

# NOTE DI STRUTTURA DELLA MATERIA

MANUEL DEODATO

## INDICE

<b>1</b>	<b>Nozioni di meccanica statistica e termodinamica</b>	<b>3</b>
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
<b>2</b>	<b>Gas quantistici</b>	<b>11</b>
2.1	Statistiche di Bose-Einstein e Fermi-Dirac	11
2.2	Gas perfetto debolmente degenere	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
2.4.1	Condensato di Bose-Einstein	18
2.4.2	Oscillatori in una scatola	19
2.4.3	Corpo nero	20

# 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  $\Gamma$  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:

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

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

<sup>1</sup>Questa 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.

<sup>2</sup>Aggiungendo 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  $\alpha$ ; 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  $\Gamma_0$  numero di microstati. La probabilità di avere uno stato  $\alpha$  per il sistema, allora è  $w_\alpha = \Gamma'_\alpha/\Gamma_0$ , dove  $\Gamma'_\alpha$  è il numero di microstati in cui  $\mathcal{S}$  è in  $\alpha$  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  $\alpha$  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  $N_\alpha = N$ ,  $\forall \alpha$ ,  $w_\alpha$  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  $\rho$  degenerazione relativa a energia  $E_\alpha$ . 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  $\Sigma_0$  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  $\tau$  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  $\Sigma'$  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 granpartizione<sup>1</sup>:

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

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  $\alpha$  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  $n_q$ .

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



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  $T, V, \mu$ . 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  $\mu$ , 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  $\mu$  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 microstati<sup>1</sup>. 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  $\Omega$  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  $\mu$  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.

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

<sup>2</sup>Usando  $\Omega$ , 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 particella<sup>1</sup> 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 particella<sup>2</sup>; 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.

<sup>1</sup>Per 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.

<sup>2</sup>In 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  $T \ll T_f$ <sup>1</sup>. 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 caricato<sup>2</sup>, quindi finché  $\lambda \gg a$ , con  $\lambda$  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  $\delta I$  in modo che  $I = I_0 + \delta I$ ; essendo  $I = I_0$  per  $T = 0$ , il comportamento termico è incluso in  $\delta I$ .

Per ricavare  $\delta I$ , 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 con<sup>3</sup>

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

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

<sup>2</sup>Approssimazione 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.

<sup>3</sup>Vedere 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  $\delta I$  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,  $\mu$  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  $\mu'/\mu$ :

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

Si risolve per  $\mu'$ , sostituendo  $\mu$  con  $\mu'$  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  $\Omega$ , 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  $\mu$  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  $\Delta N$  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:

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

<sup>1</sup>Si 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

### 2.4.1 Condensato di Bose-Einstein

Bosoni descritti dalla statistica

$$\bar{n}(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] - 1}$$

e deve valere  $\mu < 0$ . Nel limite  $\mu \rightarrow 0$ :

- a  $T$  costante, esiste massimo numero di particelle consentito, sopra cui si dovrebbe avere  $\mu > 0$ ;
- a  $N$  fissato, esiste limite inferiore per  $T$ , imposto sempre dal segno di  $\mu$ .

Ci si aspetterebbe, però, di poter osservare un gas a qualsiasi temperatura con qualsiasi numero di particelle. Si cerca il motivo di questo risultato.

Si calcola  $N$  a  $T$  costante passando da somma a integrale:

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

Si manda  $\mu \rightarrow 0$  e si prende  $\mathcal{E} = \kappa_B T x$ , quindi:

$$N = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} (\kappa_B T)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}$$

L'integrale ha soluzione generale:  $\int_0^{+\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1} = \Gamma(n+1) \zeta(n+1)$ ; il risultato corrisponderebbe alle aspettative se l'integrale divergesse, mentre  $\int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = 2.31$ . Si definiscono, quindi, una densità critica e una temperatura critica, rispettivamente, sopra cui e sotto cui sorgono problemi:

$$\left(\frac{N}{V}\right)_c = \frac{2.612}{\Lambda^3} \quad (2.4.1)$$

$$T_c = \frac{1}{2.31} \left(\frac{N}{V}\right)_c^{2/3} \frac{h^2}{(4\pi\sqrt{2})^{2/3} m \kappa_B}$$

L'errore è dovuto nel passaggio al continuo: per quanto la condizione  $\kappa_B T \gg \frac{1}{2m}(h/L)^2 \Rightarrow N^{2/3} \gg 2.31 \frac{(4\pi\sqrt{2})^{2/3}}{2} \approx 7.8$  sia solitamente verificata, si ha, contemporaneamente al passaggio al continuo, anche  $\lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} \rho(\mathcal{E}) = 0$ , quindi nei conti precedenti, si sono trascurate le particelle nello stato fondamentale.

Queste, però, tendono a popolare sempre più lo stato fondamentale più si sale sopra la densità critica a  $T$  fissato, o si scende sotto temperatura critica a  $N$  fissato.

