NOTE DI
STRUTTURA DELLA MATERIA

Manuel Deodato

Indice

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 $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2m}$ e $E = \frac{\hbar^2}{2m}q^2$, quindi la soluzione generale è:

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

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

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:

$$dE = \delta Q + \delta L \tag{1.2.1}$$

(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:

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

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

[1] 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.

[2] 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:

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

Vale

$$c_P \geq c_V \tag{1.4.2}$$

Compressibilità per trasformazioni isoterma e adiabatica:

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

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 $\Rightarrow N_1 + N_2 =$ 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:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \tag{1.5.1}$$

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

$\mathscr{S}$ 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 $\Rightarrow$ $w_{\text{eq}} = 1/\Gamma_0$, 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 $\mathscr{S}$ è in α e $\mathscr{S}'$ è in uno stato generico.

L'entropia di $\mathscr{S}'$ è:

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

Inoltre:

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

quindi

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

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

$$\langle S \rangle \equiv \langle S_0 - S'_\alpha \rangle = -\kappa_B \sum_\alpha w_\alpha \log w_\alpha \tag{1.6.4}$$

1.6.2 Funzione di granpartizione

Sviluppando in serie eq. 1.6.1, si ha:

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

perciò la probabilità, comprensiva di normalizzazione, è:

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

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

1.6.3 Entropia e potenziali

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

$$\langle S \rangle = \kappa \log \mathscr{L} + \frac{1}{T} \sum_\alpha w_\alpha E_\alpha - \frac{\mu}{T} \sum_\alpha w_\alpha N_\alpha = \kappa_B \log \mathscr{L} + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T} \tag{1.6.7}$$

Da questa si ottiene il potenziale di Landau:

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

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

1.6.4 Degenerazione dei livelli energetici

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

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

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

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

Il numero di microstati si può riscrivere come:

$$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{d\mathscr{E}}d\mathscr{E} = \rho(\mathscr{E})d\mathscr{E} \tag{1.6.11}$$

1.6.5 Applicazione – Particelle non-interagenti

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

Si ha $F = -\kappa_B T \log \mathscr{Z} = \kappa_B T \log N! - \kappa_B N T \log \mathscr{Z}_{1p}$. 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:

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

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 $\mathscr{E}_0\big(\{x_i\},\{p_i\}\big) = E_0$.

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:

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

Allora l'entropia dell'Universo è:

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

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

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

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

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

L'entropia è singolare per $\tau \to 0$, 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:

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

1.7.2 Applicazione – Densità di energia ed energia per singola particella

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

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

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

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

Si può calcolare l'energia media:

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

1.7.3 Applicazione – Gas interagente

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

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

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

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

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**:

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

Quindi:

$$\mathscr{Z} = \frac{1}{N!}\frac{\mathscr{D}}{\Lambda^{3N}} \tag{1.7.8}$$

Per la funzione di granpartizione[1]:

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

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

$$\mathscr{L} = \sum_N \frac{z^N \mathscr{D}_N}{N!\Lambda^{3N}} \tag{1.7.10}$$

con $\mathscr{D}_N$ 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.

[1] Nella seconda uguagliamza, 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 $\mathscr{L} = \exp\left[-\Omega/\kappa_B T\right]$:

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

Allora le condizioni di popolazione dei microstati si traducono in:

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

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

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

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

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

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 $PV = \kappa_B N T$.

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

Infine, fissando N (ensemble canonico):

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\sigma_{\mathscr{E}}^2 = -\kappa_B T^3 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \kappa_B T^2 c_V = \frac{3}{2}N\kappa_B^2 T^2 \tag{1.9.1}$$

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

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:

$$\psi_S = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1); \; \psi_A = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \tag{2.1.1}$$

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:

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

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

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

Per ottenere potenziale di Landau e numero di particelle totali, bastsa 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

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

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

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

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

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

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[1]. La correzione per misura dello spazio delle fasi è:

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

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 $\mathscr{E} \to 2\mathscr{E}$, usando $\rho(\mathscr{E}) \propto \sqrt{\mathscr{E}}$; inoltre si riscrive il potenziale classico:

$$\sum_q \exp\left(-\frac{2E_q}{\kappa_B T}\right) \to \int_0^{+\infty} \rho(\mathscr{E}) \exp\left(-\frac{2\mathscr{E}}{\kappa_B T}\right) d\mathscr{E} \to \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \rho(\mathscr{E}) \exp\left(-\frac{\mathscr{E}}{\kappa_B T}\right) d\mathscr{E}$$

$$\Omega_{\text{class}} \to -\kappa_B T \exp\left(\frac{\mu}{\kappa_B T}\right) \int_0^{+\infty} \rho(\mathscr{E}) \exp\left(-\frac{\mathscr{E}}{\kappa_B T}\right) d\mathscr{E}$$

Da questi passaggi, si ottiene:

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

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

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

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:

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

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

[1] Aumentando il numero di microstati di g, l'entropia subisce un aumento per un termine $\kappa_B \log g$.
[2] Usando Ω, si è trovato risultato in cui P/N ha N variabile.

2.3 Gas di Fermi

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

Allora lo spazio delle fasi di singola particella[1] 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[2]; lo spazio delle fasi a molti corpi, invece, consiste in un solo punto.

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

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

$$\begin{aligned} N = \lim_{T \to 0} \sum_q \frac{1}{\exp\left[(E_q - \mu)/\kappa_B T\right] + 1} &\to \lim_{T \to 0} \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\mathscr{E})}{\exp\left[(\mathscr{E} - \mu)/\kappa_B T\right] + 1} \\ &= \frac{gV}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_f^3 \end{aligned} \tag{2.3.1}$$

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^3 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:

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

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

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

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.

---

[1] 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.

[2] 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 $T \ll T_f$[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 postiivamente carico[2], 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 $\overline{n}(\mathscr{E})$ la statistica di Fermi-Dirac, *si sa* che per gas perfetti con dispersione quadratica $\Omega = -\frac{2}{3}E$, quindi:

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

Si deve, quindi, risolvere integrale della forma $I = \int_0^{+\infty} \frac{f(\mathscr{E})d\mathscr{E}}{\exp[(\mathscr{E}-\mu)/\kappa_B T]+1}$. Visto che $\overline{n}(\mathscr{E})$ è una funzione gradino per $T \ll T_f$, il contributo maggiore nell'integrale sarà da 0 a E_f in cui $n(\mathscr{E}) = 1$. 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 $z = (\mathscr{E}-\mu)/\kappa_B T$. Si definiscono $g_0(z), g_1(z)$ non nulle attorno $z = 0$ e si esprime la correzione con[3]

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

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

[2]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.

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

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

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

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

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

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

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:

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

quindi

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

Ora si vuole capire come si distribuiscono gli N elettroni nei livelli al variare della temperatura. Per questo si considerano sistemi $\mathscr{S}, \mathscr{S}'$ 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:

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

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

Stima per calore specifico in accordo con dati sperimentali, ma stime migliori si ottengono per $m \to m^*$. 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