

NOTE DI STRUTTURA DELLA MATERIA

MANUEL DEODATO

INDICE

1	Nozioni di meccanica statistica e termodinamica	3
1.1	Gas di particelle	3
1.2	Principi della termodinamica	3
1.3	Potenziali termodinamici	3
1.4	Calori specifici e compressibilità	4
1.5	Diagrammi di fase	4
1.6	Modello per sistemi statistici	4
1.6.1	Sistema in bagno termico	4
1.6.2	Funzione di granpartizione	5
1.6.3	Entropia e potenziali	5
1.6.4	Degenerazione dei livelli energetici	6
1.6.5	Applicazione – Particelle non-interagenti	6
1.6.6	Applicazione – Sistema a due stati*	6
1.7	Spazio delle fasi	6
1.7.1	Costante di Planck	7
1.7.2	Applicazione – Densità di energia ed energia per singola particella	7
1.7.3	Applicazione – Gas interagente	8
1.8	Gas perfetto	8
1.9	Distribuzione dell'energia	10
1.10	Incertezze quantistiche	10
2	Gas quantistici	11
2.1	Statistiche di Bose-Einstein e Fermi-Dirac	11
2.2	Gas perfetto debolmente degenerare	11
2.3	Gas di Fermi	13
2.3.1	Comportamento del gas per $T > 0$	14
2.3.2	Proprietà termiche del gas di Fermi	14
2.3.3	Paramagnetismo di Pauli	16
2.3.4	Emissione termoionica	16
2.3.5	Effetto fotoelettrico	17
2.4	Gas di Bose	18

1 NOZIONI DI MECCANICA STATISTICA E TERMODINAMICA

1.1 Gas di particelle

Si considera gas di particelle non interagenti e puntiformi. Ciascuna particella soddisfa $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ con $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ e $E = \frac{\hbar^2}{2m}q^2$, quindi la soluzione generale è:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.1.1)$$

Imponendo condizione di periodicità al bordo della scatola $\Rightarrow q_i = \frac{2\pi}{L}l_i$, $l_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Si assumerà che particelle interagiscano abbastanza poco da rendere valida questa trattazione, e abbastanza tanto da permettere transizioni di fase.

1.2 Principi della termodinamica

- (a). **Primo principio:** per un sistema chiuso (niente scambio di particelle) e isolato, vi è conservazione dell'energia interna:

$$dE = \delta Q + \delta L \quad (1.2.1)$$

- (b). **Secondo principio:** l'entropia, data da $S = \kappa_B \log \Gamma^1$ (con Γ numero di microstati del sistema all'equilibrio), per un sistema isolato, soddisfa $\frac{dS}{dt} \geq 0$. L'uguaglianza vale quando è raggiunto l'equilibrio.

- (c). **Terzo principio:** l'entropia tende a 0 per sistemi perfettamente ordinati, cioè sistemi in cui tutte le particelle popolano un solo microstato $\Rightarrow S = \kappa_B \log 1 = 0$. Sistemi perfettamente ordinati sono cristalli perfetti a temperatura nulla; non tutti i materiali a $T = 0$ risultano perfettamente ordinati e alcuni presentano entropia residua.

1.3 Potenziali termodinamici

A seconda del caso, si usano diverse riscritture dell'energia.

- **Energia libera di Helmholtz:** $F = E - TS \Rightarrow dF = -SdT - PdV$. La sua variazione a temperatura costante restituisce lavoro compiuto sul sistema: $\delta F|_T = -P\delta V|_T = \delta L$.
- **Energia libera di Gibbs:** $\Phi = E - TS + PV = F + PV \Rightarrow d\Phi = VdP - SdT$. È adatta a descrivere transizioni di fase.
- **Entalpia:** $W = E + PV \Rightarrow dW = TdS + VdP$. La sua variazione a pressione costante è il calore scambiato dal sistema: $\delta W|_P = T\delta S|_P = \delta Q$.

Se è possibile scambio di particelle, la dipendenza da N nei potenziali si aggiunge con:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{SV} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{SP} \quad (1.3.1)$$

μ è esso stesso un potenziale: $d\mu = -S/NdT + V/NdP = -sdT + vdP^2$. Un altro potenziale utile è il **potenziale di Landau**: $\Omega = F - \mu N \Rightarrow d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$.

¹Questa espressione è il caso limite della più generale $S = \kappa_B \sum_i p_i \log p_i$ che si ha quando il sistema non è all'equilibrio, cioè quando i microstati non sono popolati uniformemente.

²Aggiungendo particelle ferme ad un sistema, è ragionevole avere $\mu < 0$, visto che l'energia media diminuirebbe con l'aumentare di N .

1.4 Calori specifici e compressibilità

Calori specifici a volume e pressione costante:

$$\begin{aligned} c_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \\ c_P &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P \end{aligned} \quad (1.4.1)$$

Vale

$$c_P \geq c_V \quad (1.4.2)$$

Compressibilità per trasformazioni isoterma e adiabatica:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T ; \quad k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left[V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \right]^{-1} \quad (1.4.3)$$

1.5 Diagrammi di fase

Grafico che mostra stato fisico di una sostanza in funzione, solitamente, di temperatura e pressione. Assumendo di avere un sistema con due stati coesistenti $\Rightarrow N_1 + N_2 = \text{cost.} \Rightarrow \delta N_1 = -\delta N_2$, all'equilibrio:

$$\frac{\partial F}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} (F_1 + F_2) = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2}{\partial N_2} = \mu_1 - \mu_2 = 0$$

da cui si ottiene relazione $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ che permette di tracciare grafico $P = f(T)$. Lo stesso si può fare per tre stati coesistenti, individuando *punto triplo*.

Da $d\mu_1 = d\mu_2$, si ha $-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT - v_2 dP$, quindi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (1.5.1)$$

1.6 Modello per sistemi statistici

Si tratteranno i sistemi dividendo l'Universo in sistema in esame (E, S, T) + parte complementare, chiamata **bagno termico** (E', S', T) . Quest'ultimo sarà assunto essere *sempre all'equilibrio e alla stessa temperatura del sistema*.

La variazione di energia del bagno termico dipende solo da variazione dell'entropia $\Rightarrow \delta E' = T \delta S'$; inoltre essendo l'Universo sempre isolato, la sua variazione di energia è nulla $\Rightarrow \delta E + \delta E' = 0$.

