

# 1 Interazioni

In questa lezione guardiamo alcuni esempi di sistemi interagenti, per sviluppare una idea della complessita' che sorge nel passare dal gas ideale a sistemi realistici. Ci focalizziamo su due esempi risolvibili in approssimazione di campo medio, un modello per la transizione liquido-gas ed un modello per spin interagenti.

## 2 van der Waals: sfere dure ed attrazione

Il modello di van der Waals mostra come un approccio fisico consenta di capire gli elementi essenziali di un processo. Nel caso specifico van der Waals, durante il suo dottorato, sviluppò un modello semplificato per spiegare la condensazione dei gas e la formazione dello stato liquido. Guardiamo questo modello in modo schematico.

Consideriamo un gas di sfere dure, di diametro  $\sigma$ . Se  $\sigma = 0$ , la funzione di partizione, per quel che riguarda le coordinate, darebbe un contributo  $V^N$ . In prima approssimazione possiamo assumere che in condizioni diluite,  $V^N$  diventi  $V_{\text{accessibile}}^N$ . Il volume accessibile  $V_{\text{accessibile}} = V - Nv_0$  dove  $v_0$  e' il volume escluso dalla presenza di una sfera. Poichè la distanza minima tra due sfere e'  $\sigma$  il volume escluso e'  $4\pi\sigma^3/3$ . Se associamo questo volume alle due sfere, possiamo dire che ciascuna sfera esclude un volume  $v_0 = 2\pi\sigma^3/3$  e

$$Q(V, N, T) = \frac{1}{N!} \frac{(V - Nv_0)^N}{\lambda^{3N}}$$

Per considerare l' attrazione tra le particelle assumiamo che ogni particella interagisca con la stessa intensita'  $-\epsilon$  con tutte le particelle all' interno di un raggio  $R_c$ . Possiamo allora scrivere che l' energia della particella, trascurando le fluttuazioni spaziali, e'

$$E_i = -\epsilon \frac{4}{3}\pi R_c^3 \frac{N}{V}$$

e l' energia  $E$  del sistema  $E = \frac{1}{2} \sum_i E_i$

$$E = \frac{1}{2} \sum_i E_i = -N\epsilon \frac{2}{3}\pi R_c^3 \frac{N}{V} \equiv -a \frac{N^2}{V}$$

con  $a$  costante positiva.

La funzione di partizione ora diviene

$$Q(V, N, T) = \frac{1}{N!} \frac{(V - Nv_0)^N}{\lambda^{3N}} e^{\beta a \frac{N^2}{V}}$$

Da cui

$$\beta F = -\ln Q(V, N, T) = -N \ln \frac{(V - Nv_0)}{\lambda^3} - \beta a \frac{N^2}{V} + N \ln N - N$$

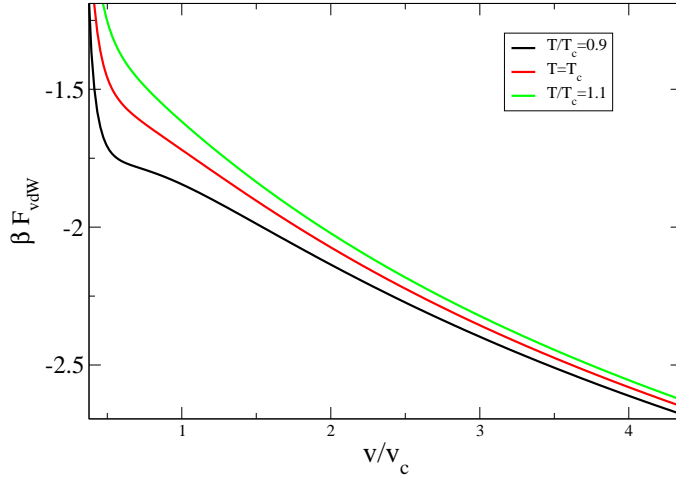


Figure 1: Energia libera di van der Waals, per una scelta specifica di  $v_0 = 1/3$  e  $a = 9/8$ , tali che  $V_c = 1$  e  $kT_c = 1$ .

$$\frac{\beta F}{N} = \ln \frac{(V - Nv_0)e}{N\lambda^3} - \beta a \frac{N}{V}$$

Dalla espressione della energia libera possiamo calcolare la pressione

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V - Nv_0} - a \frac{N^2}{V^2} = \frac{\rho k_B T}{1 - v_0 \rho} - a \rho^2$$

che prende il nome di equazione di stato di van der Waals. Notate che con questa approssimazione, abbiamo assunto che l' accensione dell' interazione attrattiva non modifica sostanzialmente la struttura spaziale del sistema di sfere dure di riferimento.

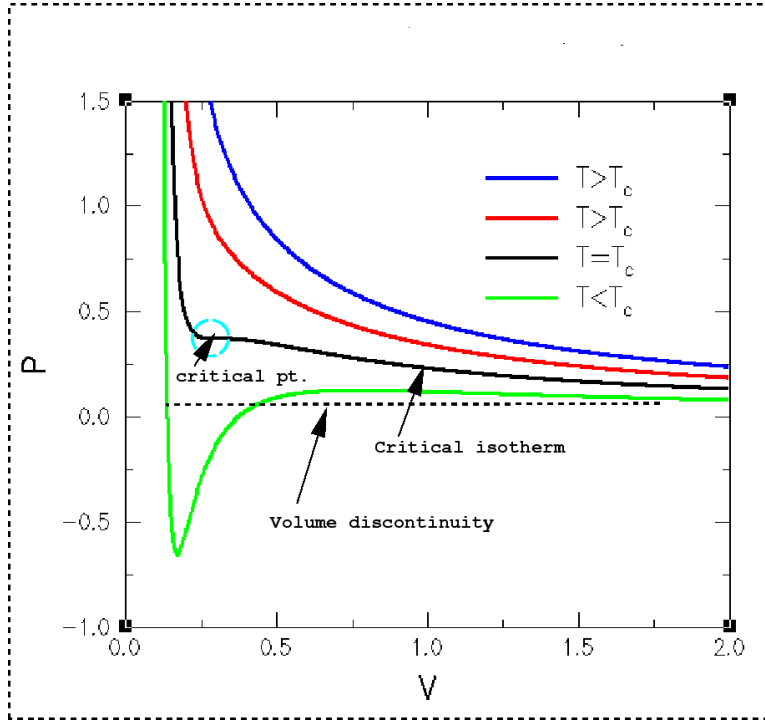
E' importante notare che l' equazione di stato  $P(V)$  assume a basse  $T$  un andamento non monotono. Infatti

$$PV^2(V - Nv_0) = Nk_B TV^2 - aN^2(N - Nv_0)$$

$$V^3 P + V^2(-PNv_0 - Nk_B T) + VaN^2 - aN^3 v_0 = 0$$

Il fatto che sia una cubica ci insegna che, fissata  $T$ , possono esserci od una o tre soluzioni, cioe' puo' esistere un intervallo di temperature dove, per lo stesso valore di  $P$ , il volume puo' avere 3 distinti valori. Ad alta  $T$  c'e' una sola soluzione (il termine di sfera dura e' dominante ed il volume diverge a  $V_0$ ). A bassa  $T$ , ci sono tre regioni in  $V$  distinte. Per  $V \approx V_0$ ,  $P$  diverge indipendentemente da  $T$  ed e' dunque il termine dominante per piccoli

volumi. Per grandi volumi  $V \gg V_0$ , il termine dominante è  $\frac{kT}{v}$ , cioè il comportamento di gas ideale. Per valori intermedi di  $V$ , specificamente per valori di  $V_0 < V < V_{cross-over} = \frac{a}{k_B T}$ , a bassa  $T$ , il termine  $-\frac{a}{v^2}$  domina. Dunque questa espressione prevede tre soluzioni nelle isoterme di bassa temperatura.



Passando per comodità a  $\rho = N/V$  e da  $V$  a  $Nv$ , dove  $v$  è il volume per particella otteniamo

$$P = \frac{kT\rho}{1 - v_0\rho} - a\rho^2 = \frac{kT}{v - v_0} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

dove  $v_0$  è il volume occupato da una particella.

Calcoliamo ora il punto critico, cioè il punto dove derivata prima e seconda, a  $T$  costante, si annullano.

