

# Structure of Matter

12 dicembre 2022

## Indice

0.1	Gas di elettroni non interagenti . . . . .	2
0.2	Condensazione di Bose-Einstein . . . . .	5

## Lezione 1

lun 28 nov  
2022 15:30

### 1 Introduzione

Il corso è diviso in quattro parti:

- meccanica statistica, si vede una trattazione organica arrivando a statistiche quantistiche;
- atomi a molti elettroni, si studiano gli atomi espandendo il formalismo di meccanica quantistica con forti approssimazioni;
- molecole, utilizzando conoscenze di chimica;
- solidi cristallini, si introducono i concetti che portano alla progettazione dei dispositivi elettronici e semiconduttori.

Tali parti sono legate dallo studio di sistemi a molte particelle. Finora si sono studiati sistemi costituiti da una particella, ma la maggior parte dei sistemi di interesse sono formati da più particelle. Lo studio di tali sistemi diventa interessante quando si considerano i sistemi interagenti complicando il problema. Si può avere un approccio computazionale, ma in questo caso si utilizza un approccio analitico, sebbene tramite l'utilizzo di approssimazioni.

Da un punto di vista logico-consequenziale, quanto fatto sugli atomi è utile per sviluppare un modello per le molecole.

**Meccanica classica.** L'approccio classico e quantistico non fanno molta differenza. In meccanica classica, l'hamiltoniana di un sistema conservativo di  $N$  particelle interagenti è del tipo

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

Se l'energia potenziale descrive l'interazione elettrica si ha

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

Se le particelle hanno momento magnetico e sono immerse in un campo magnetico, l'energia potenziale è

$$U = \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \sum_i U_i$$

L'energia potenziale può essere una somma di più energie potenziali di singola particella, ad esempio quando è presente un campo esterno. Per studiare come si comporta una particella si ricavano le leggi del moto

$$m_i \ddot{x}_i = -\partial_{x_i} U, \quad m_i \ddot{y}_i = -\partial_{y_i} U, \quad m_i \ddot{z}_i = -\partial_{z_i} U, \quad \forall i$$

Se  $U = 0$ , allora le particelle sono libere. Il problema è banale: le particelle non si influenzano. Se il potenziale è somma di energie potenziali di singola particella

$$U = \sum_j U_j, \quad U_j = U_j(x_j, y_j, z_j)$$

allora l'equazione del moto è

$$m_i \ddot{x}_i = -\partial_{x_i} \sum_j U_j = -\sum_j \partial_{x_i} U_j \delta_{ij} = -\partial_{x_i} U_i, \quad \forall i$$

cioè la particella dipende solamente dal proprio potenziale. Lo studio di un sistema di  $N$  particelle equivale allo studio di una singola particella qualora l'energia potenziale è somma di energie potenziali di singola particella.

**Meccanica quantistica.** Si studia quanto sia più difficile lo studio di più particelle rispetto la singola particella in meccanica quantistica. L'hamiltoniana è

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \hat{U}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

Il termine di energia cinetica è sempre somma di energie cinetiche di singola particella: dell'energia, la parte che si complica di più è la parte potenziale. In generale, l'hamiltoniana  $\hat{H}$  non è somma di hamiltoniane di singola particella  $\hat{h}$ . Questo è il caso solamente quando  $\hat{U} = \sum_i \hat{u}_i$  e ancora una volta, conoscendo la soluzione per una singola particella, si può ottenere la soluzione per tutto il sistema.

**Particella in una buca di potenziale monodimensionale.** Si studia la particella in una buca di potenziale (particle in a box) infinita di lunghezza  $L$ . Nelle regioni esterne, l'hamiltoniana è

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + U(x), \quad \hat{h}\varphi = E\varphi \implies \varphi \equiv 0$$

La soluzione nella regione interna è

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x), \quad k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2, \quad n \in \mathbb{N}$$

**Particella in una buca di potenziale tridimensionale.** L'hamiltoniana si può scrivere come

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{x}), \quad U(\vec{x}) = U(x) + U(y) + U(z), \quad U(\vec{x}) = \begin{cases} 0, & \vec{x} \in [0, L]^3 \\ +\infty, & \text{altrove} \end{cases}$$

cioè il potenziale è separabile. [r] hamiltoniana. La soluzione è

$$\Phi = \left[ \frac{2}{L} \right]^{\frac{3}{2}} \sin(k_{nx} x) \sin(k_{ny} y) \sin(k_{nz} z)$$

mentre gli autovalori sono

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{nx}^2 + k_{ny}^2 + k_{nz}^2)$$

Sapendo risolvere il problema per una particella, si risolve il problema anche per più particelle. Si considerino  $N$  particelle non identiche, ma con stessa massa, e non interagenti. L'hamiltoniana è

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad \hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(i), \quad U(i) = \begin{cases} 0, & \vec{x} \in [0, L]^3 \\ +\infty, & \text{altrove} \end{cases}$$

Pertanto, considerano l'equazione agli autovalori

$$\hat{H}\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = E\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

si ha la soluzione

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \varphi_i(i), \quad \varphi_i(i) = \left[ \frac{2}{L} \right]^{\frac{3}{2}} \sin(k_{nxi}x_i) \sin(k_{nyi}y_i) \sin(k_{nzi}z_i), \quad k_{nxi} = \frac{n_{xi}\pi}{L}$$

L'energia corrispondente è

$$E = \sum_i \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{nxi}^2 + k_{nyi}^2 + k_{nzi}^2)$$

**Atomo di idrogeno.** Il sistema più complicato visto è l'atomo di idrogeno che ha hamiltoniana

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \hat{h}\varphi = \varepsilon\varphi$$

Gli autovalori sono

$$\varepsilon_n = -\frac{Rhc}{n^2} = -\frac{1}{n^2} 13.6 \text{ eV} = \frac{1}{n^2} E_g^H$$

La funzione d'onda è

$$\varphi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

dove  $l$  ed  $m$  sono indici di degenerazione dell'energia. La degenerazione  $g_n$  per l'atomo di idrogeno è  $n^2$ . Quando si studiano sistemi di tante particelle in tante dimensioni, la degenerazione diventa difficile da stimare e può assumere numeri grandi.

Si vede un esempio. Si consideri ancora la buca di potenziale tridimensionale. L'energia è

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = C(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Si consideri un'energia  $\varepsilon = 86C$ , si possono avere i livelli energetici singoli

$$n_x = 9, \quad n_y = 2, \quad n_z = 1$$

Essi si possono permutare, ma esistono anche altri numeri

$$n_x = 5, \quad n_y = 5, \quad n_z = 6$$

L'andamento di  $g_{n^2}$  rispetto  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  è irregolare, ma cresce in media. Fissato il valore dell'energia, si è ancora ben lontani da sapere in quale stato si trova il sistema. [r]

## 2 Meccanica statistica

In meccanica classica, se l'hamiltoniana non dipende esplicitamente dal tempo

$$d_t H = \partial_t H = 0$$

allora si conserva l'energia. Similmente, in meccanica quantistica, per Ehrenfest, si conserva il valore medio dell'energia

$$\langle \partial_t \hat{H} \rangle = 0 \implies d_t \langle \hat{H} \rangle = 0$$

In un sistema isolato si conserva l'energia. La meccanica statistica si introduce partendo dallo studio di sistemi isolati. Il formalismo che si sviluppa prescinde da una trattazione classica o quantistica (l'unica differenza è nei livelli energetici continui o discreti). In un sistema isolato, si conserva l'energia  $E$ , il numero  $N$  di particelle ed il volume  $V$ . Sia  $g(E)$  la degenerazione, cioè l'insieme di micro-stati corrispondenti all'energia  $E$ . Si utilizza il principio di equiprobabilità: un sistema si può trovare in modo equiprobabile in qualsiasi stato accessibile. Se  $g(E)$  è il numero totale di micro-stati, allora la probabilità di ogni micro-stato è

$$P(1n) = \frac{1}{g(E)} \implies \sum_n P = 1$$

Si supponga di dividere il sistema in due sottosistemi  $S_1$  ed  $S_2$ . La divisione può avvenire tramite diversi metodi: una parete divisoria la cui posizione dipende dalla pressione dei sistemi, oppure si sceglie una condizione particolare per cui  $S_i$  ha sempre volume  $V_i$  e numero di particelle  $N_i$ . Vale

$$N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2$$

L'energia totale  $E$  è conservata

$$E = E_1 + E_2$$

Se  $E_1$  ed  $E_2$  fossero conservati, allora  $S_1$  ed  $S_2$  sono sistemi isolati. Dunque, solamente la somma è conservata. Tuttavia, non è ovvio che l'energia totale sia la somma delle energie dei sistemi. Bisogna porre alcune ipotesi: non si considerano interazioni a lungo raggio. Le interazioni tra le molecole devono avvenire a corto raggio. L'energia comune  $E_{12}$  avviene alla parete e, nel limite di sistemi grandi rispetto la superficie di interazione, l'interazione stessa si può trascurare. I due sistemi interagiscono termicamente.

