovrà essere che un tale sistema non deve essere a contatto con altri sistemi che non abbiano le sue stesse proprietà, per trovarsi all'equilibrio. Infatti si dimostra [13] che un qualsiasi sistema a temperatura negativa, a contatto con un altro a temperatura positiva, non possiede stati di equilibrio a temperatura negativa. Infine verranno descritti nel dettaglio dei sistemi ad energia limitata, che per semplicità avranno spettro energetico di particella singola composto di livelli equispaziati. In particolare si vedrà che per sistemi con due livelli energetici di particella singola esisterà un'espressione esatta dell'entropia in funzione dell'energia, ed è il caso dei sistemi di spin in un materiale paramagnetico, immersi in un campo magnetico. In tutta la trattazione dei primi 2 capitoli l'entropia utilizzata per studiare tali fenomeni è implicitamente quella di Boltzmann.

Infine, nel capitolo 3, si analizzerà la definizione di entropia di Gibbs e la si metterà in relazione con quella utilizzata usualmente, l'entropia di Boltzmann. Ciò che le contraddistingue è essenzialmente il conteggio degli stati: mentre la prima conta tutti gli stati dallo 0 fino ad un'energia E fissata, la seconda conta solo quelli possibili in cui può trovarsi il sistema all'energia E . La prima, dunque, è sempre crescente e secondo essa non esistono temperature negative. Tuttavia, per quanto tale definizione possa essere consistente con la struttura differenziale della termodinamica, fallisce in quanto viola il principio "zero" della termodinamica: due corpi all'equilibrio, si trovano alla stessa temperatura.

Capitolo 1

Temperature negative in meccanica statistica

L'“ambiente” in cui ci si muoverà durante la trattazione delle temperature negative, è quello della meccanica statistica quantistica. Si introdurranno dunque, prima di iniziare, alcuni concetti fondamentali per essa.

1.1 Meccanica statistica quantistica

Come noto [8], in meccanica statistica valgono due postulati fondamentali che costruiscono l'ensemble microcanonico in ambito quantistico. Detta \mathcal{H} l'hamiltoniana del sistema, e Ψ la sua funzione d'onda, scomponibile come

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle \quad (1.1)$$

con le $c_n \in \mathbb{C}$ dei coefficienti e le Φ_n autofunzioni associate ad ogni autovalore E_n dell'hamiltoniana. È chiaro che tali coefficienti sono strettamente correlati con la probabilità di avere tale autostato. I due postulati sono dunque, indicando con (\cdot, \cdot) il prodotto scalare e con $\overline{(\cdot)}$ la media nel tempo:

- **postulato della uguale probabilità a priori**

$$\overline{(c_n, c_n)} = \begin{cases} 1 & \text{se } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (1.2)$$

che dice che ogni stato all'interno di tale intervallo è equiprobabile;

- **postulato delle fasi casuali**

$$\overline{(c_n, c_m)} = 0 \quad (1.3)$$

quando $n \neq m$.

Da qui, si può dire che la densità microcanonica ρ , definita dagli elementi di matrice

$$\rho_{mn} = |c_n|^2 \delta_{mn} \quad (1.4)$$

è costante nell'intervallo $[E, E + \Delta]$. Quindi, dal postulato di uguale probabilità a priori, deriva che all'interno dell'intervallo $[E, E + \Delta]$ si ha un certo numero di stati possibili per un dato sistema, e questi stati sono equiprobabili. Al suo interno, dunque, si ha una certa densità di stati ω , tale che

$$\Gamma(E) = \omega(E)\Delta \quad (1.5)$$

sia il numero di stati all'interno di tale intervallo energetico. Definiamo da qui l'entropia di Boltzmann

$$S_B = k_B \log(\omega(E)\Delta) \quad (1.6)$$

L'entropia è una funzione di stato, definita, dunque, in condizioni di equilibrio, ed è il "ponte" per costruire la termodinamica di un sistema. Tramite essa, inoltre, si ricava una condizione di equilibrio tra due sottosistemi 1 e 2 ad energie E_1 e E_2 ; con pochi conti [8], chiamando \bar{E}_1 e \bar{E}_2 i valori delle energie dei sottosistemi 1 e 2 tali che l'entropia sia per essi massima, definendo la temperatura

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \quad (1.7)$$

si arriva alla condizione di equilibrio

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_2} \right)_{\bar{E}_2} \Rightarrow T_1 = T_2 \quad (1.8)$$

In questa prospettiva, la temperatura può essere vista come un parametro che governa l'equilibrio tra le varie parti di un sistema, o di più sistemi a contatto. Da qui deriva direttamente quello che è noto come *principio "zero" della termodinamica*.

Si può vedere che, comunque si derivi la (1.6) che il termine Δ è inessenziale e si cancella, essendo l'entropia definita a meno di una costante additiva. Dunque si può dare per essa una definizione equivalente

$$S(E) = k_B \log(\omega(E)) \quad (1.9)$$

da cui si ricava esattamente la stessa temperatura.

1.2 Temperature Negative

Chiaramente, la (1.7) dice che se l'entropia S è decrescente per un certo intervallo, allora in esso è definita una temperatura negativa; infatti non si è utilizzata l'ipotesi che

¹Dati 3 sistemi A , B e C , il principio "zero" afferma che: se A è in equilibrio con B , e B è in equilibrio con C , allora anche A e B sono in equilibrio tra loro.

tale funzione sia monotona crescente, e dunque non sussiste alcun motivo per dire che non si possa avere derivata negativa rispetto all'energia. Tuttavia bisogna definire quando ciò è possibile. Un sistema classico non può, banalmente, avere uno stato di equilibrio a temperatura negativa: questo perchè i sistemi termodinamici classici sono essenzialmente sistemi in cui le varie componenti microscopiche possiedono energia cinetica. Dunque, fornendo energia al sistema, e supponendo che ci sia una qualche eventuale interazione, più o meno forte, tra le particelle, parte dell'energia fornita andrebbe ad incrementare l'energia cinetica media delle particelle, aumentando così il numero degli stati $\omega(E)$ possibili, e accrescendo di conseguenza l'entropia, in modo continuo. Inoltre, essendo la funzione di partizione canonica, per un gas classico di N elementi, data da

$$Q_N = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (1.10)$$

si avrebbe che la quantità

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (1.11)$$

diventerebbe complessa per $T < 0$.

Dunque un sistema classico possiede un'entropia monotona crescente con l'energia e deve trovarsi necessariamente solo a temperature positive. Viceversa, è possibile immaginare un sistema con una certa Hamiltoniana \mathcal{H} che possiede uno spettro discreto ma con un limite superiore ed inferiore, ad esempio un sistema di spin. In questo modo, fornendo energia al sistema, il numero di stati non può crescere indefinitamente, ma deve, anzi, raggiungere un massimo e poi decrescere, dal momento che esiste solo uno stato possibile in cui tutte le particelle hanno l'energia più grande a loro disposizione, fornendo quindi l'energia massima per l'intero sistema. Questo è possibile solo in ambito quantistico, dove si possono avere sistemi con energia limitata superiormente.

1.2.1 Conseguenze dell'esistenza di temperature negative

Con quanto si è detto poco sopra, si è giustificato in modo qualitativo che un qualsiasi sistema con spettro energetico limitato ammette stati a temperatura negativa. Questi sistemi saranno trattati in dettaglio nel capitolo 2. Per ora ci si limiterà ad esplorare le implicazioni, dal punto di vista termodinamico, dovute all'esistenza di esse.

Una nuova scala di temperature

Si è visto che un sistema con spettro energetico limitato può diminuire la propria entropia apportando energia dall'esterno. Quanto detto nella sezione precedente riguardo il fatto che esiste un unico stato con la massima energia accessibile al sistema vale certamente anche per lo stato di energia minima. Questo implica che l'entropia, espressa in funzione dell'energia, deve avere un massimo, per poi diminuire. In tale massimo, dunque, si avrà una certa energia interna \bar{U} tale che $(\frac{\partial S}{\partial U})_{U=\bar{U}} = 0$, in cui la temperatura deve essere infinita. In sostanza le due scale di temperatura, positiva e negativa, sono connesse tra di loro tramite l'infinito, mentre lo *zero assoluto* rimane non-oltrepassabile. Anche a

temperature negative vale certamente l'equivalenza tra calore e lavoro. Un fatto nuovo è, invece, che la direzione in cui fluisce il calore non è più quella usuale, secondo la quale il calore dovrebbe sempre fluire dal serbatoio a temperatura più grande a quello a temperatura più piccola. Si vede infatti che l'unico modo che ha un tale sistema per aumentare la propria entropia è diminuire la sua energia, ovvero cedere calore. Dunque, mettendo a contatto due serbatoi termici 1 e 2, rispettivamente a temperatura positiva e negativa, si avrebbe che il sistema 1 perturba il secondo, aumentando il numero di stati accessibili al sistema 2, e incrementandone di conseguenza l'entropia, perciò il calore fluirebbe necessariamente da 2 a 1. Dunque, dal punto di vista termodinamico, le temperature negative sono più "calde" di quelle positive. Nasce quindi anche la necessità di distinguere le temperature $+0^\circ\text{K}$ e -0°K : la prima è la temperatura più fredda dell'universo, la seconda è la più calda. Questa incongruenza può essere risolta considerando come si è arbitrariamente parametrizzata la temperatura in (1.7): basta effettuare un cambio di variabile $T \mapsto -1/T$ vedendo in questo modo che $-\infty$ (rispettivamente $+\infty$) nella nuova scala corrisponde a $+0$ (-0) di quella precedente, e sono così ordinate dalla più fredda alla più calda.

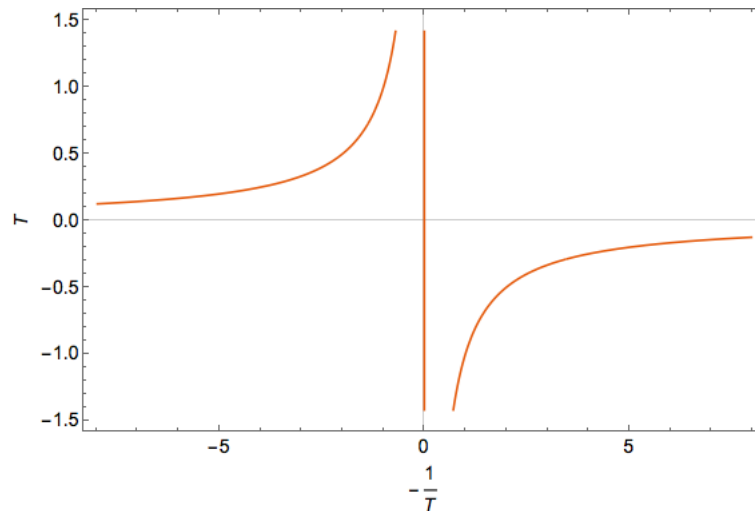


Figura 1.1: Temperatura T in funzione della temperatura riscalata $-1/T = \tau$. Si può vedere che scorrendo sulle ascisse da sinistra verso destra le temperature sono positive fino a $\tau = 0$ e negative successivamente.

