



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

---

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”  
Corso di Laurea Triennale in Fisica

## Il Ruolo delle Simmetrie in Termodinamica

**RELATORE:**  
Dott. Fulvio Baldovin

**LAUREANDO:**  
Elena Saggioro  
*matr.* 1029091

---

Anno Accademico 2013/2014



# Indice

<b>1</b>	<b>I fondamenti della Termodinamica e le simmetrie della natura</b>	<b>3</b>
1.1	Introduzione . . . . .	3
1.2	La rappresentazione in entropia . . . . .	4
1.3	Le misure macroscopiche . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Le simmetrie in Termodinamica</b>	<b>7</b>
2.1	Le simmetrie generano grandezze conservate . . . . .	7
2.2	Simmetrie continue dello spazio-tempo e l'energia . . . . .	7
2.2.1	Sistema con momento lineare conservato . . . . .	8
2.3	Simmetrie dinamiche e il numero di atomi . . . . .	12
2.3.1	Trasformazioni di gauge dell'elettrodinamica . . . . .	12
2.3.2	Trasformazioni dei campi (sub)nucleari . . . . .	13
<b>3</b>	<b>La rottura spontanea di simmetria</b>	<b>15</b>
3.1	I parametri d'ordine . . . . .	15
3.2	Il teorema di Goldstone . . . . .	17
3.3	La transizione di fase gas-solido e il volume . . . . .	18
3.3.1	Il cristallo unidimensionale di Debye . . . . .	19
3.3.2	La lunghezza del cristallo è una coordinata termodinamica . . . . .	19
3.4	Altre coordinate di rottura di simmetria . . . . .	23
<b>4</b>	<b>La simmetria per inversione temporale</b>	<b>25</b>
4.1	Il principio di equiprobabilità a priori . . . . .	25
4.2	Il postulato di massima entropia . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>27</b>



# Capitolo 1

## I fondamenti della Termodinamica e le simmetrie della natura

### 1.1 Introduzione

La Termodinamica è una teoria fenomenologica che descrive il comportamento di equilibrio dei sistemi macroscopici. La teoria si fonda su alcuni principi che sono stati individuati con l'uso di diversi approcci metodologici. Il primo metodo, sviluppato da Clausius, Kelvin e Planck, è basato su argomenti fenomenologici e corrisponde alla più diffusa formulazione della Termodinamica [1]. I metodi successivi si proposero di trarre i medesimi risultati partendo da principi formulati in termini matematici più rigorosi. Ne sono esempi la formulazione assiomatica di Caratheodory [2], basata su un approccio matematico-meccanico; la termodinamica razionale [3], derivata da considerazioni dinamiche; la termo-statistica [4], ricavata dalla dinamica microscopica mediata da leggi probabilistiche; la termodinamica postulativa [5]-[6]. Da queste formulazioni equivalenti emerge una teoria con caratteristiche peculiari rispetto agli altri rami della fisica classica. Consideriamo ad esempio la Meccanica classica: essa descrive una definita categoria di sistemi, quelli formati da oggetti in moto sotto l'azione di forze, e si basa sulla legge fondamentale di Newton, che permette di trarre dettagliate previsioni quantitative sul moto dei suddetti oggetti. La Termodinamica, al contrario, ha un dominio di applicazione assai vasto e le sue leggi hanno un carattere più universale, ma in parte qualitativo. La teoria, infatti, si applica a tutti i sistemi in cui la materia sia in aggregato macroscopico e molte leggi sono date da disuguaglianze (ad esempio  $\Delta S \geq 0$  per ogni processo spontaneo, dove  $\Delta S$  è la variazione di entropia di un sistema isolato), le quali delimitano l'intervallo dei processi fisici permessi ma non forniscono previsioni quantitative.<sup>1</sup> Tali tratti di generalità suggeriscono che i fondamenti della teoria Termodinamica non risiedano in una nuova e particolare legge della natura, bensì in proprietà di carattere generale, comuni a tutte le leggi fisiche.

A conferma della sua generalità, i sistemi macroscopici cui si applica la Termodinamica possono avere sia caratteristiche tipiche della Meccanica Classica (come i momenti lineare  $\mathbf{P}$  e angolare  $\mathbf{L}$  o la pressione  $P$ ), sia dell'Elettromagnetismo (come i momenti di dipolo elettrico  $\mathbf{D}$  e magnetico  $\mathbf{M}$ ) che proprietà termiche (come la temperatura  $T$ ). Se si è interessati ai *fondamenti* della Termodinamica, si può circoscrivere lo studio ad opportuni sistemi per i quali le proprietà strettamente elettromagnetiche e dinamiche siano banalmente nulle. Consideriamo dunque i *sistemi semplici*: *sistemi macroscopicamente omogenei, isotropi, elettricamente neutri, che siano abbastanza estesi da rendere trascurabili gli effetti di superficie rispetto a quelli di volume e che non siano influenzati da campi elettrici, magnetici o gravitazionali*. Senza perdita di generalità, la teoria si può costruire su sistemi semplici costituiti da una sola specie chimica, così che in seguito ci porremo sempre in questa condizione.

Esplicitiamo quali sono le grandezze che compaiono nella Termodinamica dei suddetti sistemi, presentandole in due gruppi. Il primo gruppo è quello delle variabili estensive, ossia l'energia interna del sistema  $U$ , il volume  $V$  e il numero di atomi(o molecole)  $N$  della sua componente chimica; il secondo

---

<sup>1</sup>La Termodinamica diventa quantitativa quando viene specificata la funzione entropia  $S = S(U, V, N)$  per il dato sistema fisico.

è quello delle variabili intensive, ossia la temperatura  $T$ , la pressione  $P$  e il potenziale chimico  $\mu$ . Le grandezze del primo gruppo sono tutte di tipo *meccanico-dinamico*, cioè  $U$  e  $V$  si possono descrivere in termini delle posizioni e delle quantità di moto delle  $N$  componenti microscopiche del sistema, e sono di natura *estensiva*, poiché il loro valore varia proporzionalmente ad  $N$ . Le grandezze del secondo sono invece di tipo *statistico*, ovvero riferite a caratteristiche macroscopiche che emergono grazie alla compresenza di molti oggetti microscopici, e sono di natura *intensiva*, ossia dipendenti dallo stato del sistema ma non da  $N$ . Tra le varie formulazioni della Termodinamica, quella postulativa è definita con l'adozione delle sole variabili del primo gruppo. Più precisamente, essa si basa sull'assumere l'esistenza di una funzione  $S$ , detta entropia, dipendente unicamente dalle variabili  $U, V, N$ , la quale, dotata di opportune proprietà, sia sufficiente a ricavare tutta la termodinamica del sistema. Dunque, la scelta delle variabili con cui l'entropia è definita costituisce un passaggio essenziale dei postulati, in quanto determina e delimita la teoria stessa. Grazie alle considerazioni appena fatte, la riflessione sui fondamenti della teoria può ragionevolmente concentrarsi attorno ad un principale interrogativo: *perché scegliere  $U, V$  ed  $N$  come parametri descrittivi della teoria Termodinamica?*

La tesi si propone di rispondere a questo quesito, seguendo varie fasi. Dapprima, richiamiamo brevemente la Termodinamica postulativa nella rappresentazione in entropia. La definizione di tutta la teoria in termini di  $S(U, V, N)$ , ove le variabili termodinamiche  $U, V, N$  sono poste come tali nel primo postulato, impone una riflessione sulla posizione privilegiata di questi parametri. Queste variabili corrispondono a grandezze macroscopiche ma devono poter essere collegate, tramite le regole della statistica dei grandi sistemi, alle numerosissime variabili microscopiche della struttura sottostante. L'effetto del processo di somma statistica è quello di sopprimere i dettagli non coerenti delle dinamiche delle singole componenti e di far emergere quelli coerenti. Dunque, le variabili macroscopiche deriveranno da quelle proprietà comuni alla dinamica di tutte le componenti del sistema, ossia dalle loro *simmetrie*. La conclusione che se ne trae è che *i parametri termodinamici sono l'espressione macroscopica delle simmetrie delle leggi elementari della materia* [7]. Questa affermazione sarà sviluppata in dettaglio per  $U, V$  ed  $N$  e si mostrerà che ciascuna variabile corrisponde ad una particolare classe di simmetria:  $U$  all'invarianza della dinamica rispetto a trasformazioni delle coordinate spazio-tempo,  $N$  all'invarianza per trasformazioni di gauge dei campi sub-nucleari e  $V$  alla rottura spontanea di simmetria.

## 1.2 La rappresentazione in entropia

Uno dei modi di sintetizzare tutte le proprietà di equilibrio termodinamico di un sistema semplice è attraverso un'unica funzione  $S$ , l'entropia, dipendente dalle variabili estensive  $U, V, N$ . La descrizione del sistema per mezzo di  $S = S(U, V, N)$  è detta *rappresentazione in entropia*. Ai fini della nostra analisi è utile ricordare in che modo tali variabili compaiano nella formulazione e quale legame abbiano con le altre grandezze della teoria. A tal scopo enunciamo i postulati della Termodinamica postulativa.

**Postulato (1).** *Per i sistemi semplici esistono degli stati, chiamati di equilibrio, che a livello macroscopico sono caratterizzati completamente dall'energia interna  $U$ , dal volume  $V$  e dal numero di moli  $N$  della componente chimica del sistema.*

$$(U, V, N) \equiv X, \text{ stato di equilibrio.}$$

**Postulato (2).** *Esiste una funzione entropia  $S$  delle variabili estensive  $U, V, N$  del sistema, definita su tutti e soli gli stati  $X$  di equilibrio, che gode della seguente proprietà: tra tutti i possibili stati vincolati di equilibrio, i valori che i parametri estensivi assumono in assenza di vincoli interni sono quelli che massimizzano il valore dell'entropia.*

**Postulato (3).** *L'entropia di un sistema composito è additiva rispetto ai suoi sottoinsiemi costituenti. L'entropia è una funzione continua e differenziabile ed è monotona crescente rispetto all'energia interna  $U$ .*

Anche se non verrà utilizzato in seguito, enunciamo per completezza della teoria anche l'ultimo postulato:

**Postulato (4).** *L'entropia di un sistema si annulla nello stato per cui*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 0.$$

L'equazione  $S = S(U, V, N)$  è detta *relazione fondamentale*, poiché descrive completamente le proprietà di equilibrio del sistema cui è associata.

#### *Due rappresentazioni equivalenti*

Il Postulato (3) assicura che  $S = S(U, V, N)$  sia risolubile in modo unico rispetto all'energia come  $U = U(S, V, N)$ . Inoltre, il Postulato(2) implica che per questa funzione esista un corrispondente principio di estremo, che si traduce proprio nel principio di minima energia. L'equazione  $U = U(S, V, N)$  è dunque in tutto equivalente alla relazione fondamentale in entropia, per cui la termodinamica del sistema si può ugualmente descrivere con la *rappresentazione in energia*  $U(S, V, N)$ .

La rappresentazione in energia è la più agevole nella pratica, poiché le grandezze intensive definite dalle sue derivate parziali prime corrispondono a quantità fisiche direttamente misurabili. Ovvero:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \equiv T = T(S, V, N), \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \equiv -P = -P(S, V, N), \quad (1.2)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \equiv \mu = \mu(S, V, N), \quad (1.3)$$

ove  $T$  è la temperatura del sistema,  $P$  è la pressione meccanica e  $\mu$  è il potenziale chimico della specie che compone il sistema. Le relazioni 1.1-1.3 esprimono i parametri intensivi-statistici in funzione di quelli estensivi-meccanici, e sono dette *equazioni di stato*.

