

Elementi di Termodinamica Statistica

Loris Ferrari
Dipartimento di Fisica dell'Università,
Viale B.Pichat, 6/2, 40127, Bologna, Italy

15 dicembre 2015

Parte I

I Fondamenti della Termodinamica Statistica

Capitolo 1

La Termodinamica come scienza empirica

1.1 Temperatura e Calore

Per molto tempo la Termodinamica è stata considerata come una scienza a sé stante, derivata dall'esigenza di rendere rigorosa la nozione empirica di “caldo” e “freddo”. Due quantità si sono rivelate fondamentali per la comprensione dei fenomeni termodinamici: il *Calore* e la *Temperatura* T . La Temperatura¹ misura la disponibilità del sistema a cedere il Calore: un corpo a temperatura maggiore (più caldo), trasferirà spontaneamente calore a uno a temperatura minore (più freddo) fino al raggiungimento di una temperatura uguale. Il modello che viene spontaneo assumere (e che ha in effetti dominato per molto tempo la Termodinamica antica) è quello detto “del Fluido Calorico”. In questo modello, il Calore sarebbe un fluido di cui T misura il “livello”. Il trasferimento del calore da corpi caldi a quelli freddi sarebbe, dunque, una specie di principio dei vasi comunicanti applicato alla Termodinamica.

Mentre la Dinamica compiva i suoi primi passi decisivi con Galileo e Newton, la Termodinamica procedeva per conto proprio alla faticosa ricerca di un inquadramento logico e matematico, basato sulle evidenze sperimentali. Fu soltanto alla fine del XVIII secolo che si cominciò a delineare il quadro di riferimento della teoria termodinamica, precisando innanzi tutto la nozione di *stato* termodinamico, attraverso una coppia di parametri, scelta fra T , V , P (temperatura, volume e pressione), legati tra loro da una cosiddetta *Equazione di Stato*. A questo seguì la formulazione dei tre ben noti Principi che regolano le trasformazioni tra diversi stati termodinamici.

¹Qui daremo sempre per scontato che T indichi la temperatura assoluta. Non ci soffermeremo sul lungo e difficile lavoro che ha portato, su basi empiriche, a comprendere l'esistenza dello Zero Assoluto.

Il primo Principio stabilisce che gli scambi di calore δQ sono, in realtà, scambi di energia:

$$\delta Q = dE + \delta L, \quad (1.1)$$

col che si realizza il primo punto di contatto tra la Termodinamica e la Dinamica. L'Energia E , infatti, è una quantità caratteristica della Dinamica, così come lo è il Lavoro δL . Inoltre, la distinzione tra i due simboli differenziali δ e d , resa necessaria dalle evidenze sperimentali, indica che il modello fluidodinamico del Calore è in generale sbagliato. Infatti, dE indica una forma differenziale *esatta* (o, più semplicemente, un *differenziale*), mentre δQ e δL indicano forme differenziali generiche. Nel primo caso, un'integrazione su un qualunque percorso, in un piano (T, V) , (T, P) o (P, V) , porta a una quantità finita ΔE che dipende solo dal punto iniziale e finale, mentre nel secondo caso le quantità ΔQ e ΔL dipendono in generale anche dal percorso seguito. La conclusione è che, laddove ha senso parlare di un'energia $E(X, Y)$ contenuta da un corpo, funzione di una qualunque coppia di parametri termodinamici X, Y , la stessa cosa è assurda se riferita al Calore o al Lavoro. Queste due quantità possono venire scambiate, e trasformate l'una nell'altra (tramite la (1.1)), ma per nessuna delle due esiste una funzione dei parametri termodinamici (cioè una *funzione di stato*) che indichi "quanto" calore o lavoro è contenuto nel sistema. Non si potrà mai parlare, quindi, di un "livello di calore" (o di lavoro), legato allo stato termodinamico del corpo².

Il Lavoro $\delta L = PdV$ è esprimibile come una funzione di stato (P) per il differenziale di un'altra (V). Analogamente, anche il Calore può essere espresso da:

$$\delta Q_{rev} = TdS, \quad (1.2a)$$

cioè tramite il differenziale di una nuova funzione di stato S , detta *Entropia*. La (1.2a) rappresenta una parte del II Principio e fa riferimento a una trasformazione *reversibile*. Il completamento di tale principio, esteso a tutte le trasformazioni, anche *irreversibili*, afferma che:

$$\delta Q \leq TdS. \quad (1.2b)$$

Il II Principio postula dunque, su basi ancora una volta puramente empiriche, l'esistenza di una funzione di stato, l'Entropia $S(X, Y)$, il cui differenziale, moltiplicato per la temperatura T , uguaglia lo scambio di calore avvenuto reversibilmente. Come si usa dire (non del tutto correttamente),

²È interessante notare che Sadi Carnot (1796-1832), uno dei padri fondatori della Termodinamica moderna, era un convinto assertore della teoria del fluido calorico, il che non gli ha impedito di ipotizzare il famoso Ciclo di Carnot, che rappresenta una pietra miliare della Termodinamica Empirica.

l'Entropia misura il livello di *disordine* del sistema. Vedremo che, in realtà, il “livello” indicato dall'Entropia fa riferimento al numero di stati *dinamici* (dunque microscopici) effettivamente accessibili al sistema.

1.2 Reversibilità, irreversibilità, equilibrio

Il II Principio introduce dunque un ulteriore elemento, specifico della Termodinamica: la distinzione tra trasformazioni reversibili e irreversibili. Questa distinzione è uno degli aspetti più profondi e controversi della connessione tra Termodinamica e Dinamica. Per il momento, ci accontenteremo del significato empirico dei due termini: una trasformazione irreversibile è una trasformazione che avviene *spontaneamente*. Tipico esempio può essere l'espansione libera di un gas in un volume più grande, a temperatura fissata (vedi Fig. 1.1). L'irreversibilità segnala di fatto il passaggio da uno stato di non equilibrio, a uno di *equilibrio termodinamico*, in cui i parametri T , V , P non dipendono dal tempo. Una trasformazione reversibile, invece, è un limite *ideale*, in cui il sistema viene condotto da uno stato iniziale a uno finale soltanto attraverso stati di equilibrio termodinamico. All'atto pratico, una trasformazione reale si avvicina tanto più alla reversibilità, quanto più è suddivisa in micro-trasformazioni successive, ognuna delle quali introduce un elemento trascurabile (ma inevitabile, se la trasformazione avviene in un tempo finito) di irreversibilità.

Il concetto di equilibrio termodinamico differisce profondamente da quello

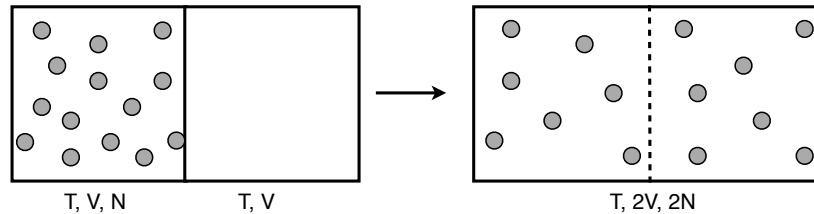


Figura 1.1: Esempio di trasformazione irreversibile: Rimosso il setto separatore, il gas occupa spontaneamente tutto il volume disponibile $2V$, mentre la temperatura T rimane invariata.