Poiché

$$\frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{kT}{(v - v_0)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (2)$$

e

$$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = +\frac{2kT}{(v - v_0)^3} - \frac{6a}{v^4} \quad (3)$$

Imponendo che a  $T_c, P_c, v_c$  entrambe le derivate si annullino abbiamo (da  $\partial^2 P / \partial v^2 = 0$ )

$$+\frac{2kT_c}{(v_c - v_0)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (4)$$

con (da  $\partial P / \partial v = 0$ )

$$\frac{kT_c}{(v_c - v_0)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \quad (5)$$

Si ha così

$$\frac{2}{v_c - v_0} = \frac{3}{v_c} \quad (6)$$

da cui

$$v_c = 3v_0 \quad (7)$$

Sostituendo si trova facilmente

$$kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{v_0} \quad (8)$$

e

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{v_0^2} \quad (9)$$

E' possibile utilizzare questi valori per scrivere una forma ridotta della equazione di vdW, che chiarisce la possibilita' di stati corrispondenti. Definendo  $\pi = P/P_c$ ,  $\phi = V/V_c$  e  $\theta = T/T_c$ , si trova

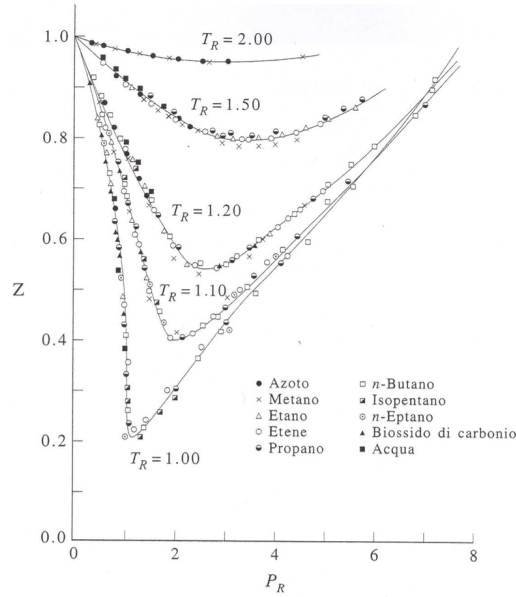
$$\pi = \frac{8\theta}{(3\phi - 1)} - \frac{3}{\phi^2} \quad (10)$$

$$(\pi + 3/\phi^2)(3\phi - 1) = 8\theta \quad (11)$$

La figura seguente mostra, per alcuni gas reali, il fattore di compressibilita'  $Z \equiv \beta P / \rho$  a varie temperature ridotte  $\theta$ . Gas diversi si dispongono sulle stesse curve, una volta che le loro pressioni, densita' e temperature sono scalate dai corrispondenti valori al punto critico. Questo collasso di dati e' previsto dell' equazione di van der Waals. Infatti

$$Z = \frac{\beta P}{\rho} = \frac{1}{1 - v_0 \rho} - a \frac{\rho}{kT} = \frac{1}{1 - \frac{3v_0}{3v}} - \frac{27kT_c v_0}{8} \frac{\rho}{kT} = \frac{1}{1 - \frac{1}{3\phi}} - \frac{9}{8} \frac{1}{\phi \theta}$$

$Z$  e' dunque solo funzione di 2 variabili scalate, che tramite l'equazione di stato possono essere scelte come  $\theta, \phi, \theta, \pi, \pi, \phi$ . Nella figura che segue si e' scelto di mostrare  $Z$  in funzione di  $\pi$  per vari valori di  $\theta$ .



Una quantita' utile per definire il limite di stabilita' dello stato liquido in campo medio e' data dalla cosi-detta curva spinodale, definita da  $\partial\pi/\partial\phi = 0$ . Nel caso di vdW,

$$\frac{-24\theta}{(3\phi - 1)^2} + \frac{6}{\phi^3} = 0 \quad (12)$$

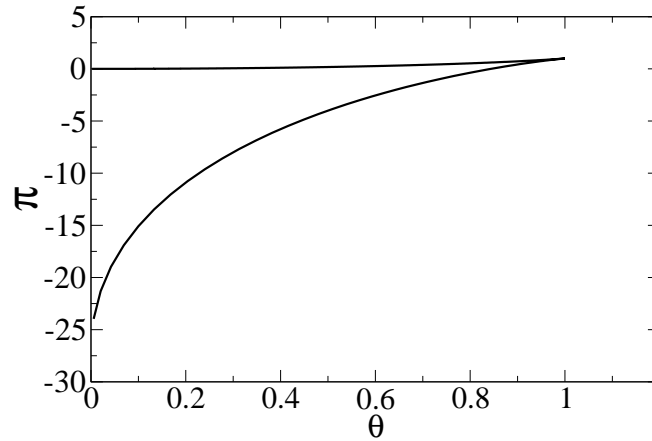
che fornisce una relazione tra  $\theta$  e due distinti valori di  $\phi$  lungo la curva spinodale.

$$\theta_s = \frac{(3\phi_s - 1)^2}{4\phi_s^3} \quad (13)$$

A  $\theta_s = 0$ , i due valori sono rispettivamente il valore di close-packing secondo vdW ( $\phi = 1/3$ ) e  $\phi = 0$  (gas ideale).

Inserendo  $\theta_s$  e  $\phi_s$  nella equazione di stato (Eq.11) otteniamo la pressione spinodale.

La curva spinodale nel piano  $\pi, \theta$  e'



$$\pi_s = \frac{3\phi_s - 2}{\phi_s^3} \quad (14)$$

E' interessante notare che  $\pi_s$  diviene negativo, suggerendo che il liquido di vdW e' capace di sopportare pressioni negative (in equilibrio metastabile). Esiste anche un limite alla massima pressione negativa sostenibile dal liquido, per  $\theta = 0$ . In questo caso,  $\phi_s = 1/3$  e  $\pi_s = -27$ .

### 2.0.1 Coesistenza

La coesistenza tra due fasi prevede uguaglianza della  $T$ , della  $P$  e del potenziale chimico  $\mu$ , cioe' della energia libera di Gibbs per particella.

Questa condizione impone

$$(F + PV)_{fase1} = (F + PV)_{fase2}$$

e dunque

$$P(V_2 - V_1) = F_1 - F_2$$

Poiche'

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T$$

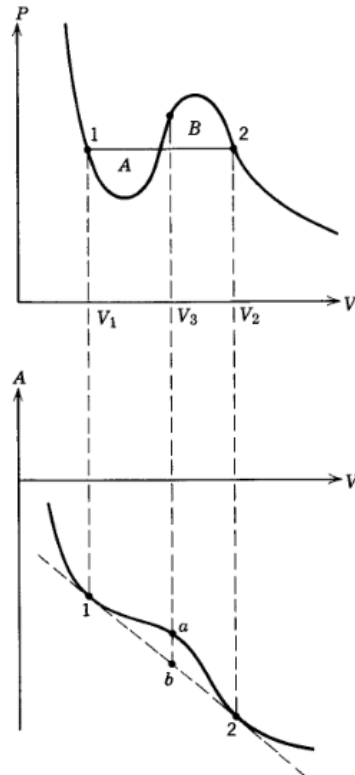
integrando a  $T$  costante

$$F(V, T) = F(V_0, T) - \int_{V_0}^V P dV$$

la condizione di uguaglianza del potenziale chimico diviene

$$P(V_2 - V_1) = F_1 - F_2 = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

in cui a sinistra si puo' riconoscere l' area di un rettangolo e dunque concludere che la condizione di equilibrio di fase e' data dalla condizione di aree uguali tra l' equazione di stato e la retta indicante il valore della pressione di equilibrio.



**Fig. 2.11** The Maxwell construction.

### 3 Ising

Questa parte delle lezioni segue il libro Statistical Mechanics di Huang.

In alcuni metalli, abbassando la temperatura sotto un valore detto di Temperatura di Curie, una frazione finita degli spin degli atomi si allinea, dando origine ad una magnetizzazione del materiale. Il modello di Ising offre una rappresentazione cruda del fenomeno, che pero' ha svolto nella storia della meccanica statistica un ruolo cruciale, essendo un modello risolvibile analiticamenti in una e due dimensioni. Il modello di Ising e' definito su

un reticolo (lineare, quadrato, cubico...). Su ognuno degli  $N$  siti reticolari e' collocato uno spin  $s$  che puo' avere solo due orientazioni, up ( $s = 1$ ) e down ( $s = -1$ ). Spin adiacenti interagiscono con un potenziale  $-\epsilon s_i s_j$ . Valori di  $\epsilon$  positivi indicano un ferromagnete,  $\epsilon$  negativi un anti-ferromagnete. L' Hamiltoniana del modello e' (indicando con  $\langle i, j \rangle$  le coppie di spin adiacenti)

$$\mathcal{H}\{s_i\} = - \sum_{\langle i, j \rangle} \epsilon s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i$$

La funzione di partizione nel canonico e' data dalla somma sui  $2^N$  stati

$$Q(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{-\beta \mathcal{H}\{s_i\}}$$

### 3.1 Se non c'e' l' interazione

Se  $\epsilon = 0$ , abbiamo un sistema di spin non interagenti in un campo esterno  $H$ . La soluzione a questo problema e' nota

$$Q_0(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{\beta H \sum_{i=1}^N s_i} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \prod_i e^{\beta H s_i} = \left( \sum_{s_1} e^{\beta H s_1} \right)^N = \left( e^{\beta H} + e^{-\beta H} \right)^N = (2 \cosh(\beta H))^N$$

e

$$\beta A = -N \ln 2 \cosh(\beta H)$$

Se vogliamo calcolare la magnetizzazione per sito reticolare, possiamo focalizzarci su un singolo spin e scrivere

$$\langle s_i \rangle = \frac{(1) * e^{\beta H} + (-1) * e^{-\beta H}}{2 \cosh(\beta H)} = \tanh(\beta H)$$

### 3.2 Con $\epsilon > 0$

La magnetizzazione  $M = \langle \sum_{i=1}^N s_i \rangle$  la possiamo calcolare come derivata rispetto ad  $H$  di  $\ln Q(H, T)$

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial H} = - \frac{\partial A}{\partial H} = \frac{1}{Q} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \left( \sum_{i=1}^N s_i \right) e^{-\beta \mathcal{H}\{s_i\}} = \langle \sum_{i=1}^N s_i \rangle$$

## 4 Ising 1D

In una dimensione, con condizioni al contorno periodiche ( $s_{N+1} = s_1$ ),

$$\mathcal{H}\{s_i\} = - \sum_{i=1}^N \epsilon s_i s_{i+1} - H \sum_{i=1}^N s_i$$



e, simmettizzando il termine con il campo magnetico

$$Q(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{-\beta \{ \sum_{i=1}^N [-\epsilon s_i s_{i+1} - \frac{H}{2} (s_i + s_{i+1})] \}}$$

Se definiamo una matrice  $P$

$$P = \begin{bmatrix} e^{\beta(\epsilon+H)} & e^{-\beta\epsilon} \\ e^{-\beta\epsilon} & e^{\beta(\epsilon-H)} \end{bmatrix}$$

i cui elementi sono  $\langle 1|P|1 \rangle$ ,  $\langle 1|P|-1 \rangle$ ,  $\langle -1|P|1 \rangle$  e  $\langle -1|P|-1 \rangle$ , possiamo riscrivere la funzione di partizione come

$$Q(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \langle s_1|P|s_2 \rangle \langle s_2|P|s_3 \rangle \dots \langle s_N|P|s_1 \rangle$$

e poiche'  $\sum_{s_k} |s_k \rangle \langle s_k| = 1$ ,

$$Q(H, T) = \sum_{s_1} \langle s_1|P^N|s_1 \rangle = \text{Tr} P^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

dove  $\lambda_+$  e  $\lambda_-$  sono gli autovalori di  $P$  e abbiamo sfruttato la invarianza della traccia. Per  $N$  grandi solo il maggiore tra  $\lambda_+$  e  $\lambda_-$  conta.