Efficienza di Carnot

Si consideri ora un ciclo di Carnot tra due serbatoi termici 1 e 2 a temperature rispettivamente T_1 e T_2 . Per tale ciclo vale la ben nota relazione sul rendimento, che si ricorda essere

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.12)$$

in cui quindi il serbatoio 2 cede il calore Q_2 e il serbatoio 1 assorbe il calore Q_1 . Ovviamente la definizione di temperature negative presenta alcuni problemi per la (1.12): si supponga per ora che sia il serbatoio 1 che il serbatoio 2 siano in grado di avere uno stato di equilibrio a temperatura negativa², allora, per quanto detto in precedenza si dovrebbe avere che 2 è più caldo di 1, dunque il calore dovrebbe fluire da 2 a 1. In realtà, perchè si verifichi ciò, T_2 deve essere minore in valore assoluto di T_1 , il che comporta $T_2/T_1 > 1$, e quindi $\eta < 0$, che significa che una macchina di Carnot con tali caratteristiche ha bisogno dell'apporto di lavoro esterno per compere il ciclo. Dunque, tra due serbatoi entrambi a temperatura negativa, l'unico processo possibile è il passaggio di calore da 1 a 2, che darebbe quindi $0 < \eta < 1$ in maniera del tutto speculare al caso di temperature entrambe positive.

Se si prendesse, invece, un serbatoio con $T < 0$, che sia il serbatoio 1 o il 2 indifferentemente, e si compisse un ciclo di Carnot tra essi, il rapporto T_2/T_1 diventerebbe negativo, porgendo dunque un'efficienza $\eta > 1$.

1.2.2 Ridefinizione secondo principio della termodinamica

Quanto appena detto mette in evidenza una contraddizione: si è detto, infatti, che tra due temperature negative, è quella col valore assoluto maggiore a cedere calore a quella col valore assoluto minore. Tuttavia si è anche visto che un tale processo richiede l'apporto di lavoro esterno al sistema, cadendo in un paradosso: infatti l'unico modo per avere lavoro positivo è quello di estrarre calore dalla sorgente più fredda e farlo fluire verso quella più calda, contro il secondo principio della termodinamica, ed in particolare la formulazione di Clausius. Questo suggerisce la necessità di estendere tale principio al caso delle temperature negative. Si vedrà infatti, che la formulazione sull'entropia rimane invariata, come quella di Clausius [5], mentre dovrà essere riformulata quella di Kelvin-Planck³[12]. L'enunciato di Kelvin viene quindi riformulato come:

“è impossibile costruire una macchina termica che operi un ciclo chiuso e che non produca nessun altro effetto che:

1. *l'estrazione di calore da un serbatoio a temperatura positiva con la produzione di un'equivalente quantità di lavoro;*
2. *trasformare tutto il lavoro effettuato sulla macchina in calore che venga assorbito da un serbatoio a temperatura negativa”.*

La parte (2) dell'enunciato è evidentemente l'esatto contrario della parte (1), ma esso vale solo a temperature negative. Perché vada modificata solo una delle due formulazioni

²questo non è scontato: infatti si dimostra in [13] che non esistono stati di equilibrio nella gran parte dei casi, ma si tratterà questo fatto successivamente.

³Riportiamo le tre formulazioni classiche del secondo principio della termodinamica: (1) (Entropia) L'entropia è una variabile di stato e in un sistema isolato non può mai diminuire (almeno in un ciclo completo); (2) (Clausius) È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno; (3) (Kelvin) È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea.

appare chiaro col ragionamento seguente. Si supponga di voler costruire una macchina termica che violi la formulazione di Clausius; tale macchina funzionerà tra due serbatoi 1 e 2 a temperatura negativa, a temperature T_1 e T_2 rispettivamente, con $|T_1| < |T_2|$. In un primo momento viene estratto calore da 2 e trasformato in lavoro senza produrre altri cambiamenti. In un secondo momento lo stesso lavoro viene trasformato in calore che viene trasferito al serbatoio 1, violando apparentemente l'enunciato di Clausius. Se le temperature fossero positive, la prima fase non potrebbe assolutamente avere luogo. Nel caso considerato, invece, il primo passaggio è lecito, mentre è impossibile il secondo considerando come è stato riformulato l'enunciato di Kelvin, che rimane l'unico a dover essere modificato, dal momento che l'intero processo è impossibile, non violando dunque l'enunciato originale di Clausius. Se si prende come riferimento un sistema con spettro energetico limitato, si è visto che un incremento dell'energia a temperature negative corrisponde ad una diminuzione dell'entropia, come l'esatto contrario vale a temperature positive. Dunque quanto appena affermato è certamente sensato, dal momento che la produzione di lavoro in (1) e la produzione di calore in (2) non sono gli unici risultati del processo. Il secondo principio della termodinamica, nella nuova interpretazione dell'enunciato di Kelvin-Planck, prevede due diverse affermazioni che si contraddicono a vicenda, ma hanno luogo in due situazioni fisiche differenti, e non possono quindi essere veri simultaneamente [13]. Detto così, tale principio non può quindi essere mai violato, e la (1.12) può essere utilizzata anche a temperature negative. In questo modo si è dissuasi anche dal pensare che cicli di Carnot con rendimenti > 1 possa rendere possibile il moto perpetuo: infatti la riformulazione assicura l'inesistenza di un *perpetuum mobile*, in conseguenza al fatto che è impossibile, in entrambi i casi, creare energia ([5, 6, 13]). Per concludere, il passaggio di calore dalla sorgente a temperatura negativa a quella a temperatura positiva è irreversibile: infatti, se nella nuova formulazione del secondo principio della termodinamica, sia (1) che (2) permettono questo processo, il suo inverso li violerebbe entrambi.

Dunque, riassumendo, l'esistenza di temperature negative significherebbe:

- l'esistenza di corpi più caldi rispetto a qualsiasi altro a qualsiasi temperatura positiva;
- la possibilità di ottenere cicli di Carnot con rendimento maggiore dell'unità, da cui:
- la necessità di ridefinire il secondo principio della termodinamica, per assicurare la conservazione dell'energia.

Nel prossimo capitolo si vedranno le condizioni di esistenza di sistemi a temperatura negativa, e si calcoleranno le funzioni della meccanica statistica per essi.

Capitolo 2

Meccanica Statistica a temperature negative

Nel seguente capitolo si cercheranno di ricavare le grandezze caratteristiche della Meccanica Statistica per alcuni sistemi che ammettono temperature negative. Prima occorre però definire quali condizioni è necessario che uno di tali sistemi soddisfi affinché alcuna legge fisica sia violata .

2.1 Condizioni necessarie per l'esistenza di temperature negative

Dire che l'entropia sia una funzione che può decrescere per un certo intervallo di energia, non è sicuramente una condizione sufficiente per poter definire una temperatura negativa per un dato sistema fisico. Infatti tale requisito, per quanto possa essere caratterizzante, ha bisogno di altre condizioni che assicurano questa possibilità. Devono infatti essere soddisfatte tre condizioni fondamentali perché un sistema possa ammettere con certezza temperature negative senza cadere in contraddizione, ottenendo quindi una definizione fisicamente consistente [12].

Innanzitutto ogni elemento di un siffatto sistema deve essere in condizioni di equilibrio termico, in modo che possa essere descritto univocamente da una sola temperatura.

La condizione più importante è quella che è necessario imporre un limite superiore all'energia ottenibile attraverso i vari stati degli elementi che compongono il sistema. Supponiamo infatti di avere un sistema di particelle che può assumere diversi stati energetici W_m , ovvero, che hanno diversa energia al variare di $m \in \mathbb{Z}$: allora, all'equilibrio termico, il numero di elementi nello stato m -esimo è proporzionale al fattore di Boltzmann $\exp(-W_m/k_B T)$ ($W_m \geq 0$) [12]. Dunque per temperature negative, non solo gli stati ad energia maggiore vengono maggiormente popolati, ma si avrebbe anche che, se tale W_m potesse ottenere qualsiasi valore in \mathbb{R}_+ , sicuramente il fattore di Boltzmann divergerebbe. Dunque è naturale ammettere che tale sistema debba avere un limite superiore all'energia. Questo restringe sicuramente di molto le possibilità di ottenere sistemi

a temperatura negativa, che sono infatti molto rari. Si noti, inoltre, che quella che è una condizione imposta per evitare divergenze è in realtà la ragione fisica per cui le temperature negative possono essere definite: infatti un vincolo superiore sull'energia corrisponde ad un numero di stati $\omega(E)$ pari all'unità per quel dato valore, che è massimo, dal momento che esiste solo uno stato all'energia più alta. Per quanto affermato in precedenza, dunque, una temperatura negativa è definibile solamente in presenza di tale condizione¹.

Terza e ultima condizione che deve assumere un sistema affinché ammetta temperatura negativa è quella per cui un tale sistema deve essere completamente isolato da altri sistemi che non soddisfino nessuna delle due condizioni sopracitate, il che equivale a dire che il tempo in cui viene raggiunto l'equilibrio dal sistema è piccolo comparato con quello in cui una quantità apprezzabile di energia è guadagnata o persa tramite l'interazione con altri sistemi.

2.2 Sistemi ad energia limitata

Si è detto, nel paragrafo precedente, che uno spettro energetico limitato è essenziale per avere anche solo la possibilità di ottenere per esso una temperatura negativa. Si supponga, per quello che seguirà in questa sezione, che tutte e 3 le condizioni definite in precedenza siano rispettate, e si supponga che esista un tale sistema. Quella che seguirà sarà una descrizione matematica di un sistema a spettro limitato, proposto da Ramsey in [12], che può essere utilizzato per spiegare il comportamento dei sistemi nucleari di spin.