di equilibrio dinamico. Prima di tutto, l'invarianza temporale dei parametri T , V , P non corrisponde affatto ad uno stato di immobilità del sistema. Il moto Browniano, verificabile a livello quasi domestico, rivela che all'interno di un liquido in perfetto equilibrio termico si verificano continuamente movimenti microscopici caotici e impulsivi che vengono rilevati da un'osservazione *ottica*, ma non da una *misura termodinamica*. Qui si inserisce un

primo aspetto fondamentale per la formulazione di una teoria termodinamica fondata su basi microscopiche: i parametri di stato T , V , P (e ogni loro funzione) sono conseguenza di un tipo di misura che, in qualche modo, trascura determinati dettagli dinamici che possono essere rilevati, eventualmente, da altri tipi di esperimenti. Come vedremo, tale irrilevanza delle fluttuazioni microscopiche nella determinazione dello stato termodinamico è importante per definire in termini dinamici lo “scambio di calore”. Una conseguenza fondamentale di questa irrilevanza è che uno stato di equilibrio termodinamico finale può essere raggiunto partendo da un altro qualsiasi, senza conservare alcuna memoria di quello iniziale. Questo segna un’altra differenza fondamentale fra stato termodinamico e stato dinamico. Il secondo può essere raggiunto soltanto da quelli che giacciono su una certa traiettoria dello spazio delle fasi³, univocamente determinata, il che implica la possibilità di ripercorrere all’indietro (nel tempo) ogni traiettoria, riportando idealmente il sistema dallo stato finale a quello iniziale. Questa proprietà, che viene definita *micro-reversibilità*, appare in netto contrasto con la (macro-)irreversibilità che caratterizza le trasformazioni termodinamiche spontanee. Queste ultime, tra l’altro, avvengono, per definizione, senza condizionamenti esterni dello sperimentatore, e sono dunque prodotte esclusivamente dalla dinamica interna del sistema. Sembrerebbe allora che lo scontro tra macro-irreversibilità e micro-reversibilità rendesse impossibile l’inquadramento della Termodinamica in uno schema che parta dalla Dinamica microscopica. In realtà l’apparente contraddizione tra il comportamento macroscopico e quello microscopico può essere eliminata in termini *statistici*, dimostrando, cioè, che la reversibilità di un processo macroscopico spontaneo è possibile, in linea di principio, ma sommamente improbabile. Per esempio, il tempo di attesa che dovrebbe trascorrere per avere una ragionevole probabilità che il gas in Figura 1.1 passi *spontaneamente* dal volume $2V$ al volume V eccede di molto l’età dell’Universo, se il volume del gas è macroscopico e la pressione è quella atmosferica.

³La nozione di “spazio delle fasi” si intende qui riferita specificatamente a sistemi non quantistici, anche se una generalizzazione ai casi quantici è sempre possibile e porta alle medesime conclusioni.

Capitolo 2

Dalla Dinamica alla Termodinamica

2.1 Dal Microscopico al Macroscopico

Sul finire del XVIII secolo, soprattutto attraverso il lavoro di Avogadro, si cominciò a comprendere che la materia era formata da sotto-sistemi estremamente piccoli, rispetto alle scale umane, dotati, tuttavia, di una propria individualità dinamica e, in particolare, di una propria *massa*. Va sottolineato il fatto che tale passaggio storico-scientifico, peraltro difficile e contrastato, fu il primo esempio di “quantizzazione” della storia della Fisica e della Chimica. La visione *atomistica* della materia che ne seguì aprì la strada a una revisione profonda della Termodinamica. Era ormai noto da un paio di secoli che la Dinamica, applicata ai corpi massivi, poteva interpretare una varietà enorme di fenomeni meccanici e astronomici, ma sul “come” e “di cosa” fossero fatti i corpi massivi stessi, rimaneva uno stato di totale ignoranza. La Termodinamica e la Fluidodinamica erano infatti scienze empiriche nel senso che *descrivevano* determinate proprietà dei corpi, assumendo principi *ad hoc*, validi per certe classi di corpi ma non per altre. Se, però, tali corpi erano a loro volta formati da “corpuscoli” massivi, era ragionevole pensare che la Dinamica potesse servire a comprendere anche il comportamento interno dei corpi, il loro formarsi e il loro trasformarsi. Dunque, la Termodinamica e la Fluidodinamica dovrebbero essere deducibili dalla Dinamica microscopica, a meno che tra il Microscopico e il Macroscopico non si interponga qualche ostacolo intermedio, la cui rimozione necessiti di principi nuovi, non contenuti fra quelli che regolano la Dinamica stessa¹.

Il programma di collegare la Dinamica microscopica con la Termodinamica

¹Che tali principi esistano e che la Dinamica, da sola, non basti a giustificare tutti gli aspetti della Fisica macroscopica, è questione ancora dibattuta. Esiste una corrente di pensiero che ritiene necessario un ulteriore principio detto *di Massima Entropia*, non contemplato dalle leggi della Dinamica, né classica, né quantistica.

e la Fluidodinamica macroscopiche è affrontato nell'ambito delle cosiddette Teorie Cinetiche, che costituiscono un settore della Fisica estremamente vasto e complesso, ancora in pieno sviluppo. Il primo passo di tali teorie, comunque, è quello che ci accingiamo a compiere in questo corso e fa riferimento alla sola Termodinamica di Equilibrio dei sistemi arbitrariamente “grandi”, nozione che verrà meglio specificata nel seguito.

Lo scopo di quanto segue è quindi interpretare in termini dinamici le quantità come il Calore, la Temperatura, l'Entropia, introdotte empiricamente dalla Termodinamica, evitando di introdurre ulteriori principi fisici che non siano quelli che reggono la Dinamica (quantistica, se necessario). Per realizzare questo programma, noi seguiremo una linea diversa da quella di solito utilizzata in altri testi, che fanno riferimento esplicito al Principio di Boltzmann per completare la connessione tra Dinamica e Termodinamica. Qui noi *dedurremo* il Principio di Boltzmann come teorema, utilizzando un'opportuna rappresentazione microscopica degli scambi di calore.

2.2 Interpretazione microscopica delle misure termodinamiche: valori medi nel tempo

Per la maggior parte dei nostri scopi, le equazioni del moto classiche (non quantistiche) saranno sufficienti come base di partenza, da completare, eventualmente, con poche nozioni quantistiche, elementari e intuitive, basate sul solo Principio di Indeterminazione e sull'Indistinguibilità. In particolare, tratteremo sistemi Hamiltoniani autonomi, definiti da una \mathcal{N} -pla di parametri Lagrangiani $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_{\mathcal{N}})$ e relativi momenti coniugati $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_{\mathcal{N}})$, la cui evoluzione nel tempo è data dalle equazioni del moto canoniche:

$$\begin{aligned}\dot{p}_j &= -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q_j} \\ \dot{q}_j &= \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_j},\end{aligned}\tag{2.1}$$

in termini dell'Hamiltoniana H , che rappresenta, come noto, l'energia *conservata* del sistema. Lo Spazio delle Fasi (SdF) è rappresentato dalle $2\mathcal{N}$ -ple $\mathbf{z} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$. Poiché l'energia è conservata, il moto avviene su una superficie equi-energetica dello SdF:

$$\Sigma(E) = \{\mathbf{z}; H(\mathbf{z}) = E\},\tag{2.2}$$

dove E è il valore conservato dell'energia, determinato dalle condizioni iniziali. Le equazioni (2.1) permettono, in linea di principio, di seguire il sistema in ogni dettaglio microscopico. L'evoluzione temporale $\mathbf{z}(t, \mathbf{z}_0)$

dello stato dinamico del sistema dipende *univocamente* dallo stato iniziale \mathbf{z}_0 , come conseguenza della micro-reversibilità discussa in precedenza. La conoscenza dinamica del sistema, dunque, implica l'assegnazione, all'istante iniziale, dei $2\mathcal{N}$ parametri che determinano \mathbf{z}_0 . L'esperienza empirica, invece, mostra che lo stato termodinamico è assegnato attraverso una *coppia* di parametri. Ciò indica che la misura termodinamica stessa “cancella” gran parte delle informazioni microscopiche. La descrizione formale di questa cancellazione si dà assumendo che la funzione di stato termodinamica, corrispondente ad una qualsiasi funzione *dinamica* $F(\mathbf{z})$ corrisponde alla media temporale:

$$F(T, V) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' F(\mathbf{z}(t', \mathbf{z}_0)) , \quad (2.3)$$

dove per ragioni di brevità e convenienza si è scelta la coppia di parametri T, V per descrivere lo stato termodinamico del sistema. La definizione (2.3) va discussa con qualche dettaglio. L'ipotesi fondamentale che la giustifica è che gli strumenti di misura *termodinamici* (termometri, barometri, regoli) non registrino i valori istantanei delle quantità fisiche, ma solo una loro media temporale, che cancella, come visto in precedenza, le fluttuazioni microscopiche. Il limite $t \rightarrow \infty$, all'atto pratico, si riduce a tempi di integrazione finiti, poiché per la convergenza ad un valore stazionario dell'integrale a secondo membro, è sufficiente che t sia molto grande rispetto al tempo di *rilassamento* τ_{rel} , durante il quale il sistema raggiunge l'equilibrio termico, con legge esponenziale $\exp(-t/\tau_{rel})$. Si noti che $\tau_{rel}(T, P)$ è calcolabile, attraverso la Dinamica Quantistica, e risulta dipendere da T e dalla pressione P , in modo auto-consistente. In genere, $\tau_{rel}(T, P)$ diminuisce all'aumentare della temperatura e della pressione. A sua volta, $\tau_{rel}(T, P)$ risulta molto più grande dei tempuscoli su cui avvengono le fluttuazioni microscopiche (tempi d'urto), i quali sono a loro volta ricavabili dalla Dinamica. Il nostro scopo principale sarà di chiarire come la temperatura e il volume risultino dalla media temporale definita nella (2.3). Il fatto che l'integrale a secondo membro possa dipendere da V non dovrebbe, in realtà, sorprendere più di tanto: nelle equazioni del moto (2.1) (e quindi nell'integrale sui tempi) entra l'Hamiltoniana, che certamente contiene un termine di energia potenziale che “confina” il sistema nel volume V . Molto più complesso sarà comprendere in che modo la nozione empirica di temperatura risulti dall'oggetto completamente dinamico rappresentato dall'integrale nella (2.3).