Possiamo anche ricavare le espressioni per i potenziali termodinamici: il potenziale di Helmholtz  $F$ , l'entalpia  $H$  e il potenziale di Gibbs  $G$ . L'operazione matematica che li collega all'energia  $U(S, V, N)$  è una trasformazione di Legendre parziale rispetto ad una o più delle sue variabili: una trasformazione sulle coordinate che sostituisce  $S, V, N$  con le rispettive grandezze intensive  $T, P, \mu$ . La trasformata di Legendre  $U[T]$  di  $U$  rispetto ad  $S$  determina la funzione potenziale di Helmholtz

$$F \equiv U[T] = F(T, V, N), \text{ poichè } F = U - TS; \quad (1.4)$$

la trasformata  $U[P]$  fatta rispetto a  $V$  determina la funzione entalpia

$$H \equiv U[P] = H(S, P, N), \text{ poichè } H = U + PV; \quad (1.5)$$

la trasformata  $U[T, P]$  rispetto ad  $(S, V)$  determina la funzione potenziale di Gibbs

$$G \equiv U[T, P] = G(T, P, N), \text{ poichè } G = U - TS + PV. \quad (1.6)$$

Queste espressioni riproducono gli stessi punti di equilibrio termodinamici descritti dalla relazione fondamentale ma in funzione delle più convenienti variabili intensive; inoltre esse ereditano dalla rappresentazione in energia il principio di minimo come regola che governa l'equilibrio.

La rappresentazione in entropia, invece, definisce grandezze intensive non misurabili singolarmente (come  $(\partial S/\partial V)_{U,N} = -P/T$ ), ma è utile per lo sviluppo formale della teoria:  $S$  infatti permette di collegare la visuale macroscopica classica con quella microscopico-statistica (si vedano i postulati della Meccanica Statistica [4]).

Considerato l'interesse della tesi verso le leggi microscopiche alla base della Termodinamica, si sceglie da qui in poi di servirsi della rappresentazione in entropia.

#### *Le dimensioni di S*

Secondo la convenzione stabilita dal Sistema Internazionale, la temperatura  $T$  è una grandezza fisica fondamentale e la sua unità di misura è il Kelvin. Tuttavia, seguendo la logica della Termodinamica postulativa, le grandezze fondamentali sono  $(S, U, V, N)$  mentre  $T$  è una quantità derivata, definita

dalla 1.1 con dimensioni di energia su entropia. Tuttavia, l'entropia come è definita nei postulati non ha una dimensione specificata ed in effetti la si può scegliere in modo arbitrario. Infatti, moltiplicando  $S$  per una qualsiasi costante positiva dimensionale, si ottiene una funzione con dimensioni differenti ma con le medesime proprietà di estremo, dunque ancora rappresentante la funzione entropia. Per comodità allora definiremo *l'entropia come grandezza adimensionale*. Con questa convenzione, la temperatura ha le stesse dimensioni dell'energia. Si noti infine, per coerenza con la definizione statistica  $S(U, V, N) \equiv k_B \log \Omega(U, V, N)$  [4], che la costante di Boltzmann  $k_B$  va definita adimensionale e, senza perdita di generalità, si può porre  $k_B = 1$ .

### 1.3 Le misure macroscopiche

Il primo postulato della sezione 1.2 pone i parametri meccanici  $U, V$  ed  $N$  quali variabili sufficienti alla teoria. Non potendo essere tale scelta casuale, cerchiamo di capire perché queste grandezze siano delle buone coordinate termodinamiche.

Definiamo, in primis, quali siano le caratteristiche che una grandezza deve soddisfare per assumere il ruolo di variabile termodinamica. Un criterio operativo consiste nell'individuare quali proprietà permettono ad una quantità di essere rilevata da una *misura macroscopica*. Un sistema termodinamico è un sistema di estensione macroscopica e, dal punto di vista dei costituenti, è formato da un grandissimo numero  $N$  di oggetti microscopici (atomi o molecole), caratterizzati dalle coordinate generalizzate  $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$  con  $i = 1, \dots, N$ . Le misure macroscopiche hanno generalmente tempi estremamente lunghi rispetto a quelli delle dinamiche atomiche o molecolari (questi ultimi tipicamente dell'ordine di  $10^{-15}$  s) e sono enormemente più grossolane rispetto alle distanze della scala atomica (quest'ultime dell'ordine di  $10^{-8}$  cm). Di conseguenza, le *coordinate termodinamiche sono solo quelle particolari combinazioni di coordinate generalizzate microscopiche che, sulla scala atomico/molecolare, risultino spazialmente uniformi, estensive ed indipendenti dal tempo*.

Come possono fisicamente comparire tali combinazioni dalla complessità dei moti microscopici? La meccanica statistica ci fornisce la risposta, grazie all'interpretazione che dà delle grandezze termodinamiche come medie statistiche di grandezze meccaniche microscopiche. L'effetto principale dell'applicazione delle medie statistiche su un sistema di molti oggetti è quello di restituirne una rappresentazione più 'compatta'. In essa i "dettagli" delle dinamiche delle componenti sono eliminati, a favore dell'emersione di (poche) variabili che descrivono il comportamento collettivo del sistema. Questo è, in altre parole, il risultato del teorema del limite centrale. Prendiamo  $N \gg 1$  oggetti che provengano da una stessa popolazione, tutti indipendenti e descrittivi ciascuno la variabile meccanica  $x$ . Valutiamo qual è la media statistica dei valori  $x_i$  assunti dalla variabile nel complesso degli  $N$  oggetti. Il teorema mostra che le  $x_i$  sono distribuite come una gaussiana centrata su un valore  $x_{med}$  e che, al crescere di  $N$ , la loro media tende ad  $x_{med}$  con una dispersione attorno a tale valore dell'ordine di  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ . Ossia, al crescere di  $N$  la media dei valori  $x_i$  coincide con  $x_{med}$  e delle singole fluttuazioni dal valore centrale, anche se consistenti, si perde ogni traccia.

Una misura macroscopica agisce come un'integrazione statistica nello spazio e nel tempo delle dinamiche delle componenti microscopiche del sistema: le proprietà non caratterizzanti del sistema (i valori di  $x$  ai lati della gaussiana) vengono soppresse da tale processo, mentre quelle comuni (i valori di  $x$  vicini ad  $x_{med}$ ) sopravvivono e generano, per integrazione, una grandezza estensiva che non varia nel tempo. Allora, una misura macroscopica è sensibile unicamente alle proprietà comuni ed invarianti di un sistema, e queste sono legate alle sue *simmetrie microscopiche*.

In conclusione, un possibile criterio costruttivo per trovare le variabili termodinamiche sarà quello di risalire alle simmetrie elementari del sistema.



## Capitolo 2

# Le simmetrie in Termodinamica

### 2.1 Le simmetrie generano grandezze conservate

La riflessione appena conclusa sulle misure di tipo macroscopico ha fornito i criteri operativi per la determinazione di una variabile termodinamica. Uno di essi, valido in tutta generalità, è l'indipendenza dal tempo su scala microscopica. Allora una quantità conservata dal sistema ha buone caratteristiche per essere una variabile termodinamica.

Come è noto, in fisica esiste un legame molto stretto tra le leggi di conservazione e le simmetrie continue di un sistema, legame che si concretizza nel *teorema di Noether*. Il teorema asserisce che ogni simmetria continua rispetto alla quale la hamiltoniana di un dato sistema rimane invariante, implica l'esistenza di una quantità conservata, ovvero *ogni simmetria continua di un sistema implica una legge di conservazione*.

### 2.2 Simmetrie continue dello spazio-tempo e l'energia

Le simmetrie dell'hamiltoniana di un sistema fisico macroscopico si riassumono in due tipologie elementari: le simmetrie che agiscono sulle coordinate spazio-temporali e le simmetrie che agiscono sulla forma dei campi della teoria.

La prima categoria è costituita da alcune *trasformazioni continue spazio-temporali* che ereditano la loro forma dalla struttura stessa dello spazio-tempo, assunta omogenea e spazialmente isotropa. Esse sono le traslazioni temporali (descritte da un parametro reale continuo), le traslazioni spaziali (descritte da tre parametri continui, uno per ciascuna componente del vettore di traslazione) e le rotazioni spaziali (anch'esse a tre parametri continui). Per ogni sistema la cui dinamica sia invariante sotto queste simmetrie, il teorema stabilisce le seguenti grandezze conservate: l'invarianza per traslazione temporale conserva l'energia totale  $U$ , quella per traslazione spaziale conserva il momento lineare totale  $\mathbf{P}$  e, infine, l'invarianza per rotazione spaziale conserva il momento angolare totale  $\mathbf{L}$ .

Vediamo tali simmetrie in azione in un sistema termodinamico semplice composto da  $N$  particelle. Si può supporre che le leggi della dinamica microscopica derivino da una hamiltoniana classica del tipo

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V_{ij}(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|), \quad (2.1)$$

data da un termine di energia cinetica totale e da un termine di energia potenziale, quest'ultimo derivante dalla somma delle interazioni tra tutte le coppie di particelle. Si suppone che i potenziali  $V_{ij}$  non varino nel tempo e dipendano unicamente dalla distanza relativa tra i due oggetti. Sotto queste ipotesi, la hamiltoniana gode di tutte le simmetrie continue dello spazio-tempo e dunque, per il teorema di Noether, il sistema possiede sette quantità conservate dal moto. L'invarianza rispetto a traslazione temporale conserva l'energia totale del sistema  $U = \mathcal{H}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ ; l'invarianza rispetto a traslazioni spaziali conserva, in modo indipendente, le tre componenti del vettore momento

lineare totale  $\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$ ; infine, la simmetria rispetto a rotazioni spaziali conserva il vettore momento angolare totale  $\mathbf{L}$ . Ricordando che  $U, \mathbf{P}, \mathbf{L}$  sono state definite come somma delle analoghe grandezze microscopiche ed avendo trovato che sono costanti del moto, si conclude che esse sono grandezze macroscopiche e indipendenti dal tempo, dunque variabili termodinamiche.

Da questi argomenti, emerge che  $\mathbf{P}$  ed  $\mathbf{L}$  devono giocare nella Termodinamica un ruolo analogo a quello dell'energia. Sebbene la variabile energia non sia a priori privilegiata rispetto ai momenti, essa è tuttavia l'unica delle tre grandezze a comparire abitualmente nella formulazione della Termodinamica. Ciò avviene perché, solitamente, i sistemi trattati sono a riposo nel riferimento dell'osservatore, e quindi hanno i momenti lineare ed angolare nulli. In astrofisica, al contrario, è molto comune incontrare sistemi la cui termodinamica è descritta in funzione della variabile  $\mathbf{L}$  momento angolare. Un esempio è quello delle galassie, dotate di moto rotatorio rispetto al sistema LSR (Local Standard of Rest) in cui il Sole si trova in quiete.

La comune origine delle variabili  $U, \mathbf{P}, \mathbf{L}$  offre una nuova lettura della I legge della Termodinamica, ossia la legge di conservazione dell'energia interna di un sistema isolato, come caso particolare del seguente assunto: *le leggi fisiche elementari sono simmetriche rispetto a traslazioni e rotazioni continue nello spazio-tempo, dunque l'energia e i momenti lineare ed angolare di un sistema isolato sono conservati.*

Infine, è interessante osservare che il ruolo simmetrico di energia e momento lineare si trova in accordo con la teoria relativistica, la quale stabilisce che essi siano componenti della grandezza quadri-momento  $P_\mu \equiv (U, \mathbf{P})$ , la quale è sempre globalmente conservata per un sistema isolato. Tale conformità avvalorata la generalità della teoria Termodinamica stessa.