2.2.1 Livelli equispaziati

Supponiamo di avere N particelle con hamiltoniana

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \tag{2.1}$$

dove \mathcal{H}_0 è un termine di particella singola, dunque separabile, e che può essere scritto come

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{k=1}^N \mathcal{H}_{0k} \tag{2.2}$$

con, chiaramente \mathcal{H}_{0k} che dipende solamente dalla k -esima particella. Il secondo addendo \mathcal{H}_{int} rappresenta invece un termine di interazione, che non può quindi essere separato come è stato fatto per \mathcal{H}_0 . Certamente \mathcal{H}_{int} può essere qualsiasi cosa, e può essere anche di grandezza paragonabile ad \mathcal{H}_0 , se non addirittura più grande. Tuttavia, poiché ciò renderebbe tutto più complicato, si prenderà \mathcal{H}_{int} come un termine perturbativo, e quindi molto piccolo rispetto a \mathcal{H}_0 . Bisogna però sottolineare che quest'ultima condizione non è fondamentale per l'esistenza di temperature negative, è semplicemente un'assunzione volta alla semplificazione nella discussione di tale modello. Un'ulteriore semplificazione

¹Più correttamente, il vincolo dell'energia è necessario che sia strettamente superiore: dunque si può pensare ad un sistema in cui l'energia abbia un vincolo superiore ma non inferiore.

può essere effettuata considerando gli autovalori di \mathcal{H}_{0k} consistenti in n livelli energetici W_m equispaziati con spaziatura W . Dunque vale $W_m = mW$, con m intero compreso tra $-(n-1)/2$ e $+(n-1)/2$. Possiamo inoltre immaginare che il termine perturbativo \mathcal{H}_{int} induca delle transizioni per cui un elemento del sistema aumenta la propria energia, e un altro elemento la diminuisce.

Definendo, in modo usuale, $\beta = 1/k_B T$, con k_B la costante di Boltzmann, e con T la temperatura, si calcola la funzione di partizione canonica Q_N come

$$Q_N = e^{-A\beta} = \left[\sum_{m=-(n-1)/2}^{m=+(n-1)/2} e^{-mW\beta} \right]^N \quad (2.3)$$

dove A è l'energia libera di Helmholtz, e, spezzando la sommatoria in due serie geometriche, di cui conosciamo la somma ridotta, si trova facilmente con pochi calcoli che

$$Q_N = \left(\frac{\exp(nW\beta/2) - \exp(-nW\beta/2)}{\exp(W\beta/2) - \exp(-W\beta/2)} \right)^N = \left(\frac{\sinh(nW\beta/2)}{\sinh(W\beta/2)} \right)^N \quad (2.4)$$

Estrapolando A dal secondo membro della (2.3) si trova

$$A = -\frac{N}{\beta} \log \left(\frac{\sinh(nW\beta/2)}{\sinh(W\beta/2)} \right) \quad (2.5)$$

da cui si possono immediatamente ricavare le grandezze termodinamiche, come l'energia interna U (calcolata come somma delle W_m)

$$U = \frac{\partial[\beta A]}{\partial\beta} = -\frac{NW}{2} \left[n \coth \frac{nW\beta}{2} - \coth \frac{W\beta}{2} \right] \quad (2.6)$$

l'entropia S

$$S = k_B \beta^2 \left(\frac{\partial A}{\partial\beta} \right) = k_B N \log \left(\frac{\sinh(nW\beta/2)}{\sinh(W\beta/2)} \right) - \frac{k_B N \beta W}{2} \left[n \coth \frac{nW\beta}{2} - \coth \frac{W\beta}{2} \right] \quad (2.7)$$

e la capacità termica

$$C = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2[\beta A]}{\partial\beta^2} \right) = k_B N \left(\frac{W\beta}{2} \right)^2 \left[\frac{1}{\sinh^2(W\beta/2)} - n^2 \frac{1}{\sinh^2(nW\beta/2)} \right] \quad (2.8)$$

Esprese in termini della temperatura T , le soluzioni trovate sono soluzioni esatte. Tuttavia, la (1.7) suggerisce di andare a cercare una dipendenza esplicita dell'entropia rispetto all'energia interna. Questo purtroppo non è possibile, essendo le (2.6) e (2.7) non invertibili rispetto alla variabile β , e non si può quindi trovare un'espressione analitica esatta. Questo è possibile, tuttavia, per $n = 2$, mentre per $n > 2$ bisogna ricorrere a metodi numerici.

Una via possibile è quella di prendere un intervallo di valori di β contenente un numero abbastanza grande di essi, e calcolarne in valore per entrambe le funzioni, graficando poi questi valori insieme. Si ottiene infine il grafico in figura 2.1 per alcuni valori di n .

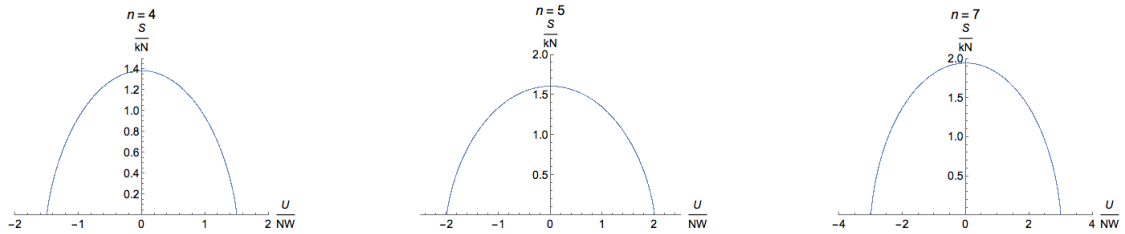


Figura 2.1: Grafici (ottenuti numericamente) dell'entropia S/kN in funzione dell'energia interna U/NW , in unità di W , ovvero ponendo $W = 1$, per i valori $n = 4, 5, 7$. L'andamento è quello previsto, ovvero entropia nulla agli estremi e massimo centrale; per ottenere tale grafico è stato necessario utilizzare entrambe le scale di temperatura, e facendo tendere β a $\pm\infty$ (che corrisponde a mandare T a 0^\pm) il sistema tende alla configurazione in cui $S = 0$ e le energie sono le massime ottenibili in modulo.

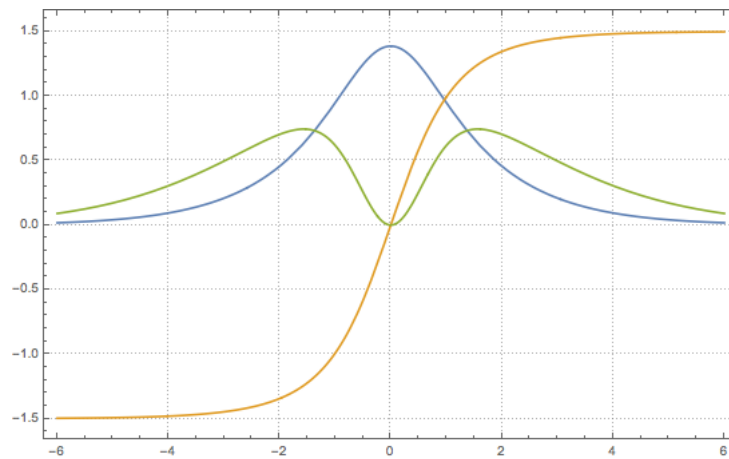


Figura 2.2: Entropia (in blu), energia interna (in arancione) e capacità termica (in verde) in funzione di $-1/T$, in unità di k/W . La scelta della variabile assicura che a sinistra abbiamo le temperature più fredde, a destra le più calde, nel senso già discusso nella sotto-sezione 1.2.1.

Per essere concordi con quanto detto prima, si possono visualizzare le funzioni trovate effettuando il cambio di variabile $T \mapsto -1/T \equiv \tau$, ottenendo il grafico 2.2 (per $n=4$).

In figura 2.2 si possono notare alcuni fatti: innanzitutto, l'energia interna assume sia valori negativi che valori positivi, per come è stata definito lo spettro energetico della singola particella: se si fosse quindi assunto, ad esempio, che la minima energia fosse nulla, a parità di spazature la curva sarebbe semplicemente traslata di una quantità $(E_{max} - E_{min})/2$; la capacità termica, invece, si annulla in 3 punti diversi, ovvero a $\tau = 0$ e a $\tau = \pm\infty$. A $\tau = -\infty$ ($T = +0$) il sistema non può più cedere calore, a $\tau = +\infty$ ($T = -0$) invece non ne può più assorbire: questo significa che -0 e $+0$ corrispondono a due stati fisici completamente differenti. Il motivo per cui la capacità termica si annulla all'infinito è invece diverso: infatti la temperatura, vicino all'infinito, cresce (decrece) molto velocemente con un piccolo incremento (decremento) dell'energia.

2.3 Sistemi di spin

Un sistema nucleare di spin è un sistema che rispetta tutte le proprietà richieste precedentemente. Per la sua semplicità è inoltre stato il primo caso in cui sono state osservate sperimentalmente temperature negative. Per esso è possibile, inoltre, trovare una forma analitica dell'entropia in funzione dell'energia, essendo paragonabile ad un sistema a due livelli.

2.3.1 Entropia

Si consideri un materiale paramagnetico, e sia esso sottoposto all'azione di un campo magnetico uniforme. Allora, i momenti magnetici di spin di ciascuna particella tenderà ad allinearsi al campo magnetico, quando si scende al di sotto di una certa temperatura. Si costruirà la meccanica statistica per un tale sistema. Questo ha, come noto, hamiltoniana

$$\mathcal{H} = -\mu_0 B \sum_{i=1}^N m_i \quad (2.9)$$

dove m_i è detto numero di spin, che può assumere i valori $\pm 1/2$. Allora si vede che questo sistema ha un comportamento analogo a quello del sistema a n livelli considerato sopra, trovando però un'espressione esatta dell'entropia in funzione dell'energia, e con spaziatura tra i livelli energetici uguale a $W = \mu_0 B$.