Capitolo 3

Statistica e Termodinamica

3.1 Dalle medie temporali alle medie in fase: l'Ipotesi Ergodica e la Distribuzione Micro-canonica

Un primo passo decisivo per la connessione tra Dinamica e Termodinamica si realizza attraverso un teorema di Liouville, secondo il quale la superficie $\sigma(t)$, formata da tutti gli $\mathbf{z}(t)$ partiti da una superficie $\sigma_0 \subseteq \Sigma(E)$, ha una misura integrale invariante nel tempo. In altri termini, le superfici descritte dai punti dello SdF di un sistema Hamiltoniano autonomo possono cambiare forma e posizione, nel tempo, ma mantengono la stessa “area”¹. In tal caso, per ogni funzione dinamica $F(\mathbf{z})$ si ha:

$$\int_{\Sigma(E)} d_{\sigma} \mathbf{z} F(\mathbf{z}) = \int_{\Sigma(E)} d_{\sigma} \mathbf{z}_0 F(\mathbf{z}(t, \mathbf{z}_0)) \quad \text{per ogni } t, \quad (3.1a)$$

dove $d_{\sigma} \mathbf{z}$ indica un integrale di superficie. Detta $\mu(E) = \int_{\Sigma(E)} d_{\sigma} \mathbf{z}$ la misura integrale (supposta finita) della superficie equi-energetica $\Sigma(E)$, dall'equazione precedente segue che

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu(E)} \int_{\Sigma(E)} d_{\sigma} \mathbf{z} F(\mathbf{z}) &= \frac{1}{t\mu(E)} \int_0^t dt' \int_{\Sigma(E)} d_{\sigma} \mathbf{z} F(\mathbf{z}) = \\ &= \frac{1}{t\mu(E)} \int_0^t dt' \int_{\Sigma(E)} d_{\sigma} \mathbf{z}_0 F(\mathbf{z}(t', \mathbf{z}_0)) = \\ &= \frac{1}{\mu(E)} \int_{\Sigma(E)} d_{\sigma} \mathbf{z}_0 \frac{1}{t} \int_0^t dt' F(\mathbf{z}(t', \mathbf{z}_0)) , \end{aligned} \quad (3.1b)$$

dove la prima riga è, in effetti, un'identità (l'integrale a primo membro non dipende dal tempo), mentre la seconda riga segue per sostituzione dalla

¹Si noti che $\Sigma(E)$, σ_0 e $\sigma(t)$ sono varietà $(2\mathcal{N} - 1)$ -dimensionali.

(3.1a). Infine, la terza riga si ottiene dalla seconda per semplice scambio degli integrali di superficie e nel tempo (che si può fare sotto ipotesi di larga generalità). Se ora si assume che, *qualunque* sia F :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' F(\mathbf{z}(t'), \mathbf{z}_0) \quad \text{non dipende da } \mathbf{z}_0, \quad (3.2a)$$

la (3.1b) e la (2.3), insieme alla (3.2a) danno:

$$F(T, V) = \frac{1}{\mu(E)} \int_{\Sigma(E)} d_{\sigma} \mathbf{z} F(\mathbf{z}). \quad (3.2b)$$

Il risultato espresso dalla (3.2b) è di fondamentale importanza: sotto l'ipotesi (3.2a), i valori termodinamici di equilibrio relativi a qualunque funzione dinamica $F(\mathbf{z})$ si ottengono senza bisogno di risolvere le equazioni del moto per calcolare le medie temporali. Tutto ciò che si richiede è una media di F nello SdF del sistema, fatta attraverso una distribuzione di probabilità *uniforme* sulla superficie del moto $\Sigma(E)$, tale, cioè, che ogni punto (o stato classico) della $\Sigma(E)$ ha la stessa probabilità degli altri. Tale distribuzione prende il nome di *Micro-canonica*. Essa fa riferimento a sistemi *isolati*, la cui energia e il cui numero di gradi di libertà \mathcal{N} si conservano. Tali sistemi, nella terminologia della Termodinamica, prendono il nome di *micro-canonicali*. In particolare, se un sistema micro-canonicali è formato da N particelle all'istante iniziale, N non cambia nel tempo, altrimenti cambierebbe il numero di gradi di libertà. Dunque in un sistema micro-canonicali si conservano sia l'energia che la quantità di materia in esso contenuta.

La Distribuzione Microcanonica $P_{mc}(\mathbf{z})$ si può scrivere nell'intero SdF come:

$$P_{mc}(\mathbf{z}) = \frac{|\nabla_{\mathbf{z}} H|}{\mu(E)} \delta(H(\mathbf{z}) - E), \quad (3.3)$$

dove $\nabla_{\mathbf{z}}$ indica il gradiente e $\delta(\cdots)$ indica la distribuzione di Dirac, utilizzando la quale l'integrale di superficie nella (3.2b), si trasforma in un integrale sull'intero SdF:

$$\begin{aligned} F(T, V) &= \int d\mathbf{z} P_{mc}(\mathbf{z}) F(\mathbf{z}) = \\ &= \frac{1}{\mu(E)} \int d\mathbf{z} |\nabla_{\mathbf{z}} H| \delta(H(\mathbf{z}) - E) F(\mathbf{z}). \end{aligned} \quad (3.4)$$

La fondamentale semplificazione che porta dalle medie temporali alle cosiddette medie *in fase* (cioè eseguite nello SdF) è una conseguenza diretta dell'ipotesi (3.2a), che viene detta *Ipotesi Ergodica*. Essa stabilisce l'indipendenza della media temporale dalle condizioni iniziali. Questa indipendenza è d'altronde necessaria se si vuole che la teoria sia consistente con l'evidenza

sperimentale che gli stati di equilibrio termodinamico e le loro funzioni perdono memoria degli stati da cui sono partiti. L'Ipotesi Ergodica è dunque la condizione che porta alla *macro-irreversibilità* discussa in precedenza. Per esempio, l'espansione libera di un gas, rappresentata in Fig. 1.1, è una conseguenza diretta dell'Ipotesi Ergodica. Si consideri come iniziale l'istante in cui viene rimosso il setto tra le due parti del contenitore. La condizione iniziale (\mathbf{z}_0) fa dunque riferimento a un gas confinato soltanto nella parte sinistra del serbatoio, alla temperatura T e nel volume V . Ma l'Ipotesi Ergodica implica che lo SdF disponibile a tempi lunghi (cioè grandi confrontati con τ_{rel}) sia *tutto* quello corrispondente all'intero volume. In effetti, il gas evolve spontaneamente verso uno stato di equilibrio finale $T, 2V$, e perde completamente memoria dello stato iniziale. La domanda su cui ancora si dibatte è se l'Ipotesi Ergodica sia conseguenza (come dovrebbe) della Dinamica stessa, o necessiti di qualche nuovo principio. La risposta è ancora controversa: in certi casi semplici, come il gas classico di sfere dure (che interagiscono fra loro solo per urti elastici), l'Ergodicità si è potuta dimostrare in modo formale. Per sistemi più complessi, un Teorema Ergodico che sostituisca l'Ipotesi Ergodica non è in genere deducibile. Quanto all'ergodicità in ambito quantistico, di cui non tratteremo in questa sede, la questione appare per certi versi ancora più complicata².