Unendo le due, si ha $\delta S' = -\delta E/T$; per il secondo principio, $\delta S + \delta S' \geq 0 \Rightarrow T \delta S - \delta E \geq 0 \Rightarrow \delta(E - TS) \leq 0$, da cui si deduce che un sistema a *temperatura fissata* è all'equilibrio quando $F = E - TS$ è al minimo.

Consentendo scambio di particelle, vale lo stesso principio con $\delta \Omega \leq 0$, quindi $\Omega = F - \mu N$ minimo.

1.6.1 Sistema in bagno termico

Si indica con \mathcal{S} il sistema immerso in bagno termico \mathcal{S}' e con \mathcal{S}_0 l'Universo. Questi hanno rispettivamente dipendenza dalle variabili (V, N, E, S) , (V', N', E', S') , (V_0, N_0, E_0, S_0) .

\mathcal{S} si trova in stato quantistico generico indicato tramite serie di numeri quantici α ; si assume che il volume sia fissato e si richiede che: $E_\alpha \ll E_0$ e $N_\alpha \ll N_0$; in questo modo temperatura e potenziale chimico del bagno termico sono costanti.

I microstati dell'Universo sempre equiprobabili perché è sempre all'equilibrio $\Rightarrow w_{eq} = 1/\Gamma_0$, con Γ_0 numero di microstati. La probabilità di avere uno stato α per il sistema, allora è $w_\alpha = \Gamma'_\alpha/\Gamma_0$, dove Γ'_α è il numero di microstati in cui \mathcal{S} è in α e \mathcal{S}' è in uno stato generico.

L'entropia di \mathcal{S}' è:

$$S'_\alpha = \kappa_B \log \Gamma'_\alpha = S'(E_0 - E_\alpha, N_0 - N_\alpha) \quad (1.6.1)$$

Inoltre:

$$S_0 - S'_\alpha = \kappa_B \log \Gamma_0 - \kappa_B \log \Gamma'_\alpha = -\kappa_B \log \frac{\Gamma'_\alpha}{\Gamma_0} = -\kappa_B \log w_\alpha \quad (1.6.2)$$

quindi

$$w_\alpha = \exp\left(-\frac{S_0 - S'_\alpha}{\kappa_B}\right) \equiv A e^{S'_\alpha/\kappa_B} \quad (1.6.3)$$

In questo modo, si può calcolare valore medio dell'entropia per \mathcal{S} (in genere α non è uno stato di equilibrio per \mathcal{S}):

$$\langle S \rangle \equiv \langle S_0 - S'_\alpha \rangle = -\kappa_B \sum_\alpha w_\alpha \log w_\alpha \quad (1.6.4)$$

1.6.2 Funzione di granpartizione

Sviluppando in serie eq. 1.6.1, si ha:

$$S'_\alpha \simeq S'(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{N'} E_\alpha - \left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{E'} N_\alpha \Rightarrow S'_\alpha = \text{cost.} - \frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{T} \quad (1.6.5)$$

perciò la probabilità, comprensiva di normalizzazione, è:

$$w_\alpha = \frac{\exp[-(E_\alpha - \mu N_\alpha)/\kappa_B T]}{\sum_\alpha \exp[-(E_\alpha - \mu N_\alpha)/\kappa_B T]} \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{\kappa_B T}\right) \quad (1.6.6)$$

con \mathcal{Z} **funzione di granpartizione**. Nel limite di $N_\alpha = N$, $\forall \alpha$, w_α tende al caso canonico con normalizzazione data dalla funzione di partizione \mathcal{Z} .

1.6.3 Entropia e potenziali

Ora si può calcolare $\langle S \rangle$:

$$\langle S \rangle = \kappa \log \mathcal{Z} + \frac{1}{T} \sum_\alpha w_\alpha E_\alpha - \frac{\mu}{T} \sum_\alpha w_\alpha N_\alpha = \kappa_B \log \mathcal{Z} + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T} \quad (1.6.7)$$

Da questa si ottiene il potenziale di Landau:

$$\begin{aligned} \Omega &= -\kappa_B T \log \mathcal{Z} = -\kappa_B T \log \sum_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{\kappa_B T}\right) \\ &= -\mu N - \kappa_B T \log \sum_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha}{\kappa_B T}\right) = -\mu N - \kappa_B T \log \mathcal{Z} \end{aligned} \quad (1.6.8)$$

dove si è imposto $N_\alpha = N$, $\forall \alpha$. Conseguentemente $F = \Omega + \mu N = -\kappa_B T \log \mathcal{Z}$.

1.6.4 Degenerazione dei livelli energetici

Ammettendo che *diversi stati occupano stesso livello energetico*, continuando ad assumere $N_\alpha = N$, $\forall \alpha$:

$$w(E_\alpha) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho(E_\alpha) \exp\left(-\frac{E_\alpha}{\kappa_B T}\right) \quad (1.6.9)$$

con ρ degenerazione relativa a energia E_α . Passando al continuo:

$$w(E_\alpha) \rightarrow w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho(\mathcal{E}) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T}\right), \quad \mathcal{Z} \rightarrow \int_0^{+\infty} d\mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T}\right) \quad (1.6.10)$$

Il numero di microstati si può riscrivere come:

$$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (1.6.11)$$

1.6.5 Applicazione – Particelle non-interagenti

Per N particelle non-interagenti, ciascun grado di libertà fattorizza in \mathcal{Z} ; per particelle **distinguibili** (distribuzioni diverse delle particelle in microstati individuano stati diversi), si ha $\mathcal{Z}_{\text{tot}} = \mathcal{Z}_{1p}^N$; per particelle **indistinguibili**, una buona stima è: $\mathcal{Z}_{\text{tot}} = \frac{1}{N!} \mathcal{Z}_{1p}^N$. Si considera il secondo caso.