Dunque, si consideri il sistema

$$\begin{cases} N = N_1 + N_2 \\ E = -\frac{WN_1}{2} + \frac{WN_2}{2} \end{cases} \quad (2.10)$$

dove N_1 rappresenta il numero di particelle con l'energia $E_1 = -W/2$ e N_2 quelle con l'energia $E_2 = W/2$. Esso ha soluzioni

$$\begin{cases} N_1 = \frac{N}{2} - \frac{E}{W} \\ N_2 = \frac{N}{2} + \frac{E}{W} \end{cases} \quad (2.11)$$

sostituendo in

$$S = k_B [N \log N - N_1 \log N_1 - N_2 \log N_2] \quad (2.12)$$

la quale è data da $\omega = N!/(N_1!N_2!)$, e in cui si è poi utilizzata l'approssimazione di Stirling, si ottiene allora, rimaneggiando

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= N \log N - \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{W} \right) \log \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{W} \right) - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{W} \right) \log \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{W} \right) \\ &= N \log N - N \log \frac{N}{2} + \frac{N}{2} \left(\frac{2E}{NW} - 1 \right) \log \left(\frac{1 - \frac{2E}{NW}}{1 + \frac{2E}{NW}} \right) - N \log \left(1 + \frac{2E}{NW} \right) \\ &= N \log 2 + \frac{N}{2} \left(\frac{2E}{NW} - 1 \right) \log \left(\frac{1 - \frac{2E}{NW}}{1 + \frac{2E}{NW}} \right) - N \log \left(1 + \frac{2E}{NW} \right) \\ &= \frac{N}{2} \left(\frac{2E}{NW} - 1 \right) \log \left(\frac{1 - \frac{2E}{NW}}{1 + \frac{2E}{NW}} \right) + N \log \left(\frac{2}{1 + \frac{2E}{NW}} \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

sostituendo $W = \mu_0 B$ si arriva infine ad avere²

$$\frac{S}{k_B N} = \frac{1}{2} \left(\frac{2E}{\mu_0 B N} - 1 \right) \log \left(\frac{1 - \frac{2E}{\mu_0 B N}}{1 + \frac{2E}{\mu_0 B N}} \right) + \log \left(\frac{2}{1 + \frac{2E}{\mu_0 B N}} \right) \quad (2.14)$$

ottenendo il grafico in figura 2.3

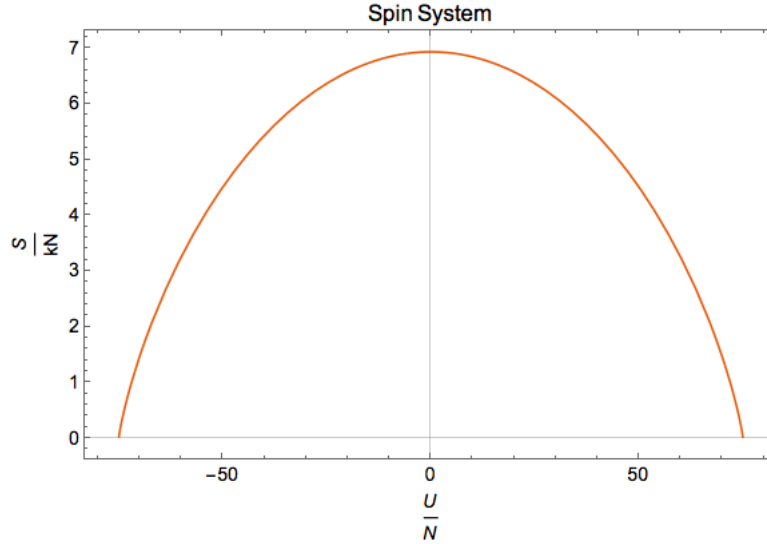


Figura 2.3: L'entropia $\frac{S}{k_B N_0}$ in funzione dell'energia $\frac{U}{N}$ per un sistema di spin $\pm \frac{1}{2}$. Per visualizzare il grafico sono stati impostati i valori $\mu_0 B = 15$ e $N = 10N_0$.

²La stessa espressione analitica (2.14) si trova calcolando la funzione di partizione canonica come nella sottosezione 2.2.1.

Questo ha un preciso significato fisico. Supponendo infatti che il sistema si trovi ad una temperatura positiva vicina allo zero assoluto, allora il sistema si trova in una situazione in cui praticamente tutti gli spin sono allineati in verso opposto al campo magnetico B , ovvero hanno segno discorde con esso. Il caso opposto, ovvero quando la temperatura tende a 0 dal basso, quindi è negativa, corrisponde alla situazione in cui tutti gli spin sono allineati nello stesso senso del campo magnetico. È evidente che si tratta di un equilibrio instabile per il sistema. Tuttavia quanto detto può essere utile per definire una modalità che consenta di ottenere questa inversione nel segno dell'energia, e dunque per passare da temperature positive a temperature negative senza il bisogno né di passare attraverso temperature infinite, né di passare attraverso lo zero, che rimane irraggiungibile, bensì effettuando una sorta di "bypass" intorno a $T = 0$. Infatti, supponendo di trovarsi nella condizione in cui, a T basse, gli spin sono allineati col campo magnetico, invertendo la direzione di quest'ultimo abbastanza velocemente, prima che essi abbiano ricevuto troppa energia, disallineandosi, la situazione finale sarà quella in cui questi sono allineati anti-parallelamente al campo, invertendo la loro temperatura. Questo è quanto è stato fatto nel famoso esperimento di Purcell & Pound [11]: studiando la magnetizzazione di cristalli di LiF (floruro di litio), che hanno proprietà paramagnetiche e lunghi tempi di rilassamento³, invertendo il segno dell'intenso campo magnetico ad esso applicato (ciò può essere fatto in circa 2-3 secondi), si è visto che la magnetizzazione del cristallo ritorna alla situazione originaria dopo circa 5 minuti, dopo aver raggiunto temperature di circa -1°K . Ciò ha portato storicamente ad introdurre la possibilità di stati fisici a temperatura negativa.

2.4 Non-esistenza di equilibri stabili

Nella sezione 2.3 si è visto che un sistema di spin si trova a temperatura positiva quando si trova nella situazione fisica in cui gli spin sono allineati in verso opposto a quello del campo magnetico nel quale sono immersi. Nella seguente sezione si vedrà che, in generale, partendo dallo stesso sistema di spin, che non esistono stati di equilibrio stabile a temperatura negativa. Tale ragionamento può essere generalizzato a qualsiasi altro sistema fisico che esista a temperatura sia positiva che negativa. Perciò, si porrà il sistema della precedente sezione a contatto con un altro che possiede entropia strettamente crescente con l'energia, come ad esempio un gas di fermioni e si supporrà, inoltre, che quest'ultimo abbia dimensioni abbastanza piccole rispetto al primo, in modo che costituisca una perturbazione per il primo. Si vedrà che tale equilibrio è instabile anche sotto queste condizioni, e che l'equilibrio termico è raggiunto necessariamente a temperature positive.

2.4.1 Sistema di spin a contatto con un gas di Fermi

Si mettano ora a contatto un sistema di spin e un gas di Fermi. Quest'ultimo ha entropia strettamente crescente quando espressa in funzione dell'energia (vedi appendice A), e dunque un suo stato di equilibrio ha sempre $T > 0$. Se $T < 0$ si avrebbe inoltre che la

³Tempo impiegato dagli spin per ritornare ad uno stato di equilibrio stabile.

quantità $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ diventerebbe immaginaria. Messa a contatto con il sistema di spin nucleari, la situazione è quella descritta in figura 2.4

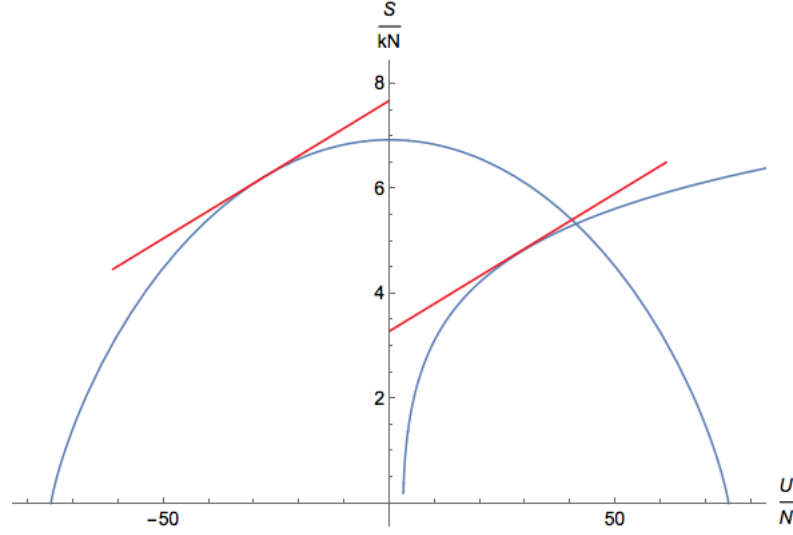


Figura 2.4: L'entropia $S/k_B N$ del sistema di spin (al centro) e quella di un gas di fermi (a destra), entrambe in funzione dell'energia interna U/N , con N che rappresenta il numero di elementi nel sistema di fermioni. Il numero di particelle nel sistema di spin è 10 volte più grande, in modo che il gas fermionico appaia come una perturbazione. Si vede che non esistono situazioni di equilibrio a temperature negative tra i due sistemi.

Si imporrà che il sistema di spin abbia un numero di particelle N_s tale che, detto N_f il numero di componenti del sistema fermionico, risulti $N_s = 10N_f$, in modo che il secondo sistema costituisca una piccola perturbazione per il primo. La condizione di equilibrio tra i due sistemi è data certamente da

$$T_s = T_f \Rightarrow \left(\frac{\partial S_s}{\partial U_s^{eq}} \right) = \left(\frac{\partial S_f}{\partial U_f^{eq}} \right) \quad (2.15)$$

con l'ovvio significato dei simboli. Se consideriamo il secondo membro della (2.15), e vedendo come è fatta l'entropia del sistema fermionico in figura 2.4, risulta ovvio che tale derivata non possa mai essere negativa. Di conseguenza non può esserla nemmeno la derivata del primo membro, e dunque non esistono stati di equilibrio a temperatura negativa neanche per il sistema di spin. Questo tuttavia non genera alcuna incoerenza: infatti, una volta che il sistema di spin a temperatura negativa viene messo a contatto con il gas di Fermi, essendo perturbato da esso aumenta la sua entropia, diminuendone però l'energia, coerentemente con quanto affermato in precedenza. L'unica conseguenza è la difficoltà a livello pratico di realizzare un sistema a temperatura negativa che si trovi in tale stato per un tempo sufficiente da consentirne l'osservazione.

2.4.2 Sistemi stabili

L'unica possibilità che è rimasta di avere un sistema che abbia uno stato di equilibrio stabile a temperatura negativa, è quella di prendere un gas che abbia un'entropia strettamente decrescente: infatti la sua temperatura necessariamente negativa e non esistono altre possibilità. Si vedrà che una possibilità è quella di ottenere un gas composto di particelle con energia cinetica negativa.

Condensato di Bose-Einstein a temperatura negativa

Un sistema stabile a temperatura negativa può essere ottenuto da un gas di bosoni intrappolato in un reticolo ottico [10]. A temperature molto basse è possibile indurre delle transizioni, tramite metodi reversibili, tali per cui, all'interno di un reticolo ottico, gli atomi si trovino ad avere una massa efficace negativa, cambiando dunque anche il segno dell'energia cinetica. Questo sarebbe uno stato stabile del sistema: l'energia cinetica del gas così ottenuto non avrebbe un limite inferiore ma avrebbe comunque un limite superiore, dal momento che essa può solo assumere valori negativi, rispettando le condizioni espresse in precedenza. Il fattore $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ diventa inoltre reale se, e solo se, sia la temperatura che la massa assumono valori negativi. Questo fenomeno è infatti quello che è stato sfruttato nell'esperimento condotto da Braun et al. [1], ottenendo un sistema stabile al di sotto dello zero assoluto.