**Osservazione.** Qualunque sistema isolato lasciato evolvere abbastanza a lungo raggiunge una condizione di equilibrio. Qualunque grandezza macroscopica non cambia più nel tempo. L'energia del sottosistema  $S_1$  è una grandezza macroscopica associata comunque al sistema totale. Se il sistema  $S$  è fuori equilibrio, si evolve ad una condizione di equilibrio conservando l'energia  $E$ , ma non conservando  $E_i$  però arrivando ad una energia dei singoli sistemi costante all'equilibrio.

Sia  $P(E_1, E)$  la probabilità che l'energia del sottosistema  $S_1$  parte del sistema ad energia  $E$  abbia energia  $E_1$ . Si ha

$$P(E_1, E) = \frac{\# \text{ stati in cui il sottosistema } S_1 \text{ ha energia } E_1}{g(E)} = \frac{n(E_1, E)}{g(E)}$$

In quanto probabilità, deve valere

$$1 = \sum_{E_1 \leq E} P(E_1, E) = \frac{\sum \#}{g(E)}$$

dove si ipotizza che  $E_i$  siano positivi. Si cerca la condizione su  $E_1$  ed  $E_2$  per cui si massimizza la probabilità. Questo porta a dire che i due sistemi hanno una quantità  $[r]$  uguale.

## Lezione 2

mar 29 nov  
2022 15:30

[r]  $u$  sarebbe  $\mu$

Si interpreta la distribuzione di equilibrio come massimo della probabilità  $P(E_1, E)$ . Si cerca la condizione di massimizzazione. La probabilità

$$P(E_1, E) = \frac{n(E_1, E)}{g(E)} = \frac{g_1(E_1)g_2(E - E_1)}{g(E)}$$

**Esempio.** Si consideri  $S_1$  come un atomo di idrogeno e pure  $S_2$ . L'energia del sistema totale è  $E = \frac{5}{4}E_g^H$ . L'energia è data da

$$E = E_1 + E_2 = E_g^H \left[ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right]$$

per cui una possibile configurazione è  $n_1 = 1$  e  $n_2 = 2$  (o viceversa). I numeri di microstati corrispondenti (considerando lo spin) sono  $g_1(E_1) = 2$  e  $g_2(E - E_g^H) = 8$ . Dunque la probabilità è

$$P(E_1 = E_g^H) = \frac{1}{32} g_1(E_1) g_2 \left( \frac{5}{4} E_1 - E_1 \right) = \frac{1}{2}$$

Si cerca la condizione che massimizza la probabilità

$$\partial_{E_1} P(E_1, E) = 0 \implies [\partial_{E_1} g_1(E_1)] g_2(E - E_1) + g_1(E_1) \partial_{E_1} g_2(E - E_1) = 0$$

In generale si ha

$$g_2 = g_2(E_2) = g_2(E - E_1) \implies \partial_{E_1} g_2 = (\partial_{E_1} E_2) \partial_{E_2} = -\partial_{E_2}$$

Pertanto, la condizione di equilibrio, che corrisponde alla probabilità massima, risulta essere

$$[\partial_{E_1} g_1(E_1)] g_2(E_2) = g_1(E_1) \partial_{E_2} g_2(E_2)$$

equivalentemente

$$\frac{1}{g_1(E_1)} \partial_{E_1} g_1(E_1) = \frac{1}{g_2(E_2)} \partial_{E_2} g_2(E_2)$$

Si introduce l'entropia come

$$S \equiv k_B \log [g(E)]$$

Pertanto, l'equazione precedente diventa

$$\partial_{E_1} S_1(E_1) = \partial_{E_2} S_2(E_2) \implies \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad \frac{1}{T_i} = \partial_{E_i} S_i(E_i)$$

Questa è la condizione di equilibrio termico tra i due sottosistemi: non cambia il volume (equilibrio meccanico) e non cambia il numero di molecole (equilibrio chimico).

Dalla chimica fisica si ha

$$T^{-1} = (\partial_E S)_{N,V} \implies T = (\partial_S E)_{N,V}$$

dove  $N$  e  $V$  sono fisse. Infatti, sapendo

$$S = k_B \log [g(E)]$$

Nel caso generale, l'entropia è funzione di  $N$ ,  $V$  ed  $E$ . Nel caso studiato, essa dipende solamente dall'energia perché si sono mantenuti costante  $N$  e  $V$ . Si vede il motivo per cui si scambia numeratore e denominatore della derivata. Il differenziale di una funzione  $h(x, y, z)$  è [r]

$$dh = (\partial_x h)_{yz} dx + (\partial_y h)_{xz} dy + (\partial_z h)_{xy} dz$$

Se si riesce invertire anche implicitamente  $h$  in  $x(h, y, z)$  allora si ha

$$dx = (\partial_h x)_{yz} dh + (\partial_y x)_{hz} dy + (\partial_z x)_{hy} dz$$

Se  $dy = dz = 0$  allora

$$dh = \frac{dx}{(\partial_h x)_{yz}} = (\partial_x h)_{yz} dx \implies (\partial_x h)_{yz} (\partial_h x)_{yz} = 1$$

[r] A questo punto

$$(\partial_E S)_{NV} (\partial_V E)_{NS} (\partial_S V)_{NE} = -1$$

grazie alla regole della catena delle derivate. Infatti, considerato  $h(x, y, z)$  si ha

$$\begin{aligned} dh &= (\partial_x h)_{yz} dx + (\partial_y h)_{xz} dy + (\partial_z h)_{xy} dz \\ dx &= (\partial_h x)_{yz} dh + (\partial_y x)_{hz} dy + (\partial_z x)_{hy} dz \end{aligned}$$

Si pone  $dz = 0$ . Dunque

$$\begin{aligned} dx &= (\partial_h x)_{yz} (\partial_x h)_{yz} dx + (\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} dy + (\partial_y x)_{hz} dy \\ &= dx + (\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} dy + (\partial_y x)_{hz} dy \end{aligned}$$

Pertanto

$$0 = dy [(\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} + (\partial_y x)_{hz}] \implies (\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} = -(\partial_y x)_{hz}$$

Moltiplicando per  $(\partial_x y)_{hz}$  si ha

$$(\partial_x y)_{hz} (\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} = -1$$

Per la prima legge della termodinamica

$$dE = \delta Q + \delta W$$

e sapendo che per l'entropia vale

$$S = S(N, V, E), \quad E = E(N, V, S)$$

si ha

$$dE = (\partial_N E)_{Vs} dN + (\partial_V E)_{NS} dV + (\partial_S E)_{NV} dS$$

L'ultimo addendo è il lavoro

$$\delta W, \quad dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (\partial_S E)_{NV} = T$$

La derivata parziale del primo addendo è il potenziale chimico  $u$ . [r] qualcosa qualcosa [r]

$$\frac{p}{T} (\partial_S V)_{NE} = 1 \implies \frac{p}{T} = (\partial_V S)_{NE}$$

[r] Nel sistema totale, siano fissati solamente  $N_i$ : possono cambiare  $V_i$  e  $E_i$  con vincoli fissati  $V = V_1 + V_2$  e  $E = E_1 + E_2$ . Per trovare la condizione di equilibrio, si massimizza la probabilità

$$P(E_1, V_1; E, V) = \frac{g_1(E_1, V_1) g_2(E - E_1, V - V_1)}{g(E, V)}$$

imponendo

$$\partial_{E_1} p = \partial_{V_1} p = 0$$

Dalla prima si ha  $T_1 = T_2$  che deriva da  $\partial_{E_1} S_1 = \partial_{E_2} S_2$ . Dalla seconda si ha

$$\partial_{V_1} S_1 = \partial_{V_2} S_2 \implies \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \implies p_1 = p_2$$

Questo è l'equilibrio termico e meccanico. Se anche le particelle possono cambiare [r] si ha una condizione in più

$$\partial_{N_1} S_1 = \partial_{N_2} S_2 \implies u_1 = u_2$$

[r] L'energia è

$$dE = u dN - p dV + T dS$$

da cui

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{u}{T} dN = \partial_N S dN + \partial_V S dV + \partial_E S dE$$

Fissato il volume,  $dV = 0$ , si ha

$$\partial_N S = -\frac{u}{T}$$

[r] qualcosa L'entropia è funzione  $S = S(N, V, E)$  dove tra parentesi ci sono le variabili naturali. Lo stesso per l'energia  $E = E(N, V, S)$ . [r] potenziali termodinamici

$$dE = (\partial_N E)_{VS} dN + (\partial_V E)_{NS} dV + (\partial_S E)_{NV} dS$$