### 2.2.1 Sistema con momento lineare conservato

Sviluppiamo ora un esempio che rende concreta l'analogia tra energia  $U$  e i momenti lineare ed angolare  $\mathbf{P}$  ed  $\mathbf{L}$  in quanto coordinate termodinamiche.

Sia dato un gas ideale composto da  $N$  particelle di massa  $m$  occupanti il volume spaziale  $V$ . Il sistema sia isolato e descritto dall'hamiltoniana 2.1, con  $V_{ij} = 0 \forall i, j$ . Siano fissati la sua energia totale  $U = \mathcal{H}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ , il momento lineare totale  $\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \neq \mathbf{0}$  e, per semplicità, poniamo inizialmente il momento angolare totale  $\mathbf{L} = \mathbf{0}$ .

*L'entropia e la visuale microcanonica*

Estendiamo la definizione di ensemble microcanonico all'insieme di tutti i microstati dello spazio delle fasi  $\Gamma$

$$\mu = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = (\mathbf{q}, \mathbf{p}), \quad (2.2)$$

che soddisfano alle condizioni su  $U$  e  $\mathbf{P}$ . Il principio di equiprobabilità a priori per i possibili microstati  $\mu$  impone che la densità di probabilità  $\rho(U, \mathbf{P})$  sia :

$$\rho(U, \mathbf{P}) = \frac{\delta(U - H) \delta^{(3)}\left(\mathbf{P} - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i\right)}{\omega(U, \mathbf{P})}, \quad (2.3)$$

$$\text{tale che } \int dU d^3P \rho(U, \mathbf{P}) = 1.$$

Nella formula si è introdotto  $\omega(U, \mathbf{P})$ , il numero di microstati di energia  $U$  e momento lineare  $\mathbf{P}$ , definito da:

$$\omega(U, \mathbf{P}) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(U - H) \Delta U \delta^{(3)}\left(\mathbf{P} - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i\right) \Delta P_x \Delta P_y \Delta P_z, \quad (2.4)$$

con  $\Delta U \ll U$ ,  $\Delta \mathbf{P}_a \ll \mathbf{P}_a$  con  $a = x, y, z$  e il fattore  $N!$  inserito per rispettare la regola quantistica del 'conteggio corretto di Boltzmann'[4].

Calcoliamo  $\omega(U, \mathbf{P})$ , operando preliminarmente un'opportuna trasformazione sulle coordinate:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{p}'_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2), \\
 &\vdots \\
 \mathbf{p}'_j &= \frac{(\mathbf{p}_1 + \cdots + \mathbf{p}_j - j\mathbf{p}_{j+1})}{[j(j+1)]^{1/2}}, \\
 &\vdots \\
 \mathbf{p}'_N &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i.
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

La trasformazione è ortogonale, ossia conserva la norma del vettore totale dei momenti, dunque l'Hamiltoniana del gas ideale scritta nelle nuove coordinate risulta invariata in forma:  $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}') = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m}$ . La trasformazione è anche lineare, quindi la sua matrice Jacobiana  $J$  coincide con quella della trasformazione stessa e, di conseguenza, il determinante di  $J$  vale +1. Abbiamo dunque:

$$\begin{aligned}
 \omega(U, \mathbf{P}) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^{3N}q \int d^{3N}p' \delta\left(U - \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}'_i|^2}{2m}\right) \Delta U \delta^{(3)}\left(\mathbf{P} - \sqrt{N}\mathbf{p}'_N\right) \Delta P_x \Delta P_y \Delta P_z \\
 &= \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{V^N}{N^{3/2}} \Delta U \Delta^3 P \int d^{3N-3}p' \delta\left(U - \frac{\mathbf{P}^2}{2Nm} - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{|\mathbf{p}'_i|^2}{2m}\right).
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Definiamo per comodità:  $\mathbf{p}''_i = \mathbf{p}'_i/\sqrt{2m}$  per  $i = 1, \dots, N-1$  e  $r_0^2 = (U - \frac{\mathbf{P}^2}{2Nm})$ . Dopo un temporaneo cambio di coordinate, da cartesiane a sferiche in  $3N-3$  dimensioni, e avendo applicato le opportune proprietà della funzione delta di Dirac, si ottiene l'espressione:

$$\omega(U, \mathbf{P}) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{V^N}{N^{3/2}} (\Delta U \Delta^3 P) (2m)^{\frac{1}{2}(3N-3)} \int d^{3N-3}p'' \frac{1}{2r_0} \delta\left(r_0 - \sqrt{\sum_{i=1}^{N-1} |\mathbf{p}''_i|^2}\right). \tag{2.7}$$

L'integrale che compare in questa espressione è la superficie di una sfera immersa in uno spazio di dimensione  $3N-3$  con raggio  $r_0(U, \mathbf{P}) = (U - \mathbf{P}^2/2Nm)^{1/2}$ ; si esplicita usando la formula di Cramér della superficie sferica in  $n$  dimensioni  $S_n(r) = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} r^{n-1}$ , dove  $\Gamma$  è la funzione di Eulero. Si ottiene:

$$\omega(U, \mathbf{P}, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{V^N}{N^{3/2}} \frac{(2m\pi)^{\frac{3}{2}(N-1)}}{\Gamma(\frac{3}{2}(N-1))} \left(U - \frac{\mathbf{P}^2}{2Nm}\right)^{\frac{3}{2}(N-\frac{5}{2})} (\Delta U \Delta^3 P). \tag{2.8}$$

Con questo risultato, la rappresentazione in entropia del sistema è del tutto definita. Infatti, usando la definizione microcanonica

$$S(U, \mathbf{P}, V, N) = \log \omega(U, \mathbf{P}, V, N), \tag{2.9}$$

e adoperando le approssimazioni  $\Gamma(N) \sim N!$  e  $\log N! \sim N \log N - N$ , valide per  $N$  grande, si ottiene l'espressione esplicita della relazione fondamentale:

$$S(U, \mathbf{P}, V, N) = \frac{3}{2}N \log \left(\frac{U - \mathbf{P}^2/2Nm}{N}\right) + N \log \left(\frac{V}{N}\right) + N s_0 + O(\log N), \tag{2.10}$$

dove  $s_0 = (5/2 + 3/2 \log(2m\pi/h^2))$ .

*Osservazioni sull'espressione dell'entropia.*

In questo sistema l'entropia è funzione delle coordinate  $\mathbf{P}$ , oltre che delle usuali coordinate  $U, V, N$ . Il momento lineare totale compare tramite il termine  $(U - \mathbf{P}^2/2Nm)$ , dove  $(\mathbf{P}^2/2Nm) \equiv E_{CM}$  è

l'energia cinetica del centro di massa del gas. Dunque  $E_{CM}$  è la frazione di energia totale  $U$  che il sistema possiede in quanto dotato di moto traslatorio collettivo di velocità costante  $\mathbf{v}_{CM} = \mathbf{P}/Nm$ , ossia è originata dal moto concorde e 'ordinato' delle particelle. Essendo  $S$  funzione della quantità  $(U - E_{CM})$ , allora l'entropia è legata unicamente al moto 'caotico' delle particelle e questo risultato ne evidenzia il ruolo di parametro del grado di 'disordine' di un sistema.

Il numero di microstati  $\omega(U) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \delta(U - H) \Delta U$ , del classico ensemble microcanonico di energia fissata  $U$ , è legato a  $\omega(U, \mathbf{P})$  dall'integrazione:

$$\int_{\frac{\mathbf{P}^2}{2Nm} \leq U} d^3\mathbf{P} \omega(U, \mathbf{P}) = \omega(U). \quad (2.11)$$

Possiamo concludere che l'ensemble microcanonico classico  $\Sigma(U)$  è la sovrapposizione degli ensemble  $\Sigma(U, \mathbf{P})$  per tutti i valori di  $\mathbf{P}$  totale accessibili al sistema.

Infine, se confrontiamo  $\omega(U, \mathbf{P} = \mathbf{0})$  con la 2.11 otteniamo

$$\log \omega(U) = \log \omega(U, \mathbf{P} = \mathbf{0}) + O(\log N). \quad (2.12)$$

Dunque, nel limite termodinamico l'ensemble  $\Sigma(U, \mathbf{P} = \mathbf{0})$  è equivalente all'ensemble  $\Sigma(U)$ .

### Le grandezze intensive

La rappresentazione in entropia  $S(U, \mathbf{P}, V, N)$  permette di definire, tramite derivate parziali, quattro grandezze intensive (tre scalari e una vettoriale). Usando l'espressione 2.10, calcoliamo esplicitamente:

$$\frac{1}{T}(U, \mathbf{P}, V, N) \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\mathbf{P}, V, N} = \frac{3}{2} N \frac{1}{U - (P^2/2Nm)}, \quad (2.13)$$

$$\frac{P}{T}(U, \mathbf{P}, V, N) \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \mathbf{P}, N} = \frac{N}{V}, \quad (2.14)$$

$$-\frac{\mu}{T}(U, \mathbf{P}, V, N) \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, \mathbf{P}, V} = \frac{3}{2} \log \left( \frac{U - P^2/2Nm}{N} \right) - \frac{3}{2} N \frac{1}{U - (P^2/2Nm)} \left( \frac{U}{N} - \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}}{mN^2} \right) - \log \frac{N}{V} + s_1, \quad (2.15)$$

$$\vec{\lambda}_{\mathbf{P}}(U, \mathbf{P}, V, N) \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{P}} \right)_{U, V, N} = \frac{3}{2} N \frac{1}{U - (P^2/2Nm)} \left( -\frac{\mathbf{P}}{Nm} \right). \quad (2.16)$$

$$(2.17)$$

$T$ ,  $P$  e  $\mu$  sono rispettivamente la temperatura, la pressione e il potenziale chimico del gas, come definite dalle 1.1,1.2,1.3. Si è definito  $s_1 = \log(2m\pi/h^2)$ .  $\vec{\lambda}_{\mathbf{P}}$  ha le dimensioni del reciproco di un momento lineare.

Sostituendo 2.13 in 2.16 si ottiene la relazione :

$$-\frac{1}{T} \frac{\mathbf{P}}{Nm} = \vec{\lambda}_{\mathbf{P}}. \quad (2.18)$$

Risulta allora conveniente introdurre la grandezza vettoriale  $\mathbf{v}$ , a componenti intensive con le dimensioni di una velocità, definita da:

$$\vec{\lambda}_{\mathbf{P}} \equiv -\frac{\mathbf{v}}{T}. \quad (2.19)$$

Dalla 2.18 si ottiene una nuova equazione di stato, che lega il parametro intensivo  $\mathbf{v}$  alla quantità termodinamica estensiva  $\mathbf{P}$  propria del sistema:

$$\mathbf{v}(\mathbf{P}, N) = \frac{\mathbf{P}}{Nm}. \quad (2.20)$$

Da questa espressione si conclude che la variabile appena introdotta  $\mathbf{v}$  è la *velocità del centro di massa del sistema*.

Usando le 2.13 e 2.20, si ottiene l'espressione di  $U$  in funzione delle variabili intensive  $T$  e  $\mathbf{v}$ :

$$U(T, \mathbf{v}, N) = \frac{3}{2} N T + \frac{1}{2} N m \mathbf{v}^2. \quad (2.21)$$

Questa scrittura mostra che  $U$  è formata da un termine, il primo, corrispondente all'energia interna di un gas ideale e da un secondo termine che è la somma delle energie cinetiche di  $N$  particelle di massa  $m$  e velocità  $\mathbf{v}$ . L'energia totale del gas è quindi composta da un termine di agitazione termica e da un termine cinetico di traslazione collettiva.

