Appendice A

Appendice: unità di misura, conversioni

Unità di energia: (a $T = 298K$ per $k_B T$)

$$1\,Kcal/mol = 0.69478\,10^{-23}\,J = 0.04335\,eV = 1.69\,k_B\,T \tag{A.1}$$

$$1\,eV = 1.60219\,10^{-19}\,J = 160.219\,pN\,nm = 38.94\,k_B\,T \tag{A.2}$$

$$1\,pN\,nm = 10^{-21}\,J = 0.00624\,eV = 0.243\,k_BT \tag{A.3}$$

$$1\,k_BT = 0.02568\,eV = 4.115\,pN\,nm = 0.59\,Kcal/mol \tag{A.4}$$

Unità di massa atomica

$$1\,a.m.u. = 1.6005710^{-27}\,Kg \tag{A.5}$$

Unità di frequenza da $\nu = c/\lambda$ $c = 2.998 * 10^{10} cm^{-1}$

$$1cm^{-1} = 2.998\,10^{10}Hz \tag{A.6}$$

Appendice B

Appendici al capitolo 3

B.1 Formalismo per l'integrale di trasferimento

Il metodo dell'integrale di trasferimento è alla base della risoluzione di tutti i problemi di meccanica statistica unidimensionali. Qui lo illustreremo sull' esempio più semplice: il modello di Ising unidimensionale. Questo modello è definito dalla Hamiltoniana

$$H = -\sum_{i=2}^{N} \sigma_i \sigma_{i-1} \tag{B.1}$$

Le variabili, in numero di N, possono assumere solo due valori: $\sigma_i = \pm 1$. La funzione di partizione con condizioni periodiche al bordo ($\sigma_1 = \sigma_N$) si scrive

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{\beta \sum_{i=2}^{N} \sigma_i \sigma_{i-1}} \; \delta_{\sigma_1, \sigma_N} \tag{B.2}$$

e può essere riscritta

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} T(\sigma_N, \sigma_2) T(\sigma_2, \sigma_3) \ldots T(\sigma_{N-1}, \sigma_N) \tag{B.3}$$

dove $T(\sigma_i, \sigma_j)$ è l'elemento ad indici $\sigma_i = -1, +1, \sigma_j = -1, +1$ della matrice 2 x 2

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta} & e^{-\beta} \\ e^{-\beta} & e^{\beta} \end{pmatrix} \tag{B.4}$$

Poiché, $\sum_{\sigma_j = \pm 1} T(\sigma_i, \sigma_j) T(\sigma_j, \sigma_k) = T^2(\sigma_i, \sigma_k)$ è l'elemento della matrice $\hat{T}^2$ di indice σ_i, σ_k dalla B.3 si ottiene

$$Z_N = \sum_{\sigma_N = \pm 1} T^N(\sigma_N, \sigma_N) = \text{Traccia}\, T^N = \lambda_0^N + \lambda_1^N \tag{B.5}$$

dove

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= 2 \cosh \beta \\ \lambda_1 &= 2 \sinh \beta \end{aligned} \tag{B.6}$$

sono i due autovalori della matrice di trasferimento $\hat{T}$ con $\lambda_0 > \lambda_1$ a temperatura $1/\beta$ non nulla. L' energia libera è nel limite $N \to \infty$

$$f = \lim_{N\to\infty} -\frac{1}{\beta N} \ln Z_N = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_0 = -\frac{1}{\beta} \ln(2\cosh\beta) \tag{B.7}$$

Dunque, in generale, nel limite $N \to \infty$ basta conoscere l'autovalore più grande della matrice di trasferimento per avere l'energia libera del sistema. Se le variabili σ assumono solo valori discreti $\hat{T}$ è una matrice finito dimensionale, mentre per variabili continue essa è una matrice infinito dimensionale.

Poiché $\hat{T}$ è un operatore risulta conveniente utilizzare il formalismo della meccanica quantistica: gli autovalori di $\hat{T}$ saranno definiti mediante ket di stato $|\psi_q\rangle$:

$$\hat{T}|\psi_q\rangle = \lambda_q|\psi_q\rangle \tag{B.8}$$

Le autofunzioni sono definite da:

$$\psi_q(\sigma) = \langle\sigma \,|\, \psi_q\rangle \tag{B.9}$$

e formano, quando l'operatore è simmetrico, un insieme normalizzato e completo:

$$\sum_\sigma \psi_q(\sigma)\psi_{q'}(\sigma) = \delta_{q,q'} \tag{B.10}$$

e

$$\sum_q \psi_q(\sigma)\psi_q(\sigma') = \delta_{\sigma,\sigma'} \tag{B.11}$$

ovvero

$$\sum_q |\psi_q\rangle\,\langle\psi_q| = I \tag{B.12}$$

dove I è l'operatore identità.