[r]

$$dE = u dN - p dV + T dS$$

Quando si ha un potenziale termodinamico funzione di tre variabili, tale potenziale è adatto a descrivere sistemi con le tre variabili costanti. L'energia dipende dall'entropia, ma sistemi ad entropia costante sono strani. [r] Si vuole costruire un sistema in cui sono conservate  $N$ ,  $V$  e  $T$ . Si consideri l'energia  $F = E - TS$  libera di Helmholtz. Il differenziale è

$$dF = dE - S dT - T dS = u dN - p dV - S dT \implies F = F(N, V, T)$$

Questo potenziale termodinamico ha come variabili  $N$ ,  $V$  e  $T$ . Si è partiti dalla funzione  $E(N, V, S)$  e si è sottratto

$$TS = (\partial_S E) S$$

Questo modo di passare a funzioni di grandezze diverse è la trasformata di Legendre. Per esempio, si consideri  $F(N, V, T)$ . [r] Per temperature basse, si minimizza  $F$  [r]. Si vuole rimuovere il volume. Bisogna considerare il potenziale termodinamico

$$G = F - (\partial_V F) V = F + pV = E - TS + pV \implies G(N, \partial_V F, T)$$

cioè l'energia libera di Gibbs. Così si possono costruire potenziali termodinamici arbitrari. Per esempio

$$B(\partial_N E, V, S) = B(u, V, S) = E - (\partial_N E) N = E - uN$$

Si consideri un sistema definito dalle grandezze  $E$ ,  $N$  e  $V$ . Lo si raddoppia: il sistema complessivo presenta i valori doppi delle grandezze. Tuttavia, la temperatura non raddoppia, ma rimane identica: la temperatura è una grandezza intensiva, le altre tre sono estensive. Per una scrittura del tipo

$$dE = u dN - p dV + T dS$$

Si ha una somma di prodotti di quantità intensive ed estensive: l'entropia è una quantità estensiva, così come il potenziale chimico. [r] Per un oggetto estensivo, vale

$$f(\lambda x) = \lambda f(x)$$

cioè è una funzione omogenea di grado uno. L'energia  $E$  è una funzione omogenea

$$E(\lambda N, \lambda V, \lambda S) = \lambda E(N, V, S)$$

**Teorema.** Si consideri

$$df = (\partial_{x_j} f) dx_j$$

Se una funzione è omogenea allora

$$df \implies f = (\partial_{x_j} f) x_j$$

**Dimostrazione.** dim facoltativa. Si fissi  $(x, y, z)$ . Siano

$$\alpha(\lambda) = \lambda x, \quad \beta(\lambda) = \lambda y, \quad \gamma(\lambda) = \lambda z$$

[r]

Pertanto, da

$$dE = \mu dN - p dV + T dS$$

in forma finita si ha

$$E = \mu N - pV + TS$$

Il cui differenziale presenta sei termini. Confrontandolo con l'espressione sopra si ha

$$N d\mu - V dp - S dT = 0$$

cioè la relazione di Gibbs-Duhem. Questa relazione implica che le grandezze intensive non sono indipendenti, sebbene la relazione non ha utilità.

Si consideri nuovamente un sistema isolato diviso in due sottosistemi. Sia  $S$  grande rispetto a  $S_1$ . Il resto è la reservoir  $R$ . La probabilità è

$$P(E_1, E) = \frac{g_1(E_1)g_R(E - E_1)}{g(E)}$$

Data una energia arbitraria (parte di uno spettro discreto), si considera il rapporto

$$\frac{P(E_r, E)}{P(E_s, E)} = \frac{g_1(E_r)g_R(E - E_r)}{g_1(E_s)g_R(E - E_s)} = \frac{g_R(E - E_r)}{g_R(E - E_s)}$$

La seconda uguaglianza deriva dal fatto che se  $r$  ed  $s$  sono dei set completi di numeri quantici, allora la degenerazione è pari ad uno. Si possono sviluppare numeratore e denominatore in conseguenza della dimensione di  $S$  rispetto  $S_1$ . Per il numeratore si ha

$$\begin{aligned} g_R(E - E_r) &= \exp[\log(g_R(E - E_r))] = \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(E - E_r)\right] \\ &\approx \exp\left[\frac{1}{k_B} (S_R(E) - E_r \partial_E S_R(0))\right] \end{aligned}$$

Pertanto

$$\frac{P(E_r)}{P(E_s)} \approx \exp\left[-\frac{E_r - E_s}{k_B} \partial_E S_R\right] = \exp\left[-\frac{E_r - E_s}{k_B T}\right]$$

Il sistema  $S_1$  è caratterizzato da una temperatura  $T$ . Si passa da un formalismo  $n(E)$  ad un formalismo  $n(T)$ . Il formalismo è detto canonico. La temperatura di  $S_1$  è fissata.

### Lezione 3

**Osservazione.** In quanto l'energia è una funzione omogenea, vale

$$G = E - TS + pV = -pV + \mu N + TS - TS + pV \implies \mu = \frac{G}{N}$$

L'entalpia risulta essere

$$H = E + pV$$

Il cui differenziale è

$$dH = dE + p dV + V dp = \mu dN + T dS + V dp$$

per cui le variabili naturali sono  $N$ ,  $S$  e  $p$ . I potenziali termodinamici sono minimizzati all'equilibrio.

mer 30 nov  
2022 15:30



Fine parte aggiuntiva prima del reservoir [r]

Dalla relazione sulla probabilità si inferisce

$$P_r = ce^{-\beta E_r}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Dalla normalizzazione si ottiene

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Questa è la probabilità di trovare il sistema alla energia  $E_r$  quando non si ha degenerazione. Per la degenerazione si ha

$$P_r = \frac{g_r e^{-\beta E_r}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}$$

Il denominatore è detto funzione di partizione canonica  $Z_{\text{can}}$ , mentre la distribuzione canonica è  $P_r$ . Essa descrive la probabilità di trovare un sistema termostatoato ad energia  $E_r$ . La funzione di partizione è il punto di partenza di teorie statistiche. [r] Conoscendo la funzione di partizione canonica, si possono calcolare quantità importanti.

**Esempio.** Si consideri l'espressione

$$-\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = -\frac{1}{Z_{\text{can}}} \partial_\beta Z_{\text{can}} = -\frac{1}{Z_{\text{can}}} \partial_\beta \sum_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Z_{\text{can}}} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = \sum_l E_l P_l = \langle E \rangle$$

Un altro esempio è

$$\partial_V \log Z_{\text{can}} = -\frac{1}{Z_{\text{can}}} \sum_l \partial_V e^{-\beta E_l} = \frac{\beta}{Z_{\text{can}}} \sum_l (\partial_V E_l) e^{-\beta E_l}$$

Il volume compare all'interno dell'energia. Si ottiene

$$-\frac{1}{\beta} \partial_V \log Z_{\text{can}} = \sum_l (-\partial_V E_l) P_l = -\langle \partial_V E \rangle = \langle p \rangle$$

Conoscendo la funzione di partizione canonica si può calcolare l'entropia e anche l'energia libera di Helmholtz.

Noto

$$E = F + TS, \quad dF = \mu dN - p dV - S dT, \quad S = -(\partial_T F)_{NV}$$

[r]

Pertanto

$$E = F + TS = F - T \partial_T F = -T^2 \left( \partial_T \frac{F}{T} \right)$$

[r] calcoli calcoli

$$F = -k_B T \log Z_{\text{con}}$$

[r]

**Gas ideale.** Si calcola la funzione di partizione per un gas perfetto. Esso è un gas non interagente. I veri gas sono abbastanza rarefatti. La distanza media tra due molecole è grande e l'interazione si può trascurare. Studiando un gas confinato non interagente, si possono ricavare dei risultati in accordo con la teoria macroscopica. Si calcola la funzione di partizione per un sistema di  $N$  particelle libere confinate in un volume  $L^3$ . Dalla definizione

$$Z_{\text{can}} = \sum_l e^{-\beta E_l}$$

dove  $E_l$  sono i livelli energetici di tutto il sistema [r]. L'energia del sistema complessivo si può scrivere come energia di singola particella.

Si considerino tre particelle non interagenti e uguali tra loro. L'hamiltoniana è

$$\hat{H}_3 = \sum_j \hat{h}(j)$$

Si supponga che ogni particella abbia solamente due livelli:  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_1$ . Se il sistema consiste di particelle non [r]. Lo stato fondamentale vede tutte le particelle nello stato  $\varepsilon_0$ . L'energia è  $E = 3\varepsilon_0$ . Il primo livello eccitato ha energia  $E = 2\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ . Il secondo livello è  $E = \varepsilon_0 + 2\varepsilon_1$ . Il terzo livello è  $E = 3\varepsilon_1$ . La funzione di partizione è

$$Z_{\text{can}} = \sum_l e^{-\beta E_l} = e^{-3\beta\varepsilon_0} + 3e^{-\beta(2\varepsilon_0+\varepsilon_1)} + 3e^{-\beta(\varepsilon_0+2\varepsilon_1)} + e^{-3\beta\varepsilon_1}$$

L'energia media del sistema è

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = \frac{3\varepsilon_0 e^{-3\beta\varepsilon_0} + 3(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1) e^{-\beta(2\varepsilon_0+\varepsilon_1)} + 3(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1) e^{-\beta(\varepsilon_0+2\varepsilon_1)} + 3\varepsilon_1 e^{-3\beta\varepsilon_1}}{e^{-3\beta\varepsilon_0} + 3e^{-\beta(2\varepsilon_0+\varepsilon_1)} + 3e^{-\beta(\varepsilon_0+2\varepsilon_1)} + e^{-3\beta\varepsilon_1}}$$