Sostituendo 2.13 e 2.21 in 2.15 e definendo la concentrazione  $c = N/V$  si ottiene la relazione :

$$\begin{aligned}\mu(T, \mathbf{v}) &= -\frac{3}{2}T \log\left(\frac{3}{2}T\right) + \frac{5}{2}T + T \log c - Ts_1 - \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 \\ &= \mu_0(T) + T \log\left(\frac{c}{c_0}\right) - \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2,\end{aligned}\tag{2.22}$$

dove  $\log c_0 = s_1$ , ovvero  $c_0 = 2m\pi/h^2$ .

L'espressione  $\mu(T, \mathbf{v})$  coincide con quella nota per un gas ideale in quiete, a meno del termine dipendente da  $\mathbf{v}$ . In conclusione, entrambe le espressioni 2.21 e 2.22 riproducono, per  $\mathbf{P} = \mathbf{0}$ , i medesimi risultati del gas ideale classico.

#### *Reservoir termico e di velocità*

Pensiamo ora a come si possa fisicamente realizzare un sistema in cui un gas ideale chiuso in un volume  $V$  sia mantenuto con  $U$  e  $\mathbf{P}$  costanti. Supponiamo di porre il gas in una scatola di volume  $V$  fissato, con pareti perfettamente chiuse ed elastiche. Pensiamo inizialmente che la scatola sia in quiete, allora l'energia interna (2.21) del gas può essere mantenuta costante mettendolo a contatto con un serbatoio termico a temperatura  $T$  costante. La scatola stessa può fungere da serbatoio, se la sua massa  $M_{box}$  è molto maggiore di quella del gas  $Nm$  (poiché allora la sua capacità termica tende idealmente all'infinito). Vogliamo ora che il gas abbia momento lineare totale costante e non nullo: questa condizione si realizza mettendo la scatola in moto rettilineo uniforme a velocità  $\mathbf{v}_{box} = v \hat{\mathbf{n}}$ . Ogni particella acquista nella direzione di  $\hat{\mathbf{n}}$  una velocità media di modulo  $v$ , la quale si somma vettorialmente alla velocità istantanea del moto di agitazione termica. Complessivamente, il gas acquista un momento totale  $\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = Nm\mathbf{v}_{box} = \mathbf{P}$ , dando il moto di agitazione termica una velocità totale a valor medio nullo. Ricordando l'espressione 2.20, si conclude che la velocità del centro di massa del sistema  $\mathbf{v} = \mathbf{P}/Nm$  coincide con la velocità costante della scatola  $\mathbf{v}_{box}$ . In realtà, il momento del gas  $\mathbf{P}$  è costante se si considerano intervalli temporali in cui il numero di urti particelle-scatoia è molto elevato, mentre, istante per istante, può fluttuare e quindi cedere momento lineare alle pareti della scatola. Come può allora  $\mathbf{v}_{box}$  mantenersi costante? Nel caso in cui  $M_{box} \gg Nm$ , per qualsiasi numero finito di urti elastici delle particelle del gas, la scatola non risente di variazioni della sua velocità. Infatti, dall'equazione di Newton per la scatola si trova:

$$\lim_{Nm/M_{box} \rightarrow 0} \frac{d\mathbf{v}_{box}}{dt} = \frac{Nm}{M_{box}} \frac{d\mathbf{v}}{dt} = 0.$$

In conclusione, una scatola in moto rettilineo uniforme  $\mathbf{v}_{box}$ , con pareti chiuse e perfettamente elastiche e con massa molto maggiore del gas è un serbatoio di velocità per il sistema in esso contenuto.

#### *La prima legge della Termodinamica, generalizzata*

Concludiamo l'analisi generalizzando l'equazione della variazione dell'energia per un sistema termodinamico dotato di momento lineare totale  $\mathbf{P} \neq \mathbf{0}$ . Il differenziale totale dell'entropia è

$$\begin{aligned}dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{P}}\right) \cdot d\mathbf{P} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) dN \\ dS &= \frac{1}{T} dU - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot d\mathbf{P} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.\end{aligned}\tag{2.23}$$

Possiamo dunque scrivere la I legge della Termodinamica generalizzata:

$$\begin{aligned}dU &= \mathbf{v} \cdot d\mathbf{P} + T dS - P dV + \mu dN \\ dU &= \mathbf{v} \cdot d\mathbf{P} + dU',\end{aligned}\tag{2.24}$$

dove  $dU$  è la variazione dell'energia totale del sistema, misurata nel sistema di riferimento del laboratorio, rispetto al quale il gas si muove con velocità  $\mathbf{v} = \mathbf{P}/Nm$ ;  $dU'$  è la variazione di energia misurata

in un riferimento solidale con la scatola che contiene il gas;  $dK \equiv \mathbf{v} \cdot d\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{v} \cdot d\mathbf{p}_i$  è la variazione dell'energia cinetica del centro di massa del sistema, quando la velocità media  $\mathbf{v}$  delle particelle varia di  $d\mathbf{p}_i/m$ .

Supponendo di fornire energia  $dU = U_f - U_i > 0$  al sistema, questa allora può ripartirsi tra  $dU'$  e  $dK$ . Nel caso limite in cui  $dU = dU'$  (cioè  $\langle \mathbf{P} \rangle = \text{cost.}$ ) il sistema, avendo inoltre  $V$  ed  $N$  fissati, assorbe tutta l'energia sotto forma di vibrazione termica proseguendo inalterato nel suo moto traslatorio; se invece  $dU = dK$  (cioè se il gas è termicamente isolato e ancora  $N, V$  sono fissati) il sistema trasforma tutta l'energia che gli viene fornita in energia di traslazione, ovvero si comporta come un corpo rigido, e  $dU$  potrà essere interamente convertita in lavoro.

### *Sistema con momento lineare ed angolare conservati*

Per completezza, concludiamo generalizzando l'espressione dell'entropia al caso di un gas ideale che sia dotato anche di momento angolare totale  $\mathbf{L}$  non nullo (che consideriamo parallelo all'asse  $z$ ) chiuso in volume cilindrico  $V$  di asse  $z$ . Con considerazioni analoghe a quanto visto nel caso di  $\mathbf{P}$ , si trova:

$$\begin{aligned} S(U, \mathbf{P}, \mathbf{L}, V, N) &= \log \omega(U, \mathbf{P}, \mathbf{L}, V, N) \\ &= \frac{3}{2}N \log \left( U - \frac{\mathbf{P}^2}{2Nm} - \frac{\mathbf{L}^2}{2I_z} \right) + N \log V + Ns_0 + O(\log N), \end{aligned} \quad (2.25)$$

dove  $I_z$  è il momento di inerzia del gas rispetto all'asse  $z$ .

## 2.3 Simmetrie dinamiche e il numero di atomi

La seconda categoria delle simmetrie continue di un sistema fisico è costituita da trasformazioni sulla forma dei suoi campi lagrangiani, dette simmetrie dinamiche. Una tale simmetria garantisce, per mezzo del teorema di Noether per campi, l'esistenza di una grandezza globalmente conservata dal sistema.

### 2.3.1 Trasformazioni di gauge dell'elettrodinamica

Un classico esempio di teoria che possiede una simmetria dinamica è l'Elettrodinamica. Il potenziale elettrico  $\Phi$  e il potenziale vettore  $\vec{A}$ , ossia i campi lagrangiani della teoria elettrodinamica, ammettono un gruppo di trasformazioni che agisce sulla loro forma lasciando invariati i campi elettrico  $\vec{E}$  e magnetico  $\vec{B}$  derivati, e con essi le equazioni della dinamica del sistema di campi-particelle cariche. Tali trasformazioni, dette di gauge, sono un gruppo continuo di simmetrie interne della teoria. In virtù di tale simmetria, il teorema di Noether stabilisce che per un sistema elettrodinamico esiste una quantità globalmente conservata: la carica elettrica totale  $Q$ . Per essere più precisi, il teorema asserisce la validità dell'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(t, \vec{x}) = -\nabla \cdot \vec{j}(t, \vec{x}), \quad (2.26)$$

dove  $\rho$  è la densità di carica elettrica e  $\vec{j}$  è il vettore densità di corrente elettrica. Tale uguaglianza stabilisce la conservazione locale della carica. Con l'ipotesi aggiuntiva che la corrente si annulli in ogni istante all'infinito spaziale, l'integrale di ambo i membri della 2.26 su tutto lo spazio permette di ricavare una legge di conservazione globale, ossia:

$$Q(t) \equiv \int d^3x \rho(t, \vec{x}) \quad \text{è tale che} \quad \frac{dQ}{dt} = 0. \quad (2.27)$$

La quantità  $Q$ , che dalla definizione in 2.27 è la carica elettrica totale, è una grandezza globalmente conservata dalla dinamica del sistema.[8]

### 2.3.2 Trasformazioni dei campi (sub)nucleari

Torniamo allo studio di un sistema termodinamico semplice e ci soffermiamo sulla sua struttura sub-atomica. La teoria che descrive la materia a livello delle sue componenti elementari è il Modello Standard. Tale teoria di campo ammette gruppi di simmetrie dinamiche e dunque, per mezzo del teorema di Noether, relative quantità globalmente conservate.

Le simmetrie dinamiche per i campi di interazione forte determinano la conservazione del numero barionico, ossia del numero di barioni (nel nostro sistema termodinamico saranno solo i protoni e i neutroni) meno quello di anti-barioni. Analoghe simmetrie per i campi di interazione elettrodebole del MS conservano il numero leptonico totale, ossia il numero di leptoni (nel nostro sistema termodinamico saranno solo gli elettroni) meno gli anti-leptoni. La prima conservazione significa, con un esempio concreto, che si può creare o annichilire un protone soltanto insieme ad un corrispettivo antiprotone. A basse temperature ( $kT \ll m_p c^2$ ), ossia quelle che interessano i comuni processi termodinamici, l'energia termica non è mai sufficiente a creare coppie, e neppure vi sono antiprotoni presenti spontaneamente. In queste condizioni è il numero di protoni e di neutroni che viene effettivamente conservato. La stessa cosa si può dire per gli elettroni, il cui numero si conserva a basse temperature perché non vi è energia sufficiente per creare coppie elettrone-positrone e usualmente non vi sono positroni stabili presenti.

Nello studio pratico di un sistema termodinamico, si applica un teorema di conservazione ancora più forte. Tale teorema stabilisce la conservazione del numero di atomi di ciascuna specie atomica, o del numero di molecole di ciascuna specie molecolare. Infatti, essendo l'energia tipica di un processo termodinamico molto inferiore a quella necessaria a far avvenire una reazione nucleare, la probabilità che durante processi termodinamici standard un atomo possa cambiare specie è del tutto trascurabile. Di conseguenza, *il numero di componenti  $N$  di ciascuna specie chimica costituente un aggregato di materia risulta conservata per il sistema, dunque un'appropriata coordinata termodinamica.*





## Capitolo 3

# La rottura spontanea di simmetria

L'analisi delle simmetrie che caratterizzano le leggi microscopiche di un sistema termodinamico ci ha permesso di giustificare la scelta di  $U$  ed  $N$  come coordinate termodinamiche. L'energia interna  $U$  è un esempio di variabile conservata in virtù delle simmetrie continue dello spazio-tempo e il numero di atomi/molecole  $N$  è un prototipo di grandezza conservata da simmetrie dinamiche dei campi che descrivono l'interazione microscopica. Rimane da giustificare la coordinata termodinamica  $V$ .