Provando, tuttavia, a porre a contatto un tale sistema con un altro che può avere stati solamente a temperatura positiva, si avrebbe che lo stato di equilibrio risultante oscilla tra $T = -\infty$ e $T = +\infty$. Quest'ultimo fatto rende necessarie ulteriori riflessioni.

Capitolo 3

Gibbs & Boltzmann

In seguito a recenti risultati sperimentali [1], è sorto un dibattito riguardo la consistenza teorica dell'entropia di Boltzmann, a favore di una definizione alternativa ad essa, strettamente crescente con l'energia. Tale definizione è attribuita a Gibbs, e l'assoluta monotonia dell'entropia così ottenuta fa sì che l'esistenza di temperature negative non sia contemplata anche in sistemi con un vincolo superiore sull'energia. Il problema della definizione dell'entropia è nato con [3, 7, 15], provocando di conseguenza le risposte [6, 14, 16]. Tuttavia l'entropia di Gibbs è detta l'unica ad essere pienamente soddisfacente nel microcanonico anche in [2]. Il problema, dunque, non è di soluzione banale, ed è attualmente aperto.

3.1 Entropia di Gibbs

Si consideri un sistema di N particelle, con un'energia E e hamiltoniana $\mathcal{H}(\xi; \lambda_\mu)$, con le $\xi = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ punti nello spazio delle fasi e $\lambda_\mu = (V, \lambda_1, \dots, \lambda_L)$ che rappresenta altri parametri estensivi (ad esempio, il volume o un campo magnetico). Si definisce per esso la densità microcanonica come

$$\rho(\xi; E, \lambda_\mu) = \frac{[\delta(E - \mathcal{H})]}{\omega} \quad (3.1)$$

dove $\omega = Tr[\delta(E - \mathcal{H})]$ è la già incontrata densità di stati, e δ corrisponde alla delta di Dirac. Si può definire la densità di stati integrata

$$\Omega(E, \lambda_\mu) = Tr[\Theta(E - \mathcal{H})] \quad (3.2)$$

legata a ω da

$$\omega = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (3.3)$$

dove quindi Θ corrisponde alla funzione di Heavside. L'entropia di Gibbs [3] è definita quindi come

$$S_G = k_B \log \Omega \quad (3.4)$$

La differenza sostanziale tra le due definizioni sta nel modo in cui sono conteggiati gli stati energetici all'energia E : nella definizione di Boltzmann, che si ricorda essere

$$S_B = k_B \log \omega \quad (3.5)$$

la densità di stati ω rappresenta il numero di stati all'energia E . Nella definizione proposta in [3], invece, vengono conteggiati tutti gli stati fino all'energia E , e dunque la corrispondente entropia è una funzione monotona crescente. Per questo motivo, le entropie di Boltzmann e di Gibbs sono dette, rispettivamente, di superficie e di volume.

Prendendo dunque la derivata rispetto all'energia ($\partial S_G / \partial E$), la temperatura diventa

$$T_G = \left(\frac{\partial S_G}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{1}{k_B} \frac{\Omega}{\omega} \quad (3.6)$$

contro

$$T_B = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{1}{k_B} \frac{\omega}{\omega'} \quad (3.7)$$

dove $\omega' = \partial \omega / \partial E$. Si dimostra in [6, 8] che le due definizioni sono equivalenti nel limite termodinamico, per sistemi classici. Infatti Ω può essere alternativamente definito, in ambito classico, come

$$\Omega(E + \Delta) - \Omega(E) = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \Delta = \omega \Delta \quad (3.8)$$

ed è utile in questo ambito per la semplicità di conto a livello pratico. Fisicamente, questa equivalenza corrisponde al fatto che per un gas classico il numero di stati aumenta molto velocemente con l'energia, tanto che considerare tutti gli stati con energia $\leq E$ o quelli compresi tra E e $E + \Delta$, con $\Delta \ll E$, è indifferente. Dunque la differenza tra i due conteggi è trascurabile nel limite termodinamico (si veda l'appendice B).

Tuttavia questa differenza diventa importante quando si considerano sistemi a spettro energetico limitato: infatti il numero di stati ad una certa energia può diminuire quando ci si avvicina all'energia massima raggiungibile. Dunque, mentre Ω comunque aumenta, contando tutti gli stati fino all'energia considerata, ω si comporta in modo più interessante: quando diminuisce, all'aumentare dell'energia, la derivata (1.7) diventa negativa, e con essa la temperatura. È necessario, quindi, stabilire quale delle due definizioni di entropia sia quella corretta, e solo una può esserlo.

3.2 Un criterio di consistenza

L'entropia di Gibbs e l'entropia di Boltzmann si contrappongono per quanto riguarda il conteggio degli stati, portando talvolta a due risultati fisicamente opposti. Inoltre, occorre studiare a fondo la connessione che esse hanno con la termodinamica, ed in particolare con la sua struttura differenziale.

3.2.1 Consistenza dell'entropia di Gibbs

Innanzitutto si mostra che l'entropia di Gibbs rispetta pienamente la struttura differenziale della termodinamica. Si consideri, a tal proposito, una generale entropia $S(E, V, \lambda_\mu)$, dove le $\lambda_\mu = (V, \lambda_1, \dots, \lambda_L)$ sono dei parametri estensivi. Si definisce la media microcanonica di una certa grandezza F come

$$\langle F \rangle_E = Tr[F\rho] \quad (3.9)$$

con ρ la densità microcanonica (3.1). Si consideri poi una trasformazione infinitesima dell'entropia

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV + \sum_{i=1}^L \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_i} \right) d\lambda_i \\ &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV + \sum_{i=1}^L \frac{F_i}{T} d\lambda_i \end{aligned} \quad (3.10)$$

dove $p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)$ è la pressione termodinamica, e le $F_i \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_i} \right)$ sono le forze coniugate alle λ_i . Per una trasformazione adiabatica, una volta fissati tutti gli altri parametri λ_i , la pressione è data, per consistenza, da

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle \quad (3.11)$$

In generale, questo è esteso a tutte le variabili estensive, e il fatto che un'entropia termodinamica consistente debba soddisfare la struttura differenziale della termodinamica, espressa con la (3.10), porta al criterio di consistenza

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_\mu} \right)_E = - \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda_\mu} \right)_S = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_\mu} \right\rangle \quad (3.12)$$

La dimostrazione che questo valga per l'entropia di Gibbs è semplice. Svolgendo il conto, infatti, si ha

$$\begin{aligned} T_G \left(\frac{\partial S_G}{\partial \lambda_\mu} \right) &= \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial \lambda_\mu} Tr [\Theta(E - \mathcal{H})] = -\frac{1}{\omega} Tr \left[-\frac{\partial}{\partial \lambda_\mu} \Theta(E - \mathcal{H}) \right] \\ &= - Tr \left[\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_\mu} \right) \frac{\delta(E - \mathcal{H})}{\omega} \right] = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_\mu} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

che è quanto si voleva.

3.2.2 Consistenza dell'entropia di Boltzmann

Lo stesso criterio di consistenza è soddisfatto dall'entropia di Boltzmann S_B . È facile verificarlo per l'ensemble canonico. In esso la media di una certa grandezza F è definita come

$$\langle F \rangle_T = \frac{Tr [(F)e^{-\beta \mathcal{H}}]}{Tr [e^{-\beta \mathcal{H}}]} \quad (3.14)$$

con $\beta = 1/(k_B T)$. Come noto da [8], l'energia libera di Helmholtz è data da

$$e^{-\beta A} = Tr[e^{-\beta \mathcal{H}}] \quad (3.15)$$

derivando ambo i membri rispetto a λ_μ si ottiene

$$-\beta \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda_\mu} \right)_T e^{\beta A} = -\beta Tr \left[\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_\mu} \right) e^{-\beta \mathcal{H}} \right] \quad (3.16)$$

e dividendo per β e la (3.15) si ottiene

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda_\mu} \right)_T = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_\mu} \right\rangle_T \quad (3.17)$$

Dalla definizione di $A = E - TS$ deriva che

$$-\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda_\mu} \right) = T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_\mu} \right) \quad (3.18)$$

da cui segue immediatamente che la (3.17) soddisfa il criterio di consistenza (3.12). Per dimostrarlo nel microcanonico, si sono già definite la media microcanonica nella (3.9) e la media nel canonico nella (3.14). Da $\omega = Tr[\delta(E - \mathcal{H})]$ segue inoltre che

$$Tr[\delta(E - \mathcal{H})] = e^{S_B/k_B} \quad (3.19)$$

allora si scrive, utilizzando la definizione di δ di Dirac¹, per una qualsiasi grandezza F

$$Tr \left[(F) e^{-\beta \mathcal{H}} \right] = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} Tr \left[(F) \delta(E - \mathcal{H}) \right] \quad (3.20)$$

Allora, utilizzando la (3.9) e la (3.14) si ha, ricordando che

$$Tr \left[e^{-\beta \mathcal{H}} \right] = \sum_n e^{-\beta E_n} = e^{-\beta A} \quad (3.21)$$

utilizzando la (3.9) e la (3.14) si ha

$$e^{-\beta A} \langle F \rangle_T = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} Tr \left[\delta(E - \mathcal{H}) \right] \langle F \rangle_E = \int_0^\infty dE e^{-\beta E + S_B/k_B} \langle F \rangle_E \quad (3.22)$$

Incrementando la grandezza del sistema, ovvero passando al limite termodinamico, le quantità in entrambi i membri sono dominate dagli esponenziali. Dunque si può scrivere

$$-\beta A = -\beta E + \frac{S_B}{k_B} \Rightarrow A = E - TS \quad (3.23)$$

che non è nient'altro che la definizione di energia libera. Inoltre le precedenti equazioni dimostrano l'equivalenza tra gli ensemble, dal momento che risulta

$$\langle F \rangle_T = \langle F \rangle_E \quad (3.24)$$

¹Una delle definizioni di δ di Dirac è data da $f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) \delta(x - y) dy$.

Per concludere si deriva la (3.23) rispetto a λ_μ , lasciando

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda_\mu}\right)_T = -T_B \left(\frac{\partial S_B}{\partial \lambda_\mu}\right)_E \quad (3.25)$$

Ricordando quanto dimostrato in precedenza, ovvero usando la (3.17), si conclude che anche nel microcanonico, l'entropia di Boltzmann S_B soddisfa il criterio di consistenza proposto in [3], nel limite termodinamico.