In mancanza di un teorema generale di ergodicità, il pragmatismo scientifico si è ormai orientato sull'uso intensivo del calcolo numerico, applicato alla *simulazione*. Questi calcoli mostrano che l'Ipotesi Ergodica fornisce, quantomeno, un'ottima approssimazione dei risultati ottenibili dalla simulazione, nei casi di interesse fisico³. L'orientamento dominante, dunque, è quello di accettare l'Ipotesi Ergodica come conseguenza, anche se difficilmente dimostrabile, della Dinamica microscopica⁴. Nel seguito, quando parleremo di "sistemi", daremo sempre per scontato che siano ergodici.

3.2 L'Ergodicità e l'interpretazione dinamica degli scambi di calore. I sistemi Canonici

È facile dimostrare che l'Ergodicità è strettamente collegata all'interazione reciproca fra le varie parti di un sistema. Per capirlo, basta osservare che un

²Per una trattazione del Problema Ergodico che presenta un ottimo compromesso tra rigore formale e comprensibilità, si rimanda al testo *Statistical Physics I*, M.Toda, R.Kubo e N.Saito, Ed. Springer-Verlag: Capitolo 5.

³È interessante notare che i primi esperimenti al computer, eseguiti da Fermi, con la collaborazione di S. Ulam e J. Pasta, mostrarono che l'Ergodicità può dipendere dalla superficie del moto, attraverso l'energia E . Per E piccoli, per esempio, certi sistemi di oscillatori, con accoppiamenti anarmonici, mostrano una transizione a un comportamento non ergodico.

⁴Come detto in precedenza, un'agguerrita minoranza di fisici, fautori del Principio di massima Entropia, contesta questa visione maggioritaria.

sistema, formato da due sotto-sistemi reciprocamente *isolati* (ed ergodici) non può essere ergodico a sua volta. In effetti, sia $H_{sep}(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2) = h_1(\mathbf{z}_1) + h_2(\mathbf{z}_2)$ l'Hamiltoniana di un sistema separabile esattamente in due sotto-parti non interagenti, ognuna caratterizzata dal proprio SdF. Nello SdF totale $(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2)$, la superficie equi-energetica del moto è l'intersezione di due superfici, ognuna delle quali si riferisce all'energia *conservata*, ϵ_1 o ϵ_2 , del singolo sistema

$$\Sigma(\epsilon_1, \epsilon_2) = \{(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2); h_1(\mathbf{z}_1) = \epsilon_1\} \cap \{(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2); h_2(\mathbf{z}_2) = \epsilon_2\} . \quad (3.5a)$$

Se il sistema totale fosse ergodico, la superficie equi-energetica uniformemente accessibile al moto sarebbe:

$$\Sigma(\epsilon_1 + \epsilon_2) = \{(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2); h_1(\mathbf{z}_1) + h_2(\mathbf{z}_2) = \epsilon_1 + \epsilon_2\} . \quad (3.5b)$$

È immediato vedere che la superficie (3.5a) è un sottoinsieme *proprio* della (3.5b). Per esempio, fissato un $\epsilon \neq 0$ arbitrario, alla $\Sigma(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ appartengono tutti quegli stati per cui $h_1(\mathbf{z}_1) = \epsilon_1 + \epsilon$ e $h_2(\mathbf{z}_2) = \epsilon_2 - \epsilon$, che evidentemente non appartengono alla $\Sigma(\epsilon_1, \epsilon_2)$ ⁵. Questo dimostra che il sistema complessivo non può essere ergodico. Dunque, condizione necessaria affinché un sistema sia ergodico è che non lo si possa in alcun modo scomporre in sotto-sistemi non interagenti. L'Hamiltoniana di un sistema ergodico \mathcal{S} suddiviso in N sotto-sistemi $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2, \dots, \mathcal{S}_N$, ognuno caratterizzato dal proprio SdF, si deve quindi presentare nella seguente forma:

$$H = \underbrace{\sum_{n=1}^N h_n(\mathbf{z}_n)}_{H_{sep}} + \text{interazioni tra gli } \mathcal{S}_n . \quad (3.6)$$

Inoltre, non esiste alcuna trasformazione canonica $\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N \rightarrow \mathbf{z}'_1, \mathbf{z}'_2, \dots, \mathbf{z}'_M$, che, nelle nuove variabili, porti ad un'Hamiltoniana completamente separabile. Tuttavia esistono condizioni *fisiche* particolari nelle quali i termini di interazione nella (3.6), pur svolgendo la funzione di rendere ergodico il sistema, possono essere trascurati nel calcolo delle funzioni termodinamiche di equilibrio. In queste condizioni, dunque, la superficie equi-energetica del moto diventa, a tutti gli effetti dei calcoli termodinamici,

$$\Sigma_{sep}(E) = \{\mathbf{z}; H_{sep}(\mathbf{z}) = E\} . \quad (3.7)$$

Quando questo avviene, diremo che le interazioni tra gli \mathcal{S}_n sono *scambi di calore* e che i sotto-sistemi \mathcal{S}_n sono *canonici*. Un sistema canonico è quindi in grado di scambiare soltanto *calore* con l'ambiente circostante, senza

⁵Non solo la superficie (3.5a) è un sottoinsieme *proprio* della (3.5b), ma la sua misura integrale è strettamente più piccola. In altri termini, le due superfici differiscono per un insieme che ha misura *finita*.

potere scambiare lavoro, né materia.

Resta ora da stabilire le condizioni per le quali le interazioni fra i sottosistemi sono trattabili come scambi di calore e da interpretare questi ultimi in termini dinamici. Limitiamoci al caso di due soli sottosistemi (la generalizzazione a un numero N arbitrario è immediata).

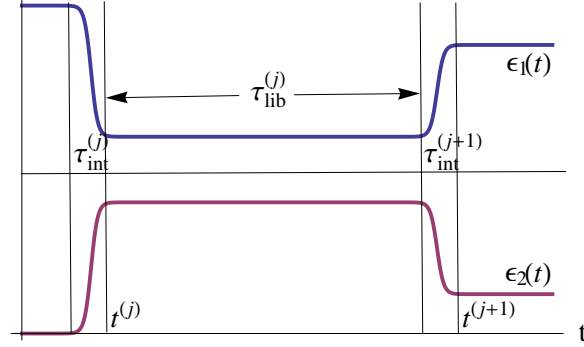


Figura 3.1: Scambi di energia tra due sistemi quasi canonici: Il tempo di interazione τ_{int} , durante il quale i due sistemi si scambiano energia, è piccolo confrontato con il tempo libero τ_{lib} durante il quale i due sistemi sono isolati l'uno dall'altro.

La Figura 1.2 mostra l'andamento nel tempo delle energie $\epsilon_1(t)$ ed $\epsilon_2(t)$ di due sistemi che si scambiano tra loro energia e che sono, per il resto, isolati. Questo fa sì che $\epsilon_1(t) + \epsilon_2(t) = E$ sia costante nel tempo. L'aspetto particolare che risulta dalla figura è che per lunghi intervalli di tempo $\tau_{lib}^{(j)}$ (tempi liberi) i due sistemi si ignorano e mantengono costante la propria energia, come fossero isolati. Solo durante brevi intervalli $\tau_{int}^{(j)}$ (tempi di interazione) avvengono passaggi di quantità finite di energia tra un sistema e l'altro. Possiamo immaginare che entrambi i tempi siano quantità random, con valori medi τ_{lib} , τ_{int} e deviazioni standard $\Delta\tau_{lib}$, $\Delta\tau_{int}$. Naturalmente, la distinzione tra le due scale di tempi, liberi e di interazione ha senso se e solo se $\tau_{lib} \gg \tau_{int}$. La media temporale (2.3) ora si può scrivere:

$$F(T, V) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{t^{(M+1)}} \sum_{j=1}^M \left[\int_{\tau_{lib}^{(j)}} F(\mathbf{z}_{lib}(t)) dt + \int_{\tau_{int}^{(j)}} F(\mathbf{z}_{int}(t)) dt \right], \quad (3.8)$$

dove i $t^{(j)}$ segnano l'inizio degli intervalli liberi, mentre $\int_{\tau_{int}^{(j)}} F dt$ indica l'integrale sul j-esimo intervallo libero o interagente, corrispondente a soluzioni libere o interagenti $\mathbf{z}_{...}(t)$ delle equazioni del moto. In particolare, le $\mathbf{z}_{lib}(t)$ si riferiscono ai due sistemi reciprocamente isolati, con energie in generale diverse in ogni intervallo libero, ma costanti per la durata dell'intervallo stesso. Dall'equazione precedente è facile ottenere:

$$F(T, V) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t F(\mathbf{z}_{lib}(t')) dt' \left[1 + o\left(\frac{\tau_{int}}{\tau_{lib}}\right) \right], \quad (3.9)$$

in cui $o(x)$ indica una generica funzione che tende a zero *linearmente* in x . L'espressione (3.9) mostra che, a parte una quantità proporzionale al piccolo rapporto tra il tempo medio di interazione e il tempo libero medio, $F(T, V)$ è dato dalla media temporale di soluzioni risultanti dalla sola Hamiltoniana separabile $H_{sep} = h_1(\mathbf{z}_1) + h_2(\mathbf{z}_2)$. L'ipotesi ergodica implica allora che:

$$F(T, V) = \frac{1}{\mu_{sep}(E)} \int_{\Sigma_{sep}(E)} d_\sigma \mathbf{z} F(\mathbf{z}) \left[1 + o\left(\frac{\tau_{int}}{\tau_{lib}}\right) \right]. \quad (3.10)$$