Se  $\beta \rightarrow 0$  cioè  $T \rightarrow \infty$ , allora

$$\langle E \rangle \rightarrow \frac{3\varepsilon_0 + 3(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1) + 3(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1) + 3\varepsilon_1}{8}$$

Si ha la stessa probabilità di occupare ogni livello [r]. La degenerazione fa comparire delle preferenze

$$P(3\varepsilon_0) = \frac{e^{-3\beta\varepsilon_0}}{Z_{\text{can}}} \rightarrow \frac{1}{8}, \quad P(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1) \rightarrow \frac{3}{8}$$

Nel limite  $\beta \rightarrow \infty$  cioè  $T \rightarrow 0$ , si ha

$$P(3\varepsilon_0) = \frac{e^{-3\beta\varepsilon_0}}{Z_{\text{can}}} \rightarrow 1$$

[r]

Per una sola particella, la funzione di partizione di singola particella è

$$Z_I = e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_1} \implies Z_I^3 = Z_{\text{can}}$$

Elevando la funzione di partizione al numero di particelle si ottiene la funzione canonica

$$Z_{\text{can}} = Z_I^N$$

L'energia media è

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = N(-\partial_\beta \log Z_I)$$

[r] Si ha

$$-\partial_\beta \log \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_n \varepsilon_n \frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{Z_I} = \langle \varepsilon \rangle$$

Si ottiene la distribuzione di probabilità di Boltzmann

$$P_n = \frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}}$$

Per i sistemi non interagenti, risulta comodo studiare il problema della singola particella.

Ritornando al gas di  $N$  particelle non interagenti confinate nel volume  $L^3$ . La funzione di partizione è

$$Z_{\text{can}} = Z_I^N, \quad Z_I = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

L'energia di una particella in una scatola è

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = C(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_j \in \mathbb{N}$$

Pertanto

$$Z_I = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\beta C(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = \left( \sum_{n_x} e^{-\beta C n_x^2} \right) \left( \sum_{n_y} e^{-\beta C n_y^2} \right) \left( \sum_{n_z} e^{-\beta C n_z^2} \right) = (Z_I^{1D})^3$$

In una dimensione, la funzione di partizione di una particella si può approssimare

$$Z_I^{1D} = \sum_n e^{-\beta C n^2}, \quad \beta C = \frac{1}{k_B T} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2}$$

Si consideri un sistema macroscopico con grandezze

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = \frac{1}{11603} \text{ eV K}^{-1}, \quad \hbar = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}, \quad m_e = 511 \text{ keV}/c^2$$

la costante  $C$  è piccola rispetto l'energia termica  $k_B T \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$  (per  $T = 300 \text{ K}$ ). A tutti gli effetti, i livelli sono continui perché vicinissimi. Pertanto si può usare l'approssimazione

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta C n^2} \approx \int_1^{\infty} e^{-\beta C n^2} dn \approx \int_0^{\infty} e^{-\beta C n^2} dn$$

La seconda approssimazione è giustificata dal fatto che l'integrando è quasi l'unità fino a quando  $n$  non diventa grande. Pertanto

$$Z_I^{1D} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta C}} = \frac{L}{\hbar} \sqrt{\frac{k_B T m}{2\pi}}$$

In tre dimensioni si ha

$$Z_I = (Z_I^{1D})^3 \propto L^3 = V \implies Z_I = \frac{V}{V_Q}$$

dove si ha il volume quantistico

$$V_Q = \lambda_T^3, \quad \lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

La funzione di partizione canonica del gas completo è

$$Z_{\text{can}} = \left( \frac{V}{V_Q} \right)^N$$

La pressione media è

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_V \log Z_{\text{can}} = \frac{1}{\beta} \partial_V \log V^N = \frac{N}{\beta} \partial_V \log V = \frac{N}{\beta V} \implies \langle p \rangle V = \frac{N}{\beta} = N k_B T$$

L'energia media è

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = N(-\partial_\beta \log Z_I) = N(-\partial_\beta \log \beta^{-\frac{3}{2}}) = \frac{3}{2} N k_B T$$

Si ha un problema nella teoria sviluppata quando si cerca una espressione per l'entropia. Vale

$$F = -k_B T \log Z_{\text{can}} = E_T S \implies S = \frac{E}{T} - \frac{F}{T} = \frac{3}{2} N k_B + k_B \log Z_{\text{can}}$$

Se  $N$  raddoppia allora pure  $S$  perché è una quantità estensiva. Tuttavia il secondo addendo non va bene: il problema si cela in  $Z_{\text{can}} = Z_I^N$  [r]. Si è compiuto l'errore di distinguere le particelle. [r]

## Lezione 4

Si sviluppa un formalismo per la meccanica statistica quantistica. Si calcola l'entropia. Come precedentemente

lun 05 dic  
2022 15:30

$$\begin{aligned} S &= \frac{E - F}{T} = \frac{3}{2}k_B T - k_B \log Z_I^N = \frac{3}{2}k_B T - k_B N \log \frac{V}{V_Q} \\ &= \frac{3}{2}k_B T - k_B N (\log V - \log V_Q) = N k_B \left[ \frac{3}{2} - \log V + \log \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^3 \right] \end{aligned}$$

[r] L'entropia scritta così ha variabili naturali  $N$ ,  $V$  e  $T$ . Ma la si vuole scrivere in termini di  $N$ ,  $V$  e  $E$  per osservare il fatto che sia estensiva. [r] Si utilizza il valor medio dell'energia

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \implies k_B T = \frac{2E}{3N}$$

Da cui

$$\begin{aligned} S(N, V, E) &= N k_B \left[ \frac{3}{2} - \log V + \log \left( \frac{h}{\sqrt{\frac{4}{3}\pi m E}} \right)^3 \right] \\ &= N k_B \left[ \frac{3}{2} - \log V + 3 \log h - \frac{3}{2} \log \left( \frac{4}{3}\pi m \frac{E}{N} \right) \right] \end{aligned}$$

[r] Il termine  $\log V$  implica

$$S(\lambda N, \lambda V, \lambda E) \neq \lambda S(N, V, E)$$

Si hanno dei problemi con l'entropia perché si constano gli stati diversi accessibili. Il problema risiede nell'utilizzo della formula

$$Z_{\text{can}} = Z_I^N$$

Quando si sono elencate e sommate i micro stati, si sono rese le particelle distinguibili. L'equazione sopra è valida per particelle distinguibili. I casi in cui questo succede sono pochi. Il metodo per correggere la distinguibilità utilizza le statistiche quantistiche. Tuttavia, esiste un limite nel quale si può trovare una correzione alla formula precedente.

**Definizione.** Dicasi stati termicamente accessibili tutti gli stati per cui vale  $e^{-\beta \varepsilon} \gg 0$ . Per alte temperature, gli stati accessibili sono tanti [r].

Se il numero di livelli  $m$  termicamente accessibili sono molto maggiori del numero di particelle  $N$  indistinguibili, allora la funzione di partizione canonica è data dall'espressione

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

Quando non si tiene conto di distribuzioni statistiche, allora per particelle distinguibili vale  $Z_{\text{can}} = Z_I^N$ . Mentre per  $m \gg N$  si ottiene nuovamente una trattazione classica perché è poco probabile che due particelle si trovino nella stessa energia  $\varepsilon_n$  [r].

Per particelle distinguibili vale  $Z_{\text{can}} = Z_I^N$ . Per particelle indistinguibili, se  $m \gg N$  (cioè  $T \rightarrow \infty$ ) allora

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

Altrimenti servono le statistiche quantistiche (Fermi-Dirac o Bose-Einstein). Si vede un risultato ottenuto dalla derivazione delle due statistiche quantistiche:

$$V_Q = \lambda_T^3, \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

La radice ha le dimensioni di un momento: essa è una stima del momento lineare. Dunque,  $\lambda_T$  ricorda una lunghezza d'onda di de Broglie ( $\lambda_p \sim \hbar$ ) che si associa ad una particella. La lunghezza d'onda termica  $\lambda_T$  ha il significato di estensione spaziale della particella. Ad ogni grandezza nello spazio si può associare una sfera che rappresenta il volume quantistico. Due particelle (descritte come onde) che si sovrappongono, poi non possono essere più riassociate alle particelle iniziali: esse sono indistinguibili. I sistemi per cui ci si aspetta indistinguibilità sono quelli con massa piccola, temperature basse. Gli elettroni hanno comportamento quantistico a grandi temperature: in un metallo di conduzione, gli elettroni si trovano sempre in condizioni di elevata degenerazione quantistica. Si fissi la temperatura e la massa. Avvicinando due particelle, cioè aumentando la densità, la situazione di particelle distinguibili diventa una situazione di particelle indistinguibili. Dunque, alle condizioni sopra bisogna aggiungere anche l'elevata densità. Il gas di elettroni di conduzione di un metallo ha tutte e tre le caratteristiche. In particolare, hanno una densità pari a

$$\frac{N}{V} \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

Se il volume per particella  $\frac{V}{N}$  è molto minore del volume quantistico  $V_Q$  allora si ha una elevata degenerazione quantistica.