Si ha $F = -\kappa_B T \log \mathcal{Z} = \kappa_B T \log N! - \kappa_B N T \log \mathcal{Z}_{1p}$. Ricordando che $E_{q_i} = \frac{\hbar^2 q_i^2}{2m}$, con $q_i = \frac{2\pi l_i}{L}$, quindi $E_q \propto L^{-2} = V^{-2/3}$, pertanto:

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N\kappa_B T}{\mathcal{Z}_{1p}} \frac{\partial \mathcal{Z}_{1p}}{\partial V} = -\frac{N\kappa_B T}{\mathcal{Z}_{1p}} \frac{1}{\kappa_B T} \sum_i \frac{\partial E_{q_i}}{\partial V} \exp\left(-\frac{E_{q_i}}{\kappa_B T}\right) \\ &= \frac{2N}{3V} \frac{1}{\mathcal{Z}_{1p}} \sum_i E_{q_i} \exp\left(-\frac{E_{q_i}}{\kappa_B T}\right) \equiv \frac{2N}{3V} \langle E \rangle \end{aligned}$$

1.6.6 Applicazione – Sistema a due stati*

*Sistema in cui particelle interagiscono solo tramite spin
Valutare se va scritto*

1.7 Spazio delle fasi

Per sistema di N particelle, è uno spazio $6N$ -dimensionale delle coordinate e impulsi. Fissare energia dell'Universo equivale a definire un'ipersuperficie Σ_0 a $(6N - 1)$ dimensioni data da $\mathcal{E}_0(\{x_i\}, \{p_i\}) = E_0$.

Si discretizza lo spazio in celle che rispettano $\Delta x_k \Delta p_k = \tau$, con τ costante generica. Si assume che *le celle siano piccoli a sufficienza da avere un solo stato in ciascuna*; allora numero di stati sarà area dell'ipersuperficie normalizzata con elemento di volume:

$$\Gamma_0 = \frac{1}{\tau^{f_0}} \iint_{\Sigma_0} \prod_{i=1}^{f_0} dx_i, dp_i, \quad \text{con } f_0 = 3N \quad (1.7.1)$$

Allora l'entropia dell'Universo è:

$$S_0 = \kappa_B \log \iint_{\Sigma_0} \prod_{i=1}^{f_0} dx_i dp_i - \kappa_B f_0 \log \tau \quad (1.7.2)$$

Per Σ' ipersuperficie data da $E'_\alpha = E_0 - E_\alpha$, si può ripetere il discorso per il bagno termico:

$$S'_\alpha = \kappa_B \log \iint_{\Sigma'} \prod_{i=1}^{f'} dx_i dp_i - \kappa_B f' \log \tau \quad (1.7.3)$$

In questo modo, l'entropia media del sistema è:

$$\langle S \rangle = \kappa_B \log \iint_{\Sigma_0} \prod_{i=1}^{f_0} dx_i dp_i - \left\langle \kappa_B \log \iint_{\Sigma'} \prod_{i=1}^{f'} dx_i dp_i \right\rangle - \kappa_B (f_0 - f') \log \tau \quad (1.7.4)$$

L'entropia è singolare per $\tau \rightarrow 0$, quindi deve essere un valore finito.

1.7.1 Costante di Planck

Si ricava per particella confinata in segmento L . I livelli energetici sono $E_q = \hbar^2 q^2 / (2m)$ con $q = 2\pi l / L$, e $l \in \mathbb{Z}$. Il conteggio degli stati nella cella $L\Delta p$ è $\Delta l = L\Delta q / (2\pi) = L\Delta p / (2\pi\hbar)$; d'altra parte:

$$\frac{1}{\tau} \int_{L\Delta p} dx dp = \frac{L}{\tau} \Delta p \Rightarrow \tau = 2\pi\hbar = h$$

1.7.2 Applicazione – Densità di energia ed energia per singola particella

Per singola particella libera, usando coordinate cilindriche per gli impulsi:

$$\Gamma = \frac{1}{h^3} \iint d^3x d^3p = \frac{V}{h^3} \int 4\pi p^2 dp \quad (1.7.5)$$

Visto che $\mathcal{E} = p^2 / 2m$, tramite confronto:

$$\rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \frac{dp}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \frac{4\pi V m^{3/2}}{h^3} \sqrt{2\mathcal{E}} d\mathcal{E} \quad (1.7.6)$$

Si può calcolare l'energia media:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} \mathcal{E} e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\int_0^{+\infty} e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}} = \kappa_B T \frac{\int_0^{+\infty} dx x^{3/2} e^{-x}}{\int_0^{+\infty} dx x^{1/2}} e^{-x} = \kappa_B T \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)} = \frac{3}{2} \kappa_B T$$

1.7.3 Applicazione – Gas interagente

Gas non-relativistico immerso in potenziale generico dipendente solo dalle coordinate. Elemento differenziale dello spazio delle fasi è $d\Gamma = \rho(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} dx_i dp_i$, da cui essendo $\mathcal{E} = U(\{x_i\}) + \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m$

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \int e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \prod_{i=1}^{3N} dx_i dp_i e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \prod_{i=1}^{3N} dx_i dp_i \exp \left[-\frac{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2}{2m\kappa_B T} - \frac{U(\{x_i\})}{\kappa_B T} \right] \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \exp \left[-\frac{\sum_{i=1}^N p_i^2}{2m\kappa_B T} \right] \int \prod_{i=1}^N d^3 x_i \exp \left[-\frac{U(\{x_i\})}{\kappa_B T} \right]\end{aligned}$$

Il primo integrale, insieme al prefattore, si può ricondurre a quello di un gas ideale, a meno di un V^N :

$$\mathcal{Z}_{IG} = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^3} \iint d^3 x d^3 p \exp \left(-\frac{p^2}{2m\kappa_B T} \right) \right]^N = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \exp \left(-\frac{\sum_{i=1}^N p_i^2}{2m\kappa_B T} \right) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}}$$

con $\Lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi m\kappa_B T}$ lunghezza d'onda termica di de Broglie. Il secondo dipende dalla forma del potenziale ed è detto **integrale delle configurazioni**:

$$\mathcal{D} \equiv \int \prod_{i=1}^N d^3 x_i \exp \left(-\frac{U(\{x_i\})}{\kappa_B T} \right) \quad (1.7.7)$$

Quindi:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \frac{\mathcal{D}}{\Lambda^{3N}} \quad (1.7.8)$$