Nel caso ideale in cui il tempo medio di interazione è considerato *nullo*, la $F(T, V)$ viene calcolata in termini della sola Hamiltoniana separabile. Tale situazione si verifica, a livello microscopico, quando le interazioni fra i sotto-sistemi si possono trattare come *urti*. Dunque, in base alla definizione data in precedenza, gli scambi di calore tra sistemi canonici sono, in termini dinamici, puri e semplici urti (in senso generalizzato), cioè processi in cui quantità *finite* di energia vengono scambiate in tempi *infinitesimi*.

3.3 Relatività del concetto di scambio di calore e della definizione di sistema canonico

Si tenga presente che, salvo il confinamento in un volume V , che può essere rappresentato da opportuni termini di energia potenziale⁶, ma che di solito viene introdotto come puro e semplice *vincolo*, l'Hamiltoniana di un sistema è data e non può cambiare, in una trasformazione strettamente termodinamica (su questo punto torneremo a tempo debito). In particolare, le interazioni fra le varie sotto-parti di un sistema sono assegnate una volta per tutte e non si modificano.

Per esempio, in un gas atomico le interazioni fra gli atomi (puntiformi, in prima approssimazione), in funzione della distanza, si presentano come in Figura 1.3 e non dipendono, ovviamente, dai parametri termodinamici. Tuttavia, che tali interazioni si possano considerare o meno come urti dipende - questo sì - da T , V , P , in modo auto-consistente. Senza pretendere alcun rigore formale, possiamo capire facilmente che se l'energia cinetica relativa K_{rel} (nel sistema del centro di massa) di due atomi è molto maggiore dell'energia di legame U_0 (Fig. 1.3), la parte di interazione che risulterà rilevante sarà soltanto quella repulsiva. In tal caso il tempo di interazione sarà dell'ordine di

⁶Per esempio, volendo confinare un punto materiale di co-ordinata x in un segmento $[-D/2, D/2]$, si può utilizzare l'energia potenziale $U_{conf} = U_0 (2x/D)^{2M}$, con M arbitrariamente grande.

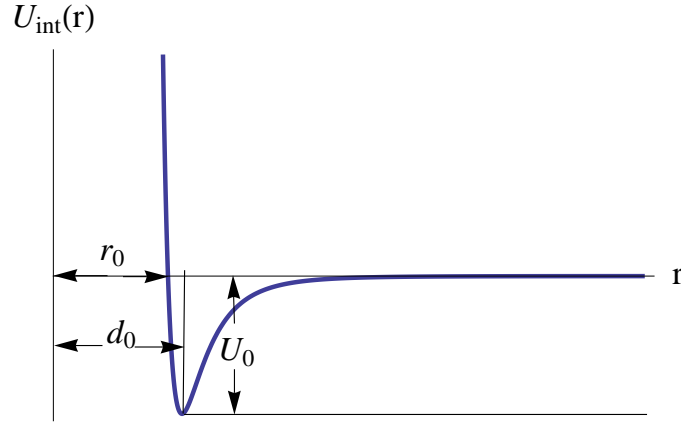


Figura 3.2: Energia di interazione tra due atomi (Potenziale di Lennard-Jones): U_0 è l'energia di legame della molecola diatomica. d_0 la sua lunghezza di equilibrio. r_0 è, convenzionalmente, il raggio efficace, che identifica la distanza d'urto fra due atomi.

$$\tau_{\text{int}} \approx \frac{r_0}{\text{velocità relativa}} = \frac{r_0}{\sqrt{2K_{\text{rel}}/\mu}},$$

dove μ è la massa ridotta dei due atomi e r_0 è denominato “raggio atomico efficace” e segna la distanza al di sotto della quale il potenziale diventa repulsivo. D'altra parte, il tempo libero medio si calcola come $\tau_{\text{lib}} = \omega_{\text{sc}}^{-1}$, essendo $\omega_{\text{sc}} = \text{velocità relativa} \times \text{densità di atomi} \times \text{sezione d'urto}$ la frequenza media d'urto (scattering). Poiché la sezione d'urto (classica) tra due sfere dure di raggio r_0 è πr_0^2 , si avrà, approssimativamente:

$$\tau_{\text{lib}} \approx \frac{\text{distanza media interatomica}}{\text{velocità relativa}} = \frac{(V/N)}{\pi r_0^2 \sqrt{2K_{\text{rel}}/\mu}},$$

N essendo il numero di atomi nel volume V . La condizione d'urto $\tau_{\text{int}} \ll \tau_{\text{lib}}$ si traduce, dunque, in

$$K_{\text{rel}} \gg U_0 \quad ; \quad \frac{V}{\pi r_0^3 N} \gg 1. \quad (3.11)$$

Come vedremo nel seguito, in condizioni standard di laboratorio, si ha $K_{\text{rel}} \propto T$ e, per la legge dei gas perfetti, $V/N \propto T/P$. Quindi l'equazione precedente si traduce facilmente nelle condizioni *termodinamiche* necessarie affinché gli atomi di un gas si possano considerare, essi stessi, come sistemi canonici che si scambiano energia solo per urti. Si vede che tali condizioni sono tanto meglio verificate, quanto più alta è la temperatura e bassa la pressione.

Quanto precede suggerisce che la nozione di sistema canonico non sia fissa

e immutabile, ma relativa alle condizioni termodinamiche stesse. A temperature e/o pressioni diverse, infatti, può essere diversa la struttura fisica dei “sotto-sistemi canonici” in cui un sistema dato può essere scomposto. Per continuare con l’esempio di cui sopra, diminuendo la temperatura la parte attrattiva del potenziale inter-atomico comincerà a dare effetti sempre meno trascurabili. Diciamo subito che ciò che avviene quando $K_{rel} \approx U_0$ è un problema termodinamico tuttora aperto e comunque non risolubile in termini generali. Sappiamo però che quando $K_{rel} \ll U_0$ (ma continua a valere, nella (3.11), la seconda condizione $V/N \gg \pi r_0^3$), la nozione di sotto-sistema canonico deve essere modificata opportunamente. La parte maggioritaria dei sistemi canonici è rappresentata ora da *molecole* (tipicamente diatomiche), mentre una parte minoritaria è ancora costituita da atomi. Questo perché l’energia di legame ora prevale su quella cinetica e gli atomi trascorrono la maggior parte del tempo in forma legata (molecolare). Le molecole, a loro volta, si urtano tra loro e con gli atomi, diventando così parte integrante dei sotto-sistemi canonici⁷ che formano il gas. Il calcolo della percentuale relativa di molecole e atomi liberi in un gas a forte maggioranza molecolare è un tipico problema termodinamico che verrà affrontato nella Parte II.

Aumentando la pressione del gas molecolare si assiste ad un altro cambiamento, drastico e complesso: la *transizione di fase* tra gas e liquido, seguita ancora, a temperature più basse e pressioni più elevate, da un’ulteriore transizione di fase tra liquido e solido. Tali transizioni si manifestano come vere e proprie singolarità matematiche nelle funzioni termodinamiche, in corrispondenza di determinate curve critiche nel piano (T, V) , (T, P) o (P, V) . La nuova “fase” si presenta con una diversa relazione funzionale tra T , V , P , a cui fa riscontro una drastica modifica della natura dei sotto-sistemi canonici. Nel caso del liquido e del solido, per esempio, compaiono sotto-sistemi, denominati *fononi*⁸, che sono legati a onde elastiche collettive. Queste ultime interessano il sistema nel suo complesso: la distinzione in singoli atomi o molecole non è dunque più in grado di rendere ragione degli scambi di energia interna che avvengono sotto forma di calore fra le parti del sistema stesso.