3.3 Entropia di Gibbs in sistemi piccoli

Per un gas classico in 3 dimensioni, si calcolano usualmente tutti gli stati con energia compresa tra $0 \leq \mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E$, per semplicità, dal momento che poi, nel limite termodinamico, questo equivale a contare gli stati compresi in un intervallo $E \leq \mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E + \Delta$. Questo è, dunque, per un gas d -dimensionale

$$\Omega(E, V) = \text{const} \cdot E^{dN/2} V^N \quad (3.26)$$

3.3.1 Equipartizione dell'energia

Le due entropie danno risultati differenti anche quando si considera l'equipartizione dell'energia. L'energia fornita da essa è, rispettivamente per S_B e S_G

$$E = \left(\frac{dN}{2} - 1\right) k_B T_B \quad (3.27)$$

$$E = \left(\frac{dN}{2}\right) k_B T_G \quad (3.28)$$

In questo modo, L'entropia di Gibbs riflette esattamente l'energia di un gas classico. La differenza è evidente, però, solo per sistemi piccoli, ovvero sistemi di poche particelle: infatti, nel limite termodinamico le due grandezze coincidono.

3.3.2 Oscillatore armonico

Provando a considerare un oscillatore armonico, che come noto, ha autovalori

$$E_n = \hbar\nu \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (3.29)$$

con $n \in \mathbb{N} + \{0\}$. Se si ha una sola particella, solo il conteggio "à la Gibbs" fornisce un risultato consistente. Così, infatti, $\Omega = n + 1$ che fornisce, unito alla (3.29) e alla definizione di entropia di Gibbs, l'equazione di stato

$$k_B T_G = \frac{\hbar\nu}{2} + E \quad (3.30)$$

e la capacità termica

$$C = \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)^{-1} = k_B \quad (3.31)$$

L'entropia di Boltzmann, per contro, è la stessa per ogni stato energetico, dando una temperatura $T_G = \infty$.

3.3.3 Buca di potenziale infinita

Una particella quantistica confinata in una buca di potenziale di ampiezza L ha autovalori

$$E_n = \frac{\hbar\pi^2}{2m} \frac{n^2}{L^2} \quad (3.32)$$

dove $n \in \mathbb{N}$. Si dimostra [3] che per l'entropia di Gibbs si ottiene l'equazione di stato

$$k_B T_G = 2E \quad (3.33)$$

e pressione

$$P_G = T_G \left(\frac{\partial S_G}{\partial L} \right) = \frac{2E}{L} \quad (3.34)$$

Inoltre, derivando la (3.32) si trova esattamente

$$P = -\frac{\partial E}{\partial L} = \frac{2E}{L} = P_G \quad (3.35)$$

L'entropia di Boltzmann fornisce invece

$$k_B T_B = -2E \quad (3.36)$$

$$P_B = T_B \left(\frac{\partial S_B}{\partial L} \right) = -\frac{2E}{L} \quad (3.37)$$

fornendo dunque $P_B \neq P$.

L'entropia di Gibbs si comporta molto bene con sistemi di poche particelle, fornendo risultati coerenti. Tuttavia occorre sottolineare due fatti: innanzitutto ci si trova nel microcanonico, che non è sensato per poche particelle. Inoltre, il fatto di trovare pressioni negative, non costituisce un problema: si dimostra [16] che è possibile costruire un semplice sistema che possa avere stati a pressioni negative.

3.4 Principio “zero”

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

Si ricordano le proprietà chiave che devono essere soddisfatte da un sistema termodinamico affinché possano essere descritti dalla meccanica statistica:

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

Si consideri ora un sistema ad una certa energia E , composto da due sottosistemi 1 e 2 ad energie rispettivamente E_1 e E_2 . Si suppone inoltre che le energie di interazione tra i due sottosistemi sia molto piccola, in modo che possa essere trascurata. L’energia totale è allora $E = E_1 + E_2$. Dunque, considerando parallelamente le due densità di stati “à la Boltzmann” e “à la Gibbs”, si ha che esse valgono

$$\omega_T(E_1, E_2) = \omega_1(E_1)\omega_2(E_2) \quad (3.38)$$

e

$$\Omega_T(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \quad (3.39)$$

Nonostante le due espressioni appaiano uguali, esse differiscono per il fatto che la seconda conteggia tutti gli stati che soddisfano $E_1 + E_2 \leq E$, a differenza della prima che conteggia solamente quelli con $E_1 + E_2 = E$. La soluzione di Boltzmann deriva direttamente dal fatto che quando si costruisce la meccanica statistica, si invoca quella che in [6] è chiamata “ipotesi ergodica”: nel limite termodinamico, all’equilibrio, dal sistema non sono visitati stati con energia minore di E . Considerando l’esempio di un gas classico, lo stato d’equilibrio è dominato dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann, che riempie quasi completamente lo spazio delle fasi a $6N$ dimensioni, chiamato spazio Γ , anche se si conteggiano tutti i possibili stati ad energie diverse da quella considerata. Inoltre, tutti gli stati all’energia E sono equiprobabili. Questo può essere considerato il modo più semplice di costruire la meccanica statistica, e tale principio non può certamente essere applicato alla densità di stati $\Omega(E)$, dal momento che gli stati con energia diversa da E sono ininfluenti. Dunque, nonostante i due conteggi siano equivalenti in un gas classico, nel limite termodinamico, la differenza in un sistema a spettro limitato è cruciale.

Ritornando al discorso iniziato precedentemente, la condizione soddisfatta dal conteggio degli stati di Gibbs può essere vista semplicemente come un “tetto energetico” che non può essere superato dall’intero sistema. Questo implica che, ad esempio, se si fornisce energia al sottosistema con E_1 , non necessariamente si ha un trasferimento di energia ΔE dal sottosistema 1 al sottosistema 2. Per stabilire una connessione con la termodinamica è necessario che l’energia del sistema sia esattamente $E = E_1 + E_2$, ovvero che i sottosistemi 1 e 2 abbiano energie ben definite. Infatti, usando ω si ha, per un trasferimento infinitesimo di energia da 1 a 2

$$\frac{\partial \log \omega_T(E_1, E_2)}{\partial E_1} = 0 \quad (3.40)$$

se l’energia totale viene conservata, allora $dE_1 = -dE_2$, e dunque si ottiene

$$\frac{\partial \log \omega(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \log \omega(E_2)}{\partial E_2} \quad (3.41)$$

che fornisce la ben nota condizione di equilibrio $T_1 = T_2$. Dal momento che per Ω un incremento di energia in 1 non implica necessariamente uno scambio di energia tra 1 e 2, allora la condizione $dE_1 = -dE_2$ non è soddisfatta. Di conseguenza, non è possibile scrivere per essa un'espressione analoga alla (3.41).

Che quest'ultimo non valga si può vedere velocemente provando a prendere in considerazione il sistema di spin della sezione 2.3. Provando a porre tale sistema nella condizione in cui gli stati ad alta energia sono più popolati, questo avrà una certa temperatura $T_B < 0$. Si può immaginare di costruire lo stesso sistema con una certa $T_G > 0$. Si supponga in seguito di mettere il sistema di spin s a contatto, ad esempio, con un gas di Fermi f , come fatto nella sezione 2.4, alla stessa temperatura T_G . Tuttavia è assurdo che i due sistemi stiano in equilibrio tra loro: infatti il sistema di spin per come è stato descritto, cedrebbe energia, e quindi calore, al gas di fermioni, innalzando l'entropia di entrambi ("à la Boltzmann"): tuttavia, $T_{G,s} = T_{G,f}$ corrisponde, usualmente, ad una situazione in cui non avviene scambio di calore. Per contro, l'entropia di Boltzmann soddisfa questo requisito, nonostante il sistema di spin sia instabile e lo stato di equilibrio sia necessariamente con temperatura positiva. Per questa, però, si ottiene giustamente $T_{B,s}^{eq} = T_{B,f}^{eq}$ quando il sistema raggiunge l'equilibrio termico.

3.5 S_G e S_B nel microcanonico

La struttura differenziale della termodinamica è cruciale per spiegare il funzionamento di essa. In particolare, il fatto che l'elemento infinitesimo di calore sia un differenziale non esatto, utilizzando il linguaggio delle forme differenziali si arriva ad un fattore integrante uguale all'inverso della temperatura che rende esatta la forma differenziale per l'entropia così ottenuta. L'entropia è quindi vista come una primitiva per tale forma differenziale lineare.

È stato verificato di recente [2] che questa proprietà è verificata per l'entropia di Gibbs. In particolare, si preme sul fatto che una termodinamica consistente debba soddisfare due requisiti essenziali:

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

3.5.1 Fattore integrante per il calore

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

$$\delta Q = dE + \sum_{\mu} F_{\mu}(E, \lambda) d\lambda_{\mu} \quad (3.42)$$

esatta, dal momento che, come noto [5], δQ è un differenziale non-esatto. Si supponga che per uno sperimentatore siano modificabili i parametri E e λ_{μ} , e che si voglia far evolvere un dato sistema da uno stato con (E, λ_{μ}) ad un altro con $(E + dE, \lambda_{\mu} +$

$d\lambda_\mu$). Allora, tramite una variazione infinitesima $d\lambda_\mu$, il sistema si trova ad uno stato con $(E + \delta w, \lambda_\mu + d\lambda_\mu)$, poiché le forze coniugate F_i compiono sul sistema il lavoro $\delta w = -\sum_\mu F_\mu(E, \lambda_\mu)d\lambda_\mu$. Per arrivare, dunque, allo stato desiderato, occorre fornire al sistema un'ulteriore quantità di energia $\delta Q = dE - \delta w$.