Per la funzione di granpartizione¹:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \sum_{\alpha} \exp \left[-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{\kappa_B T} \right] = \sum_{N_{\alpha}} \left[\exp \left(\frac{\mu N_{\alpha}}{\kappa_B T} \right) \sum_{\alpha|N_{\alpha}} \exp \left(-\frac{E_{\alpha}}{\kappa_B T} \right) \right] \\ &= \sum_{N_{\alpha}} \left\{ \left[\exp \left(\frac{\mu}{\kappa_B T} \right) \right]^{N_{\alpha}} \sum_{\alpha|N_{\alpha}} \exp \left(-\frac{E_{\alpha}}{\kappa_B T} \right) \right\} \equiv \sum_{N_{\alpha}} \left[z^{N_{\alpha}} \sum_{\alpha|N_{\alpha}} \exp \left(-\frac{E_{\alpha}}{\kappa_B T} \right) \right]\end{aligned} \quad (1.7.9)$$

dove z è detta **fugacità**. Nel limite al continuo, si trova:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \frac{z^N \mathcal{D}_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (1.7.10)$$

con \mathcal{D}_N integrale delle configurazioni relativo agli stati α con N particelle.

1.8 Gas perfetto

Particelle confinate in scatola con autostati dell'energia individuati dagli impulsi q . Numero di particelle in uno stato è n_q .

¹Nella seconda uguaglianza, si spezza la somma, raggruppando i termini della somma stessa in base a N_{α} , per questo $\alpha|N_{\alpha}$ indica una somma sugli α relativa a ciascun N_{α} .

Per gas ideale, la maggior parte dei microstati sarà vuota, cioè $w(0) \approx 1$, e la probabilità di avere più di una particella in un microstato è praticamente nulla, quindi $w(1) \ll 1$ e $w(n \geq 2) \approx 0$. Usando $\mathcal{L} = \exp[-\Omega/\kappa_B T]$:

$$w(n_q) = \exp \left[\frac{\Omega_q - n_q(E_q - \mu)}{\kappa_B T} \right] \quad (1.8.1)$$

Allora le condizioni di popolazione dei microstati si traducono in:

$$\begin{aligned} w(0) \approx 1 &\Rightarrow \exp \left(\frac{\Omega_q}{\kappa_B T} \right) \approx 1 \\ w(n) = e^{\Omega_q/\kappa_B T} \left[\exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \right]^n &\equiv w^n(1) \ll 1, \forall q \iff \exp \left(\frac{\mu}{\kappa_B T} \right) \ll 1 \end{aligned} \quad (1.8.2)$$

quindi $\mu \rightarrow -\infty$. Da questo, il numero medio di particelle in uno stato q è:

$$\langle n_q \rangle = \frac{\sum_{n_q} n_q \exp[-n_q(E_q - \mu)/\kappa_B T]}{\sum_{n_q} \exp[-n_q(E_q - \mu)/\kappa_B T]} \approx \exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \quad (1.8.3)$$

avendo usato $w(1) \ll 1$. Dal potenziale di Landau, si ottiene equazione di stato dei gas perfetti:

$$\Omega_q \approx -\kappa_B T \log \left[1 + \exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \right] = -\kappa_B T \log (1 + \langle n_q \rangle) \approx -\kappa_B T \langle n_q \rangle$$

Essendo $\Omega \approx -\kappa_B T \sum_q \langle n_q \rangle \equiv -\kappa_B T N$ e valendo allo stesso tempo $\Omega = -PV$, si ha $PV = \kappa_B NT$.

Ora si ricava N in funzione di T, V, μ . Usando la densità di stati $\rho(\mathcal{E})$ trovata per singola particella in §1.7.2, si ha:

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(\mathcal{E}) \exp \left(-\frac{\mathcal{E} - \mu}{\kappa_B T} \right) d\mathcal{E} = \frac{4\pi\sqrt{2}Vm^{3/2}}{h^3} e^{\mu/\kappa_B T} \int d\mathcal{E} e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \mathcal{E}^{1/2} \\ &= \frac{V}{\Lambda^3} e^{\mu/\kappa_B T} \end{aligned} \quad (1.8.4)$$

Usando $PV = N\kappa_B T$, si può scrivere

$$\begin{aligned} \mu &= -\kappa_B T \log \frac{\kappa_B T}{P\Lambda^3} \\ \Phi &= N\mu = -\kappa_B NT \log \frac{\kappa_B T}{P\Lambda^3} \end{aligned} \quad (1.8.5)$$

Quindi, espandendo il logaritmo del prodotto nelle somme dei logaritmi e nuovamente la legge $PV = N\kappa_B T$ per sostituire la pressione nel primo logaritmo:

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{PN} = -N\kappa_B \log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} N\kappa_B \log \kappa_B T + N\kappa_B \left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \quad (1.8.6)$$

Da questa trattazione, si ricavano tutti gli altri risultati, come:

$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} N\kappa_B ; \quad c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N\kappa_B$$

Dalla formula per μ , la condizione di gas ideale diventa:

$$\frac{\kappa_B T}{P\Lambda^3} \gg 1 \iff \frac{N\Lambda^3}{V} \ll 1 \quad (1.8.7)$$

Infine, fissando N (ensemble canonico):

$$F = -N\kappa_B T \log \frac{V}{\Lambda^3} + \kappa_B T \log N! \quad (1.8.8)$$

mentre fissando $\langle N \rangle$ (ensemble grancanonico):

$$F = \Phi - PV = -N\kappa_B T \log \frac{V}{\Lambda^3} + \kappa_B T (N \log N - N) \quad (1.8.9)$$

Per N grandi, queste espressioni coincidono, essendo $\log N! \approx N \log N - N$.

1.9 Distribuzione dell'energia

In assenza di potenziale, vincolo sull'energia è fissato da $\mathcal{E} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2$; in questo, un elemento dello spazio delle fasi $d\Gamma$ sarà proporzionale ad un elemento di volume, a sua volta proporzionale al raggio: $\rho(\mathcal{E})d\mathcal{E} \propto dV^*(\mathcal{E}) \propto (p^*)^{3N}$, con $p^* = \sqrt{2m\mathcal{E}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2}$.