Se c'è bassa degenerazione quantistica, questo non implica che si possono trattare in modo distinguibili perché le particelle si muovono. Prima o poi due particelle si sovrappongono e cade la distinguibilità. Si ha bassa degenerazione quantistica, ma le particelle sono indistinguibili. Il formalismo da utilizzare è ancora

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

Esiste anche un caso in cui si hanno sempre particelle distinguibili: questo succede nei cristalli perché i nuclei non si possono muovere (però la temperatura non deve essere bassa). I nuclei oscillano attorno una posizione di equilibrio e, se il volume quantistico è più grande, allora non si ha sovrapposizione:

$$Z_{\text{can}} = Z_I^N$$

Per tutti gli altri casi bisogna usare statistiche quantistiche.

**Stima della lunghezza d'onda termica.** Si stima la lunghezza d'onda termica per un gas di elettroni?  $RT$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \approx 10^{-8} \text{ m}, \quad \lambda_T^3 = V_Q \approx 10^{-25} \text{ m}^3, \quad \frac{V}{N} \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3} \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

Si ha una grande degenerazione quantistica  $V_Q \gg \frac{V}{N}$ .

I calcoli per la distinzione tra particelle distinguibili o meno non cambiano tanto. Ad esempio, per l'energia media si ha

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = -N \partial_\beta \log Z_I, \quad \langle E \rangle = -\partial_\beta (\log Z_I^N - \log N!) = -N \partial_\beta \log Z_I$$

Lo stesso per la pressione. Tuttavia, si è trovata una quantità che dipende dalla distinguibilità: l'entropia perché conta gli stati.

Dal punto di vista della meccanica classica, non è facile definire due particelle distinguibili [r].

### 3 Formalismo gran canonico

Il modo naturale di derivare le statistiche quantistiche fa uso del formalismo (ensemble) gran canonico ( $\mu, V, T$ ). Non si conserva più il numero di molecole. [r] canonico qualcosa. La probabilità [r]

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_{\text{can}}}$$

Il sistema si può trovare a stati ad energia diversa. La probabilità si può calcolare come casi favorevoli su casi totali. Si può considerare il sistema e replicarlo più volte. Tale insieme di più sistemi identici produce misure di energia diverse. [r]

Si può pensare un gas di particelle non interagenti come repliche di un sistema costituito da una singola particella. La probabilità [r] data dalla distribuzione di Boltzmann è

$$P_r = e^{-\beta \varepsilon_r}$$

Il gas è l'ensemble micro canonico statistico per particelle non interagenti. Esso è l'ensemble micro canonico statistico riferito al sistema costituito da una singola particella.

**Ensemble gran canonico.** Si parte dal sistema del reservoir costituito da  $S_1$  e  $R$ . [r]

$$\frac{P(E_r)}{P(E_s)} = \frac{g_R(E - E_r)}{g_R(E - E_s)} = \frac{\exp[\log g_R(E - E_r)]}{\exp[\log g_R(E - E_s)]} = \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(E - E_r)\right]}{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(E - E_s)\right]} \approx \dots$$

[r] Nel formalismo gran canonico si rilassa l'ipotesi di conservazione delle particelle. Il numero di particelle del reservoir è talmente grande che scambiandone qualcuna, il numero non cambia.

[r] Come prima [r]

$$\frac{P(E_r, N_1)}{P(E_s, N_2)} = \frac{g_R(E - E_r, N - N_1)}{g_R(E - E_s, N - N_2)} = \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(E - E_r, N - N_1)\right]}{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(E - E_s, N - N_2)\right]}$$

Si applica

$$N_1 \ll N, \quad N_2 \ll N, \quad E_r \ll E, \quad E_s \ll E$$

da cui si ottiene

$$S(E - E_r, N - N_1) \approx S(E, N) - (\partial_E S) E_r - (\partial_N S) N_1 = S(E, N) - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu}{T} N_1$$

e lo stesso per  $E_s$  ed  $N_2$ . Pertanto

$$\frac{P(E_r, N_1)}{P(E_s, N_2)} = \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(N, E) - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu}{T} N_1\right]}{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(N, E) - \frac{E_s}{T} + \frac{\mu}{T} N_2\right]} = \exp[-\beta(E_r - E_s - \mu(N_1 - N_2))]$$

Dunque

$$P(E_r, N_1) = c \exp[-\beta(E_r - \mu N)]$$

La costante si ricava dalla normalizzazione ed è la funzione di partizione gran canonica

$$c^{-1} = \sum_N \sum_{r(N)} \exp[-\beta(E_r - \mu N)] = Z_{\text{gr}}$$

Essa dipende da  $\mu$ ,  $T$  e  $V$ . Quindi

$$P(E_r, N_1) = \frac{\exp[-\beta(E_r - \mu N)]}{Z_{\text{gr}}}$$

La funzione di partizione si può scrivere come

$$Z_{\text{gr}} = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{r(N)} e^{-\beta E_r}$$

Dove la seconda sommatoria è la  $Z_{\text{can}}(N)$ .

## Lezione 5

 mar 06 dic  
2022 15:30

**Osservazione.** Gli insiemi di numeri quantici  $\{r\}$  ed  $\{N\}$  sono legati tra loro: un set completo di numeri quantici dipende dal numero di particelle.

**Osservazione.** Il numero medio di particelle è

$$\frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log Z_{\text{gr}} = \frac{1}{Z_{\text{gr}} \beta} \sum_{N,r} \partial_{\mu} e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{N,r} N e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \langle N \rangle$$

**Osservazione.** Nell'ensemble canonico l'energia libera di Helmholtz

$$F = F(N, V, T) = E - TS, \quad dF = \mu dN - p dV - S dT, \quad -S = (\partial_T F)_{NV}$$

è legata alla funzione di partizione canonica dalla relazione

$$F = -k_B T \log Z_{\text{can}}$$

Ora si consideri un potenziale termodinamico  $\Omega(\mu, T, V)$  ricavato dalla trasformata di Legendre di  $F$ :

$$\Omega = F - \mu N \implies d\Omega = \mu dN - p dV - S dT - \mu dN - N d\mu$$

Tuttavia

$$\Omega = E - TS - \mu N = -\partial_{\beta} \log Z_{\text{gr}} + T \partial_T \Omega, \quad -S = (\partial_T \Omega)_{\mu V}$$

Infatti si nota

$$-\partial_{\beta} \log Z_{\text{gr}} = -\frac{1}{Z_{\text{gr}}} \partial_{\beta} \sum_{N,r} e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{N,r} (E_r - \mu N) e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle$$

Si è trovata una relazione analoga a quella che lega  $F$  e  $Z_{\text{can}}$ . Ripetendo conti simili si ottiene

$$\Omega = -k_B T \log Z_{\text{gr}}$$

**Osservazione.** Vale

$$Z_{\text{gr}} = \sum_N \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_r e^{-\beta E_r}$$

dove la seconda sommatoria è pari a  $Z_{\text{can}}(N, V, T)$ . Per un gas ideale di particelle non interagenti a bassa degenerazione quantistica si ha

$$Z = \frac{Z_I^N}{N!} = \left( \frac{V}{V_Q} \right)^N \frac{1}{N!}$$

da cui si ottiene

$$Z_{\text{gr}} = \sum_N e^{\beta \mu N} \left( \frac{V}{V_Q} \right)^N \frac{1}{N!} = \sum_N \frac{y^N}{N!}, \quad y \equiv e^{\beta \mu} \frac{V}{V_Q} \implies Z_{\text{gr}} = e^y, \quad \log Z_{\text{gr}} = y$$

Pertanto

$$\Omega = -k_B T \log Z_{\text{gr}} = -k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{V}{V_Q}$$

Notando

$$\langle N \rangle = -\partial_{\mu} \Omega = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{V}{V_Q}$$

si ottiene

$$\Omega = -k_B T \langle N \rangle$$

In un gas ideale, il potenziale gran canonico è una misura diretta dell'energia termica.

**Osservazione.** Noto

$$p = -(\partial_V \Omega)_{T\mu}, \quad \Omega = -k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} Z_I = -k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{V}{V_Q}$$

si ottiene

$$p = k_B T \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{V_Q} = k_B T \frac{\langle N \rangle}{V} \implies pV = \langle N \rangle k_B T$$

Vale ancora la relazione dei gas perfetti trovata nell'ensemble canonico, ma con  $\langle N \rangle$  al posto di  $N$  (conservato).