B.2 Calcolo del valor medio dell'angolo di twist

Il valor medio dell'angolo di twist si scrive

$$\langle\varphi_i - \varphi_{i-1}\rangle = \tfrac{1}{Z_N}\int dr_1 \dots dr_N\; d\varphi_1\; \dots d\varphi_N\; \delta(r_1 - R)\; \delta(r_N - R)\; \delta(\varphi_1)$$

$$\langle r_N\varphi_N|T|r_{N-1}\varphi_{N-1}\rangle \dots \langle r_{i+1}\varphi_{i+1}|T|r_i\varphi_i\rangle\; \langle r_i\varphi_i|T|r_{i-1}\varphi_{i-1}\rangle\; (\varphi_i - \varphi_{i-1})$$

$$\langle r_{i-1}, \varphi_{i-1}|T|r_{i-2}\varphi_{i-2}\rangle \dots\; \langle r_2\varphi_2|T|r_1\varphi_1\rangle$$

$$= \tfrac{1}{Z_N}\int dr_{i-1}\, dr_i\, d\varphi_{i-1}\, d\varphi_i\, d\varphi_N\; \langle R, \varphi_N|T^{N-i}|r_i, \varphi_i\rangle\;\; \times$$

$$\langle r_i,\varphi_i|T|r_{i-1},\varphi_{i-1}\rangle\ (\varphi_i-\varphi_{i-1})\langle r_{i-1},\varphi_{i-1}|T^{i-1}|R,0\rangle$$

$$=\tfrac{1}{Z}\int dr_{i-1}\,dr_i\,d\varphi_{i-1}\,d\varphi_i\,d\varphi_N\,dk\,dq\,d\tilde{k}\,d\tilde{q}\ \langle R,\varphi_N|T^{N-i}|\Psi_{k,q}\rangle\langle\Psi_{k,q}|r_i,\varphi_i\rangle$$

$$T(r_{i-1},\varphi_{i-1},r_i,\varphi_i)\ (\varphi_i-\varphi_{i-1})\ \langle r_{i-1},\varphi_{i-1}|T^{i-1}|\Psi_{\tilde{k},\tilde{q}}\rangle\langle\Psi_{\tilde{k},\tilde{q}}|R,0\rangle$$

$$=\tfrac{1}{Z}\int dr_{i-1}\,dr_i\,d\varphi_{i-1}\,d\varphi_i\,d\varphi_N\,dk\,dq\,d\tilde{k}\,d\tilde{q}\ \lambda_{k,q}^{N-i}\ \Psi_{k,q}(R,\varphi_N)\Psi^*_{k,q}(r_i,\varphi_i)$$

$$T(r_{i-1},\varphi_{i-1},r_i,\varphi_i)\ (\varphi_i-\varphi_{i-1})\ \lambda_{\tilde{k},q}^{i-1}\ \Psi_{\tilde{k},\tilde{q}}(r_{i-1},\varphi_{i-1})\Psi^*_{\tilde{k},\tilde{q}}(R,0) \tag{B.13}$$

Poiché

$$\int d\varphi_N\Psi^*_{k,q}(R,\varphi_N)\Psi_{\tilde{k},\tilde{q}}(R,0)=\delta(k)\ \delta(q-\tilde{q}) \tag{B.14}$$

si ottiene

$$\begin{aligned}\langle\varphi_i-\varphi_{i-1}\rangle &= \lim_{N\to\infty}\int dq\frac{\lambda_q^{N-1}}{\lambda_0^N}\int dr dr'\ Y'(r,r')X(r,r')\ \psi_q(r')\ \psi_q(r)\\ &= \frac{1}{\lambda_0}\int dr dr'\ Y'(r,r')\ X(r,r')\,\psi_0(r')\ \psi_0(r)\end{aligned} \tag{B.15}$$

dove $X(r,r')$ è dato nella formula (3.18) e $Y'(r,r')$ nella(3.29)