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.43)$$

Gibbs

Utilizzando la definizione di forza coniugata $F_\mu = (\partial S/\partial E)^{-1}(\partial S/\partial \lambda)$, e prendendo la definizione di entropia di Gibbs (3.4) si ha

$$F_\mu(E, \lambda) = \frac{1}{\omega} \frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial \lambda_\mu} \quad (3.44)$$

Si ottiene, dunque

$$\delta Q = dE + \frac{1}{\omega} \sum_\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\mu} \quad (3.45)$$

e dunque appare chiaro che

$$\omega \delta Q = \omega dE + \sum_\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\mu} d\lambda_\mu = \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE + \sum_\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\mu} d\lambda_\mu = d\Omega \quad (3.46)$$

Tuttavia, questo definisce solamente una famiglia di fattori integranti: questa può essere trovata considerando una qualsiasi funzione differenziale $g(\Omega)$, il cui differenziale è

$$dg = \frac{\partial g(\Omega)}{\partial \Omega} d\Omega = \left(\frac{\partial g(\Omega)}{\partial \Omega} \omega \right) \delta Q = \frac{\partial g(\Omega)}{\partial E} \delta Q \quad (3.47)$$

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

$$\beta = \frac{\partial g(\Omega)}{\partial E} \quad (3.48)$$

Le primitive della forma differenziale sono quindi della forma

$$f(E, \lambda) = g(\Omega(E, \lambda)) \quad (3.49)$$

Infatti, se si considera una superficie adiabatica con $\delta Q = 0$, automaticamente si ha $d\Omega = 0$. Le primitive della forma differenziale sono anch'esse nulle. Dunque l'unico modo affinché si abbia ciò è che f sia funzione di Ω .

Boltzmann

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

$$F_\mu = \frac{1}{\omega'} \frac{\partial \omega}{\partial \lambda_\mu} \quad (3.50)$$

dove $\omega' = \partial \omega / \partial E$. Con conti analoghi si trova che la famiglia di fattori integranti è data dalla relazione

$$dg = [g'(\omega)\omega']\delta Q \Rightarrow \beta = \frac{\partial}{\partial E} g(\omega) \quad (3.51)$$

Allo stesso modo, una superficie adiabatica, per la quale $\delta Q = 0$ porge le primitive

$$f(E, \lambda) = g(\omega(E, \lambda)) \quad (3.52)$$

Andando a verificare esplicitamente la chiusura (e dunque l'esattezza) della forma differenziale (3.42), è soddisfatta per entrambe le entropie, scrivendo il fattore integrante $1/T$ in funzione di esse (appendice C).

3.5.2 Limite del gas classico

Quando si ricava il numero di stati nello spazio Γ per un gas classico nel microcanonico, si è soliti [8] calcolarlo utilizzando tutto il volume a disposizione nello spazio delle fasi, sotto ad una certa energia. Questo perché, sapendo che nel limite termodinamico la correzione è trascurabile, l'utilizzo del volume Ω rende più semplice la soluzione. Tale volume, che si ricorda essere uguale a

$$\Omega(E, V) = \text{const} \cdot E^{3N/2} V^N \quad (3.53)$$

fornisce, per integrazione, la relazione tra ω e Ω

$$\omega = \left(\frac{3N}{2E} \right) \Omega \quad (3.54)$$

Utilizzando la legge dei gas perfetti $PV = Nk_B T$ e l'energia di un gas classico si ottiene subito

$$T = k_B \frac{\Omega}{\omega} = \frac{\partial}{\partial E} (k_B \log \Omega) = \frac{\partial S_G}{\partial E} = T_G \quad (3.55)$$

Dunque l'entropia di Gibbs fornisce l'espressione esatta nel limite di un gas classico. Con l'entropia di Boltzmann non è esattamente la stessa cosa: provando a derivare nuovamente la (3.54) si ottiene

$$\omega' = \text{const} \cdot \frac{3N}{2} \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) E^{3N/2-2} V^N = \left(\frac{3N}{2E} - \frac{1}{E} \right) \omega \quad (3.56)$$

Utilizzando, come prima, la legge dei gas perfetti e l'espressione dell'energia $E = 3PV/2$ si ottiene

$$\omega' = \frac{1}{k_B T} \left(1 - \frac{2}{3N} \right) \omega \quad (3.57)$$

Questa è un'espressione analoga a quella precedentemente ottenuta, con un fattore additivo $\propto 1/N$. Tuttavia, poiché si è considerato in partenza l'ensemble microcanonico, esso è necessariamente nel limite di N grande, e il suddetto termine, dunque, si cancella. Si ottiene, quindi

$$\omega' = \frac{1}{k_B T} \omega \Rightarrow T = \frac{1}{k_B T} \frac{\omega}{\omega'} = \frac{\partial}{\partial E} (k_B \log \omega) = \frac{\partial S_B}{\partial E} = T_B \quad (3.58)$$

Per concludere, il risultato è analogo per le due entropie: il termine additivo visto, infatti, non è osservabile, dal momento che provoca fluttuazioni dell'ordine di $1/\sqrt{N}$, non osservabili su scala macroscopica [16].

3.6 Temperature negative ed ensemble canonico

Lo stesso ragionamento seguito nella sezione 3.5 può essere esteso ad ensemble diversi da quello microcanonico. Se si considera, ad esempio, l'ensemble canonico, con densità

$$\rho(\xi; \lambda_\mu, \beta) = e^{-\beta \mathcal{H}(\xi; \lambda_\mu)} \quad (3.59)$$

e con forze coniugate

$$F_\mu = - \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_\mu} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\xi; \lambda_\mu)}}{Q(\lambda_\mu, \beta)} \quad (3.60)$$

con Q la funzione di partizione canonica. Seguendo lo stesso ragionamento di prima, segue immediatamente che $\beta = 1/k_B T$ è fattore integrante per la forma differenziale 3.43, fornendo come primitiva l'entropia per l'ensemble di Gibbs (canonico) [8]

$$S(\beta, \lambda_\mu) = - \frac{k_B}{h^{3N}} \int d\mathbf{q}d\mathbf{p} \rho \log \rho \quad (3.61)$$

Nulla, però, impedisce a β di assumere anche valori negativi.

Capitolo 4

Conclusioni

Il concetto più intuitivo di entropia è quello di misura del “disordine”. Per un sistema termodinamico, ad esempio, lo stato più ordinato è quello meno degenere, cioè quello che ha il minor numero di possibili configurazioni le quali portano complessivamente allo stesso stato fisico macroscopico. Prendendo come esempio un sistema di spin, è chiaro che la configurazione di massima energia, come quella di energia minima, corrispondono a stati completamente ordinati. In particolare, vi è una sola possibile configurazione, per entrambi, per ottenere tali stati. È evidente che la formulazione di Gibbs non soddisfa a questa nozione intuitiva di entropia: sotto quest’ottica, lo stato ad energia massima di un sistema con spettro energetico limitato sarebbe lo stato con la maggiore degenerazione per esso.

L’entropia di Gibbs soddisfa perfettamente la struttura differenziale della termodinamica ed è pienamente consistente con essa sotto molti aspetti. Inoltre si comporta bene con sistemi piccoli, ovvero con poche particelle. In meccanica statistica sono contemplati sistemi con poche particelle, ma solo quando viste nell’ottica dell’interazione con un sistema più grande, ovvero nell’ensemble canonico o nel grancanonico. L’ensemble microcanonico è riferito ad un sistema completamente isolato, e nel ricavarlo c’è l’assunzione di un numero grande di particelle, altrimenti l’entropia non sarebbe nemmeno estensiva. Non è sensato, dunque, definire una termodinamica con poche particelle nel microcanonico. Al contrario, tutti gli scarti nei risultati ottenuti dall’entropia di Boltzmann da quella di Gibbs, quali l’equipartizione dell’energia e il limite di gas ideale classico, sono dell’ordine dell’inverso del numero di particelle N , e quindi trascurabili, se si considera che nel limite termodinamico, in cui il microcanonico è sensato, tali scarti producono fluttuazioni dell’ordine di $1/\sqrt{N}$, e dunque non osservabili in contesto macroscopico [16]. Si è visto, durante la trattazione, che nel limite termodinamico sono soddisfatte dall’entropia di Boltzmann tutte le proprietà che sono soddisfatte da quella di Gibbs. Solo una, cioè quella che assicura che più corpi a contatto termico giungono ad avere, all’equilibrio, la stessa temperatura, è soddisfatta solamente dall’entropia di Boltzmann, e viene a mancare, dunque, il pilastro di tutta la termodinamica quando si utilizza l’entropia di Gibbs.

Infine, considerando il differenziale dell’entropia, e considerandone la sua struttura, si

è giunti a dire che la temperatura è un fattore integrante necessario al fine rendere esatto il differenziale del calore, e assicurare che la termodinamica abbia una sua struttura differenziale sensata. Si è visto che nel canonico si giunge in modo naturale a dire che stati a temperatura negativa sono contemplati, e non portano a contraddizioni. Se nel microcanonico questo non fosse possibile, verrebbe a cadere l'equivalenza tra gli ensemble.

Concludendo, nessuna argomentazione è in grado di sostenere la non-esistenza di temperature negative in un sistema con spettro energetico limitato superiormente. È chiaro che tali stati sono in generale equilibri instabili per questi sistemi; tuttavia, sono una possibilità per questi. Inoltre, considerando quanto sperimentalmente provato [1], l'esistenza di un sistema stabile a temperature negative è correlato all'esistenza di energie cinetiche negative [10], argomento che potrebbe offrire alcuni spunti interessanti per altri ambiti di ricerca.

Appendice A

Entropia di un gas di Fermi

L'entropia di un gas di fermioni si ricava velocemente dalla definizione di energia libera di Helmholtz

$$A = U - TS \quad (\text{A.1})$$

da cui, per inversione

$$S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T} \quad (\text{A.2})$$

Si può dimostrare che per un gas di Fermi ideale, l'energia libera vale

$$A = k_B T N \alpha - k_B T \log \mathcal{Z} \quad (\text{A.3})$$

dove $\alpha = \log z$ è il logaritmo della fugacità termica, quindi $\alpha = \beta\mu$, dove si è indicato con μ il potenziale chimico, $\beta = 1/k_B T$, e $\mathcal{Z} = PV/k_B T$ è la funzione di partizione grandcanonica. Sostituendo questa espressione nella A.2, sapendo inoltre che $U = (3/2)pV$ si ottiene

$$S = \frac{5}{3} k_B \beta U - k_B N \alpha \quad (\text{A.4})$$

Rimangono da trovare i parametri α e β , e questo è possibile dalle relazioni

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{\Lambda^3} f_{3/2}(\alpha) \\ E &= \frac{1}{\Lambda^3} f_{5/2}(\alpha) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

dove le f_ν sono le funzioni di Fermi¹

$$f_\nu(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{e^{x-\alpha} + 1} \quad (\text{A.6})$$

¹Se si utilizza $\alpha = \log z$ come parametro per le funzioni di Fermi, allora la dipendenza corretta è $f_\nu(\alpha) = f_\nu(e^\alpha)$.