### 3.1 Sistemi non interagenti

Per sistemi non interagenti, l'energia totale è la somma delle energie di singola particella

$$E = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}$$

Il coefficiente  $n_{\alpha}$  è detto numero di occupazione e descrive quante particelle si trovano nello stato caratterizzato dal set completo di numeri quantici  $\alpha$ . Tenere conto dell'indistinguibilità delle particelle significa, per un sistema non interagente, passare da contare gli scambi tra gli atomi

$$Z_{\text{can}} = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

alla funzione di partizione

$$Z_{\text{can}} = \sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}} = \sum_{\{n_{\alpha}\}} \prod_{\alpha} (e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}})^{n_{\alpha}}, \quad \sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$$

si somma su tutte le successioni  $\{n_{\alpha}\}$  di numeri di occupazione tali per cui  $\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$ . Si consideri

$$\sum_N Z_{\text{can}} = \sum_N \sum_{\{n_{\alpha}\}} \prod_{\alpha} (e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}})^{n_{\alpha}}, \quad \sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$$

Data la somma su  $N$ , allora non si ha più alcuna limitazione sulla somma di  $n_{\alpha}$ . La sommatoria

$$\sum_N \sum_{\{n_{\alpha}\}}, \quad \sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$$

diventa una sommatoria su tutte le famiglie  $\{n_{\alpha}\}$  di numeri di occupazione, non solo quelli la cui somma è  $N$ :

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha}$$

Pertanto

$$\sum_N Z_{\text{can}} = \sum_{\{n_{\alpha}\}} \prod_{\alpha} (e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}})^{n_{\alpha}} = \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}})^n$$

**Esempio.** Ci si convince della validità della relazione precedente tramite un esempio. Si consideri l'ultima uguaglianza. Si prendono alcune famiglie  $\{n_{\alpha}\}_i$ , si calcola il valore corrispondente alla sommatoria di sinistra e si mostra che tali termini compaiono anche nella produttoria di destra. Si considerino le famiglie

$$\begin{aligned} \{n_{\alpha}\}_1 &= (0, 0, 0, 0, \dots), & \{n_{\alpha}\}_2 &= (1, 0, 0, 0, \dots) \\ \{n_{\alpha}\}_3 &= (1, 1, 0, 0, \dots), & \{n_{\alpha}\}_4 &= (1, 1, 6, 0, \dots) \end{aligned}$$



Il membro di sinistra è

$$\sum_{\{n_\alpha\}} \prod_{\alpha} (e^{-\beta \varepsilon_\alpha})^{n_\alpha} = 1 + e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_0} e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_0} e^{-\beta \varepsilon_1} e^{-6\beta \varepsilon_2}$$

Il membro di destra è

$$\prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \varepsilon_\alpha})^n = (1 + e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-2\beta \varepsilon_0} + \dots)(1 + e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-2\beta \varepsilon_1} + \dots)(1 + e^{-\beta \varepsilon_2} + e^{-2\beta \varepsilon_2} + \dots) \dots$$

Moltiplicando tutti gli 1 si ha il primo addendo della sommatoria del membro di sinistra. Moltiplicando  $e^{-\beta \varepsilon_0}$  per tutti gli 1 a destra si ottiene il secondo addendo. Moltiplicando  $e^{-\beta \varepsilon_0}$  per  $e^{-\beta \varepsilon_1}$  e tutti gli 1 successivi si ottiene il terzo addendo. Moltiplicando  $e^{-\beta \varepsilon_0}$  per  $e^{-\beta \varepsilon_1}$ ,  $e^{-6\beta \varepsilon_2}$  e per tutti gli 1 seguenti ( $\alpha \geq 3$ ) si ottiene il quarto addendo. Così via per sistemi più complicati.

Si consideri la funzione di partizione gran canonica  $Z_{\text{gr}}$ . Se il sistema è non interagente allora

$$E = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}, \quad N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$$

Dunque la funzione di partizione diventa

$$\begin{aligned} Z_{\text{gr}} &= \sum_{N,r} e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \sum_{N\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \mu n_{\alpha})} \\ &= \sum_{N\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)} = \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)})^n \end{aligned}$$

La stessa argomentazione fatta per  $\sum_N Z_{\text{can}}$  vale anche in questo caso, accorgendosi che i livelli sono spostati di  $\mu$ .

### 3.2 Distribuzioni Bose-Einstein e Fermi-Dirac

Dall'espressione della funzione di partizione

$$Z_{\text{gr}} = \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)})^n$$

si ricavano le distribuzioni di Bose-Einstein e Fermi-Dirac. Il pedice  $\alpha$  indica un insieme completo di numeri quantici di singola particella, mentre la sommatoria è effettuata su tutti i possibili numeri  $n$  di occupazione. Si nota che la relazione

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log Z_{\text{gr}}$$

vale anche per i sistemi interagenti. Utilizzando l'espressione per  $Z_{\text{gr}}$  si può trovare, per i sistemi non interagenti,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log \left[ \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)})^n \right] = \sum_{\alpha} \left[ \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log \sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)})^n \right]$$

Sia  $n_{\alpha}$  il numero di occupazione del livello  $\alpha$ . Devono valere le relazioni

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}, \quad \langle N \rangle = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle$$

Confrontandole con l'espressione precedente si ottiene

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log \sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)})^n$$

Esso è il numero medio di occupazione dello stato specificato dall'insieme completo di numeri quantici.

**Fermioni.** In un sistema di fermioni, una sola particella può avere un dato insieme completo di numeri quantici  $\alpha$  (notare che la proiezione del momento magnetico di spin,  $m_s$ , è incluso in  $\alpha$ ). L'indice  $n$  può solo assumere due valori:  $n = 0, 1$  (nessuna o una particella). L'espressione precedente diventa

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \log[1 + e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}] = \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}$$

Si definisce la distribuzione di Fermi-Dirac

$$f^{\text{FD}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

Essa rappresenta l'occupazione media del livello  $\varepsilon$  in assenza di degenerazione. La presenza dell'addendo uno al denominatore rende tale distribuzione diversa da quella di Boltzmann. Esiste un metodo più elegante e naturale di derivazione di tale distribuzione in maniera quantistica. Si noti che il potenziale chimico  $\mu$  è legato al numero di particelle dalla relazione

$$\langle N \rangle = \sum_\alpha \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}$$

Se non fosse presente +1 allora il potenziale chimico fa da costante di normalizzazione alla distribuzione di Boltzmann. Si deve calcolare il potenziale chimico in modo implicito. Spesso si scrive  $N$  al posto di  $\langle N \rangle$ : si sottintende che si stiano considerando sistemi grandi in cui le fluttuazioni relative sono trascurabili

$$\frac{\delta N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Si studiano alcuni limite interessanti

- per  $\varepsilon = \mu$  si ha  $f^{\text{FD}} = \frac{1}{2}$ ;
- per  $\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow -\infty$  si ha  $f \rightarrow 1$ ; se  $\varepsilon - \mu < 0$ , allora per  $T \rightarrow 0$  si ha  $f \rightarrow 1$ ;
- per  $\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow \infty$  si ha  $f \rightarrow 0$ ; se  $\varepsilon - \mu > 0$ , allora per  $T \rightarrow 0$  si ha  $f \rightarrow 0$ ;

La distribuzione ha codominio tra 0 ed 1, pertanto risulta utile interpretarla come probabilità. Il potenziale chimico a  $T = 0$  è detto energia di Fermi

$$\mu(N, V, T = 0) \equiv \varepsilon_F$$

A temperatura nulla, i livelli energetici al di sotto dell'energia di Fermi sono tutti occupati, mentre i livelli al di sopra sono vuoti. L'energia di Fermi corrisponde al livello energetico massimo a temperatura nulla.

**Bosoni.** Nell'espressione del numero medio di occupazione

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \log \sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)})^n$$

sono presenti tutti i valori di  $n \in \mathbb{N}_0$ . Si noti che se  $\varepsilon_\alpha - \mu < 0$  allora

$$\sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)})^n \rightarrow \infty$$

Affinché la formula abbia senso, si pone  $\varepsilon_\alpha > \mu$ : in un sistema bosonico, il potenziale chimico è sempre minore dello stato fondamentale di singola particella. Se  $\varepsilon_\alpha > \mu$ , allora si pone  $x \equiv e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}$  per ottenere

$$\sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)})^n = \sum_n x^n = \frac{1}{1 - x} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}}$$

da cui si ricava

$$\langle n_\alpha \rangle = -\frac{1}{\beta} \partial_\beta \log(1 - e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1}$$

Si definisce la distribuzione di Bose-Einstein

$$f^{\text{BE}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}, \quad \varepsilon > \mu$$

## Lezione 6

lun 12 dic  
2022 15:30

**Osservazione.** Le due distribuzioni ricavate differiscono per il segno dell'uno a denominatore. Se  $e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1$  per ogni  $\alpha$ , allora

$$\langle n_\alpha \rangle_{\text{FD}} = \langle n_\alpha \rangle_{\text{BE}} = e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}$$

Si impone che il numero medio totale di particelle sia  $N$ :

$$\sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle = \langle N \rangle = N = \sum_\alpha e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \implies e^{\beta\mu} = \frac{N}{\sum_\alpha e^{-\beta\varepsilon_\alpha}}$$

da ciò segue

$$\langle n_\alpha \rangle_{\text{FD}} = \langle n_\alpha \rangle_{\text{BE}} = \frac{N e^{-\beta\varepsilon_\alpha}}{\sum_\alpha e^{-\beta\varepsilon_\alpha}} = N P_\alpha$$

cioè il numero medio di occupazione  $N P_\alpha$  che si otterrebbe con Boltzmann, ovvero utilizzando una statistica classica. Per questo si dice che  $e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1$  per ogni  $\alpha$  è il limite classico (principio di corrispondenza). Si noti che in tale limite, i numeri di occupazione sono molto minori dell'unità: si è nelle condizioni in cui

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

cioè particelle indistinguibili.