Ricordando che $w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T}$ (nel caso di degenerazione di un livello energetico e $N_\alpha = N$, $\forall \alpha$):

$$\begin{aligned} dV^* &\propto \frac{\partial V^*}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} \propto (p^*)^{3N-1} \frac{\partial p^*}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} \propto \mathcal{E}^{3N/2-1} d\mathcal{E} \\ \Rightarrow w(\mathcal{E}) &\propto \mathcal{E}^{3N/2-1} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T}\right) \Rightarrow w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T}\right)^{3N/2-1} \frac{\exp(-\mathcal{E}/\kappa_B T)}{\kappa_B T} \end{aligned}$$

L'energia più probabile si ottiene imponendo $\partial_{\mathcal{E}} w \stackrel{!}{=} 0$, da cui $\mathcal{E}_{\max} = (3N/2 - 1)\kappa_B T$. D'altra parte, il valore medio è $E = \int d\mathcal{E} w(\mathcal{E}) \mathcal{E} = \frac{3}{2} N \kappa_B T$: i due differiscono per fattore additivo indipendente da N , quindi per N molto grandi, la distribuzione è piccata attorno al valore medio.

Per la varianza $\sigma_{\mathcal{E}}^2 = \langle \mathcal{E}^2 \rangle - E^2$, si usa $\partial_T^2 F = (E^2 - \langle \mathcal{E}^2 \rangle)/(\kappa_B T^3)$ e $c_V = \partial_T E = 3N\kappa_B/2$, quindi:

$$\sigma_{\mathcal{E}}^2 = -\kappa_B T^3 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \kappa_B T^2 c_V = \frac{3}{2} N \kappa_B^2 T^2 \quad (1.9.1)$$

Per la singola particella, allora: $\sigma_{\mathcal{E}} \sim \kappa_B T$.

1.10 Incertezze quantistiche

Valutare se aggiungere

2 GAS QUANTISTICI

2.1 Statistiche di Bose-Einstein e Fermi-Dirac

Perché valga indistinguibilità delle particelle, a bassa temperatura si devono modificare gli stati occupabili. Per sistema di due particelle, deve risultare $|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2$, cioè la probabilità di trovare le particelle in un punto dello spazio deve essere uguale se si scambiano le due particelle.

Quindi $\psi(1, 2) = \pm\psi(2, 1)$. Si assume che le due particelle stiano o in a , o in b , si suppone che le funzioni d'onda delle singole particelle siano fattorizzate; le uniche combinazioni che rispettano la condizione $\psi(1, 2) = \pm\psi(2, 1)$ sono una simmetrica e una antisimmetrica:

$$\psi_S = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1); \quad \psi_A = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (2.1.1)$$

Quando entrambe sono nello stesso stato ($a = b$), $\psi_A = 0$; questo è il principio di esclusione di Pauli.

Particelle con funzione d'onda antisimmetrica sono dette **fermioni**, mentre con funzione d'onda simmetrica sono dette **bosoni**.

Per principio di esclusione, i fermioni possono soddisfare $n_q = 0, 1$ solamente, quindi:

$$\Omega_q = -\kappa_B T \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - E_q}{\kappa_B T} \right) \right] \quad (2.1.2)$$

da cui si ricava la **statistica di Fermi-Dirac**:

$$\langle n_q \rangle = -\frac{\partial \Omega_q}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp \left[(E_q - \mu) / \kappa_B T \right] + 1} \quad (2.1.3)$$

Per ottenere potenziale di Landau e numero di particelle totali, basta sommare su q . Per i bosoni, invece, tutti gli n sono possibili e si deve calcolare la somma di una serie geometrica, che converge solamente se $\mu \leq E_0$. In questa trattazione $E_0 = 0$, quindi μ deve essere negativo e

$$\Omega_q = -\kappa_B T \log \sum_{n=0}^{+\infty} \exp \left[\frac{n(\mu - E_q)}{\kappa_B T} \right] = \kappa_B T \log \left[1 - \exp \left(\frac{\mu - E_q}{\kappa_B T} \right) \right] \quad (2.1.4)$$

da cui la **statistica di Bose-Einstein** è:

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{\exp \left[(E_q - \mu) / \kappa_B T \right] - 1} \quad (2.1.5)$$

2.2 Gas perfetto debolmente degenere

Si studia comportamento quantistico del gas perfetto. Per passare al continuo, è necessario che fluttuazioni statistiche siano maggiori della separazione tra i livelli, quindi

$$\kappa_B T \gg \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \quad (2.2.1)$$

Se $L \sim 1$ cm e $m \sim 10^{-24}$ g (massa atomo di idrogeno), si ha $T \gg 10^{-13}$ K; per elettroni $T \gg 10^{-10}$ K. Dal punto di vista pratico, queste sono sempre soddisfatte.

In assenza di campi, ogni spin S ha $g = 2S+1$ orientazioni possibili e si deve aggiungere nel conteggio dei microstati¹. La correzione per misura dello spazio delle fasi è:

$$d\Gamma = \frac{d^3x d^3p}{h^3} \rightarrow g \frac{d^3x d^3p}{h^3}$$

Si sviluppano in serie le espressioni dei potenziali di Landau per ciascuna statistica (eq. 2.1.2, 2.1.4) (segno superiore per FD, inferiore per BE):

$$\begin{aligned}\Omega &= \mp \kappa_B T \sum_q \log \left[1 \pm \exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \right] \\ &= -\kappa_B T \sum_q \exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \pm \frac{\kappa_B T}{2} \sum_q \exp \left(-2\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \\ &= \Omega_{\text{class}} \pm \frac{\kappa_B T}{2} \sum_q \exp \left(-2\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right)\end{aligned}$$

Si esegue il passaggio al continuo e si sostituisce $\mathcal{E} \rightarrow 2\mathcal{E}$, usando $\rho(\mathcal{E}) \propto \sqrt{\mathcal{E}}$; inoltre si riscrive il potenziale classico:

$$\begin{aligned}\sum_q \exp \left(-\frac{2E_q}{\kappa_B T} \right) &\rightarrow \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) \exp \left(-\frac{2\mathcal{E}}{\kappa_B T} \right) d\mathcal{E} \rightarrow \left(\frac{1}{2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) \exp \left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T} \right) d\mathcal{E} \\ \Omega_{\text{class}} &\rightarrow -\kappa_B T \exp \left(\frac{\mu}{\kappa_B T} \right) \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) \exp \left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T} \right) d\mathcal{E}\end{aligned}$$

Da questi passaggi, si ottiene:

$$\Omega \simeq \Omega_{\text{class}} \left(1 \mp \frac{e^{\mu/\kappa_B T}}{2^{5/2}} \right) \quad (2.2.2)$$

Usando $\Omega = -PV$ e $\Omega_{\text{class}} = -N\kappa_B T$:

$$PV \simeq N\kappa_B T \left(1 \mp \frac{e^{\mu/\kappa_B T}}{2^{5/2}} \right) \quad (2.2.3)$$

La statistica agisce come sorta di forza sulle particelle; per capire se attrattiva o repulsiva, si deve passare da Ω a F^2 , in cui sono fissati T, V, N . Definendo $\delta\Omega = \Omega - \Omega_{\text{class}}$ e $\delta F = F - F_{\text{class}}$, si ha $(\delta\Omega)_{T,V,\mu} = (\delta F)_{T,V,N}$.