Per ottenere, dunque, il grafico dell'entropia in funzione dell'energia, basta invertire rispetto a β la prima delle (A.5), e sostituirle nella seconda. si ottiene così il sistema

$$\begin{aligned}\frac{S}{k_B N} &= \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(\alpha)}{f_{3/2}(\alpha)} \\ \frac{E}{N} &= \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{f_{5/2}(\alpha)}{[f_{3/2}(\alpha)]^{5/3}}\end{aligned}\tag{A.7}$$

che sono entrambe funzioni solo di α . Da qui si può procedere numericamente come fatto per il sistema a n livelli equispaziati, ottenendo il grafico che appare in figura 2.4.

Appendice B

Relazione tra T_B e T_G nel limite termodinamico

Si è detto che le entropie di Boltzmann e di Gibbs sono definite come

$$\begin{aligned} S_B &= k_B \log \omega(E) \\ S_G &= k_B \log \Omega(E) \end{aligned} \tag{B.1}$$

dove ω e Ω sono legate dalla relazione

$$\omega(E) = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \tag{B.2}$$

Dunque le due definizioni di entropia possono essere espresse l'una in funzione dell'altra. Ciò comporterà, in particolare, che se entrambe sono monotone crescenti, esse sono equivalenti nel limite termodinamico. Al contrario, quando S_B è decrescente, si può trovare una relazione tra T_B e T_G che mostri che T_G è sempre maggiore di zero.

Dall'entropia di Gibbs discende la temperatura

$$\frac{1}{T_G} = \left(\frac{\partial S_G}{\partial E} \right) \tag{B.3}$$

La relazione tra Ω e ω porge, ricordando che $\omega = e^{S_B/k_B}$

$$\Omega = \int_0^E dE' e^{S_B(E')/k_B} \tag{B.4}$$

La temperatura T_G , come si vede in [3], si può scrivere come

$$T_G = \frac{1}{k_B} \frac{\Omega}{\omega} \tag{B.5}$$

da cui risulta

$$T_G = \frac{1}{k_B} \int_0^E dE' e^{\frac{1}{k_B}[S_B(E') - S_B(E)]} \tag{B.6}$$

Da qui in poi si distinguono due casi; se S_B è una funzione monotona crescente con l'energia, o se è decrescente per un certo intervallo.

Nel primo caso, detta $\Delta E = E - E'$, facendo avvicinare E' ad E , si può fare l'approssimazione

$$S_B(E') - S_B(E) = -\frac{\Delta E}{T_B} + \mathcal{O}(\Delta E^2) \quad (\text{B.7})$$

dove si è utilizzata la definizione di $T_B = (\partial S_B / \partial E)$. Nell'approssimazione di sistemi grandi, la correzione ΔE diventa piccola, dunque possiamo estendere l'integrale a tutta la retta reale positiva. Dunque la (B.6) diventa

$$T_G = \frac{1}{k_B} \int_0^\infty d(\Delta E) e^{-\frac{1}{k_B} \frac{\Delta}{T_B}} \quad (\text{B.8})$$

dove si è effettuato un cambio di variabile con ΔE . L'integrale si risolve facilmente, e nel limite termodinamico risulta esattamente

$$T_G = T_B \quad (\text{B.9})$$

Nel secondo caso, il massimo dell'argomento dell'esponenziale nella (B.6) si trova tra gli estremi d'integrazione, diciamo ad un valore E^* . Si può dunque approssimare l'integrale nel massimo, ottenendo

$$T_G = \frac{1}{k_B} e^{\frac{1}{k_B} [S_B(E^*) - S_B(E)]} = \frac{1}{k_B} e^{-\frac{1}{k_B} \frac{\Delta E}{T_B}} \quad (\text{B.10})$$

Se si pone $T_B < 0$, T_G risulta ancora positiva, dal momento che l'esponenziale ha valori solo in \mathbb{R}_+ .

Appendice C

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

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

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

C.1 Entropia di Gibbs

L'entropia di Gibbs è definita come

$$S_G = k_B \log \Omega(E, \lambda_\mu) \quad (\text{C.2})$$

La temperatura, calcolata con essa, vale, di conseguenza

$$T_G = \frac{1}{k_B} \frac{\Omega}{\omega} \quad (\text{C.3})$$

Definite, infine, le forze coniugate come

$$F_\mu = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_\mu} \right) \quad (\text{C.4})$$

il differenziale dell'entropia diventa allora, considerando, per semplicità, come variabile estensiva solo il volume V

$$dS = \left(k_B \frac{\omega}{\Omega} \right) dE + \left(k_B \frac{\omega}{\Omega} \right) \frac{1}{\omega} \frac{\partial \Omega}{\partial V} dV \quad (\text{C.5})$$

ed essa ha la forma

$$dS = a_E dE + a_V dV \quad (\text{C.6})$$

con $a_E = (k_B \omega / \Omega)$ e $a_V = (k_B \omega / \Omega)(1/\omega)(\partial \Omega / \partial V)$. La condizione di chiusura è dunque

$$\frac{\partial a_E}{\partial V} = \frac{\partial a_V}{\partial E} \quad (\text{C.7})$$

Il primo membro diventa

$$\frac{\partial a_E}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(k_B \frac{\omega}{\Omega} \right) = k_B \left(\frac{\frac{\partial \omega}{\partial V} \Omega - \omega \frac{\partial \Omega}{\partial V}}{\Omega^2} \right) \quad (\text{C.8})$$

Il secondo membro è invece

$$\frac{\partial a_V}{\partial E} = k_B \left(\frac{1}{\Omega^2} \frac{\partial \Omega}{\partial E} + \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial E \partial V} \right) = k_B \left(\frac{\Omega \frac{\partial^2 \Omega}{\partial E \partial V} - \frac{\partial \Omega}{\partial E} \frac{\partial \Omega}{\partial V}}{\Omega^2} \right) \quad (\text{C.9})$$

Poiché $\omega = (\partial \Omega / \partial E)$, la forma differenziale è chiusa.

C.2 Entropia di Boltzmann

L'entropia di Boltzmann è definita come

$$S_B = k_B \log \omega(E, \lambda_\mu) \quad (\text{C.10})$$

e porge una temperatura

$$T_B = \frac{1}{k_B} \frac{\omega}{\omega'} \quad (\text{C.11})$$

con $\omega' = (\partial \omega / \partial E)$. La forma differenziale dS diventa ora, con le stesse assunzioni fatte precedentemente

$$dS = \left(k_B \frac{\omega'}{\omega} \right) dE + \left(k_B \frac{\omega'}{\omega} \right) \left(\frac{1}{\omega'} \frac{\partial \omega}{\partial V} \right) dV \quad (\text{C.12})$$

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

Bibliografia

- [1] S. Braun et al. “Negative Absolute Temperature for Motional Degrees of Freedom”. In: *Science* 339 (2013), pp. 52–55. DOI: 10.1126/science.1227831. URL: <http://http://www.sciencemag.org/content/339/6115/52>.
- [2] M. Campisi. “Uniqueness of Gibbs entropy within the microcanonical formalism”. In: *arXiv* 1411.2425 (2014). URL: <http://arxiv.org/abs/1411.2425>.
- [3] J. Dunkel e S. Hilbert. “Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures”. In: *Nat. Phys.* 10 (2014), pp. 67–72. DOI: 10.1038/nphys2815. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2815>.
- [4] J. Dunkel e S. Hilbert. “Reply to Frenkel and Warren”. In: *arXiv* 1403.6058 (2014). URL: <http://arxiv.org/abs/1403.6058>.
- [5] E. Fermi. *Termodinamica*. II. Bollati Boringhieri, 1972.
- [6] D. Frenkel e P. B. Warren. “Gibbs, Boltzmann, and negative temperatures”. In: *arXiv* 1403.4299 (2014). URL: <http://arxiv.org/abs/1403.4299>.
- [7] S Hilbert, P. Hänggi e J. Dunkel. “Thermodynamic laws in isolated systems”. In: *arXiv* 1408.5382 (2014). URL: <http://arxiv.org/abs/1408.5382>.
- [8] K. Huang. *Meccanica Statistica*. I. Zanichelli, 1997.
- [9] M. J. Klein. “Negative Absolute Temperatures”. In: *Phys. Rev.* 104 (3 1956), pp. 589–589. DOI: 10.1103/PhysRev.104.589. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.104.589>.
- [10] A. P. Mosk. “Atomic Gases at Negative Kinetic Temperature”. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (4 2005), p. 040403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.040403. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.040403>.
- [11] E. M. Purcell e R. V. Pound. “A Nuclear Spin System at Negative Temperature”. In: *Phys. Rev.* 81 (2 1951), pp. 279–280. DOI: 10.1103/PhysRev.81.279. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.279>.
- [12] N. F. Ramsey. “Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures”. In: *Phys. Rev.* 103 (1 1956), pp. 20–28. DOI: 10.1103/PhysRev.103.20. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.103.20>.

- [13] V. Romero-Rochín. “Nonexistence of equilibrium states at absolute negative temperatures”. In: *Phys. Rev. E* 88 (2 2013), p. 022144. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.022144. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.022144>.
- [14] U. Schneider et al. “Comment on "Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures"”. In: *arXiv* 1407.4127 (2014). URL: <http://arxiv.org/abs/1407.4127>.
- [15] I. M. Sokolov. “Thermodynamics: Not hotter than hot”. In: *Nat. Phys.* 10 (2014), pp. 7–8. DOI: 10.1038/nphys2831. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2831>.
- [16] R. H. Swendsen e J.-S Wang. “Negative temperatures and the definition of entropy”. In: *arXiv* 1410.4619 (2014). URL: <http://arxiv.org/abs/1410.4619>.

Ringraziamenti

Ringrazio innanzitutto il prof. Stella per avermi dato la possibilità di svolgere questo lavoro e per avermi seguito durante la stesura dell'elaborato, e i miei compagni di corso coi quali ho avuto occasione di confrontarmi.

Ringrazio tutti gli amici della residenza Tartaglia, che mi ha accolto all'inizio di questa esperienza triennale. Grazie anche a tutti gli amici della Goito, ed in particolare Luca, Emanuela, Ester, Francesca, Chiara, che son diventati come una seconda famiglia. Grazie a "casa Rocco", vecchia e nuova, che rimarrà sempre anche casa mia, e tutto il pollaio, per le giornate passate tra studio e disagio. Inoltre ringrazio "casa sbilenca" per tutto il caffè consumato e mai restituito.

Un ringraziamento va agli amici storici di Porto Torres, tutti quelli dell'atletica, e gli amici dell'Azuni, in particolare Ilaria che ora è qui con me a Padova.

Ma il grazie più speciale è per papà Giampaolo e mamma Giuseppina che hanno creduto in me fin dall'inizio, e hanno continuato a farlo anche in mezzo alle difficoltà, per i miei fratelli Andrea e Dario che sento sempre vicini, e per tutta la famiglia intera.