Il volume appartiene ad una categoria di variabili indipendenti dal tempo su scala microscopica, dunque impiegabili come coordinate termodinamiche. Queste variabili emergono nella fisica macroscopica come espressione del fenomeno di rottura spontanea di simmetria e si identificano con i cosiddetti *parametri d'ordine* di tale processo. Esempi concreti ne sono il momento di dipolo elettrico  $\mathbf{D}$ , il momento di dipolo magnetico  $\mathbf{M}$  e, appunto, il volume  $V$ .

### 3.1 I parametri d'ordine

*Il meccanismo della rottura spontanea di simmetria.*

Si considerino le equazioni del moto di un sistema soddisfacenti ad una data simmetria. Quando il sistema è macroscopico, possono naturalmente esistere soluzioni di queste equazioni la cui dinamica è confinata in un sottospazio dello spazio delle fasi totale, che non è invariante sotto l'azione della simmetria. Ciò può avvenire senza che il sistema abbia subito alcuna perturbazione macroscopica asimmetrica, e tipicamente quando un parametro esterno (ad esempio la temperatura) si abbassa al di sotto di un valore critico. Il fenomeno prende il nome di *rottura spontanea di simmetria* e ad esso va ricondotta la 'genesi' di diverse variabili termodinamiche, nonché la spiegazione dei fenomeni critici della materia.

Per introdurre intuitivamente la rottura spontanea di simmetria, ci si può servire di un semplice caso preso dalla fisica classica. Si consideri un corpo cilindrico di gomma con asse verticale alla cui sommità si applichi una forza di compressione parallela alla verticale: la descrizione del sistema è invariante per rotazioni attorno a tale asse. Fino a che la forza applicata è sufficientemente debole, l'oggetto si comprime ma mantiene forma ed asse inalterati. Tale configurazione è descritta da una soluzione di equilibrio delle equazioni della dinamica del sistema che è invariante rispetto alla simmetria cilindrica iniziale. Quando la forza raggiunge un valore critico, l'oggetto perde la sua simmetria, piegandosi spontaneamente lungo una (casuale) direzione perpendicolare all'asse, fino a raggiungere una nuova posizione di equilibrio stabile. Questa configurazione è descritta da una *soluzione di equilibrio non invariante per simmetria cilindrica*. La dinamica del sistema, sebbene sia sempre descritta dalle stesse forze, si è quindi spontaneamente confinata in un sottospazio asimmetrico dello spazio di fase iniziale. A causa della simmetria originaria, la direzione lungo la quale l'oggetto si piega può essere equivalentemente una qualsiasi tra le infinite nel piano perpendicolare all'asse del cilindro. Tuttavia, quando l'oggetto incorre nella suddetta deformazione esso 'sceglie' una precisa configurazione asimmetrica tra le possibili e, da quel momento in poi, le altre divengono inaccessibili alla sua dinamica.

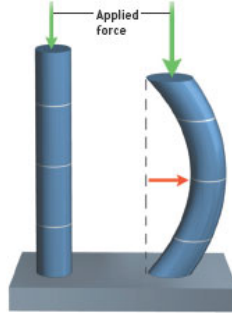


Figura 3.1: Rottura spontanea della simmetria di un oggetto cilindrico di gomma.

### *Il parametro d'ordine.*

Passiamo ad una descrizione generale del fenomeno. Si consideri un sistema macroscopico che si trovi nelle condizioni di rottura spontanea di simmetria descritte all'inizio della sezione 3.1. Il sottospazio asimmetrico dello spazio delle fasi in cui la sua dinamica si confina spontaneamente corrisponde ad una *soluzione di equilibrio che è parte di un set di soluzioni asimmetriche, stabili, degeneri (poiché energeticamente equivalenti) e collegate tra loro dall'azione delle trasformazioni del gruppo di simmetria originaria*. Risulta allora naturale introdurre una nuova variabile, per indicare tali soluzioni, chiamata parametro d'ordine della rottura di simmetria. Essa si definisce associando biunivocamente a ciascuna soluzione del set degeneri un valore reale del parametro.

Fisicamente, il parametro d'ordine è la nuova proprietà che il sistema macroscopico manifesta dopo la perdita di tutta o parte della simmetria, e il termine 'ordine' si riferisce alla maggior 'regolarità' del sistema in tale stato condensato. Per concretezza, consideriamo il modello di Ising di un materiale ferromagnetico. Esso mostra che l'acquisto di una direzione fissa per tutti gli spin  $\mathbf{s}_i$  del materiale, ossia di una loro configurazione 'ordinata', è conseguenza della riduzione della simmetria del suo momento di spin totale. Da invariante per rotazione ad alte temperature, quando gli  $\mathbf{s}_i$  sono orientati in modo casuale, esso presenta una direzione privilegiata a basse temperature, quella individuata dalla magnetizzazione  $\mathbf{M} \equiv \sum_i \mathbf{s}_i$ . Questa grandezza, che ha spontaneamente acquisito un valore fisso e diverso da zero, è dunque il parametro d'ordine di tale rottura di simmetria.

### *L'impossibilità di transizione dinamica tra configurazioni a simmetria ridotta*

Il meccanismo della rottura spontanea di simmetria comporta dunque uno stretto confinamento della dinamica del sistema in una sotto-regione asimmetrica del suo spazio delle fasi. In termini matematici, tale aspetto può essere formalizzato come segue. Definito  $H$  lo spazio di Hilbert associato allo spazio delle fasi totale del sistema che gode di una data simmetria globale, e detti  $H_i$  gli spazi di Hilbert associati agli stati asimmetrici e degeneri emersi dalla rottura di simmetria, allora gli  $H_i$  sono sottospazi disgiunti di  $H$  e la loro unione ricostituisce lo spazio totale.

Fisicamente, la disgiunzione  $H_i \cap H_j = \emptyset$  dei sottospazi corrisponde all'impossibilità dinamica, nel limite termodinamico, di osservare una transizione tra stati con diversi valori del parametro d'ordine. Infatti, sebbene tra due stati asimmetrici non vi sia differenza dal punto di vista energetico, per passare da uno all'altro sarebbe necessario modificare in modo simultaneo e coerente tutti i gradi di libertà riferiti alla simmetria. Una tale oscillazione, spontanea ed ergodica, tra i valori del parametro d'ordine del sistema si osserva effettivamente quando il numero di gradi di libertà è piccolo. Quando invece, nel limite termodinamico, il numero tende all'infinito, la probabilità di vedere tale oscillazione si riduce a zero e ciò fissa il parametro d'ordine ad un preciso valore per tutti i tempi. E' dunque il passaggio da ergodicità a non ergodicità a determinare l'emersione (e la misurabilità macroscopica) del parametro d'ordine. Fisicamente, infine, il fatto che l'unione disgiunta dei sottospazi  $\bigcup_i H_i = H$  coincida con lo spazio di Hilbert totale, corrisponde alla proprietà degli stati fisici asimmetrici, se considerati nel complesso, di riprodurre la simmetria globale originaria.

Il meccanismo di rottura spontanea di simmetria chiarisce dunque perché le scienze macroscopiche, come la fisica dello stato solido e la Termodinamica, siano qualitativamente differenti dalle scienze

microscopiche. Alcune proprietà peculiari e asimmetriche del mondo macroscopico possono, infatti, essere interpretate come effetto di una rottura spontanea delle simmetrie elementari della natura. È importante notare che tali simmetrie rimangono inviolate a livello microscopico, ossia esistono sempre, ma sono direttamente inaccessibili ad una misura macroscopica. Riprendendo una famosa immagine di S. Coleman [9], un piccolo uomo che vive in uno dei possibili mondi asimmetrici non potrebbe riconoscere la simmetria totale delle leggi della natura, essendo tutti i suoi esperimenti sotto l'effetto del parametro di rottura. La simmetria è ancora presente nella hamiltoniana originale, ma è nascosta al piccolo uomo e non c'è modo per lui di rilevare direttamente che il ground state del suo mondo è parte di un multipletto degenere dotato della simmetria originaria.

## 3.2 Il teorema di Goldstone

Quando la rottura riguarda una simmetria continua, il sistema condensato ne conserva una traccia grazie alla comparsa di tipici stati di eccitazione collettiva a bassa energia. Esiste un teorema che formalizza tale fenomeno:

**Teorema di Goldstone.** *Ogni sistema con una simmetria globale e continua spontaneamente rotta possiede uno spettro di eccitazioni per il quale la frequenza si avvicina a zero quando la lunghezza d'onda tende all'infinito.*

Nel linguaggio della teoria di campo quantistica, i modi normali dello spettro di eccitazione del sistema sono associati a particelle prive di massa, dette 'bosoni di Goldstone'. Alcuni esempi sono i fononi di un cristallo, che emergono dalla rottura di simmetria per traslazione spaziale, e i bosoni di Higgs, che compaiono a seguito della rottura della simmetria di gauge che governa le interazioni elettromagnetiche e deboli.

Riportiamo una giustificazione euristica del teorema. Sia dato un sistema macroscopico, con parametro di controllo la temperatura, in cui una simmetria continua risulti spontaneamente rotta e il sistema si trovi in uno tra gli infiniti ground states a simmetria ridotta. Graficamente, data una superficie rappresentante il potenziale del sistema (ad esempio il potenziale di Gibbs) in funzione del parametro d'ordine, ogni punto di minimo della superficie rappresenta uno dei suddetti ground states. A temperatura elevata, la superficie potenziale ha un unico punto di minimo che corrisponde al valore nullo del parametro d'ordine. A temperature inferiori a quella critica, la rottura spontanea di simmetria si esplicita in un cambiamento di forma del potenziale. Esso manifesta una serie continua di punti di minimo allo stesso livello energetico, corrispondenti a valori del parametro non nulli e disposti lungo una curva che rispetta la simmetria iniziale, ma attorno ai quali il potenziale è localmente asimmetrico.

Per definitezza, consideriamo una simmetria di rotazione continua nel piano bidimensionale del parametro d'ordine  $\mathbf{M} = (M_x, M_y)$  e un potenziale  $G(\mathbf{M})$  che sia per  $T > T_C$  una superficie data da una parabola in rotazione attorno all'asse  $z$  con minimo in  $(0, 0)$ , come in figura-3.2(a). Quando  $T < T_C$ , il paraboloide si modifica in una superficie 'a cappello messicano' in cui i minimi sono disposti su una circonferenza di raggio  $r = |\mathbf{M}|$ , centrata sull'asse  $z$  e giacente su un piano parallelo ad  $(x, y)$ , come in figura-3.2(b). In seguito ad una fluttuazione interna casuale concomitante con l'abbassamento della temperatura, il sistema si posiziona in uno di tali minimi, cioè acquista una definita direzione del parametro d'ordine  $\mathbf{M}$ .