Per eliminare μ in $\delta\Omega = \pm N\kappa_B T e^{\mu/\kappa_B T} / 2^{5/2}$, si usa espressione classica $\mu_{\text{class}} = -\kappa_B T \log V / (N\Lambda^3)$, da cui:

$$\begin{aligned}F &= F_{\text{class}} \pm \frac{N^2 \kappa_B T \Lambda^3}{2^{5/2} V} \\ \Rightarrow P &= -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N\kappa_B T}{V} \left(1 \pm \frac{N\Lambda^3}{2^{5/2} V} \right)\end{aligned} \quad (2.2.4)$$

Quindi la statistica di Fermi corrisponde ad una forza repulsiva, mentre quella di Bose a una attrattiva.

¹Aumentando il numero di microstati di g , l'entropia subisce un aumento per un termine $\kappa_B \log g$.

²Usando Ω , si è trovato risultato in cui P/N ha N variabile.

2.3 Gas di Fermi

Si considera gas di fermioni nel limite $T \rightarrow 0$, in cui le particelle occuperanno i livelli energetici più bassi consetiti dal principio di esclusione, iniziando dal ground state a salire, fino a esaurimento particelle.

Allora lo spazio delle fasi di singola particella¹ avrà tutte le celle piene dall'origine fino a un'energia $E_f = p_f^2/2m$, con E_f **energia di Fermi** e p_f **impulso di Fermi**, relativa all'energia del più alto stato quantistico occupabile da una particella²; lo spazio delle fasi a molti corpi, invece, consiste in un solo punto.

Nel limite $T \rightarrow 0$, il grafico (E_q, n_q) (numero di occupazione in funzione dell'energia) è un gradino con $n_q = 1$ per $0 \leq E_q \leq \mu_0$ e 0 altrimenti, con $\mu(T=0) \equiv \mu_0 \equiv E_f$.

Quest'ultimo è fissato dal numero totale di particelle dato da:

$$N = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_q \frac{1}{\exp[(E_q - \mu)/\kappa_B T] + 1} \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\mathcal{E})}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] + 1} d\mathcal{E} \quad (2.3.1)$$

$$= \frac{gV}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_f^3$$

con $g = 2S + 1$ degenerazione degli stati quantistici dovuta allo spin. L'ultima uguaglianza è verificata perché, in questo caso, N è # di celle in una sfera di raggio p_f nello spazio delle fasi di singola particella.

Da questo, $p_f = h[3N/(4\pi g)]^{1/3}$, quindi il valore dell'energia di Fermi è:

$$E_f = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \quad (2.3.2)$$

Da questa si ottiene **temperatura di Fermi** $\kappa_B T_f = E_f$.

La sfera nello spazio di singola particella è detta **sfera di Fermi**, o **mare di Fermi**, mentre il guscio è detto **superficie di Fermi**.

Essendo $\rho(\mathcal{E}) \propto \mathcal{E}^{1/2}$, l'energia media per particella è:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\int_0^{E_f} \mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\int_0^{E_f} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}} = \frac{\int_0^{E_f} \mathcal{E}^{3/2} d\mathcal{E}}{\int_0^{E_f} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E}} = \frac{3}{5} E_f \quad (2.3.3)$$

Quindi l'energia totale è $E = \frac{3}{5} N E_f$.

Entropia del sistema è nulla (una sola possibile configurazione nello spazio delle fasi del gas) e l'energia complessiva del sistema coincide con l'energia interna (sempre perché il sistema si può trovare in un solo stato); allora la pressione è:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

Pressione finita a temperatura nulla è conseguenza della forza repulsiva tra i fermioni.

¹Per spazio delle fasi di singola particella, si fa riferimento all'insieme di tutti i possibili stati che una particella può occupare; in avanti, si menzionerà lo spazio delle fasi complessivo (quello di tutto il gas), il quale rappresenterà tutti gli stati occupabili dall'intero sistema. Essendo le particelle indistinguibili, quest'ultimo deve collassare a un punto perché i fermioni si possono distribuire solo in stati di singola particella ad energia via via crescente.

²In quanto tale, dipenderà dal numero totale di particelle e dal volume in cui è confinato il gas.

2.3.1 Comportamento del gas per $T > 0$

Si considera cosa succede al gas quando la temperatura sale di poco sopra 0, quindi nel limite $T \ll T_f$ ¹. Questo modello si userà per studiare comportamento degli elettroni nei metalli, quindi si stima T_f usando massa e spin dell'elettrone e densità di elettroni di conduzione nel rame, ottenendo $T_f \approx 8.5 \times 10^4$ K; questa risulta due ordini di grandezza sopra la temperatura di fusione del rame stesso, quindi il gas di elettroni è sempre in limite di basse temperature.

Con aumento di T , le particelle sulla superficie di Fermi (nei livelli energetici più esterni) possono eccitarsi con energia $\sim \kappa_B T$, mentre quelli nel mare no perché i livelli successivi sono occupati. Numero di elettroni eccitati $\sim T/T_f$ per il totale.

Il grafico di $n(e)$ è un gradino consumato: l'intervallo attorno a E_f , di larghezza $\sim \kappa_B T$.

Questo modello per elettroni in metallo con background uniforme positivamente caricato², quindi finché $\lambda \gg a$, con λ lunghezza d'onda elettroni e a dimensione caratteristica del reticolo del metallo.