B.3 Metodo del punto di sella

Un integrale di linea di una funzione di variabile complessa $z=x+iy$ è definito da

$$F(N)=\int_C e^{N\,f(z)}dz \tag{B.16}$$

Se la funzione $f(z)$ è analitica, cioè esiste la derivata $f'(z)$ in ogni punto z del piano complesso, $F(N)$ non dipende dal contorno di integrazione ma solo dagli estremi di esso. Se si sceglie un contorno di integrazione tale che su un piccolo tratto i valori della parte reale $u(x,y)$ della funzione $f(z)=u(x,y)+iv(x,y)$ raggiungono un massimo e poi decrescono rapidamente, mentre la parte immaginaria $v(x,y)$ resta costante, l'integrazione rispetto al dato tratto del contorno C fornisce il contributo principale al valore dell'integrale ([Sve 84]). Si ottiene in definitiva:

$$F(N)=e^{N\,f(z_*)}\ \left(\sqrt{\frac{2\pi}{N\,|f''(z_*)|}}\,e^{i\phi_m}+O(N^{-3/2})\right) \tag{B.17}$$

Dove $\phi_m=\frac{\pi-\Theta_0}{2}+m\pi$ $(m=0,1)$ e $\Theta_0=arg\ f''(z_0)$. L'angolo ϕ_m dà la direzione di discesa piú rapida sul piano complesso . Il valore di m é stabilito dal verso d'integrazione. Nel nostro caso la variabile complessa è k e la funzione ad esponente

$$f(k)=\ln\lambda(k)\ -\ i\,k\,2\pi l. \tag{B.18}$$

Il punto di sella si trova su un valore immaginario della variabile $k = k_0$, infatti, come si dimostra scegliendo uno spostamento dk lungo l'asse immaginario, la condizione di punto di sella

$$\begin{aligned} f'(k_0) &= \frac{\lambda'(k_0)}{\lambda(k_0)} - i\,2\pi l \\ &= \frac{1}{\lambda(k_0)} \lim_{dk\to 0} \frac{\lambda(k_0+dk)-\lambda(k_0)}{dk} - i\,2\pi l = 0 \end{aligned} \tag{B.19}$$

può essere verificata perché $\lambda(k)$ è reale su valori immaginari della variabile. Inoltre $F(N)$, per definizione della funzione di partizione, è una funzione reale, allora la direzione di massima discesa è determinata da $\phi_m = 0, \pi$, è dunque l'asse reale e $\Theta_0 = \pi$ ovvero $f''(k_0) = -|f''(k_0)|$ lungo quest'asse . L'asse immaginario corrisponde viceversa alla direzione di massima salita perché per la condizione di Chauchy-Riemann $\frac{\partial^2 u(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x,y)}{\partial y^2} = 0$ dunque lungo l'asse immaginario $f''(k_0) = |f''(k_0)|$ ed il punto di sella è un minimo .

B.4 Metodo di Kellog

Il metodo di Kellog consiste nel proiettare un vettore qualsiasi sulla base delle autofunzioni per estrarne la componente parallela all'autovettore più grande. La proiezione avviene tramite l'applicazione iterativa dell'operatore stesso. L'operatore di trasferimento si scrive infatti nella base dei suoi autovettori

$$T_0 = \sum_q \lambda_q |\psi_q\rangle\langle\psi_q| \tag{B.20}$$

un vettore qualsiasi si esprime nella stessa base :

$$\vec{v}^0 = \sum_q c_q \, |\psi_q\rangle \tag{B.21}$$

e l'applicazione di T su $\vec{v}^0$ dà il vettore

$$T\ \vec{v}^0 = \sum_q c_q \, \lambda_q |\psi_q\rangle. \tag{B.22}$$

Una volta normalizzato il vettore prodotto è chiamato $\vec{v}^1$ e gli si riapplica l'operatore T, dopo s iterazioni ciascuna componente è pari a

$$c^s(q) = \frac{\lambda_q^s}{\sqrt{\sum_{q=0}^{\infty} \lambda_q'^{2s}}} \rightarrow_{s\to\infty} \delta_q \tag{B.23}$$

dunque

$$\vec{v}^s_{\to\infty} \vec{\psi}_0 \tag{B.24}$$

e riapplicando nuovamente l'operatore T si ottiene

$$T\ \vec{v}^s = \lambda_0\ \vec{v}^s \tag{B.25}$$

quando si normalizza il vettore si ottiene come norma λ_0, inoltre il vettore normalizzato è uguale al vettore che si aveva al passo precedente e questo indica il punto in cui terminare le iterazioni, fissando la precisione voluta sulla conoscenza dell'autovettore. Per ottenere il secondo autovettore ed autovalore basta ripetere il processo sull'operatore ristretto allo spazio ortogonale al primo autovettore:

$$T_1 = T - \lambda_0 |\psi_0\rangle\langle\psi_0| \tag{B.26}$$

Appendice C

Appendice al capitolo 4

C.1 Principio dell'approccio variazionale di Prohofsky

In questa appendice si illustra principio dell'approccio variazionale usato da Prohofsky. L'energia potenziale V del sistema di variabili $\{y_i\}$ si scrive come somma di un potenziale quadratico di prova $V_0(\{y_i\})$ ed un potenziale perturbativo $V_p(\{y_i\})$:

$$V(\{y_i\}) = V_0(\{y_i\}) + V_p(\{y_i\}) \tag{C.1}$$

dunque la parte configurazionale della funzione di partizione si legge

$$Z = \int dy_1 \dots dy_N \; e^{-\beta\, V_0(\{y_i\}) + \beta\, V_p(\{y_i\})} = Z_0 \; \langle e^{-\beta V_p} \rangle_0 \tag{C.2}$$

dove $\langle\rangle_0$ è la media sul sistema con Hamiltoniana quadratica di prova V_0. Si ottiene allora l'energia libera

$$F = F_0 - k_B T \ln \langle e^{-\beta V_p} \rangle_0 \tag{C.3}$$

Poichè l'esponenziale è una funzione convessa si ha

$$\langle e^{-\beta V_p} \rangle_0 > e^{-\beta \langle V_p \rangle_0} \tag{C.4}$$

da cui si ottiene l'espressione variazionale

$$F \le F_0 + \langle V_p \rangle_0 \tag{C.5}$$

da cui si calcolano le costanti dell'Hamiltoniana quadratica di prova minimizzando il termine di destra della equazione (C.5).

C.2 Integrale nel piano complesso

La parte principale ($P.P.$) di un integrale nel piano complesso è il valore dell'integrale su un cammino di integrazione che esclude il punto di singolarità della funzione integranda:

$$\begin{aligned} lim_{\epsilon\to 0^+}\ Re \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{\mathcal{C}}(\mu)}{\lambda-\mu+i\epsilon}\, d\mu \quad &= \quad lim_{\epsilon\to 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\lambda-\mu)\ \rho^{\mathcal{C}}(\mu)}{(\lambda-\mu)^2+\epsilon^2}\, d\mu \\ = lim_{\eta\to 0^+} \int_{-\infty}^{\lambda-\eta} \frac{\rho^{\mathcal{C}}(\mu)}{\lambda-\mu}\, d\mu + \int_{\lambda+\eta}^{\infty} \frac{\rho^{\mathcal{C}}(\mu)}{\lambda-\mu}\, d\mu \quad &\equiv \quad P.P. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{\mathcal{C}}(\mu)}{\lambda-\mu+i\epsilon}\, d\mu \end{aligned} \tag{C.6}$$

L'equivalenza tra il secondo ed il terzo integrale è facilmente dimostrabile. Ma quello che ci interessa nel calcolo della risolvente è la parte immaginaria dell'integrale nel limite $\epsilon \to 0^+$:

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon\to 0^+}\ \mathrm{Im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{\mathcal{C}}(\mu)}{\lambda-\mu+i\epsilon}\, d\mu \quad &= \quad -lim_{\epsilon\to 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{\mathcal{C}}(\mu)\, \epsilon}{(\lambda-\mu)^2+\epsilon^2}\, d\mu \\ &= \quad -\rho(\lambda) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2+1} = -\pi\ \rho(\lambda) \end{aligned} \tag{C.7}$$

l'ultima espressione si ottiene facendo il cambiamento di variabile $x = (\lambda-\mu)/\epsilon$ ed il limite $\epsilon \to 0^+$.

C.3 Integrale Gaussiano

In questa appendice dimostriamo la formula (4.48).
Se si considera la funzione di partizione:

$$Z[\{h\}] = \int \prod_i dx_i e^{-\frac{1}{2}\sum_{ij}\ B_{ij} x_i x_j + \sum_i x_i h_i} \tag{C.8}$$

si ha

$$\langle x_a x_b \rangle = \frac{\partial^2}{\partial h_a \partial h_b} \ln Z[\{h\}] \Big|_{\{h\}=0} \tag{C.9}$$

ma

$$Z[\{h\}] = C^{te}\ e^{\frac{1}{2}\sum_{i,j}\ h_i\, (B^{-1})_{ij}\, h_j} \tag{C.10}$$

da cui si ottiene la (4.48), ovvero

$$\langle x_a x_b \rangle = (B^{-1})_{ab}. \tag{C.11}$$