Per chiarire perche'  $\sum_{s_k} |s_k \rangle \langle s_k| = 1$  considerate un caso specifico, per esempio

$$\sum_{s_2} \langle s_1|P|s_2 \rangle \langle s_2|P|s_3 \rangle$$

che riconoscerete come la somma equivalente al prodotto riga per colonna della moltiplicazione di  $P$  per  $P$ , trovando cosi che

$$\sum_{s_2} \langle s_1|P|s_2 \rangle \langle s_2|P|s_3 \rangle = \langle s_1|P^2|s_3 \rangle$$

#### 4.1 $H = 0$

Quando  $H = 0$ ,

$$P = \begin{bmatrix} e^{\beta\epsilon} & e^{-\beta\epsilon} \\ e^{-\beta\epsilon} & e^{\beta\epsilon} \end{bmatrix}$$

e il determinante  $|P - \lambda I| = 0$  diviene (indicando  $x = e^{\beta\epsilon}$ )

$$|P - \lambda I| = (x - \lambda)^2 - \frac{1}{x^2} = 0 \rightarrow \lambda_{\pm} = x \pm \frac{1}{x}$$

e, poiche'  $e^x + e^{-x} = 2 \cosh(x)$

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta\epsilon} \pm e^{-\beta\epsilon} \quad Q_N = 2^N [\cosh^N(\beta\epsilon) + \sinh^N(\beta\epsilon)]$$

## 4.2 $H \neq 0$

In questo caso, chiamando  $x = \exp(\beta\epsilon)$  e  $y = \exp(\beta H)$

$$P = \begin{bmatrix} xy & \frac{1}{x} \\ \frac{1}{x} & \frac{x}{y} \end{bmatrix}$$

così che,

$$\begin{aligned} (xy - \lambda) \left( \frac{x}{y} - \lambda \right) - \frac{1}{x^2} &= 0 & \lambda^2 - \lambda \left( xy + \frac{x}{y} \right) + x^2 - \frac{1}{x^2} &= 0 \\ \lambda_{\pm} &= \frac{1}{2} \left( \left( xy + \frac{x}{y} \right) \pm \sqrt{x^2 y^2 + \frac{x^2}{y^2} + 2x^2 - 4x^2 + \frac{4}{x^2}} \right) \\ &= \frac{x}{2} \left[ \left( y + \frac{1}{y} \right) \pm \sqrt{\left( y - \frac{1}{y} \right)^2 + \frac{4}{x^4}} \right] = x \left[ \frac{1}{2} \left( y + \frac{1}{y} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( \left( y - \frac{1}{y} \right)^2 + \frac{1}{x^4} \right)} \right] \\ \lambda_{\pm} &= e^{\beta\epsilon} \left[ \cosh(\beta H) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta\epsilon}} \right] \end{aligned}$$

e per grandi  $N$

$$A = -k_B T \ln Q = -k_B T N \ln \lambda_+ = N \left( -\epsilon - k_B T \ln \left[ \cosh(\beta H) + \sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta\epsilon}} \right] \right)$$

La magnetizzazione per spin la otteniamo derivando  $A/N$  rispetto ad  $H$  (cambiando di segno) trovando

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial A/N}{\partial H} = \frac{k_B T}{\left[ \cosh(\beta H) + \sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta\epsilon}} \right]} \left[ \beta \sinh(\beta H) + \beta \frac{\sinh(\beta H) \cosh(\beta H)}{\sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta\epsilon}}} \right] = \\ &= \frac{\sinh(\beta H)}{\left[ \cosh(\beta H) + \sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta\epsilon}} \right]} \left[ 1 + \frac{\cosh(\beta H)}{\sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta\epsilon}}} \right] = \frac{\sinh(\beta H)}{\sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta\epsilon}}} \end{aligned}$$

Poiché  $\sinh(0) = 0$ ,  $M(H = 0, T) = 0$ . Per nessuna temperatura finita, il sistema in una dimensione si magnetizza spontaneamente.

Troviamo dunque che in assenza di campo, nonostante ci aspettiamo che spin adiacenti siano orientati nella stessa maniera, non è presente magnetizzazione. Il sistema apparirà come una sequenza di spin spesso paralleli con un numero di inversioni di segno che determinano in media magnetizzazione nulla.



Se scriviamo

$$(2p_{\uparrow\uparrow} - 1)^j = (p_{\uparrow\uparrow} - (1 - p_{\uparrow\uparrow}))^j = \sum_{k=0}^j (-1)^k \binom{j}{k} p_{\uparrow\uparrow}^{j-k} (1 - p_{\uparrow\uparrow})^k = S_{pari} - S_{dispari}$$

troviamo proprio  $\langle s_i s_{i+j} \rangle$ ,

$$\langle s_i s_{i+j} \rangle = (2p_{\uparrow\uparrow} - 1)^j = e^{j \ln(2p_{\uparrow\uparrow} - 1)} =$$

che mostra che il decadimento della correlazione e' esponenziale con una lunghezza di correlazione spaziale  $\xi$

$$\xi = -\frac{1}{\ln(2p_{\uparrow\uparrow} - 1)} \quad \langle s_i s_{i+j} \rangle = e^{-j/\xi}$$

Se  $p_{\uparrow\uparrow} = 1/2$ , che corrisponde ad una probabilita' del tutto casuale,  $\xi = 0$ , se  $p_{\uparrow\uparrow} \rightarrow 1$ ,  $\xi \rightarrow \infty$

Nel caso unidimensionale, possiamo scrivere  $p_{\uparrow\uparrow}$  come

$$p_{\uparrow\uparrow} = \frac{e^{\beta\epsilon}}{e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}}$$

a basse  $T$

$$p_{\uparrow\uparrow}(T \rightarrow 0) = \frac{1}{1 + e^{-2\beta\epsilon}} = 1 - e^{-2\beta\epsilon}$$

e

$$\xi(T \rightarrow 0) = -\frac{1}{\ln(1 - 2e^{-2\beta\epsilon})} = \frac{e^{2\beta\epsilon}}{2}$$

Quindi, nonostante la magnetizzazione sia nulla, la lunghezza di correlazione diverge per  $T \rightarrow 0$ .

#### 4.4 Lunghezza di correlazione (in assenza di campo magnetico). Metodo 2, per i curiosi

Vogliamo calcolare

$$\langle s_k s_{k+r} \rangle = \frac{1}{Q_N} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} s_k s_{k+r} e^{\sum_{i=1}^N \beta\epsilon s_i s_{i+1}}$$

Se apparentemente complichiamo il modello rendendo gli  $\epsilon$   $i$  dipendenti, e chiamando  $\gamma_i = \beta\epsilon_i$  la funzione viene scritta

$$\langle s_k s_{k+r} \rangle = \frac{1}{Q_N} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} s_k s_{k+r} e^{\sum_{i=1}^N \gamma_i s_i s_{i+1}}$$

Notiamo che

$$\frac{\partial e^{\sum_{i=1}^N \gamma_i s_i s_{i+1}}}{\partial \gamma_m} = s_m s_{m+1} e^{\sum_{i=1}^N \gamma_i s_i s_{i+1}}$$

da cui

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_k} \frac{\partial}{\partial \gamma_{k+1}} \dots \frac{\partial}{\partial \gamma_{k+r-1}} e^{\sum_{i=1}^N \gamma_i s_i s_{i+1}} = s_k s_{k+1} s_{k+2} \dots s_{k+r-1} s_{k+r} e^{\sum_{i=1}^N \gamma_i s_i s_{i+1}} = s_k^2 s_{k+1}^2 \dots s_{k+r-1}^2 s_{k+r} e^{\sum_{i=1}^N \gamma_i s_i s_{i+1}}$$

Poiche' i termini tipo  $s_k^2$  sono sempre uno, indipendentemente dal segno di  $s_k$ ,

$$\langle s_k s_{k+r} \rangle = \frac{1}{Q_N} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \frac{\partial}{\partial \gamma_k} \frac{\partial}{\partial \gamma_{k+1}} \dots \frac{\partial}{\partial \gamma_{k+r-1}} e^{\sum_{i=1}^N \gamma_i s_i s_{i+1}} = \frac{\partial}{\partial \gamma_k} \frac{\partial}{\partial \gamma_{k+1}} \dots \frac{\partial}{\partial \gamma_{k+r-1}} Q_N$$

Se ricalcolassimo la funzione di partizione per  $\gamma$  diversi troveremmo (per grandi  $N$  o per catena aperta)

$$Q_N = 2^N \sum_{i=1}^{N-1} \cosh \gamma_i$$

per cui, visto che  $d \ln(\cosh(x))/dx = \tanh(x)$ ,

$$\langle s_k s_{k+r} \rangle = \prod_{i=1}^r \tanh \gamma_{k+i-1}$$

e riscrivendo  $\gamma_i = \epsilon \beta$ ,

$$\langle s_k s_{k+r} \rangle = (\tanh \beta \epsilon)^r = e^{r \ln \tanh \beta \epsilon}$$

per cui

$$\xi = -\frac{1}{\ln \tanh \beta \epsilon}$$

Espandendo per  $T \rightarrow 0$ ,  $\tanh(x) = \frac{1-e^{-2x}}{1+e^{-2x}} \sim 1 - 2e^{-2x}$ , da cui

$$\xi = -\frac{1}{2e^{-2\beta\epsilon}}$$

## 4.5 Ising 2d

In questo sito trovate la simulazione in real time del modello di Ising in 2 d ( $k_B T_c / \epsilon = 2.269$ , reticolo quadrato).