Il problema di tenere conto delle interazioni quando queste ultime non sono completamente riconducibili a scambi di calore è, probabilmente, il più importante e dibattuto della Fisica moderna. Per quanto riguarda il testo presente, si darà per scontato che il sistema in esame possa sempre essere scomposto in un numero *arbitrariamente grande* di sotto-sistemi canonici. Come vedremo tra poco, l’utilità di questa ipotesi sta nella possibilità di ignorare le interazioni, in quanto scambi di calore che si limitano a garantire l’ergodicità, ma non entrano nel calcolo delle funzioni termodinamiche.

⁷A stretto rigore, il gas molecolare e quello atomico non sono sistemi canonici, poiché scambiano tra loro *materia*, cioè gli atomi stessi. Tuttavia questo aspetto ha, come vedremo, un’influenza marginale, nel limite di N arbitrariamente grande.

⁸vedi Parte III, Cap. 9, Sezione 6.

Queste potranno essere allora ricavate dalla sola conoscenza delle sotto-parti canoniche. Il legame tra mondo microscopico (Dinamica) e quello macroscopico (Termodinamica) risulterà dalla replica, iterata un numero arbitrariamente grande di volte, di semplici espressioni microscopiche.

La procedura appena descritta può essere ritenuta valida quando le condizioni termiche permettono di considerare il sistema nell'ambito di una singola fase, dunque lontano dalle curve critiche che identificano un'eventuale transizione. All'inizio degli anni '70 (del '900), K. Wilson, con il contributo fondamentale di L.P. Kadanoff, ha elaborato una teoria, detta "del Gruppo di Rinormalizzazione" che ha permesso di comprendere e descrivere in modo esaustivo le transizioni di fase. Tale teoria è piuttosto complessa ed esula dagli scopi del testo presente.

Capitolo 4

I Principi Quantici nella Termodinamica. Il metodo di Boltzmann

4.1 Sistemi distinguibili e indistinguibili. Livelli energetici e molteplicità

Secondo il programma indicato poc'anzi, il primo problema che si incontra (rimanendo in un ambito ancora non quantistico) è definire in modo opportuno lo SdF di un sistema globale, scomposto in N sottoparti, ognuna relativa ad un piccolo SdF individuale $\{\mathbf{z}_j\}$. La risposta più immediata porterebbe a considerare le N -ple $\mathbf{z} = (\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N)$, espresse in termini dei singoli sotto-stati. Questo è giusto se i sotto-sistemi sono *distinguibili*, cioè se scambiando tra loro \mathbf{z}_j e \mathbf{z}_n (diversi) si ottiene uno stato globale diverso. Se, invece, i sotto-sistemi sono tra loro *indistinguibili*, e non vi è alcuna misura fattibile che riveli una differenza fisica dovuta allo scambio, allora la N -pla $\mathbf{z} = (\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N)$ non è più una rappresentazione biunivoca dello stato del sistema globale, dato che ogni permutazione degli \mathbf{z}_j rappresenta lo stesso stato fisico. Per esempio, se tutti gli \mathbf{z}_n sono diversi tra loro, si avranno $N! = N \times (N - 1) \times \dots \times 2 \times 1$ N -ple diverse corrispondenti allo stesso stato globale. In che modo questo problema si riflette sulla Termodinamica è questione che verrà trattata nella Parte III. Per il momento è sufficiente fornire un modo pratico e concreto per stabilire se gli N sotto-sistemi risultanti da una partizione del sistema globale sono distinguibili o indistinguibili.

Poiché ogni proprietà dinamica del sistema si deve potere evincere dalla sua Hamiltoniana, consideriamo la (3.6). La parte di interazione fra i sotto-sistemi è sempre invariante per scambio delle \mathbf{z}_n , in virtù del III Principio della Dinamica (l'energia di interazione tra A e B è uguale a quella tra B e A). La parte separabile dell'Hamiltoniana, invece, può non esserlo, se le

Hamiltoniane h_j sono in qualche modo diverse tra loro. Premesso questo, diremo che

$$\begin{aligned} &\text{sono indistinguibili i sistemi, e solo quelli, in cui } H \\ &\text{è invariante per scambio delle } \mathbf{z}_n. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Per quanto visto sopra, dunque, condizione necessaria e sufficiente per l'indistinguibilità è che $h_j(\cdots) = h_n(\cdots)$ per ogni $j \neq n$. Per evitare malintesi (purtroppo frequenti anche fra gli addetti ai lavori), è bene spendere due parole sulla “diversità” delle Hamiltoniane $h_n(\cdots)$. Questa va intesa nel senso più restrittivo possibile, che include casi in cui la dinamica dei sistemi, presi individualmente, è di fatto la stessa.

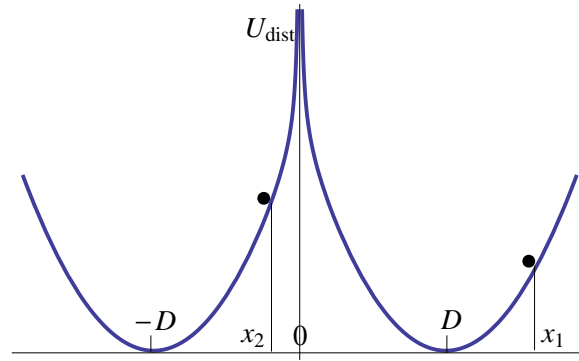


Figura 4.1: Energia potenziale di due oscillatori, identici, distinguibili.

Si consideri la Figura 1.4: essa mostra l'energia potenziale di due oscillatori, che si possono considerare armonici in prossimità delle posizioni di equilibrio:

$$U_{dist}(x_1, x_2) = \underbrace{\frac{m\omega^2}{2}(x_1 - D)^2}_{u_1(x_1)} + \underbrace{\frac{m\omega^2}{2}(x_2 + D)^2}_{u_2(x_2)}. \quad (4.2a)$$

Gli oscillatori hanno identica massa m e frequenza angolare ω , ma posizioni di equilibrio $\pm D$ diverse. In questo caso è evidente che l'energia potenziale cambia, se si scambiano tra loro x_1 e x_2 (diversi tra loro), anche se la dinamica dei due oscillatori è esattamente la stessa. I due oscillatori sono dunque distinguibili.

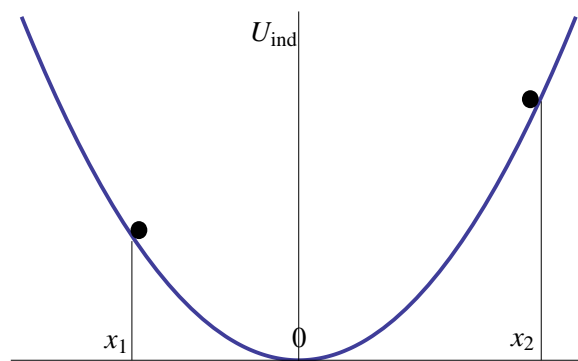


Figura 4.2: Energia potenziale di due oscillatori armonici, identici, indistinguibili.