La condizione è verificata per stati a bassi impulsi ($p = \hbar q$), per i quali si può assumere che $E \propto q^2$ (l'energia continua ad obbedire la legge di dispersione), mentre avrà una forma diversa fuori da questo regime. In realtà, anche in questo caso, è diversa: $E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}$, con m^* massa efficace dovuta all'interazione degli elettroni con gli ioni.

2.3.2 Proprietà termiche del gas di Fermi

Indicando con $\bar{n}(\mathcal{E})$ la statistica di Fermi-Dirac, si sa che per gas perfetti con dispersione quadratica $\Omega = -\frac{2}{3}E$, quindi:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) \bar{n}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = -\frac{2}{3} \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{2/3}}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{\mathcal{E}^{3/2}}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] + 1} d\mathcal{E}$$

Si deve, quindi, risolvere integrale della forma $I = \int_0^{+\infty} \frac{f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] + 1}$. Visto che $\bar{n}(\mathcal{E})$ è una funzione gradino per $T \ll T_f$, il contributo maggiore nell'integrale sarà da 0 a E_f in cui $n(\mathcal{E}) = 1$. L'integrale su questi estremi si chiama I_0 . La correzione su I è δI in modo che $I = I_0 + \delta I$; essendo $I = I_0$ per $T = 0$, il comportamento termico è incluso in δI .

Per ricavare δI , si calcola differenza tra integrale sul gradino e integrale esatto: $\delta I = I - I_0$. Si introduce una sovrastima prima di E_f e una sottostima dopo per avere gradino perfetto; questi due si compensano a vicenda e termine lineare è nullo.

Per correzioni successive, si prende $z = (\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T$. Si definiscono $g_0(z)$, $g_1(z)$ non nulle attorno $z = 0$ e si esprime la correzione con³

$$\delta I = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{E} f(\mathcal{E}) [g_1(z) - g_0(z)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa_B T f(\mu + \kappa_B T z) [g_1(z) - g_0(z)] dz$$

¹La scala di grandezza delle temperature è data solo da T_f in questo caso, quindi si usa questa come riferimento.

²Approssimazione in cui gli ioni si immaginano come una carica positiva uniformemente distribuita invece che come punti discreti facenti parte di un reticolo, per questo l'approssimazione è valida nella condizione riportata.

³Vedere perché estremo inferiore è $-\infty$.

Essendo $g_0, g_1 \neq 0$ solo intorno a $z = 0$, si sviluppa attorno a $z = 0$:

$$f(\mu + \kappa_B T z) \simeq f(\mu) + \kappa_B T z \left(\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mu} = f(\mu) + \kappa_B T z f'(\mu)$$

$$\Rightarrow \delta I = \kappa_B T f(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} dz [g_1(z) - g_0(z)] + \kappa_B^2 T^2 f'(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} dz [g_1(z) - g_0(z)] z$$

Essendo $g_1(z)$ la parte di \bar{n} per $z \geq 0$ e $g_0(z) = 1 - \bar{n}$, per $z \leq 0$:

$$g_1(z) = \frac{1}{e^z + 1} ; \quad g_0(z) = 1 - \frac{1}{e^z + 1} = \frac{1}{e^{-z} + 1}$$

Allora il primo termine in δI è nullo, mentre il secondo è

$$\int_0^{+\infty} dz z g_1(z) - \int_{-\infty}^0 dz z g_0(z) = 2 \int_0^{+\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

Complessivo di correzione quadratica in T , il potenziale di Landau è:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{4\pi\sqrt{2}Vgm^{3/2}}{h^3} \left[\frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}\sqrt{\mu}(\kappa_B T)^2 \right] \quad (2.3.4)$$

quindi

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = N_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\kappa_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (2.3.5)$$

Ora si vuole capire come si distribuiscono gli N elettroni nei livelli al variare della temperatura. Per questo si considerano sistemi $\mathcal{S}, \mathcal{S}'$ a $T \neq 0$ e $N_0 \neq N'_0$, $\mu \neq \mu'$. All'aumentare di T , N, N' seguono la legge sopra. Se N rimanesse invariato, μ dovrebbe cambiare di conseguenza, quindi basta imporre $N' = N_0(\mu)$.

Dalla stessa legge per N , si vede che $N_0 \propto \mu^{3/2}$ (?), quindi si può sostituire rapporto N'_0/N_0 in favore di μ'/μ :

$$\left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\kappa_B T}{\mu'} \right)^2 \right] \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} = 1$$

Si risolve per μ' , sostituendo μ con μ' al denominatore (che porta errore oltre secondo ordine) e si sviluppa in serie:

$$\mu' = \frac{\mu}{[1 + \pi^2/8(\kappa_B T/\mu')^2]^{2/3}} \simeq \mu \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\kappa_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

Sostituendo in Ω , si possono trovare entropia e calore specifico:

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{4\pi\sqrt{2}Vgm^{3/2}}{h^3} \frac{\pi^2}{3} \mu^{1/2} \kappa_B^2 T \simeq \frac{\pi^2}{2} N \kappa_B \frac{T}{T_f}$$

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \simeq \frac{\pi^2}{2} N \kappa_B \frac{T}{T_f}$$

Stima per calore specifico in accordo con dati sperimentali, ma stime migliori si ottengono per $m \rightarrow m^*$. La massa effettiva si può misurare tramite campi magnetici ed è legata a frequenza di ciclotrone: $\omega_c = e|\mathbf{H}|/(m^*c)$.

2.3.3 Paramagnetismo di Pauli

Immergendo sistema in campo magnetico, la degenerazione dovuta allo spin è rotta e si ha $\mathcal{E}_{\pm} = \frac{p^2}{2m} \pm \mu B$, con μ momento magnetico della particella. Questo termine aggiuntivo trasla energia e va considerato in calcolo del numero di occupazione e densità di stati.

Se $T \sim 0$, $B = 0$, densità di popolazioni con spin up e spin down è uguale per entrambe e pari a $\rho(\mathcal{E})/2$ e lo spazio delle fasi è riempito dall'origine a E_f .

Quando $B \neq 0$, questo interagisce con momento magnetico intrinseco delle particelle e l'energia per gli stati dei due tipi di spin cambia secondo energia di Zeeman:

$$E_{\uparrow} = E - \mu B ; \quad E_{\downarrow} = E + \mu B$$

quindi stati \uparrow avranno energia minore e quindi saranno più popolati, nonostante l'energia di Fermi rimanga invariata.