<https://mattbierbaum.github.io/ising.js/>

## 5 Il campo medio: Bragg-Williams

La funzione di partizione del modello di Ising puo' anche essere scritta in funzione di due grandezze: il numero totale di spin up ( $N_+$ ) ed il numero di coppie di spin adiacenti di tipo up-up  $N_{++}$ , conoscendo la funzionalita'  $\gamma$  del reticolo (2 in una dimensione, 4 in 2 dimensioni per un reticolo quadrato e 6 in 3 dimensioni per un reticolo cubico). Infatti possiamo scrivere che

$$\gamma N_+ = 2N_{++} + N_{+-} \quad \gamma N_- = 2N_{--} + N_{+-} \quad N_+ + N_- = N$$

La prima relazione si dimostra contando i legami che partono da tutti gli spin up  $\gamma N_+$ . Tali legami conatteranno o spin up-up (e saranno contati due volte) e quelli che conettono l' up con il down (contati una volta). Analogamente per la seconda relazione. Abbiamo cosi' che delle 5 quantita'  $N_+$ ,  $N_-$ ,  $N_{++}$ ,  $N_{--}$ ,  $N_{+-}$ , tre possono essere espresse in termine delle due rimanenti. Troviamo cosi' che

$$N_{+-} = \gamma N_+ - 2N_{++} \quad N_- = N - N_+ \quad N_{--} = \frac{\gamma}{2}N + N_{++} - \gamma N_+$$

Poiche'

$$\sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j = N_{++} + N_{--} - N_{+-} = 4N_{++} - 2\gamma N_+ + \frac{\gamma}{2}N$$

e la magnetizzazione  $M$

$$M = \sum s_i = N_+ - N_- = 2N_+ - N$$

possiamo riscrivere  $\mathcal{H}$  come

$$\mathcal{H}(N_+, N_{++}) = -4\epsilon N_{++} + 2(\epsilon\gamma - H)N_+ - \left(\frac{\gamma}{2}\epsilon - H\right)N \quad (15)$$

e corrispondentemente calcolare la funzione di partizione come

$$Q = e^{\beta(\frac{\gamma}{2}\epsilon - H)N} \sum_{N_+=0}^N \sum'_{N_{++}} g(N_+, N_{++}) e^{-2\beta(\epsilon\gamma - H)N_+} e^{4\beta\epsilon N_{++}}$$

dove  $g(N_+, N_{++})$  conta il numero di stati con  $N_+$  spin up e  $N_{++}$  coppie up-up.

L' approssimazione di Bragg-Williams consiste nel definire una relazione tra  $N_{++}$  e  $N_+$ . Assumendo che gli  $N_+$  siano distribuiti a caso con probabilita'  $N_+/N$ . In questo caso, una qualsiasi connessione tra primi vicini ha probabilita'  $(N_+/N)^2$  e dunque  $N_{++} = N\gamma/2(N_+/N)^2$ . Questo fa si che la sommatoria su  $N_{++}$  scompaia e

$$Q_{BW} = e^{\beta(\frac{\gamma}{2}\epsilon - H)N} \sum_{N_+=0}^N g(N_+) e^{-2\beta(\epsilon\gamma - H)N_+} e^{4\beta\epsilon N\gamma/2(N_+/N)^2}$$

dove  $g(N_+)$  conta il numero di stati con  $N_+$  spin up. Il numero di modi di scegliere  $N_+$  siti up da  $N$  siti e' dato da

$$g(N_+) = \frac{N!}{(N - N_+)!N_+!}$$

per cui

$$Q_{BW} = e^{\beta(\frac{\gamma}{2}\epsilon - H)N} \sum_{N_+=0}^N \frac{N!}{(N - N_+)!N_+!} e^{-2\beta(\epsilon\gamma - H)N_+} e^{2\beta\epsilon N\gamma \frac{N_+^2}{N^2}}$$

Se utilizziamo il trucco imparato precedentemente, valido per il logaritmo di una somma i cui termini dipendono da  $N$  con  $N$  grande, e' sufficiente calcolare solo il termine maggiore del logaritmo dell' argomento della sommatoria per capire quale e' l'  $N_+$  dominante.

Troviamo cosi'

$$\frac{d}{dN_+} \left[ \ln N! - \ln(N - N_+)! - \ln N_+! - 2\beta(\epsilon\gamma - H)N_+ + 2\beta\epsilon N\gamma \frac{N_+^2}{N^2} \right] = 0$$

e poiche'

$$\frac{d}{dN_+} \ln(N - N_+)! = \frac{d}{dN_+} (N - N_+) \ln(N - N_+) - (N - N_+) = -\ln(N - N_+) - 1 + 1 = -\ln(N - N_+)$$

e

$$\frac{d}{dN_+} [\ln N_+!] = \frac{d}{dN_+} [N_+ \ln N_+ - N_+] = \ln N_+$$

(da qui impariamo la regola che  $d \ln N! / dN = \ln N$ ). Abbiamo cosi'

$$\ln(N - N_+) - \ln N_+ - 2\beta(\epsilon\gamma - H) + 4\beta\epsilon N\gamma \frac{N_+}{N^2} = 0$$

che possiamo anche scrivere

$$\ln \left( \frac{N - N_+}{N_+} \right) = 2\beta(\epsilon\gamma - H) - 4\beta\epsilon\gamma \frac{N_+}{N}$$

Esprimendo tutto in funzione della magnetizzazione per sito  $L = \sum_i s_i / N$ , troviamo

$$\frac{N_+}{N} = \frac{L + 1}{2}$$

Se scriviamo

$$\ln \left( \frac{N - N_+}{N_+} \right) = \ln \left( \frac{N}{N_+} - 1 \right) = \ln \left( \frac{2}{L + 1} - 1 \right) = \ln \left( \frac{2 - L - 1}{L + 1} \right) =$$

troviamo

$$\ln \left( \frac{1 - L}{1 + L} \right) = 2\beta(\epsilon\gamma - H) - 2\beta\epsilon\gamma(L + 1)$$

$$\ln\left(\frac{1-L}{1+L}\right) = -2\beta H - 2\beta\epsilon\gamma L$$

che possiamo anche scrivere, mettendo una sbarretta su  $L$  ( $\bar{L}$ ) per indicare il valore massimo

$$\bar{L} = \tanh\left(\frac{H}{k_B T} + \frac{\epsilon\gamma}{k_B T}\bar{L}\right) \quad (16)$$

Infatti

$$\left(\frac{1-\bar{L}}{1+\bar{L}}\right) = e^{-2\beta H - 2\beta\epsilon\gamma\bar{L}} \rightarrow 1-\bar{L} = (1+\bar{L})e^{-2\beta H - 2\beta\epsilon\gamma\bar{L}}$$

$$\bar{L}(e^{-2\beta H - 2\beta\epsilon\gamma\bar{L}} + 1) = 1 - e^{-2\beta H - 2\beta\epsilon\gamma\bar{L}}$$

$$\bar{L} = \frac{[e^{+\beta H + \beta\epsilon\gamma\bar{L}} + e^{-\beta H - \beta\epsilon\gamma\bar{L}}]}{[e^{-\beta H - \beta\epsilon\gamma\bar{L}} - e^{+\beta H + \beta\epsilon\gamma\bar{L}}]}$$

che possiamo condensare in

$$\bar{L} = \tanh[\beta H + \beta\epsilon\gamma\bar{L}] \quad (17)$$

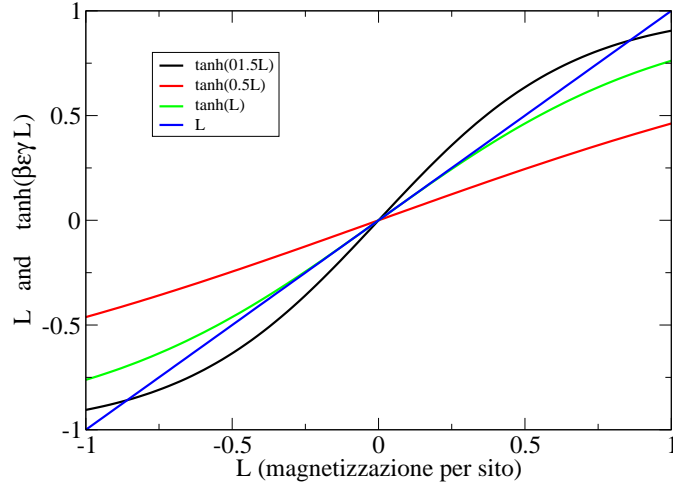


Figure 2: Soluzione grafica della equazione 17.