Quello che si verifica è una **transizione di fase** in uno stato conosciuto come **condensato di Bose-Einstein**, con numero di particelle nello stato fondamentale dato da:

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{\exp(-\mu/\kappa_B T) - 1} \quad (2.4.2)$$

che coerentemente converge per  $\mu \rightarrow 0$ .

Valore di  $N$  calcolato prima, in realtà, è  $N^* = N - N_0 = N(T/T_c)^{3/2}$ , da cui:

$$N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (2.4.3)$$

**OSSERVAZIONE 2.1.** In due dimensioni non vi può essere condensazione perché la densità di stati è costante in energia:

$$d\mathcal{E} = \frac{p dp}{m} \Rightarrow d^2 p = 2\pi p dp = 2\pi m d\mathcal{E}$$

Per  $\mu \rightarrow 0$  e per  $T < T_c$ , ricordando che le particelle nel condensato hanno energia nulla, l'energia media è:

$$E = \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\exp(\mathcal{E}/\kappa_B T) - 1} = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} (\kappa_B T)^{3/2} \kappa_B T \int_0^{+\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} \approx 0.77 \cdot N \kappa_B T \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \propto T^{5/2} \quad (2.4.4)$$

da cui la capacità termica è:

$$c_V \approx 1.9 \cdot N \kappa_B \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1.9 \cdot N^* \kappa_B \propto T^{3/2} \quad (2.4.5)$$

Per  $T$  grande, però,  $c_V$  deve tenere a  $3N\kappa_B/2$ ; l'andamento trovato sopra cambia bruscamente per  $T \sim T_c$ .

Infine, la pressione si ottiene a partire dalla formula valida per tutti i gas perfetti a dispersione quadratica:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \approx 0.513 \cdot \frac{N \kappa_B T}{V} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (2.4.6)$$

Essendo calcolata a  $\mu(P, T) = 0$ , questa identifica la curva di coesistenza tra stato gassoso non degenero e del condensato di Bose-Einstein.

## 2.4.2 Oscillatori in una scatola

L'Hamiltoniano di singolo oscillatore è:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \mathbf{x}^2}{2} \quad (2.4.7)$$

L'energia media classica è data dal principio di equipartizione ed è  $E = 3N\kappa_B T$ , mentre l'energia quantizzata per singola particella è  $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ .

La funzione di partizione di singola particella, quindi, è:

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{+\infty} \exp \left[ - \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{\kappa_B T} \right] = \frac{1}{2 \sinh(\hbar\omega/\kappa_B T)} \quad (2.4.8)$$

Da questa, si ottiene energia media per oscillatore:

$$E = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} = \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (2.4.9)$$

Dall'ultima, si ha che gli oscillatori seguono la statistica di Bose-Einstein con  $\mu = 0$ :

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} \quad (2.4.10)$$

### 2.4.3 Corpo nero

Si usa gas di oscillatori come modello per campo elettromagnetico: si vede campo come un oscillatore con diversi livelli popolati secondo la statistica  $\bar{n}$ , o come unico livello popolato da  $\bar{n}$  fotoni.

Essendo  $\mu = 0$ , non esiste legge di conservazione per numero totale di quasiparticelle: se ne possono creare e distruggere a piacimento.

Inserendo gas in scatola con pareti perfettamente assorbenti (quindi con condizione di annullamento ai bordi), la legge di dispersione è  $\omega = ck$ , quindi  $\mathcal{E} = cp$ .

Allora elemento di spazio delle fasi è:

$$d\Gamma = 2V \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \rho(\omega) d\omega \quad (2.4.11)$$

dove il fattore 2 è perché esistono due modi possibili di propagazione, linearmente indipendenti fra loro, per il campo (circolare destra e circolare sinistra), associata allo spin del fotone.

La densità di energia per unità di volume è ottenuta moltiplicando energia del singolo fotone per numero di occupazione e densità (a meno di  $V$ ), trascurando energia  $\hbar\omega/2$  che non è misurabile e farebbe divergere energia totale. Quindi:

$$u(\omega)d\omega = \frac{\rho(\omega)}{V} \bar{n}(\omega) \hbar\omega d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} \frac{d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (2.4.12)$$

Questa è la **legge di Planck** per radiazione di corpo nero.

Integrando sulle frequenze, si ha energia totale del corpo nero in funzione della temperatura:

$$E = \int_0^{+\infty} u(\omega) d\omega = \sigma T^4 \quad (2.4.13)$$

con  $\sigma$  **costante di Stefan-Boltzmann**. Il calore specifico è

$$c_V = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T^3 \quad (2.4.14)$$

e diverge con  $T$  perché  $N$  non è fissato e  $\omega$  non ha limite superiore, quindi si possono aggiungere quasiparticelle con energia grande a piacere. Il limite classico per alte  $T$  non si osserva perché gli oscillatori trattati sono infiniti.