Esiste un punto in termini di  $\varepsilon - \mu$  in cui le due distribuzioni coincidono. Quando questo avviene, si può usare la statistica classica con  $Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$  altrimenti bisogna usare FD o BE.

**Osservazione.** Se  $N$  è piccolo, allora si è in regime classico (fissato  $V$  si hanno gas diluiti  $\frac{N}{V} \rightarrow 0$ ). Dato che

$$N = \sum_\alpha \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \pm 1}$$

il denominatore dev'essere grande  $e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1$  per ogni  $\alpha$ . Si dimostra di seguito che si ottiene il limite classico per

$$\frac{V}{N} \gg V_Q = \lambda_T^3 = \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}$$

cioè se  $T \rightarrow \infty$  e/o  $\frac{N}{V} \rightarrow 0$  e/o la massa delle particelle è grande.

### 3.3 Gas di elettroni non interagenti

Gli elettroni della banda di conduzione dei metalli sono poco legati agli atomi. Alcune loro proprietà possono essere ben comprese trattandoli come un gas di particelle libere non interagenti. Un'approssimazione accettabile consiste nel trascurare la repulsione tra gli elettroni: nel sistema reale esiste uno sfondo (background) di carica positiva data dai nuclei. Si può pensare che, in media, l'interazione attrattiva con lo sfondo positivo cancelli la repulsione tra gli elettroni.

Gli elettroni non si trovano mai nel limite classico a causa della loro massa  $m_e \approx 9 \times 10^{-31}$  kg e della loro densità  $\rho_{\text{el}} \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . Si studia in dettaglio un gas di elettroni non interagenti

come un insieme di  $N$  fermioni con spin  $s = \frac{1}{2}$  in una scatola, trascurando completamente ogni interazione. Gli autovalori dell'hamiltoniana del sistema, cioè l'energia, sono dati da

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = c(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad c = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2}, \quad n_i \in \mathbb{N}_0, \quad \sum_i n_i > 0$$

Lo stato di particella singola è totalmente specificato dall'insieme completo di numeri quantici  $\alpha = (n_x, n_y, n_z, m_s)$  dove  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . La statistica che descrive i fermioni è

$$f_{n_x n_y n_z m_s} = \frac{1}{e^{\beta(c n^2 - \mu)} + 1}$$

Si ha degenerazione. Dal conteggio dei singoli stati si passa all'energia passando per la degenerazione. Per passare dalla statistica sopra ad una funzione della sola energia si deve calcolare la degenerazione. Quella riguardo lo spin è banale

$$f_{n_x n_y n_z} = \sum_{m_s} f_{n_x n_y n_z m_s} = \frac{2}{e^{\beta(c n^2 - \mu)} + 1}$$

Quella riguardo gli altri tre numeri quantici è più complicata. Non si può calcolare analiticamente la degenerazione, ma si può dare una stima accurata dell'andamento medio. Nello spazio  $(n_x, n_y, n_z)$ , gli stati formano un reticolo cubico semplice nell'ottante positivo. Le celle elementari del reticolo hanno volume unitario. Ogni punto del reticolo appartiene ad otto cubi elementari diversi. Ogni cubo tocca otto punti (cioè i propri vertici): si ha una corrispondenza biunivoca tra i cubi ed i punti. Si vuole stimare il numero di punti in un volume  $V$  come  $\frac{V}{V_{\text{cubo}}}$  cioè il numero di stati con  $n^2 < n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ . Nello spazio  $(n_x, n_y, n_z)$  un possibile valore di energia equivale ad un possibile valore di  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ . Si passa al continuo. Il volume dell'ottavo di sfera nell'ottante positivo contiene un numero di punti

$$N(n) = 2 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{\pi}{3} n^3$$

dove il fattore 2 tiene conto della degenerazione dovuta allo spin. Allo stesso modo

$$N(n + dn) = \frac{2}{8} \frac{4}{3} \pi (n + dn)^3 = \frac{\pi}{3} [n^3 + 3n^2 dn + o(dn)], \quad dn \ll N(n)$$

Pertanto, il numero di stati con  $n$  compreso tra  $n$  ed  $n + dn$  è

$$dN = N(n + dn) - N(n) \approx \pi n^2 dn$$

Questo equivale a dire che la degenerazione è

$$g(n^2) dn = \pi n^2 dn$$

Considerato

$$\varepsilon = c n^2 \implies n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{c}}, \quad dn = \frac{d\varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon c}}$$

La degenerazione in termini dell'energia diventa

$$dN = g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\pi}{2} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{c^{\frac{3}{2}}} d\varepsilon = \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}{2\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = A \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad c^{\frac{3}{2}} = \frac{\hbar^3 \pi^3}{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}$$

In generale, la densità degli stati per un gas di particelle libere di massa  $M$  e spin  $s$  contenute in una scatola di volume  $V = L^3$  risulta essere

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\pi}{4} (2s + 1) c^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad c = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2}$$

In una dimensione la degenerazione è  $\varepsilon^{-\frac{1}{2}}$  in quanto  $g \propto dn$ , mentre in due dimensione è costante,  $g \propto n dn$ . L'occupazione media del livello energetico  $\varepsilon$  risulta essere

$$g(\varepsilon)f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{A\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon, \quad A \equiv \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}}V}{2\pi^2\hbar^3}$$

Integrando tra 0 e  $\infty$ , si ottiene il numero di particelle: esso è identico ad ogni temperatura. Affinché ciò avvenga,  $\mu$  deve dipendere dalla temperatura. Nel limite  $T \rightarrow 0$  si sa

$$f(\varepsilon) \rightarrow \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$

Pertanto, il numero medio totale di particelle deve essere

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} A\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{3}\varepsilon_F^{\frac{3}{2}}A \implies A = \frac{3}{2}N\varepsilon_F^{-\frac{3}{2}}$$

da cui l'energia di Fermi risulta essere

$$\varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = \frac{3N}{2A} = \frac{3\rho\pi^2\hbar^3}{(2m_e)^{\frac{3}{2}}} \implies \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e}(3\pi^2\rho)^{\frac{2}{3}} \approx 10^{-18} \text{ J} \approx 5 \text{ eV}, \quad \rho = \frac{N}{V}$$

L'energia di Fermi è qualche elettronvolt. Questo è importante perché la deviazione della statistica di Fermi-Dirac dalla funzione gradino è significativa solo per

$$T \approx T_F \equiv \frac{\varepsilon_F}{k_B} \approx 10^4 - 10^5 \text{ K}$$

A temperatura intense (300 – 1500 K) la statistica è quasi un gradino con l'eccezione di una regione dell'ordine di  $k_B T$  tipicamente molto minore dell'energia di Fermi. L'energia media totale a  $T = 0$  è

$$U(0) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = A \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{3}{2}N\varepsilon_F^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$$

**Esempio.** Se  $\frac{V}{N} \gg V_Q$ , allora un gas di elettroni si trova al limite classico. Esso corrisponde a

$$e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1, \quad \forall \alpha$$

Se  $\varepsilon_\alpha - \mu < 0$  allora non si può mai arrivare al limite classico. Sia  $\varepsilon_\alpha > \mu$ . Nello stato fondamentale si ha  $\mu < 0$  e  $e^{\beta\varepsilon_\alpha} = 1$ . Affinché si approcci il limite classico bisogna richiedere  $e^{-\beta\mu} \gg 1$ . Il numero di stati nel limite classico è

$$N = A \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon \approx A e^{\beta\mu} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{A\sqrt{\pi}}{2\beta^{\frac{3}{2}}} e^{\beta\mu}$$

dove si utilizza

$$I_0(a) = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \implies -d_a I_0(a) = \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx$$

Da cui si ha

$$e^{-\beta\mu} = \frac{A\sqrt{\pi}}{2N\beta^{\frac{3}{2}}} = \frac{V}{N} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\pi}}{4\pi^2\hbar^3\beta^{\frac{3}{2}}} \gg 1 \implies \frac{V}{N} \gg \frac{1}{2} \left[ \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right]^3 = \frac{1}{2} V_Q$$

Pertanto

$$\frac{V}{N} \gg V_Q \implies Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

**Calore specifico a volume costante.** Dal corso di Fisica III, il calore specifico di un materiale isolante a basse temperature va come  $T^3$ . In un metallo si ha un andamento lineare: bisogna considerare il gas di conduzione degli elettroni. Il calore specifico a volume costante è

$$c_V = \partial_T U = \partial_T [U(T) - U(0)]$$

L'energia ad una temperatura arbitraria per un gas di elettroni non interagenti è

$$U(T) = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon$$

Si noti valere

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon$$

da cui segue

$$\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^\infty \varepsilon_F g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon = 0$$

## Lezione 7

Pertanto

mar 13 dic  
2022 15:30

$$\begin{aligned} \Delta U(T) &= U(T) - U(0) = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + 0 \\ &= \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^\infty \varepsilon_F g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon \\ &= \int_{\varepsilon_F}^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \varepsilon_F) g(\varepsilon) [f(\varepsilon, T) - 1] d\varepsilon \end{aligned}$$