(Ricordiamo che lo sviluppo di  $\tanh(x) \approx x - x^3/3 + 2x^5/15$ ). In assenza di campo ( $H = 0$ ), l' Eq. 16 puo' essere risolta numericamente. Ad alte temperature esiste solo la soluzione  $L = 0$ , che indica l' assenza di magnetizzazione. Ma quando  $T$  diventa minore della temperatura critica  $k_B T_c = \gamma\epsilon$ , nascono oltre alla soluzione instabile  $L = 0$  due soluzioni stabili  $L = \pm L_0$ . Ricordando che la derivata di  $\tanh ax$  e'  $4a/(e^{-ax} + e^{ax})^2$ , in



$x = 0$  e'  $a$ . Quindi avremo che la pendenza di  $\tanh\left(\frac{\epsilon\gamma}{k_B T}\bar{L}\right)$  e' uguale a uno (e dunque tangente a  $\bar{L}$  quando  $\frac{\epsilon\gamma}{k_B T} = 1$ . Questa relazione definisce  $T_c$ .

Se espandiamo per piccoli  $\bar{L}$  la funzione  $\tanh\left(\frac{T_c}{T}\bar{L}\right)$ , le soluzioni sono date da

$$\bar{L} = \frac{T_c}{T}\bar{L} - \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\bar{L}\right)^3$$

che ammette come soluzioni, oltre a  $\bar{L} = 0$ , anche

$$\bar{L}^2 = \frac{3\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)}{\left(\frac{T_c}{T}\right)^3}$$

E se espandiamo la espressione funzione di  $T$  per  $T$  intorno a  $T_c$ ,

$$\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \sim \frac{T_c - T}{T_c}$$

per cui, per  $T < T_c$  abbiamo soluzioni non nulle

$$\bar{L} = \pm\sqrt{3\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)}$$

L' energia libera in approssimazione BW si ottiene sostituendo la sommatoria con il termine piu' grande (ma con  $N_+/N = 2(\bar{L} + 1)$ )

$$Q_{BW} = e^{\beta\left(\frac{\gamma}{2}\epsilon - H\right)N} \frac{N!}{(N - N_+)!N_+!} e^{-2\beta(\epsilon\gamma - H)N_+} e^{4\beta\epsilon N\gamma/2(N_+/N)^2}$$

sempre dal termine dominante nella somma. Se calcoliamo

$$\ln \frac{N!}{(N - N_+)!N_+!} = N \ln N - N - [(N - N_+) \ln(N - N_+) - (N - N_+)] - [(N_+) \ln(N_+) - (N_+)] =$$

$$N \ln N - (N - N_+) \ln(N - N_+) - (N_+) \ln(N_+)$$

e mettendo in evidenza un  $N$  in ogni termine

$$= N \ln N - N(1 - N_+/N) \ln N(1 - N_+/N) - N(N_+/N) \ln N(N_+/N) =$$

$$N[-(1 - N_+/N) \ln N(1 - N_+/N) - (N_+/N) \ln N(N_+/N)]$$

e sostituendo  $N_+/N = (L + 1)/2$ ,

$$\frac{L + 1}{2} N \left[ -\left(1 - \frac{L + 1}{2}\right) \ln\left(1 - \frac{L + 1}{2}\right) - \frac{L + 1}{2} \ln \frac{L + 1}{2} \right] = N \left[ -\frac{1 - L}{2} \ln \frac{1 - L}{2} - \frac{L + 1}{2} \ln \frac{L + 1}{2} \right]$$

dove  $L = \bar{L}$ .

Se espandiamo intorno a  $\bar{L} = 0$ , utilizzando

$$\ln(1 \pm x) = \pm x - x^2/2 \pm x^3/3 - x^4/4$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{N!}{(N - N_+)!N_+!} &= -N[-\ln 2 + \frac{1-L}{2}(-L-L^2/2-L^3/3-L^4/4) + \frac{L+1}{2}(L-L^2/2+L^3/3-L^4/4)] = \\ &= -N[-\ln 2 + (-L^2/2 - L^4/4) + L(L + L^3/3)] = -N[-\ln 2 + \frac{L^2}{2} + \frac{1}{12}L^4] \end{aligned}$$

Il termine energetico corrispondente e' (vedi Eq. 15)

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= -\frac{\gamma}{2}\epsilon + H + 2(\epsilon\gamma - H)\frac{N_+}{N} - 2\epsilon\gamma\frac{N_+^2}{N^2} = -\frac{\gamma}{2}\epsilon + H + (\epsilon\gamma - H)(L + 1) - \frac{2\epsilon\gamma}{4}(L + 1)^2 = \\ &= -\frac{\gamma}{2}\epsilon + H + \epsilon\gamma L - HL + \epsilon\gamma - H - \frac{\epsilon\gamma}{2}L^2 - \frac{\epsilon\gamma}{2} - \epsilon\gamma L = -HL - \frac{\epsilon\gamma}{2}L^2 \end{aligned}$$

La energia libera per sito reticolare, vicino al punto critico e' dunque scrivibile come

$$f \equiv \frac{F(\bar{L}, T)}{N} = -k_B T \ln Q_{BW}/N = -k_B T \ln 2 + \frac{k_B T - \epsilon\gamma}{2}\bar{L}^2 + k_B T \frac{1}{12}\bar{L}^4 - H\bar{L}$$

Ricordandoci che  $k_B T_c = \epsilon\gamma$ , troviamo che vicino a  $\bar{L} = 0$ , in assenza di campo magnetico esterno ( $H = 0$ ), l' energia libera ha una espressione data da una parabola sommata ad una quartica, entrambe centrate su  $\bar{L} = 0$ . Ma il coefficiente di  $\bar{L}^2$  cambia segno proprio a  $T = T_c$ , generando due minimi simmetrici che indicano magnetizzazione spontanea.

## 6 Campo medio come tecnica variazionale

Una comprensione piu' profonda del campo medio, come sviluppo in termini di sistemi non interagenti, puo' essere ricavata dall' approccio variazionale.

Abbiamo visto che, sotto una certa temperatura, nasce una magnetizzazione media, che di fatto agisce come ulteriore campo magnetico che favorisce l' allineamento degli spin. Quindi, possiamo pensare che il problema di fatto e' simile a degli spin non-interagenti su cui agisce sia il campo esterno che un campo autogenerato proporzionale alla magnetizzazione media. Questa idea puo' essere resa precisa utilizzando un approccio variazionale.

In questo approccio, l' Hamiltoniana di interesse  $H$  viene divisa in due parti, una  $H_0$  di cui conosciamo la soluzione (ed il piu' delle volte corrispondente ad un modello di particelle non-interagenti) ed una  $W$  che contiene la parte difficile da valutare.

Indicando con  $s$  il singolo microstato

$$H(s) = H_0(s) + W(s)$$

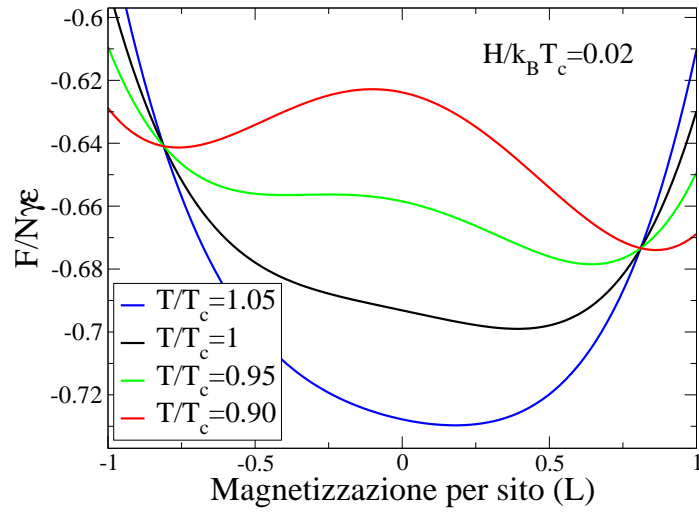
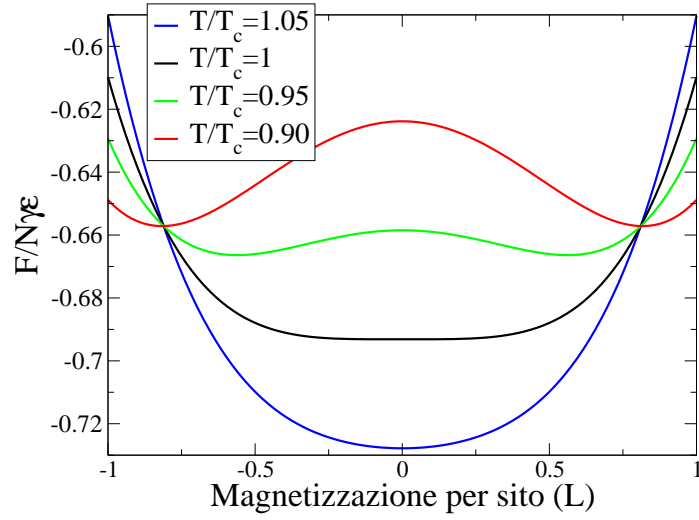


Figure 3: Energia libera in funzione di  $\bar{L}$  secondo la teoria di Braggs-Williams, senza e con campo esterno applicato.

allora

$$Q = \sum_s e^{-\beta[H_0(s)+W(s)]}$$

e moltiplicando e dividendo per  $Q_0$

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\sum_s e^{-\beta[H_0(s)+W(s)]}}{\sum_s e^{-\beta[H_0(s)]}} = \langle e^{-\beta[W(s)]} \rangle_0$$

Dunque, indicando con  $A$  and  $A_0$  le energie libere di  $H$  e  $H_0$ ,

$$e^{-\beta(A-A_0)} = \langle e^{-\beta[W(s)]} \rangle_0$$

Utilizzando la relazione di Jensen (valida x funzioni convesse, come la funzione  $e^x$ , la cui derivata seconda e' sempre positiva)

$$\langle e^{f(x)} \rangle \geq e^{\langle f(x) \rangle}$$

Questa relazione si puo' capire graficamente dalla figura associata:

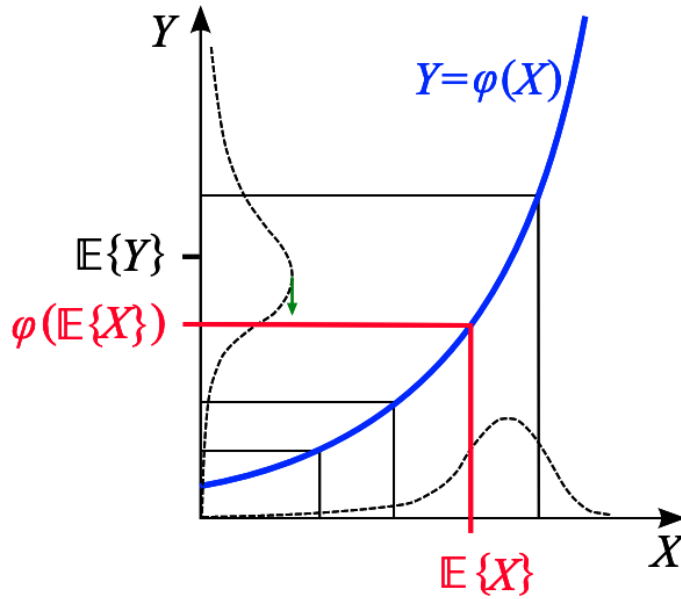


Figure 4: Relazione di Jensen (Wikipedia)

dove si vede che la convessita' della funzione "allunga" i dati trasformati. La relazione e' pure dimostrabile espandendo entrambi gli esponenziali e notando che a tutti gli ordini  $k$

$$\langle f(x)^k \rangle \geq \langle f(x) \rangle^k$$

Dalla relazione di Jensen consegue che

$$(A - A_0) \ll \langle W(s) \rangle_0 \quad A \leq A_0 + \langle W(s) \rangle_0$$

## 6.1 Calcolo variazionale x il modello di Ising

Nel caso del modello di Ising, possiamo ri-scrivere la Hamiltoniana aggiungendo e sottraendo un termine variazionale di particelle non interagenti

$$\mathcal{H}\{s_i\} = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i + \lambda \sum_{i=1}^N s_i - \lambda \sum_{i=1}^N s_i$$

ed identificare

$$H_0 = -\lambda \sum_{i=1}^N s_i$$

e

$$W = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i + \lambda \sum_{i=1}^N s_i$$

$H_0$  e' un sistema di spin non interagenti in un campo esterno  $\lambda$ . La soluzione a questo problema e' nota

$$Q_0 = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{\beta \lambda \sum_{i=1}^N s_i} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \prod_i e^{\beta \lambda s_i} = \left( \sum_{s_1} e^{\beta \lambda s_1} \right)^N = \left( e^{\beta \lambda} + e^{-\beta \lambda} \right)^N = (2 \cosh(\beta \lambda))^N$$

La magnetizzazione, in questo caso e' uguale per tutti gli spin e calcolabile come

$$\langle s_1 \rangle = \sum_{s_1} s_1 \frac{e^{\beta \lambda s_1}}{2 \cosh(\beta \lambda)} = \frac{e^{\beta \lambda} - e^{-\beta \lambda}}{2 \cosh(\beta \lambda)}$$

cioe'

$$\langle s_1 \rangle \equiv m = \tanh(\beta \lambda)$$

$m$  e  $\lambda$  sono dunque univocamente collegati.

Guardiamo ora la perturbazione  $\langle W \rangle$ . Abbiamo, considerando che  $\langle s_i s_j \rangle_0 = \langle s_i \rangle_0 \langle s_j \rangle_0$  essendo nel sistema 0 spin indipendenti

$$\langle W \rangle_0 = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} \langle s_i s_j \rangle_0 - H \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle_0 + \lambda \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle_0 = N \left[ -\epsilon \frac{\gamma}{2} m^2 - Hm + \lambda m \right]$$

Ora ci resta da trovare il valore di  $\lambda$  per cui  $A_0 + \langle W(s) \rangle_0$  sia minimo. Dividendo tutto per  $N$  si ha

$$\frac{d}{d\lambda} \left[ -k_B T \ln(2 \cosh(\beta\lambda)) - \epsilon \frac{\gamma}{2} m^2 - Hm + \lambda m \right] = 0$$

Scrivendo  $\lambda = \tanh^{-1}(m)/\beta$

$$\frac{d}{dm} \left[ -k_B T \ln(2 \cosh(\tanh^{-1}(m))) - \epsilon \frac{\gamma}{2} m^2 - Hm + \frac{\tanh^{-1}(m)}{\beta} m \right] \frac{dm}{d\lambda} = 0$$

e poiche'  $\frac{dm}{d\lambda} \neq 0$ , basta annullare la derivata in  $m$  e trovare i valori in  $m$ , che forniscono la migliore soluzione al problema.

Ricordiamo che

$$\tanh^{-1}(x) \approx x + \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5}$$

e

$$\cosh(x) \approx 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!}$$

e

$$\cosh(\tanh^{-1}) \approx 1 + \frac{(x + \frac{x^3}{3})^2}{2} + \frac{(x + \frac{x^3}{3})^4}{4!} = 1 + \frac{x^2}{2} + \frac{3}{8}x^4 + \dots$$

e

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2}$$

Per piccoli  $m$ ,

$$m \tanh^{-1}(m) \approx m^2 + \frac{m^4}{3} + \frac{m^6}{5}$$

$$\ln(2 \cosh(\tanh^{-1}(m))) \approx \ln 2 + \frac{m^2}{2} + \frac{1}{4}m^4$$

Così che, per  $m$  piccolo la funzione da derivare, quando  $H = 0$  e'

$$\begin{aligned} -\ln 2 + m^2 \left( -\frac{1}{2} - \epsilon \frac{\gamma}{2k_B T} + 1 \right) + \frac{m^4}{4} &= -\ln 2 + \frac{m^2}{2k_B T} (k_B T - \gamma\epsilon) - \frac{m^4}{4} + \frac{m^4}{3} \\ &= -\ln 2 + \frac{m^2}{2k_B T} (k_B T - \gamma\epsilon) + \frac{m^4}{12} \end{aligned}$$

che mostra che per  $k_B T > \gamma\epsilon$  il minimo e' in  $m = 0$ , mentre per  $k_B T < \gamma\epsilon$  abbiamo un massimo in  $m = 0$  e due minimi per  $|m| \neq 0$ .

## 6.2 Suscettivita' magnetica $\chi_m$

Calcoliamo la suscettivita', definita come

$$\chi_m = \left( \frac{\partial \bar{L}}{\partial H} \right)_{H=0}$$

Vicino al punto critico, utilizzando la solita espansione di tanh al primo ordine possiamo scrivere

$$\bar{L} = \frac{H}{k_B T} + \frac{\epsilon\gamma}{k_B T} \bar{L} \quad \rightarrow \quad \bar{L}(1 - T_c/T) = \frac{H}{k_B T} \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial \bar{L}}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{1}{k_B(T - T_c)}$$

Quindi la suscettivita' magnetica diverge al punto critico. Cio' indica che una variazione infinitesima di campo esterno determina una variazione finita della magnetizzazione, in analogia con quanto visto per la compressibilita' isoterma.

## 6.3 Critical Isotherm

La variazione della magnetizzazione a  $T = T_c$  e' fornita dalla espressione

$$\bar{L} = \tanh \left( \frac{H}{k_B T} + \frac{T_c}{T} \bar{L} \right) = (\beta H + \bar{L}) - \frac{1}{3}(\beta H + \bar{L})^3$$

cioe'

$$3(\beta H)^{1/3} = \beta H + \bar{L} \quad \rightarrow \quad \bar{L}_{T=T_c} \sim H^{1/3}$$

## 6.4 Relazione tra suscettivita e correlazione, per i curiosi

Consideriamo per semplicita' una versione continua

$$\langle M \rangle = \langle \int d^3 r m(\mathbf{r}) \rangle$$

La magnetizzazione per unita' di volume e' dunque

$$\frac{\langle M \rangle}{V} = \frac{\int dm [\int d^3 r m(\mathbf{r})] e^{-\beta H}}{\int e^{-\beta H}}$$

dove  $H = H_0 - H \int d^3 r' m(\mathbf{r}')$ . Se calcoliamo la derivata rispetto ad  $H$  troviamo

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H} &= \beta \frac{- \int dm [\int d^3 r m(\mathbf{r})] [\int d^3 r' m(\mathbf{r}')] e^{-\beta H} - \int dm [\int d^3 r' m(\mathbf{r}')] e^{-\beta H} \int dm [\int d^3 r m(\mathbf{r})] e^{-\beta H}}{(\int dm e^{-\beta H})^2} \\ &= \beta \left\{ \left\langle \left[ \int d^3 r' m(\mathbf{r}') \right] \left[ \int d^3 r m(\mathbf{r}) \right] \right\rangle - \left\langle \left[ \int d^3 r' m(\mathbf{r}') \right] \right\rangle^2 \right\} \end{aligned}$$

E passando a  $r'' = r' - r$  ed  $r$  e sfruttando la isotropia

$$\begin{aligned}
&= \beta \left\{ \left\langle \left[ \int d^3 r'' d^3 r m(\mathbf{r}'' + \mathbf{r}) m(\mathbf{r}) \right] \right\rangle - \left\langle \left[ \int d^3 r' m(\mathbf{r}') \right] \right\rangle^2 \right\} = \\
&\beta \left\{ V \left\langle \int d^3 r m(\mathbf{r}) m(\mathbf{0}) \right\rangle - \langle M \rangle^2 \right\} = \beta \left\{ V \left\langle \int d^3 r m(\mathbf{r}) m(\mathbf{0}) \right\rangle - \langle m(\mathbf{0}) \rangle^2 \right\} = \\
&\beta V \left\{ \int d^3 r [\langle m(\mathbf{r}) m(\mathbf{0}) \rangle - \langle m(\mathbf{0}) \rangle \langle m(\mathbf{r}) \rangle] \right\}
\end{aligned}$$

che mostra che la suscettivita' e' l' integrale della funzione di correlazione. Se la suscettivita diverge, allora la funzione di correlazione deve diventare a lungo range.