La differenza di popolazione ΔN si può approssimare con $\rho(E_f)/2E_{\downarrow} - \rho(E_f)/2E_{\uparrow} \hat{=} \Delta E \rho(E_f)/2$, assumendo $\rho(\mathcal{E})$ costante. In questo modo:

$$\Delta N = 2\mu B \frac{\rho(E_f)}{2} = 2\mu B \frac{4\pi V m^{3/2}}{\sqrt{2}h^3} \sqrt{E_f} = \frac{3}{2} N \frac{\mu B}{E_f}$$

con N calcolato sulla densità per $B = 0, T = 0$:

$$N = \int_0^{E_f} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_0^{E_f} \frac{4\pi\sqrt{2}Vm^{3/2}}{h^3} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} = \frac{4\pi\sqrt{2}Vm^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_f^{3/2}$$

Questa forma di paramagnetismo, con magnetizzazione

$$M = \mu \Delta N = \frac{3N}{2} \frac{\mu^2}{E_f} B \quad (2.3.6)$$

è detta **paramagnetismo di Pauli**.

2.3.4 Emissione termoionica

Emissione di elettroni indotta termicamente nei conduttori. Si fanno le seguenti ipotesi:

- il metallo è una buca di potenziale alta W ;
- il rate di emissione è basso \Rightarrow numero di elettroni nel metallo è \sim costante;
- è presente campo elettrico esterno che rimuove elettroni emessi (altrimenti il rate sarebbe nullo);
- è il compleanno di Stefano (tanti auguri).

Affinché vi sia effettiva emissione, si impone che in direzione z (arbitraria) valga $p_z > \sqrt{2mW}$. Se dt tempo di emissione, si deve avere $dz = v_z dt = p_z / m dt$.

Il numero di elettroni emessi sarà proporzionale all'integrale del numero di occupazione sulla parte di spazio delle fasi in cui si può verificare l'emissione; dividendo per dt , si ottiene il rate.

Definendo rate per unità di superficie, si tagli alla integrale su $dS = dx dy$:

$$dR = \frac{g \bar{n} d\Gamma}{dS dt} = \frac{2\bar{n}}{h^3} \frac{dx dy v_z dt d^3 p}{dS dt} = \frac{2\bar{n}}{h^3} \frac{p_z}{m} d^3 p$$

quindi:

$$\begin{aligned}
R &= \frac{2}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} \frac{p_z dp_z}{m} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{dp_x dp_y}{\exp[(p^2/2m - \mu)/\kappa_B T] + 1} \\
&= \frac{2}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} \frac{p_z dp_z}{m} \int_0^{+\infty} \frac{2\pi p' dp'}{\exp[(p'^2 + p_z^2)/2m - \mu)/\kappa_B T] + 1} \\
&= \frac{4\pi\kappa_B T}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} p_z \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - p_z^2/2m}{\kappa_B T} \right) \right] dp_z = \frac{4\pi m \kappa_B T}{h^3} \int_W^{+\infty} d\mathcal{E}_z \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{\kappa_B T} \right) \right]
\end{aligned}$$

Infine, bisogna imporre che $W - \mu \gg \kappa_B T^1$, per cui $\exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{\kappa_B T} \right) \ll 1$; allora sviluppando:

$$R \simeq \frac{4\pi m \kappa_B T}{h^3} \int_W^{+\infty} d\mathcal{E}_z \exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{\kappa_B T} \right) = \frac{4\pi m \kappa_B^2 T^2}{h^3} \exp \left(\frac{\mu - W}{\kappa_B T} \right) \quad (2.3.7)$$

Dal rate, si ottiene la densità di corrente:

$$J = eR = \frac{4\pi e m e \kappa_B^2 T^2}{h^3} \exp \left(\frac{\mu - W}{\kappa_B T} \right) \quad (2.3.8)$$

2.3.5 Effetto fotoelettrico

Gas di elettroni nel metallo colpito da fotoni di energia $h\nu$. La condizione in direzione di fuga diventa: $\frac{p_z^2}{2m} + h\nu > W$, quindi:

$$R = \frac{4\pi m \kappa_B T}{h^3} \int_{W-h\nu}^{+\infty} d\mathcal{E}_z \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{\kappa_B T} \right) \right]$$

Non si può sviluppare in serie come prima perché potrebbe essere $h\nu \sim W$. Si prende $x = \frac{\mathcal{E}_z - W + h\nu}{\kappa_B T}$ e $h\nu_0 = W - \mu \approx W - E_f = \phi$:

$$R = \frac{4\pi m \kappa_B^2 T^2}{h^3} \int_0^{+\infty} dx \log \left[1 + \exp \left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{\kappa_B T} - x \right) \right]$$

Integrali del genere hanno soluzioni della forma

$$\int_0^{+\infty} dx \log (1 + e^{\delta - x}) = f_2(e^\delta)$$

Per trovare espressione di f_2 si considerano i casi limite, rispettivamente radiazione molto energetica e poco energetica:

$$\begin{aligned}
h(\nu - \nu_0) &\gg \kappa_B T \Rightarrow e^\delta \gg 1 \Rightarrow f_2(e^\delta) \simeq \frac{\delta^2}{2} \\
\nu < \nu_0 &\Rightarrow h|\nu - \nu_0| \gg \kappa_B T \Rightarrow e^\delta \ll 1 \Rightarrow f_2(e^\delta) \simeq e^\delta
\end{aligned}$$

¹Si richiede che il potenziale di estrazione sia molto maggiore del potenziale chimico, altrimenti elettroni fuggirebbero spontaneamente.

Nel primo caso, l'espressione della corrente è

$$J \simeq \frac{me}{\hbar} (v - v_0)^2 \quad (2.3.9)$$

cioè la corrente non ha dipendenza dalla temperatura perché l'emissione degli elettroni è prevalentemente dovuta all'incisione di fotoni ad alta energia.

Nel secondo caso, invece:

$$J \simeq \frac{4\pi me\kappa_B^2 T^2}{h^3} \exp\left(\frac{h\nu - \phi}{\kappa_B T}\right) \quad (2.3.10)$$

che è una correzione alla corrente termoionica.

2.4 Gas di Bose