Il calore specifico a volume costante risulta essere

$$c_V = \partial_T \Delta U = \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) g(\varepsilon) \partial_T f(\varepsilon, T) d\varepsilon$$

Si studia il limite  $T \ll T_F$ , cioè  $T \rightarrow 0$ . La derivata è (apprezzabilmente) diversa da zero attorno a  $\varepsilon \approx \varepsilon_F$ . Calcolare una funzione liscia come  $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$  solo in  $\varepsilon_F$  è una buona approssimazione

$$c_V \approx g(\varepsilon_F) \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) \partial_T f(\varepsilon, T) d\varepsilon$$

Si utilizza un'altra approssimazione. La statistica di Fermi-Dirac presenta una dipendenza dalla temperatura sia nel termine  $\beta$  che nel potenziale chimico  $\mu$ . Nel limite di basse temperature (si ricordi che  $T_F \approx 10^4$  K) il potenziale chimico varia lentamente con la temperatura e si può ipotizzare  $\mu(T) \approx \varepsilon_F$  quando si fa la derivata della statistica FD. Quindi, nel limite  $T \rightarrow 0$  si ha

$$\begin{aligned} c_V &\approx g(\varepsilon_F) \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) \partial_T \left[ e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} d\varepsilon = g(\varepsilon_F) \int_0^\infty \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}}}{(e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1)^2} d\varepsilon \\ &= g(\varepsilon_F) k_B^2 T \int_{-\beta \varepsilon_F}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \approx g(\varepsilon_F) k_B^2 T \int_{\mathbb{R}} \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2} dx, \quad x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \\ &= \frac{\pi^2}{3} g(\varepsilon_F) k_B^2 T \end{aligned}$$

Alla seconda riga, si approssima l'estremo inferiore d'integrazione:

$$\varepsilon_F \gg k_B T \iff -\beta \varepsilon_F = -\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \rightarrow -\infty$$

Si è trovata un'espressione del calore specifico di un gas di elettroni liberi nel limite di basse temperature (che è ampiamente applicabile). Inoltre, la linearità in  $T$  non è classicamente prevista. Infatti, per il gas ideale si ha

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \implies c_V = \partial_T U$$

cioè indipendente dalla temperatura.

### 3.4 Condensazione di Bose-Einstein

Si consideri un gas di  $N$  bosoni non interagenti con spin  $s = 0$ . Quando si è studiato il gas di elettroni non interagenti si è utilizzata la seguente soluzione valida ad ogni temperatura:

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{FD}}(\varepsilon, T) d\varepsilon, \quad f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta[\varepsilon - \mu(T)]} + 1}, \quad g(\varepsilon) = \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}$$

Per bosoni a spin nullo vale

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{BE}}(\varepsilon, T) d\varepsilon, \quad f_{\text{BE}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta[\varepsilon - \mu(T)]} - 1}, \quad g(\varepsilon) = \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}$$

La relazione per  $N$  vale solo per temperature sufficientemente alte,  $T > T_c$ . Si vede perché essa non vale per  $T \approx 0$  K e poi si spiega cos'è la temperatura critica  $T_c$ . Per i bosoni non vale il principio di esclusione di Pauli: nulla impedisce ad un sistema di minimizzare la propria energia collocando tutte le particelle nello stato fondamentale  $\varepsilon_0 = 0$ . Il valore zero è dato dal fatto che lo stato fondamentale della particella libera con condizioni periodiche al contorno ha energia zero. Se si usano condizioni di annullamento allora

$$\varepsilon_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \approx 0, \quad L \rightarrow \infty$$

Altrimenti si possono traslare i livelli e porre  $\varepsilon_0 = 0$ . Considerando i livelli discreti, vale

$$N = g_0 N(0) + g_1 N(1) + \dots$$

dove  $N(i)$  è il numero medio di particelle nello stato  $\varepsilon_i$  e  $g_i$  è la degenerazione di tale stato. Quando si passa al continuo si introduce  $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$  che non pesa lo stato fondamentale in quanto  $g(0) = 0$ : non è possibile che la soluzione

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{BE}}(\varepsilon) d\varepsilon$$

tenga conto correttamente del peso macroscopico dello stato fondamentale. Non appena la temperatura diventa abbastanza grande, invece, le particelle si distribuiscono in tanti stati, l'occupazione dello stato fondamentale non è macroscopica e l'espressione di  $N$  diventa corretta dato che trascurare l'occupazione dello stato fondamentale diventa una buona approssimazione. In generale, ci si aspetta la seguente situazione. In primo luogo, a basse temperature vale

$$N = N_0 + \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{BE}}(\varepsilon) d\varepsilon$$

dove  $N_0$  è il numero di particelle sullo stato fondamentale, possibilmente non tutte, ma in numero confrontabile con  $N$ . Il parametro  $N_0$  le conteggia tutte qualora  $T \rightarrow 0$ . In secondo luogo, per alte temperature le particelle sono quasi tutte in stati eccitati

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{BE}}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Si cerca la temperatura a cui si ha la transizione.

**Osservazione.** Per  $T \approx 0$  K si ha

$$N \approx N_0 = f(0) = \frac{1}{e^{\beta(0-\mu)} - 1} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

Per i bosoni deve valere

$$\varepsilon - \mu > 0, \quad \forall \varepsilon \iff \mu < 0$$

Se  $N$  dev'essere un numero macroscopico per  $T \approx 0$  K ( $\beta \rightarrow \infty$ ) allora  $e^{-\beta\mu} \approx 1$  cioè  $\mu \approx 0$ . Questo fornisce un suggerimento su come calcolare la temperatura critica  $T_c$  (e quindi  $\beta_c$ ) che separa i due casi sopra riportati: si impone  $\mu = 0$ . Si ha

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta_c \varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Per  $T < T_c$  non si può mai correggere  $\mu$ . L'espressione

$$\int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

fornisce un risultato macroscopico. La condizione limite è ottenuta per  $\mu = 0^-$  e  $\beta = \beta_c$ . Equivalentemente si può definire  $T_c$  come la temperatura al di sopra della quale l'occupazione dello stato fondamentale cessa di essere macroscopica. Si calcola la temperatura critica. Dall'espressione trovata per  $N$  sopra si ha

$$\frac{N}{V} = n = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta_c \varepsilon} - 1} d\varepsilon \implies k_B T_c \approx 6.6 \frac{\hbar^2}{2m} n^{\frac{2}{3}}$$

L'integrale si può calcolare analiticamente tramite la funzione zeta di Riemann

$$\Gamma(s)\zeta(s) = \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx, \quad \text{Re}(s) = \sigma > 1$$

La condizione  $T < T_c$  si traduce in

$$k_B T < 6.6 \frac{\hbar^2}{2m} n^{\frac{2}{3}} \implies n^{\frac{2}{3}} > \frac{4\pi}{6.6} \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \implies n > \frac{2.6}{V_Q} = n_Q$$

dove  $n_Q = \frac{N}{V_Q}$ ,  $V_Q = \lambda_T^3$ . Questo indica che, quando la temperatura è inferiore a quella critica, la densità è superiore a quella probabilistica: il gas è ad alta degenerazione quantistica.

**Definizione.** La temperatura  $T_c$  è la temperatura di condensazione di Bose-Einstein. Un gas di bosoni sotto la temperatura  $T_c$  forma un condensato di Bose-Einstein che ha la caratteristica di occupare lo stato fondamentale di singola particella con un numero macroscopico di particelle.

**Osservazione.** Attorno alla temperatura  $T_c$ , il potenziale chimico non dista troppo da zero e si ha

$$N \approx N_0 + \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Questa relazione assegna  $N_0 = N_0(T)$  e si può trovare

$$N_0 = N \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

**Esempio.** Un esempio di condensato Bose-Einstein è  $^4\text{He}$ . A pressione atmosferica si comporta come un fluido (non proprio un gas perché è presente dell'interazione). Inserendo i valori tipici di massa e densità dell'elio liquido, si ottiene una temperatura di condensazione pari a  $T_c = 3.1$  K. Sperimentalmente, la transizione a superfluido (una manifestazione della condensazione di Bose-Einstein) avviene alla temperatura  $T_c = 2.17$  K.



**Osservazione.** La condensazione di Bose-Einstein è un fenomeno prettamente quantistico. Anche la distribuzione classica di Boltzmann prevede che tutte le particelle collassino sullo stato fondamentale, ma solo per temperature  $k_B T \ll \Delta\varepsilon$  dove  $\Delta\varepsilon$  è la tipica separazione tra i livelli energetici. Per sistemi macroscopici vale  $\Delta\varepsilon \sim 10^{-14}$  eV e si avrebbe condensazione per temperature non fisiche

$$T \approx 10^{-16} \text{ K}$$

invece di qualche kelvin che permette di osservare il fenomeno.

**Osservazione.** La condensazione di Bose-Einstein è solo una condizione necessaria ad avere superfluidità. Esistono sistemi che manifestano la condensazione senza diventare superfluidi. La superfluidità è una conseguenza macroscopica della condensazione che si manifesta in alcuni sistemi.