## 7 Bethe-Peierls: un campo medio piu' raffinato, per i curiosi

Per migliorare rispetto a BW, guardiamo la cosiddetta approssimazione di Bethe-Peierls (in assenza di campo esterno). Questa volta non ci focalizziamo piu' solo su uno spin, ma includiamo nella nostra discussione anche gli spin adiacenti. Abbiamo quindi un sistema con  $\gamma + 1$  spin. Lo spin 0, centrale, interagisce con i vicini con la Hamiltoniana  $H = -\epsilon s_0 \sum_{j=1}^{\gamma} s_j$ . Gli spin  $j = 1, \gamma$  interagiscono anche con un campo esterno  $h$ , che descrive l' effetto del resto del reticolo. Questo contributo aggiunge alla Hamiltoniana un termine  $-h \sum_{j=1}^{\gamma} s_j$ . Dobbiamo dunque calcolare

$$Q = \sum_{s_0} \sum_{s_1} \dots \sum_{s_{\gamma}} e^{-\beta(-\epsilon s_0 \sum_{j=1}^{\gamma} s_j - h \sum_{j=1}^{\gamma} s_j)}$$

Passando alla variabile  $N_{\uparrow}$  che conta quanti dei  $\gamma$  spin sono up,  $H = -\epsilon s_0 \sum_{j=1}^{\gamma} s_j = -\epsilon s_0 [N_{\uparrow} - (\gamma - N_{\uparrow})]$  possiamo riscrivere  $Q$  come

$$Q_{BP} = \sum_{s_0} \sum_{N_{\uparrow}=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{N_{\uparrow}} e^{\beta\{\epsilon s_0 [N_{\uparrow} - (\gamma - N_{\uparrow})] + h [N_{\uparrow} - (\gamma - N_{\uparrow})]\}} = \sum_{s_0} e^{-\beta[(s_0 \epsilon + h) \gamma]} \sum_{N_{\uparrow}=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{N_{\uparrow}} e^{\beta[(2\epsilon s_0 + 2h) N_{\uparrow}]}$$

da cui, separando i due termini con  $s_0 = 1$  e  $s_0 = -1$ ,

$$Q_{BP} = e^{-\beta\epsilon\gamma - \beta h\gamma} \left(1 + e^{\beta[(2\epsilon + 2h)]}\right)^{\gamma} + e^{\beta\epsilon\gamma - \beta h\gamma} \left(1 + e^{\beta[(-2\epsilon + 2h)]}\right)^{\gamma}$$

La probabilita'  $P(\uparrow_0, N_{\uparrow})$  che lo spin centrale sia  $\uparrow$  e circondato da  $N_{\uparrow}$  spin e'

$$P(\uparrow_0, N_{\uparrow}) = \frac{1}{Q_{BP}} e^{-\beta\epsilon\gamma - \beta h\gamma} \binom{\gamma}{N_{\uparrow}} e^{\beta[(2\epsilon + 2h) N_{\uparrow}]}$$



e la probabilita' che lo spin 0 sia up  $P(\uparrow_0)$

$$P(\uparrow_0) = \sum_{N_\uparrow=0}^{\gamma} P(\uparrow_0, N_\uparrow)$$

Ora possiamo anche calcolare la magnetizzazione di un generico spin adiacente,  $P(\uparrow_i)$  sommando su tutti gli stati con qualche spin tra 1 e  $\gamma$  che sia up e dividendo il risultato per  $\gamma$

$$P(\uparrow_i) = \frac{1}{\gamma} \left[ \sum_{N_\uparrow=0}^{\gamma} N_\uparrow P(\uparrow_0, N_\uparrow) + \sum_{N_\uparrow=0}^{\gamma} N_\uparrow P(\downarrow_0, N_\uparrow) \right]$$

Poiche' il generico spin  $i$  e' in realta' del tutto equivalente allo spin che abbiamo selezionato come 0, ne consegue che  $P(\uparrow_0)$  deve essere uguale a  $P(\uparrow_i)$ . Questa relazione ci consente di trovare il campo esterno  $h$ . Abbiamo infatti, indicando con  $z = e^{2\beta h}$  e trascurando il termine  $\frac{1}{Q_{BP}} e^{-\beta h \gamma}$  che compare sia a destra che a sinistra la relazione  $P(\uparrow_0) = P(\uparrow_i)$  si scrive

$$e^{-\beta \epsilon \gamma} \sum_{N_\uparrow=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{N_\uparrow} e^{2\beta \epsilon N_\uparrow} z^{N_\uparrow} = \frac{1}{\gamma} \left\{ \sum_{N_\uparrow=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{N_\uparrow} N_\uparrow e^{-\beta \epsilon \gamma} e^{2\beta \epsilon N_\uparrow} z^{N_\uparrow} + \sum_{N_\uparrow=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{N_\uparrow} N_\uparrow e^{+\beta \epsilon \gamma} e^{-2\beta \epsilon N_\uparrow} \right\}$$

$$e^{-\beta \epsilon \gamma} (1 + z e^{2\beta \epsilon})^\gamma = \frac{1}{\gamma} \left\{ e^{-\beta \epsilon \gamma} z \frac{\partial}{\partial z} (1 + z e^{2\beta \epsilon})^\gamma + e^{+\beta \epsilon \gamma} z \frac{\partial}{\partial z} (1 + z e^{-2\beta \epsilon})^\gamma \right\}$$

$$(e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon})^\gamma = e^{-\beta \epsilon \gamma} z (1 + z e^{2\beta \epsilon})^{\gamma-1} e^{2\beta \epsilon} + e^{+\beta \epsilon \gamma} z (1 + z e^{-2\beta \epsilon})^{\gamma-1} e^{-2\beta \epsilon}$$

$$(e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon})^\gamma = z (e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon})^{\gamma-1} e^{\beta \epsilon} + z (e^{+\beta \epsilon} + z e^{-\beta \epsilon})^{\gamma-1} e^{-\beta \epsilon}$$

$$(e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon}) (e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon})^{\gamma-1} = z (e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon})^{\gamma-1} e^{\beta \epsilon} + z (e^{+\beta \epsilon} + z e^{-\beta \epsilon})^{\gamma-1} e^{-\beta \epsilon}$$

$$(e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon}) = z e^{\beta \epsilon} + z \frac{(e^{+\beta \epsilon} + z e^{-\beta \epsilon})^{\gamma-1}}{(e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon})^{\gamma-1}} e^{-\beta \epsilon}$$

da cui finalmente

$$z = \frac{(e^{-\beta \epsilon} + z e^{\beta \epsilon})^{\gamma-1}}{(e^{+\beta \epsilon} + z e^{-\beta \epsilon})^{\gamma-1}} = \frac{(1 + z e^{2\beta \epsilon})^{\gamma-1}}{(z + e^{+2\beta \epsilon})^{\gamma-1}} \quad (18)$$

Poiche'  $P(\uparrow_0)$  e' proprio  $N_+/N = \frac{1+L}{2}$  possiamo scrivere

$$\frac{1+L}{2} = \frac{1}{Q_{BP}} e^{-\beta\epsilon\gamma} \sum_{N_\uparrow=0}^{\gamma} e^{2\beta\epsilon N_\uparrow} z^{N_\uparrow} = \frac{1}{Q_{BP}} e^{-\beta\epsilon\gamma} (1 + ze^{2\beta\epsilon})^\gamma = \frac{(e^{-\beta\epsilon} + ze^{\beta\epsilon})^\gamma}{Q_{BP}}$$

e sostituendo l' espressione di  $Q_{BP}$

$$\frac{1+L}{2} = \frac{(e^{-\beta\epsilon} + ze^{\beta\epsilon})^\gamma}{(e^{-\beta\epsilon} + ze^{\beta\epsilon})^\gamma + (e^{\beta\epsilon} + ze^{-\beta\epsilon})^\gamma}$$

Poiche'  $t \equiv z^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{1+ze^{2\beta\epsilon}}{z+e^{+2\beta\epsilon}} = \frac{e^{-\beta\epsilon}+ze^{\beta\epsilon}}{e^{\beta\epsilon}+ze^{-\beta\epsilon}}$  possiamo scrivere

$$\frac{1+L}{2} = \frac{1}{1+t^{-\gamma}} = \frac{t^\gamma}{t^\gamma+1} \quad \rightarrow \quad L = 2\frac{t^\gamma}{t^\gamma+1} - 1 = \frac{t^\gamma-1}{t^\gamma+1}$$

cioe'

$$\bar{L} = \frac{z^x - 1}{z^x + 1} \quad x \equiv \frac{\gamma}{\gamma-1}$$

Questa espressione mostra che  $z = 1$  e' sempre soluzione dell' Eq. 18 e descrive lo stato con  $\bar{L} = 0$ .

Notiamo inoltre dalla equazione 18 che se  $z$  e' una soluzione, anche  $1/z$  e' soluzione. Scambiando  $z$  con  $1/z$  si inverte  $\bar{L}$  in  $-\bar{L}$ .