### *I modi di Goldstone*

Per capire le conseguenze del teorema di Goldstone, rimaniamo nell'esempio di  $G(\mathbf{M})$  e consideriamo le eccitazioni trasversali attorno ad uno stato asimmetrico di equilibrio. In particolare, applicando il teorema di Fourier, consideriamo i modi normali in cui è possibile scomporre un generico stato trasversale eccitato, indicandoli con le loro frequenze  $\{\omega_k\}$ . Siamo interessati a studiare il modo  $\omega_k$  caratterizzato dal numero d'onda  $k$  che tende a zero. Considerato che l'estensione della sua lunghezza d'onda è  $\lambda = \frac{2\pi}{k} \rightarrow \infty$ , questo modo di oscillazione è spazialmente uniforme cioè riguarda in ogni istante tutto il sistema, spingendolo ad una variazione del suo stato di aggregazione collettiva e quindi della direzione del parametro d'ordine  $\mathbf{M}$ . In altre parole, l'eccitazione trasversale  $\omega_k$  per  $k \rightarrow 0$  tende a muovere il sistema lungo la curva dei minimi del 'cappello messicano'. Poiché questi minimi

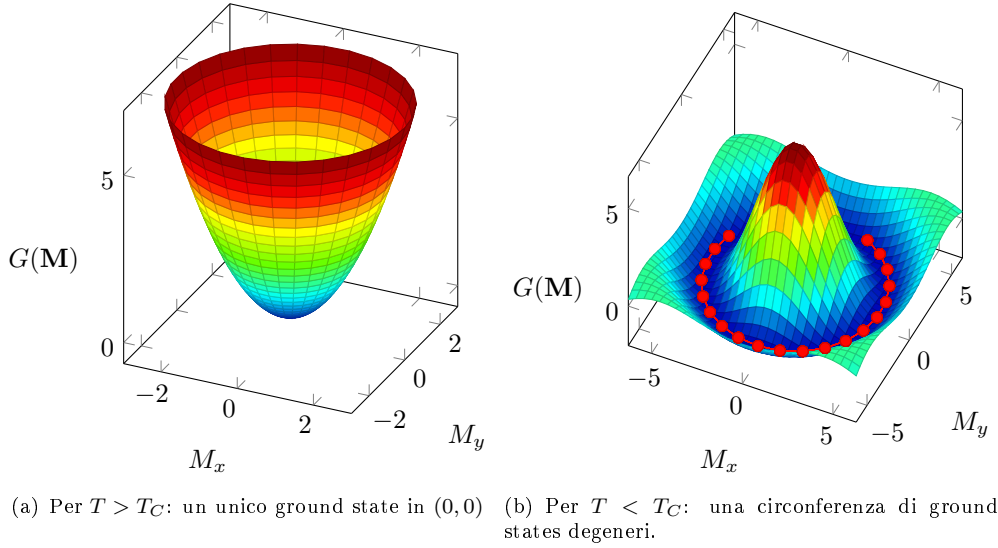


Figura 3.2: Il potenziale  $G(\mathbf{M})$  prima e dopo la rottura spontanea di simmetria.

derivano da una simmetria iniziale che li rende tutti energeticamente equivalenti, una tale transizione non comporterebbe dispendio energetico  $dU = 0$ , ed essendo  $dU = \hbar\omega_k$  essa corrisponderebbe ad un'oscillazione con frequenza nulla. Questo risultato è l'affermazione del teorema di Goldstone.

Un'importante conseguenza termodinamica di questo teorema riguarda il periodo tipico del modo di eccitazione spazialmente uniforme. Infatti, il  $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_k = 0$  implica che il periodo  $T_k = \frac{2\pi}{\omega_k}$  in cui avviene l'oscillazione è infinito. Si conclude che una transizione del sistema tra due ground states appartenenti allo stesso multipletto degenerare avviene solo su intervalli di tempo infiniti o, equivalentemente, con probabilità nulla.

Il teorema di Goldstone assicura dunque che il parametro d'ordine emerso da una rottura spontanea di simmetria continua è una *grandezza indipendente dal tempo e macroscopica* (quest'ultimo fatto assicurato del limite termodinamico). In altre parole, il parametro d'ordine possiede le caratteristiche di una variabile termodinamica.

### 3.3 La transizione di fase gas-solido e il volume

Alcune *transizione di fase della materia* sono associate ad una rottura spontanea della simmetria dell'hamiltoniana microscopica del sistema ed alla comparsa di parametri d'ordine macroscopici.

Un esempio di queste transizioni è il fenomeno di brinamento di un gas in fase solida, abbinato alla rottura spontanea della simmetria continua per traslazione spaziale dello stato gassoso. Si consideri del diossido di carbonio ("ghiaccio secco") e si supponga che le molecole di  $\text{CO}_2$  siano inizialmente allo stato gassoso. Per sua natura, il gas è omogeneamente distribuito in un qualsiasi volume di spazio che gli sia accessibile, ossia è ivi *simmetrico per traslazioni spaziali continue*. Si fissi la sua pressione  $P$  ad un valore inferiore alla pressione di punto tri-critico e si abbassi gradualmente la sua temperatura. Ad un certo valore  $T = T_C(P)$ , il gas va incontro alla transizione di fase del primo ordine (discontinua) nella quale passa alla fase solida. La transizione inizia con l'enuclearsi delle prime celle di solido attorno ad un *punto casuale* dello spazio in cui si trova il gas, poiché per il sistema gassoso qualsiasi punto dello spazio è energeticamente equivalente. *Una volta localizzato tale processo, la simmetria per traslazioni spaziali continue viene immediatamente rotta*. Se il solido che si forma è di tipo cristallino, la simmetria iniziale non è del tutto persa ma ridotta ad una per traslazioni discrete, a multipli interi del vettore del reticolo cristallino  $\vec{a}$ . Come previsto, un minor grado di simmetria è accompagnato da un maggior grado di 'ordine': le molecole di  $\text{CO}_2$  sono disposte in modo caotico quando sono allo stato gassoso, regolare quando sono allo stato cristallino. Il processo di brinamento ha dunque le caratteristiche di una rottura spontanea di simmetria continua. Allora,

ci si attende l'emersione di un parametro d'ordine macroscopico, corrispondente ad una caratteristica che il sistema manifesta come proprietà intrinseca solo a seguito di tale transizione di fase, e di modi di eccitazione di Goldstone. Vogliamo mostrare che il parametro d'ordine in questione è il volume del solido e che esso è una proprietà indipendente dal tempo, dunque una variabile termodinamica.

### 3.3.1 Il cristallo unidimensionale di Debye

Concretizziamo lo studio della condensazione gas-solido con il modello di solido cristallino unidimensionale di Debye. Il cristallo è schematizzato da una catena unidimensionale rettilinea (parallela all'asse  $x$ ) di lunghezza finita, composta da  $N + 1$  particelle neutre di massa  $m$ . All'equilibrio, le particelle occupano le posizioni  $x_n^* = na$ , con  $n = 0, \dots, N$  a distanza costante  $a$  le une dalle altre, così che la catena a riposo ha lunghezza  $L_0 = Na$  ( $L_0 \gg a$ ). Non essendo vincolate a tali posizioni, in presenza di piccole perturbazioni le particelle possono oscillare longitudinalmente, ed indichiamo con  $u_n \equiv x_n - na$  lo spostamento della particella  $n$ -esima dalla sua posizione di equilibrio. Nell'ipotesi che la più piccola distanza apprezzabile a livello macroscopico sia  $dx$ , tale che  $L_0 \gg dx \gg a$ , la vibrazione longitudinale del cristallo è opportunamente descritta da una funzione continua  $u(x, t)$  nella variabile  $x$ , la quale è il limite al continuo della funzione discreta  $u_n(t)$  con  $n = 0, \dots, N$  prima definita. La vibrazione del cristallo può essere scomposta in modi normali:

$$u(x, t) = \sum_k A_k(x) u_k(t), \quad (3.1)$$

ossia  $u(x, t)$  è data dalla sovrapposizione di infinite onde sinusoidali stazionarie ad estremi liberi, così che il cristallo è libero di contrarsi o allungarsi. Sotto tali richieste, le onde ammettono solo lunghezze d'onda  $\lambda_i \equiv \frac{2\pi}{k_i} = \frac{2L_0}{i}$  con  $i = 1, 2, \dots$  e le funzioni date da  $A_k(x) = a_k \cos(kx)$ .

Consideriamo il modo con lunghezza d'onda massima: esso è caratterizzato da  $\lambda_1 = 2L_0 = 2Na$  e ha (l'unico) nodo al centro della catena, come si vede in figura-3.3. Il cristallo, perturbato dal modo  $\lambda_1$ , ha lunghezza istantanea:

$$L(t) = L_0 + 2u(Na, t), \quad (3.2)$$

dove  $u(Na, t)$  è la funzione che descrive lo spostamento longitudinale della particella  $(N+1)$  all'estremo della catena al tempo  $t$ . Infatti, il modo  $\lambda_1$  determina uno spostamento agli estremi della catena uguale ed opposto in ogni istante, dunque la lunghezza totale aumenta o diminuisce della quantità  $2u(Na, t)$  a seconda che tale spostamento dall'equilibrio sia positivo o negativo. Ricordando la decomposizione 3.1, si ha:

$$u(Na, t) = a_1 u_1(t), \quad (3.3)$$

dove  $a_1$  è l'ampiezza dell'onda. La lunghezza della catena (il suo 'volume') è quindi:

$$L(t) = L_0 + 2a_1 u_1(t), \quad (3.4)$$

ossia è *funzione lineare dell'ampiezza istantanea del modo vibrazionale con lunghezza d'onda massima*. Gli altri modi normali della decomposizione 3.1 o non determinano un variazione della lunghezza del cristallo, in quanto assumono valori uguali e concordi agli estremi in ogni istante, oppure riproducono lo stesso comportamento qualitativo del modo con lunghezza d'onda massima. Come vedremo in seguito, sono proprio i modi con la lunghezza d'onda macroscopica a determinare delle fluttuazioni coerenti della lunghezza del cristallo ed essi hanno un periodo temporale che rende tale lunghezza rilevabile con misure macroscopiche.

### 3.3.2 La lunghezza del cristallo è una coordinata termodinamica

Siamo interessati a calcolare in modo esplicito le frequenze  $\omega_k$  delle oscillazioni normali del cristallo unidimensionale di Debye.

Per comodità, torniamo a considerare un modello discreto in cui identifichiamo ciascuna particella con l'indice  $n$  ( $0 \leq n \leq N$ ) che ne individua la posizione all'equilibrio  $x_n^* = na$ . Dunque, le particella si trovano in equilibrio meccanico quando sono nella configurazione spaziale  $x^* \equiv (0, a, 2a, \dots, Na)$ , e in questo stato l'energia potenziale vale  $\mathcal{V}(x^*) \equiv \mathcal{V}^*$ . Per piccole perturbazioni attorno all'equilibrio,

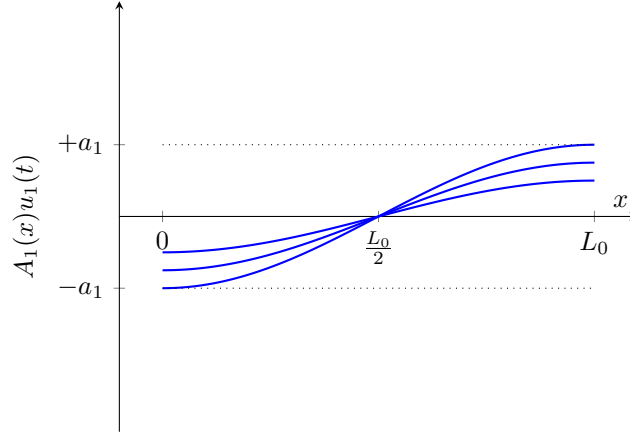


Figura 3.3: Modo normale con lunghezza d'onda massima, a diversi istanti.

le posizioni delle particelle si spostano delle quantità  $\{u_n(t) = x_n(t) - na\}$  dalla configurazione di equilibrio. L'hamiltoniana del sistema eccitato è composta da un termine di energia cinetica  $\mathcal{T}$  e da un termine potenziale; quest'ultimo dato dalla somma del valore di equilibrio  $\mathcal{V}^*$  e da un termine di interazione  $\mathcal{V}_{\text{int.}}$ , dovuto alla forza di richiamo che agisce su una particella quando essa si sposta dalla configurazione di equilibrio stabile. Dunque si ha:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}_{\text{int.}} + \mathcal{V}^*. \quad (3.5)$$