Consideriamo, invece, l'energia potenziale in Figura 1.5:

$$U_{ind}(x_1, x_2) = \underbrace{\frac{m\omega^2}{2}x_1^2}_{u(x_1)} + \underbrace{\frac{m\omega^2}{2}x_2^2}_{u(x_2)}, \quad (4.2b)$$

in cui sono identiche non solo la massa e la frequenza angolare, ma anche la posizione di equilibrio (coincidente con l'origine delle co-ordinate). È evidente che in questo caso non ci sono cambiamenti, in seguito allo scambio delle co-ordinate. Secondo la definizione (4.1), infatti, i due oscillatori sono ora indistinguibili. Si noti, però, che operando la trasformazione *canonica* $y_1 = x_1 - D$, $y_2 = x_2 + D$ sulla (4.2a), l'energia potenziale si trasforma in una funzione di y_1 e y_2 identica alla (4.2b) e invariante per scambio delle due nuove co-ordinate. Qui nasce un problema delicato: secondo la Meccanica Classica, una trasformazione canonica, in un sistema Hamiltoniano, non modifica in alcun modo la dinamica del sistema. Essa fornisce soltanto una diversa rappresentazione del moto. Se la Termodinamica è una conseguenza della Dinamica, allora nemmeno la Termodinamica dovrebbe risultare diversa, a seguito di una trasformazione canonica. Invece le (4.2), generalizzate a N oscillatori, mostrano un esempio di come una trasformazione canonica possa trasformare sistemi distinguibili in sistemi che, secondo la definizione (4.1), sono indistinguibili. In opportuni regimi termici (vedi Parte III), questo porta a un drastico cambiamento delle funzioni termodinamiche. La definizione (4.1) di indistinguibilità sembra dunque dare origine al paradosso di trasformazioni canoniche che modificano le funzioni termodinamiche. Tale paradosso, in realtà, è solo apparente. Infatti, se l'Hamiltoniana del sistema fosse data soltanto dalla somma delle due (o N) energie potenziali, come nella (4.2a), il sistema sarebbe sì invariante per scambio delle y_j , ma non sarebbe ergodico, come visto nella sezione precedente. Se, invece, il si-

stema ammette una trattazione termodinamica nel suo insieme, deve essere ergodico, ma in tal caso, oltre alle energie potenziali dei singoli oscillatori, ci dovrebbero essere necessariamente dei termini di interazione del tipo $U_{int}(|x_1 - x_2|)$. Quest'ultimo, però, si trasforma in $U_{int}(|y_1 - y_2 + 2D|)$, che non è più invariante per scambio delle y_j ¹.

Va sottolineato che per la Meccanica Classica i sistemi sono comunque *distinguibili*, quale che sia l'Hamiltoniana. Ciò discende dal fatto che la soluzione delle equazioni del moto classiche (2.1) prevede che ogni sistema abbia un'“etichetta” sua propria, data dalle condizioni iniziali. In sostanza, ogni parte del sistema è identificabile rispetto alle altre, nel corso del moto, risalendo alle sue condizioni iniziali, uniche e individuali. La distinguibilità classica è dunque una conseguenza diretta della micro-reversibilità. Per la Meccanica Classica, insomma, anche i due oscillatori della Figura 1.4 sono distinguibili perché le due storie dinamiche che li hanno portati lì sono diverse tra loro fin dall'inizio del moto.

Il punto è che la definizione (4.1) è fondamentalmente *quantistica*. Secondo la Dinamica Quantistica, infatti, la (4.1) è un vero e proprio *principio*, che regola il comportamento di tutti gli insiemi di particelle identiche. L'indistinguibilità, determinata in base alla regola (4.1), è quindi uno degli aspetti quantistici da cui la Termodinamica non può prescindere.

Un altro aspetto che risulta fondamentale per lo sviluppo della Termodinamica è che la misura dell'energia di ogni sistema quantico, confinato in un volume finito, dà come risultato uno spettro discreto di *livelli* $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \dots < \epsilon_\alpha < \epsilon_{\alpha+1} < \dots$, a ciascuno dei quali corrisponde una *molteplicità* g_α di stati quantici diversi. Nel seguito, noi assumeremo l'esistenza dei livelli discreti $\{\epsilon_\alpha\}$ e delle relative molteplicità $\{g_\alpha\}$ come risultato generale della Meccanica Quantistica, senza peraltro usare (salvo nel caso degli oscillatori armonici) espressioni esplicite. È interessante notare che questa realtà fisica venne inconsapevolmente anticipata da Boltzmann, sul finire del XIX Secolo, prima che le evidenze sperimentali e i lavori di Planck la evidenziassero come risultato di una nuova teoria dinamica (la Meccanica Quantistica, appunto). Boltzmann introdusse la quantizzazione dell'energia come strumento di comodo per calcolare gli integrali (3.2b) nel caso di sistemi microcanonici scomponibili in N sottosistemi canonici *distinguibili*. La sua idea iniziale era presumibilmente quella di effettuare i calcoli con quantità discrete, per poi ritornare alla cinematica classica (con energie continue) attraverso un'opportuna procedura di limite. Ma poiché questo “ritorno al continuo” avrebbe reso l'Entropia S indeterminata per una quantità divergente, Boltzmann postulò implicitamente l'esistenza di una minima scala di volume dello SdF sotto la quale non era possibile spingersi *per principio*. Sulla base di questa ipotesi, Boltzmann concluse che l'espressione dell'entropia

¹Il fatto che i termini U_{int} possano eventualmente essere trattati come urti, e quindi rimossi dai calcoli termodinamici, non smentisce l'argomento della distinguibilità.

dovesse scriversi come:

$$S = \kappa \ln W , \quad (4.3)$$

dove $\kappa = 1.38 \times 10^{-16} \text{erg/K}^0$ è la famosa Costante di Boltzmann e W è una quantità che, come vedremo tra poco, assume valori finiti solo se il limite del continuo è di fatto inibito da una scala minima di volume nello SdF, che si rileverà essere fissata dalla famosa Costante di Planck $h_p = 6.603 \times 10^{-27} \text{erg s}$, introdotta da Planck pochi anni dopo la morte (per suicidio) di Boltzmann².

4.2 Il metodo di Boltzmann

Come già accennato, Boltzmann sviluppò un metodo per il calcolo degli integrali (3.2b) che fa riferimento a un sistema micro-canonico \mathcal{S} , con energia E conservata, suddiviso in N sistemi canonici *distinguibili* e *identici* $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2, \dots, \mathcal{S}_N$. Nella sezione precedente, si è visto che identità e distinguibilità sono compatibili, purché si assumano diverse origini delle co-ordinate (vedi Figura 1.6).

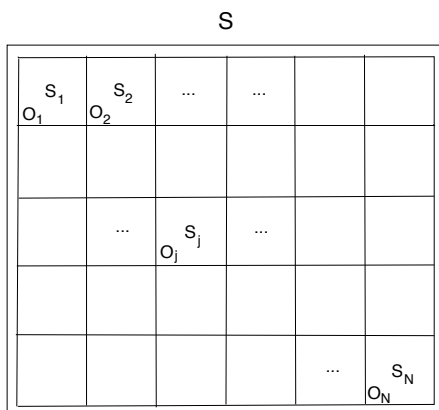


Figura 4.3: Un sistema microcanonico \mathcal{S} , suddiviso in N sotto-sistemi canonici, identici, ma distinguibili $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2, \dots, \mathcal{S}_N$. La distinguibilità è evidenziata dalle diverse origini delle co-ordinate \mathcal{O}_j .

²Nella sua prolusione all'Accademia delle Scienze svedese, in occasione della consegna del Premio Nobel per la Fisica, Planck sottolineò il ruolo ispiratore che avevano avuto, per le sue ricerche, i lavori di Boltzmann. L'espressione (4.3) è scolpita sulla pietra tombale di Boltzmann, in uno dei cimiteri monumentali di Vienna.

Per l'ipotesi di canonicità, l'Hamiltoniana che interessa è quella separabile:

$$H_{sep} = \sum_{j=1}^N h(\mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j - \mathbf{O}_j) , \quad (4.4)$$

dove \mathbf{O}_j indica l'origine delle co-ordinate Lagrangiane che identificano \mathcal{S}_j ed è l'elemento che stabilisce la *distinguibilità*. Posto $\mathbf{r}_j - \mathbf{O}_j = \mathbf{q}_j$, l'uso della stessa forma funzionale $h(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j)$ per tutti i sotto-sistemi stabilisce invece la loro *identità*. Come conseguenza di quest'ultima, lo spettro $\{\epsilon_\alpha, g_\alpha\}$ dell'Hamiltoniana di ogni sotto-sistema canonico è identico per tutti.