Come per la soluzione BW, per trovare la temperatura critica occorre calcolare la pendenza in  $z = 1$  e porla uguale ad 1.

Troviamo cosi' (indicando  $a = e^{2\beta\epsilon}$ , derivando il lato destro della Eq. 18 e ponendo uguale ad 1 il risultato)

$$\frac{d}{dz}\Big|_{z=1} \left(\frac{1+za}{z+a}\right)^{\gamma-1} = (\gamma-1) \left(\frac{1+za}{z+a}\right)^{\gamma-2} \frac{d}{dz} \frac{1+za}{z+a} = (\gamma-1) \left(\frac{1+za}{z+a}\right)^{\gamma-2} \frac{a(1+za) - (1+za)^2}{(z+a)^2}$$

che calcolata in  $z = 1$  da

$$\frac{d}{dz}\Big|_{z=1} \left(\frac{1+za}{z+a}\right)^{\gamma-1} = \frac{a-1}{a+1}(\gamma-1) = \frac{e^{2\beta\epsilon}-1}{1+e^{2\beta\epsilon}}(\gamma-1)$$

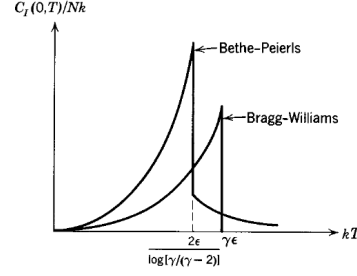
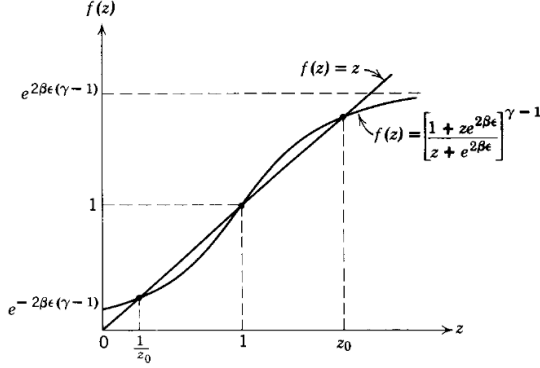
La pendenza assume il valore 1, e quindi si comporta come  $z$  quando

$$e^{2\beta\epsilon} + 1 = (e^{2\beta\epsilon} - 1)(\gamma - 1)$$

da cui

$$\gamma = e^{2\beta\epsilon}(\gamma - 2) \quad 2\beta\epsilon = \ln \frac{\gamma}{\gamma - 2} \quad k_B T_c = \frac{2\epsilon}{\ln \frac{\gamma}{\gamma - 2}}$$

La temperatura critica e' piu' bassa di quella stimata da BW.



**Fig. 14.14** Specific heat in the Bethe-Peierls approximation and in the Bragg-Williams approximation.

Figure 5: (sinistra) Soluzione grafica della equazione di BP. (destra) Confronto tra il calore specifico predetto da BW e da BP.

## 7.1 Back to van der Waals, per i curiosi

### 7.1.1 Compressibilita'... esponenti critici

Torniamo alla equazione di van der Waals, espressa in unita' scalate ( $P_c, T_c, V_c$  tutti uguali a 1)

$$P = \frac{8T}{3V-1} - \frac{3}{V^2}$$

Guardiamo il comportamento della compressibilita' isoterma, una delle importanti funzioni di risposta, definita come

$$k_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T =$$

lungo isochora critica,  $V = 1$ .

$$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = 8T \frac{-3V}{(3V-1)^2} + \frac{6}{V^2} = \frac{-3}{4} 8T + 6 = 6(1-T) \quad (19)$$

per cui la compressibilita' diverge con un esponente critico (di campo medio) di meno uno

$$k_T = -\frac{1}{6(1-T)} = \frac{1}{6(T-1)} = \frac{1}{6}(T-1)^{-1}$$

### 7.1.2 scaling del parametro d'ordine

Se espandiamo la equazione di stato intorno al punto critico,

$$P = \frac{8T}{3V-1} - \frac{3}{V^2} = \frac{8T-8+8}{3V-3+3-1} - \frac{3}{(V-1+1)^2} = \frac{8(T-1)+8}{3(V-1)+2} - \frac{3}{[(V-1)+1]^2}$$

troviamo (utilizzando

$$\frac{1}{3x+2} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{3}{2} + \frac{9}{4}x^2 - \frac{27}{8}x^3 \right] \quad \text{e} \quad -\frac{3}{(1+x)^2} = -3[1 - 2x + 3x^2 - 4x^3]$$

$$P = 1 - \frac{3(V-1)^3}{2} + (T-1) \left( -\frac{27(V-1)^3}{2} + 9(V-1)^2 - 6(V-1) + 4 \right)$$

Se assumiamo (e lo mostreremo dopo) che  $O(V-1)^2 \sim O((T-1))$ , possiamo semplificare

$$P = 1 - \frac{3(V-1)^3}{2} + 4(T-1) - 6(T-1)(V-1)$$

che costituisce una espressione dell'equazione di stato vicino al punto critico. Quando  $P = 1 + 4(T-1)$ ,  $V = 1$  e' soluzione. Per lo stesso valore di  $P$  e  $T$  esistono anche come soluzioni

$$-\frac{3(V-1)^3}{2} - 6(T-1)(V-1) = 0$$

cioe'

$$(V-1)^2 = -4(T-1) \quad V_{1,2} = 1 \pm \sqrt{4(1-T)}$$

cioe' due soluzioni simmetriche rispetto a  $V = 1$  [ $(V_1 - 1) = -(V_2 - 1)$ ]

Chiamiamo  $1 + 4(T-1) = P_{coex}$ . Infatti per questo valore di  $P$  e  $T$ ,

$$\int_{V_1}^{V_2} (P - P_{coex}) dV = \left[ -\frac{3(V-1)^4}{8} - 3(T-1)(V-1)^2 \right]_{V_1-1}^{V_2-1} = 0$$

poiche' la quantita' tra parentesi e' una funzione pari rispetto a  $V = 1$  e quindi uguale se calcolata in  $(V_1 - 1)$  o in  $(V_2 - 1)$ . [ $(V_1 - 1)^2 = (V_2 - 1)^2$ ]. Dunque

$$\frac{V - V_c}{V_c} = 4\sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}}$$

che mostra che il parametro d'ordine  $V - V_c$  scala con  $|T - T_c|$  con un esponente critico  $1/2$ .

### 7.1.3 Scaling a $T_c$

Abbiamo visto che

$$P = 1 - \frac{3(V-1)^3}{2} + 4(T-1) - 6(T-1)(V-1)$$

e dunque a  $T = 1$ ,

$$P - 1 = -\frac{3(V-1)^3}{2}$$

per cui

$$\frac{V - V_c}{V_c} \sim \left( \frac{P - P_c}{V_c} \right)^{1/3}$$

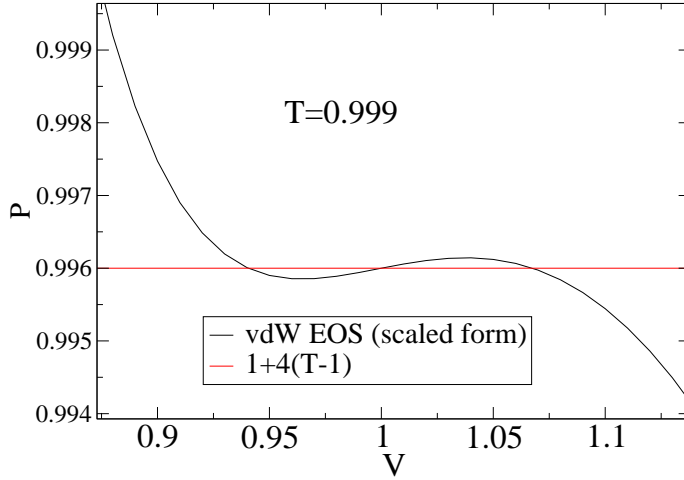


Figure 6: vdW vicino al punto critico ( $T/T_c = 0.999$ )

## 7.2 Esponenti Critici, per i curiosi

Se confrontiamo il comportamento della teoria di van der Waals e di una qualsiasi delle teorie qui sviluppate per il modello di Ising scopriamo che si manifesta un comportamento uguale vicino al punto critico. Identificando come parametro d'ordine la differenza di densità nel caso del fluido e la magnetizzazione nel caso di Ising in entrambi i casi, chiamando  $\epsilon \equiv (T - T_c)/T_c$ ,

$$L(T) \sim (-\epsilon)^\beta \quad \rho - \rho_c = (-\epsilon)^\beta \quad \beta = 0.5$$

e

$$\left( \frac{\partial \bar{L}}{\partial H} \right)_{H=0} \sim |\epsilon|^{-\gamma} \quad \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \sim |\epsilon|^{-\gamma} \quad \gamma = 1$$

Infine, se guardiamo come varia il parametro d'ordine con il campo esterno

$$L(H) \sim H^{1/\delta} \quad \rho - \rho_c \sim (P - P_c)^{1/\delta} \quad \delta = 3$$

Tutti questi andamenti sono descritti quindi da leggi di potenza. Sperimentalmente si osservano effettivamente leggi di potenza ma con esponenti, universali, differenti. Specificamente  $\beta \approx 1/3$ ,  $\gamma \approx 5/4$ ,  $\delta \approx 5$ .

Il campo medio quindi ci consente di capire quello che sta succedendo, ma la descrizione dell'energia libera in vicinanza del punto critico non è esatta. Una nuova teoria, il gruppo di rinormalizzazione, consente di predire gli esponenti corretti.