L'energia cinetica totale è data classicamente da:

$$\mathcal{T} = \sum_{n=0}^N \frac{1}{2} m |\dot{u}_n|^2, \quad (3.6)$$

mentre il potenziale di interazione  $\mathcal{V}_{\text{int.}}$  è costruito sull'ipotesi che le particelle interagiscano con le vicine di posto  $j$ -esimo, cioè distanti  $\Delta x = ja$  a riposo, con una forza di richiamo di tipo elastico con costante di Hooke  $K_j > 0$  ( $j = 1, \dots, N$ ), ossia:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\text{int.}} &= \frac{K_1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{K_2}{2} \sum_{n=0}^{N-2} (u_{n+2} - u_n)^2 + \dots + \frac{K_{N-1}}{2} \sum_{n=0}^1 (u_{n+N-1} - u_{n+N})^2 + \frac{K_N}{2} (u_N - u_0)^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N K_j \left[ \sum_{n=0}^{N-j} (u_{n+j} - u_n)^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Riscrivendo la 3.5 si ottiene :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N K_j \left[ \sum_{n=0}^{N-j} (u_{n+j} - u_n)^2 \right] + \sum_{n=0}^N \frac{1}{2} m |\dot{u}_n|^2 + \mathcal{V}^*. \quad (3.8)$$

L'espressione di  $\mathcal{H}$  può essere riscritta in modo conveniente come somma di termini energetici disaccoppiati. Operativamente, questo si realizza tramite un opportuno cambio di base  $\{u_n\} \mapsto \{\tilde{u}_l\}$ , dove si introduce la notazione  $\underline{u}$  per indicare un numero complesso. La nuova base  $\{\tilde{u}_l\}_{0 \leq l \leq N}$  è data dalla trasformata discreta di Fourier delle  $\{u_n\}$  :

$$\tilde{u}_l = \sum_{n=0}^N u_n e^{+i \frac{2\pi}{N+1} nl}, \quad (3.9)$$

$$\text{ove } u_n = \frac{1}{N+1} \sum_{l=0}^N \tilde{u}_l e^{-i \frac{2\pi}{N+1} nl}, \quad (3.10)$$

con  $u_n^* = u_n$  e quindi  $\sum_{l=0}^N \tilde{u}_l^* e^{-i\frac{2\pi}{N+1}nl} = \sum_{l=0}^N \tilde{u}_l e^{+i\frac{2\pi}{N+1}nl}$ . Per esse vale la proprietà di ortogonalità:

$$\sum_{n=0}^N e^{+i\frac{2\pi}{N+1}nl} e^{-i\frac{2\pi}{N+1}nl'} = (N+1)\delta_{ll'}. \quad (3.11)$$

Esprimiamo  $\mathcal{V}_{\text{int.}}$  nella nuova base, usando la trasformazione 3.10 e ponendo  $M = 2\pi/(N+1)$ . Iniziamo con il termine di interazione a primi vicini  $K_j$  con  $j = 1$ :

$$\frac{K_1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} (u_{n+1} - u_n)^2 = \quad (3.12)$$

$$= \frac{K_1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} (u_{n+1} - u_n)(u_{n+1} - u_n)^* \quad (3.13)$$

$$= \frac{K_1}{2} \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{l=0}^N \tilde{u}_l (e^{-iMl} - 1) \sum_{l'=0}^N \tilde{u}_l^* (e^{+iMl'} - 1) e^{-iMn(l-l')}. \quad (3.14)$$

$$(3.15)$$

L'espressione può essere semplificata usando l'identità 3.11, trascurando il termine della sommatoria con  $n = N$  (poiché porta a quantità  $O(1/N^2)$  trascurabili rispetto al resto del potenziale):

$$\begin{aligned} & \frac{K_1}{2} \frac{1}{(N+1)} \sum_{l=0}^N (e^{-iMl} - 1)(e^{+iMl} - 1) \tilde{u}_l \tilde{u}_l^* \\ &= \frac{K_1}{2} \frac{1}{(N+1)} \sum_{l=0}^N 2(1 - \cos(Ml)) |\tilde{u}_l|^2. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Questo risultato si può generalizzare agli altri termini  $2 \leq j \leq N$ , così che il potenziale di interazione totale risulta:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\text{int.}} &= \sum_{j=1}^N \frac{K_j}{2} \sum_{l=0}^N \frac{2}{N+1} (1 - \cos(jMl)) |\tilde{u}_l|^2 \\ &= \sum_{l=0}^N \frac{1}{2} |\tilde{u}_l|^2 \left( \sum_{j=1}^N \frac{2}{N+1} K_j \left( 1 - \cos\left(j\frac{2\pi}{N+1}l\right) \right) \right) \\ &= \sum_{l=0}^N \frac{1}{2} \mathcal{K}_l |\tilde{u}_l|^2, \end{aligned} \quad (3.17)$$

con  $\mathcal{K}_l \equiv \sum_{j=1}^N \frac{2}{N+1} K_j \left( 1 - \cos\left(j\frac{2\pi}{N+1}l\right) \right)$ . Completiamo la riscrittura di 3.5, svolgendo la stessa operazione di sostituzione per il termine cinetico:

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= \sum_{n=0}^N \frac{m}{2} \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{l=0}^N \dot{\tilde{u}}_l e^{-ilnM} \sum_{l'=0}^N \dot{\tilde{u}}_{l'}^* e^{+il'nM} \\ &= \frac{1}{2} \mu \sum_{l=0}^N |\dot{\tilde{u}}_l|^2, \end{aligned} \quad (3.18)$$

con  $\mu \equiv \frac{m}{(N+1)}$ . L'espressione di  $\mathcal{H}$  nella base  $\{\tilde{u}_l\}$  delle trasformate di Fourier risulta:

$$\mathcal{H} = \mathcal{V}^* + \sum_{l=0}^N \left[ \frac{1}{2} \mu |\dot{\tilde{u}}_l|^2 + \frac{1}{2} \mathcal{K}_l |\tilde{u}_l|^2 \right]. \quad (3.19)$$

Il risultato mostra che un cristallo, formato da  $N + 1$  particelle ed eccitato attorno alla sua configurazione di equilibrio stabile, è dato dalla somma di altrettanti oscillatori armonici disaccoppiati, caratterizzati ciascuno dalla frequenza propria:

$$\omega_l \equiv \sqrt{\frac{\mathcal{K}_l}{\mu}} = \sqrt{\frac{2}{m} \sum_{j=1}^N K_j \left(1 - \cos\left(j \frac{2\pi}{N+1} l\right)\right)} \quad l = 0, \dots, N. \quad (3.20)$$

#### I fononi del cristallo unidimensionale

Consideriamo il cristallo unidimensionale appena studiato nel limite termodinamico, dato da:

$$N \rightarrow \infty, \quad L_0 \rightarrow \infty \text{ con } \frac{L_0}{N} = a. \quad (3.21)$$

Definiamo  $k_l \equiv \frac{2\pi}{L_0} l$  il numero d'onda associato al modo di Fourier  $\tilde{u}_l$ . L'espressione delle frequenze di oscillazione 3.20 può essere riscritta in termini di  $k$  come:

$$\omega_k = \sqrt{\frac{2}{m} \sum_{j=1}^N K_j \left(1 - \cos\left(jk \frac{L_0}{N+1}\right)\right)}. \quad (3.22)$$

Nel limite termodinamico 3.21 otteniamo:

$$\bar{\omega}_k \equiv \lim_{\substack{N, L_0 \rightarrow \infty \\ L_0/N = a}} \omega_k = \sqrt{\frac{2}{m} \sum_{j \ll N} K_j (1 - \cos(ajk))}, \quad (3.23)$$

dove si sono considerati solo i termini della sommatoria  $K_j$  con  $j \ll N$ , ipotizzando che l'interazione tra particelle poste a distanze  $ja$  quando  $j \simeq N$  sia irrilevante.

Consideriamo, infine, il comportamento di  $\bar{\omega}_k$  quando il numero d'onda tende a zero. Sviluppando i termini cosinusoidali in serie di Taylor al secondo ordine, come  $\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + O(x^4)$ , si ottiene:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \bar{\omega}_k = a \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j \ll N} K_j j^2} k \quad (3.24)$$

$$= v k, \quad (3.25)$$

con  $v \equiv a \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j \ll N} K_j j^2}$ . In conclusione, per numeri d'onda molto piccoli i modi di eccitazione del cristallo diventano *onde sonore*. In questa regione di  $k$ , le frequenze diventano proporzionali al numero d'onda  $\omega_k = vk$ , con costante di proporzionalità  $v$  che è la velocità di fase dell'onda che dipende solo dalle caratteristiche strutturali del sistema. In meccanica quantistica, ad un'onda con numero d'onda  $k$  si può sempre associare una particella di momento  $p = \hbar k$ . In questo caso, le particelle associate ai numeri d'onda  $k \ll 1$  sono chiamati fononi, e corrispondono ai modi di vibrazione normali previsti dal modello di Debye.

Il numero d'onda  $k \rightarrow 0$  è associato ad un fonone del cristallo di lunghezza d'onda  $\lambda = L_0/\pi \rightarrow +\infty$ , ossia ad una perturbazione del cristallo uniforme su tutta la sua estensione. La peculiarità di tale vibrazione è che la sua frequenza si annulla quando  $k = 0$ , come si vede dall'espressione 3.25. Questo risultato coincide con il teorema di Goldstone, il quale è qui conseguenza della spontanea rottura della simmetria continua per traslazione spaziale che si verifica nel fenomeno di condensazione di un gas in solido. Dunque, i modi di vibrazione della catena quando  $k \rightarrow 0$  sono proprio i modi di Goldstone.

#### La lunghezza del cristallo unidimensionale

Ritorniamo ora all'espressione 3.4 della lunghezza istantanea di un cristallo unidimensionale. Ricordiamo che essa è funzione lineare del modo normale di eccitazione con lunghezza d'onda massima  $\lambda_1 = 2Na$ , la quale tende ad estensione infinita nel limite termodinamico. Secondo quanto stabilito dal risultato 3.25, questo modo ha frequenza nulla e perciò il suo periodo caratteristico  $T_1 = 2\pi/\omega_1$



è infinito, ossia la perturbazione di lunghezza d'onda  $\lambda_1$  è indipendente dal tempo. Sostituendo tale risultato nell'espressione 3.4, si conclude che *la lunghezza istantanea del cristallo unidimensionale è una quantità macroscopicamente estesa ed indipendente dal tempo*. La lunghezza è proprio il parametro d'ordine che emerge dalla rottura spontanea di simmetria per traslazione spaziale ed è una buona variabile termodinamica.

### 3.4 Altre coordinate di rottura di simmetria

Analogamente al volume, anche i momenti di dipolo elettrico  $\mathbf{D}$  e magnetico  $\mathbf{M}$  sono parametri indipendenti dal tempo che emergono nella fisica di sistemi macroscopici a seguito della rottura spontanea di una simmetria continua.

Come si è già accennato nella sezione 3.1, esistono materiali che al di sotto di una certa temperatura critica  $T_C$  manifestano una magnetizzazione spontanea. Questo fenomeno si verifica a seguito di una rottura spontanea della simmetria continua per rotazione spaziale della configurazione totale degli spin microscopici  $\mathbf{s}_i$  del sistema. Per temperature inferiori a  $T_C$ , la configurazione assume casualmente una definita direzione d'insieme, determinando una magnetizzazione spontanea  $\mathbf{M}$  non nulla. Un'analogia rottura di simmetria per rotazioni spaziali continue avviene per un sistema formato da molti dipoli elettrici elementari  $\mathbf{d}_i$ . Il momento di dipolo totale  $\mathbf{D}$  è il parametro d'ordine risultante.



## Capitolo 4

# La simmetria per inversione temporale

### 4.1 Il principio di equiprobabilità a priori

La stretta dipendenza della Termodinamica dalle simmetrie elementari non si esprime solo nella determinazione delle variabili della teoria, ma anche nei postulati della Meccanica Statistica, che collegano il comportamento macroscopico del sistema alla sua dinamica microscopica.

Interpretiamo il principio di equiprobabilità a priori dei microstati come conseguenza della simmetria per inversione temporale delle leggi microscopiche. Il principio afferma che un sistema isolato passa uguali periodi di tempo in ciascuno dei suoi possibili microstati. Per un sistema spazialmente tridimensionale, i microstati  $\mu$  (2.2.1), che riproducono lo stato dinamico istantaneo di un sistema di  $N$  componenti, possono essere rappresentati come punti discreti in uno spazio  $\Gamma$  astratto  $6N$ -dimensionale. Il sistema macroscopicamente all'equilibrio percorre una traiettoria casuale in tale spazio, corrispondente alla serie di transizioni che esso compie tra i microstati permessi. Queste transizioni possono essere viste in modo probabilistico. In questo caso, l'evoluzione del sistema nello spazio  $\Gamma$  è guidato da un set di probabilità di transizione  $\{f_{ij}\}$ : se ad un certo istante il sistema si trova in un microstato  $i$ , esso può passare ad un altro microstato  $j$  con una probabilità (al secondo)  $f_{ij}$ . Il set di tutte le probabilità definisce una rete di transizioni che collega a coppie tutto i microstati dello spazio, cioè:

$$\{f_{ij}\} : i \mapsto j \tag{4.1}$$

tali che  $\sum_{i,j} f_{ij} = 1$  al secondo.

Le leggi di evoluzione temporale che guidano le transizioni tra microstati sono determinate dalla meccanica quantistica e, per hamiltoniane indipendenti dal tempo, rispettano il *principio di invarianza per inversione temporale*, cioè per trasformazione discreta  $t \rightarrow -t$ . Ad esempio, se  $\Psi(t)$  è soluzione dell'equazione di Schrödinger del sistema, allora anche  $\Psi(-t)$  lo è.

Se dunque consideriamo una transizione del sistema dallo stato  $i$  allo stato  $j$  che avviene tra gli istanti di tempo  $(t_j - t_i) > 0$ , per simmetria di inversione temporale essa deve avvenire con le stesse caratteristiche (ossia la funzione  $\Psi$  deve rimanere la stessa) a seguito della trasformazione  $t \rightarrow -t$ . Quindi, avendo definito ogni transizione  $i \rightarrow j$  nei termini della probabilità (per unità di tempo)  $f_{ij}$ , ciò equivale a dire che la transizione inversa  $j \rightarrow i$  deve avvenire con la stessa probabilità:

$$f_{ji} = f_{ij}. \tag{4.2}$$

Questo risultato, noto come *'simmetria di jump rates'*, è alla base del formalismo della meccanica quantistica.

Vediamo ora che una diretta conseguenza della 4.2 è proprio il principio di equiprobabilità a priori della Meccanica Statistica. La formula che esprime il numero di transizioni per unità di tempo *da* uno stato  $i$  verso un qualsiasi altro  $j$  è data da  $\sum_j f_{ij} f_i$ , dove  $f_i$  è la probabilità di trovarsi nello stato  $i$ . Analogamente, il numero di transizioni *verso* lo stato  $i$  a partire da un qualsiasi  $j$  è  $\sum_j f_{ji} f_j$ .

La differenza tra il numero di stansizioni che ‘lasciano’ lo stato  $i$  e quelle che lo raggiungono in ogni unità di tempo è la *master equation*:

$$\frac{\Delta f_i}{\Delta t} = \sum_{j \neq i} f_{ji} f_j - \sum_{j \neq i} f_{ij} f_i. \quad (4.3)$$

Quando si considera il sistema all’equilibrio, la probabilità di occupazione di ciascuno stato è indipendente dal tempo, ossia:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta f_i}{\Delta t} &= 0 \\ \sum_{j \neq i} f_{ji} f_j &= \sum_{j \neq i} f_{ij} f_i. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Applicando la simmetria 4.2, l’espressione si riduce a:

$$f_i = f_j \quad \forall i, j. \quad (4.5)$$

Un sistema all’equilibrio per il quale le transizioni tra microstati accessibili siano date dal set  $\{f_{ij}\}$  della 4.1 con  $f_{ij} = f_{ji}$ , è descritto da microstati aventi tutti la stessa probabilità  $f_i = 1/\Omega$ , dove per normalizzazione  $\Omega$  è il numero totale degli stati accessibili al sistema. *In conclusione, il principio di equiprobabilità dei microstati permessi per un sistema isolato all’equilibrio è conseguenza della simmetria discreta per inversione temporale delle leggi della meccanica quantistica.*

## 4.2 Il postulato di massima entropia

Il principio di equiprobabilità dei microstati è strettamente collegato al postulato di massima entropia della Termodinamica. Date le probabilità  $\{f_i\}$  con  $i = 1, \dots, \Omega$  dei possibili microstati in cui si può trovare un generico sistema, su tale set di probabilità possiamo definire il funzionale entropia. Boltzmann, Gibbs e Shannon [10] hanno identificato una serie di ragioni per cui risulta appropriato definire il funzionale entropia nel modo seguente:

$$S[f_i] = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} f_i \log f_i. \quad (4.6)$$

E’ facile vedere quale sia il set di probabilità  $\{f_i\}$  che rende massimo il funzionale 4.6, calcolandone il punto di estremo tramite il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, tenendo conto del vincolo  $\sum_{i=1}^{\Omega} f_i = 1$ . L’equazione risultante è:

$$\delta S[f_i] + \alpha \delta \left( \sum_{i=1}^{\Omega} f_i - 1 \right) = 0 \quad (4.7)$$

$$- \sum_{i=1}^{\Omega} (\log f_i + 1 - \alpha) \delta f_i = 0. \quad (4.8)$$

L’equazione è soddisfatta per ogni arbitraria variazione  $\delta f_i$  se e solo se  $f_i = e^{\alpha-1} \forall i$ . Imponendo la condizione di normalizzazione, si trova:

$$f_i = \frac{1}{\Omega} \forall i. \quad (4.9)$$

Si nota che questo set di probabilità è stato calcolato come estremo del funzionale 4.6, ma si può facilmente dimostrare che esso corrisponde ad un massimo. Calcoliamo  $S$  per la distribuzione di probabilità uniforme  $\{f_i = 1/\Omega\}$  con  $i = 1, \dots, \Omega$ , e troviamo:

$$S = -k \sum_{i=1}^{\Omega} -\frac{1}{\Omega} \log \Omega = k_B \log \Omega, \quad (4.10)$$

la quale è l’espressione dell’entropia termostatistica di Boltzmann.

Dai risultati dati dalle 4.10 e 4.7 si conclude che l’entropia di un sistema termodinamico all’equilibrio, dunque con probabilità uniforme dei microstati 4.7, è *massima*.

## Capitolo 5

# Conclusioni

In questo lavoro abbiamo studiato i fondamenti della teoria Termodinamica. Abbiamo messo in luce che tale teoria, fenomenologica ed applicata ai sistemi macroscopici, fonda le sue radici in principi universali riguardanti la dinamica dei corpi microscopici. Nello specifico, si sono individuati due principi dalla cui azione combinata si sono ricavate tutte le assunzioni alla base della classica formulazione della teoria. Il primo principio riguarda le proprietà statistiche di grandi sistemi e il secondo concerne le simmetrie delle leggi della dinamica microscopica. Infatti, abbiamo osservato che un sistema termodinamico è formato da un grandissimo numero di componenti microscopiche, il cui comportamento macroscopico collettivo è matematicamente descritto da un processo di media statistica delle dinamiche elementari. Sotto questa visione d'insieme, tutti dettagli incoerenti di tali dinamiche microscopiche 'scompaiono', ossia divengono indistinguibili, mentre emergono i loro comportamenti coerenti, riferibili alle simmetrie del sistema. La Termodinamica è allora definibile come *lo studio di quelle proprietà degli aggregati macroscopici che derivano dalle simmetrie delle leggi microscopiche, le quali sopravvivono alla statistica di grandi collezioni*.

Seguendo questa interpretazione, abbiamo dimostrato che *le classiche variabili* sulle quali è costruita tutta la teoria termodinamica dei sistemi semplici, cioè  $U, V$  ed  $N$ , *emergono dalle simmetrie delle leggi della dinamica del sistema o dalla loro rottura spontanea*.

In dettaglio, abbiamo dimostrato che l'energia interna  $U$  è una variabile termodinamica poiché è una grandezza macroscopica e conservata in virtù della simmetria per traslazioni temporali delle dinamiche microscopiche. Più in generale, abbiamo osservato che l'hamiltoniana di un sistema termodinamico isolato è simmetrica anche sotto rotazioni e traslazioni spaziali e quindi, sempre grazie al teorema di Noether, esistono altre sei grandezze conservate candidabili a coordinate termodinamiche: le componenti del momento lineare totale  $\mathbf{P}$  e del momento angolare  $\mathbf{L}$  del sistema. In conclusione, le simmetrie continue dello spazio-tempo determinano sette quantità conservate che possono assumere il ruolo di variabili termodinamiche.

Il numero  $N$  di atomi/molecole del sistema, invece, si è dimostrato essere una variabile termodinamica in quanto grandezza conservata dalle simmetrie dinamiche dei campi di interazione sub-atomica delle sue componenti. Si è inoltre evidenziato che, per le stesse ragioni di simmetria dinamica applicate ai campi elettromagnetici, anche la carica totale  $Q$  risulta essere una buona variabile termodinamica.

Infine, il volume  $V$  di un sistema termodinamico è stato interpretato come il parametro d'ordine associato alla rottura spontanea della simmetria continua per traslazioni spaziali in un sistema condensato. I parametri d'ordine associati alle rotture di simmetria continua dei sistemi macroscopici sono variabili termodinamiche poiché il teorema di Goldstone stabilisce la loro indipendenza dal tempo. Oltre al volume, nato dalla rottura dell'omogeneità spaziale, altre variabili termodinamiche di questo tipo sono la magnetizzazione  $\mathbf{M}$  ed il momento di dipolo elettrico  $\mathbf{D}$ , date rispettivamente dalla rottura di simmetria per rotazioni della distribuzione degli spin e della carica elettrica.

Infine, il principio di equiprobabilità a priori della Meccanica Statistica e il postulato termodinamico di massima entropia sono stati interpretati come conseguenze di una simmetria elementare discreta: il principio di invarianza per inversione temporale delle leggi della dinamica microscopica.



# Bibliografia

- [1] E.Fermi, *Termodinamica* (Boringhieri, Torino, 1958).
- [2] J.B.Boyling, *Communications in Mathematical Physics*, **10**, 215 (1968).
- [3] C.Trusdale, *Rational Thermodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1969).
- [4] K.Huang, *Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1987).
- [5] H.Callen, *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics* (Wiley, Singapore, 1985).
- [6] L.Tisza, *Generalized Thermodynamics* (MIT Press, Cambridge, 1966).
- [7] H.Callen, *Thermodynamics as a Science of Symmetry*, *Foundations of Physics*, **4** (1974).
- [8] K.Lechner, *Elettrodinamica classica* (Springer-Verlag Italia, Milano, 2013).
- [9] S.Coleman, *Secret symmetry: an introduction to spontaneous symmetry breakdown and gauge fields, Laws of hadronic matter* (Academic Press, New York, 1975).
- [10] M.Kardar, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).