L'idea vincente di Boltzmann per il calcolo degli integrali (3.2b) è di operare un cambio di variabile: invece delle variabili canoniche $\mathbf{z}_j(t)$, si introducono le popolazioni $n_\alpha(t)$ dei livelli, cioè il numero di sistemi canonici che, ad un dato istante, occupano i livelli ϵ_α . La conservazione dell'energia totale e del numero di sotto-sistemi *canonici* comporta due condizioni sul vettore-popolazione $\vec{n} = (n_0, n_1, \dots, n_\alpha, \dots)$, che determinano l'insieme

$$\Gamma = \left\{ \vec{n}; \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_\alpha \epsilon_\alpha = E, \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_\alpha = N \right\} \quad (4.5)$$

degli \vec{n} ammissibili. La condizione $n_\alpha \geq 0$ è sottintesa. Si noti l'importanza dell'ipotesi che gli \mathcal{S}_j siano canonici nello scrivere la condizione di conservazione dell'energia E . È solo perché le interazioni tra gli \mathcal{S}_j sono scambi di calore, cioè urti, che l'energia totale può essere scritta come $\sum_{\alpha=0}^{\infty} n_\alpha \epsilon_\alpha$, senza che appaiano termini di interazione: gli scambi di calore, dunque, si limitano a spostare sistemi da un livello a un altro (in tempi infinitesimi), modificando così il valore istantaneo di ogni popolazione, ma mantenendo il vettore $\vec{n}(t)$ all'interno dell'insieme Γ (eq.n (4.5)), che a questo punto equivale alla superficie del moto, nello spazio dei vettori-popolazione.

Essendo ergodico per ipotesi, la dinamica a tempi lunghi porterà il sistema \mathcal{S} ad occupare con probabilità uniforme ogni punto della superficie equi-energetica $\Sigma_{sep}(E)$, ottenuta uguagliando ad E l'Hamiltoniana (4.4). In termini delle popolazioni dei livelli, questo significa che, non essendovi stati privilegiati su $\Sigma_{sep}(E)$, la probabilità $P(\vec{n})$ di avere un certo vettore-popolazione è data semplicemente dal rapporto fra il numero

$$W_{Boltz}(\vec{n}) = N! \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_\alpha^{n_\alpha}}{n_\alpha!} \quad (4.6a)$$

di modi diversi di realizzare una data popolazione \vec{n} (vedi Appendice A), e il numero totale di modi di realizzarne una qualunque, rimanendo in Γ :

$$P(\vec{n}) = \frac{W_{Boltz}(\vec{n})}{\sum_{\vec{n}' \in \Gamma} W_{Boltz}(\vec{n}')} . \quad (4.6b)$$

Diamo per scontato che qualunque funzione dinamica $F(\mathbf{z})$ si possa esprimere in termini delle popolazioni, come $F(\vec{n})$. Questa assunzione non è strettamente rigorosa, ma vale certamente nel limite in cui N è arbitrariamente grande, limite che ci prepariamo ad assumere in tutta la trattazione che segue. A questo punto, l'integrale (3.2b) si trasforma in:

$$F(T, V) = \sum_{\vec{n} \in \Gamma} P(\vec{n}) F(\vec{n}) \approx \int_{\vec{n} \in \Gamma} P(\vec{n}) F(\vec{n}) d\vec{n}, \quad (4.7)$$

In conseguenza del limite $N \gg 1$, è possibile introdurre l'ipotesi di lavoro (da verificare *a posteriori* in base ai risultati), che nella somma (4.7) contino soprattutto gli n_α molto grandi, il che permette una serie di approssimazioni molto utili. Prima fra tutte, quella di considerare la variazione dell'unità di n_α come una variazione "infinitesima". Questo porta a considerare gli n_α stessi come variabili continue e a trasformare la somma nella (4.7) nell'integrale multiplo successivo. Nello stesso spirito, si può utilizzare una formula approssimativa per i fattoriali, dovuta a Stirling:

$$\ln M! = (M \ln M - M) [1 + o(1/M)] , \quad (4.8)$$

con il consueto significato del simbolo $o(\dots)$. Trascurando i termini piccoli in $1/n_\alpha$, allora, si ottiene:

$$W_{Boltz}(\vec{n}) = N! \exp \left[\sum_{\alpha} n_{\alpha} [\ln (g_{\alpha}/n_{\alpha}) + 1] \right] . \quad (4.9)$$

Nell'Appendice A si mostra come il limite $N \gg 1$ nell'espressione (4.9) porti alla semplificazione fondamentale:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P(\vec{n}) = \delta(\vec{n} - \vec{n}) , \quad (4.10)$$

in cui il vettore popolazione \vec{n} è quello che rende massimo W_{Boltz} sulla superficie Γ . Il risultato ora ottenuto è quello che giustifica lo sforzo fatto da Boltzmann per elaborare il suo metodo. Il calcolo di $F(T, V)$, infatti, a questo punto si riduce a quello di \vec{n} , dal momento che, per la (4.10), la (4.7) dà

$$F(T, V) = F(\vec{n}) . \quad (4.11)$$

Il vettore-popolazione di equilibrio \vec{n} viene calcolato col metodo dei moltiplicatori di Lagrange, tenuto conto delle due condizioni che caratterizzano Γ ((4.5)):

$$\left(\frac{\partial \ln W_{Boltz}}{\partial n_{\alpha}} \right)_{n_{\alpha}} = \gamma + \beta \epsilon_{\alpha} \quad \Rightarrow \quad \underline{n}_{\alpha} = g_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha} - \gamma} , \quad (4.12)$$

dove i due moltiplicatori di Lagrange γ e β si riferiscono alla conservazione del numero di sotto-sistemi e dell'energia, rispettivamente. Eliminando γ attraverso l'equazione $N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$, si ottiene.

$$n_{\alpha} = N \frac{g_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}}{Z_c}, \quad (4.13a)$$

dove

$$Z_c = \sum_{\alpha=0}^{\infty} g_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} \quad (4.13b)$$

viene definita *Funzione di Partizione Canonica*, e si rivelerà una quantità di importanza fondamentale. L'altro elemento che appare nelle (4.13) è il moltiplicatore di Lagrange β , legato alla conservazione dell'energia. Il valore di β seguirebbe dall'equazione $\sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} = E$, che in base alle (4.13) porta:

$$E = N \frac{\sum_{\alpha=0}^{\infty} \epsilon_{\alpha} g_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}}{\sum_{\alpha'=0}^{\infty} g_{\alpha'} e^{-\beta \epsilon_{\alpha'}}}. \quad (4.14)$$

Come vedremo, l'equazione (4.14) non deve essere risolta in β , ma utilizzata come espressione dell'energia in funzione della temperatura. Dimosteremo, infatti, che $\beta = (\kappa T)^{-1}$.

Una conseguenza rilevante di quanto precede è la possibilità di definire, all'equilibrio termico, la probabilità ρ_{α} che un *singolo* sistema canonico occupi il livello ϵ_{α} . La coincidenza tra frequenza e probabilità permette di scrivere, dalla (4.13a) :

$$\rho_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}}{N} = \frac{g_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}}{Z_c}, \quad (4.15)$$

in cui l'ambiente esterno (gli altri sistemi canonici) appare soltanto attraverso β , tutte le altre quantità $\{\epsilon_{\alpha}, g_{\alpha}\}$ essendo riferite al singolo sistema. A questo punto, dunque, abbiamo costruito un insieme di probabilità per un qualunque sistema *canonico*, che rimpiazza la distribuzione (3.3) dei sistemi micro-canonici e che, una volta chiarito il significato di β , potrà essere usata per il calcolo del valore termodinamico di qualunque funzione relativa al sistema canonico stesso. Per esempio, volendo calcolarne l'energia media ϵ , avremo:

$$\epsilon(\beta) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \epsilon_{\alpha} = - \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = \frac{E}{N}, \quad (4.16)$$

in cui la seconda uguaglianza segue dalla (4.13b), mentre la terza segue dalla (4.14) e mostra che l'energia dei sistemi canonici è una quantità *additiva*, dal momento che N sistemi canonici identici, in contatto termico gli uni con gli altri, realizzano un'energia totale N volte più grande di quella del

singolo sistema.

È bene familiarizzarsi con due termini che ricorreranno frequentemente nel seguito: *estensivo* e *intensivo*. Il primo fa riferimento a quantità, come l'energia E *proporzionali* al contenuto di materia (di sotto-sistemi). Il secondo fa riferimento a quantità costanti rispetto alla variazione di N (come l'energia $\epsilon(\beta)$ del singolo sotto-sistema canonico). Un'altra importante quantità, relativa al sistema micro-canonico totale, che risulta *estensiva* è:

$$\ln W_{Boltz}(\vec{n}) = N \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right). \quad (4.17)$$

La dimostrazione della (4.17) si può fare per verifica diretta, utilizzando la definizione $\rho_{\alpha} = n_{\alpha}/N$, la (4.6a), e ricordando l'approssimazione di Stirling $N \ln N - N \approx \ln(N!)$. La (4.17), come vedremo tra poco, riflette l'additività dell'Entropia, per sistemi *distinguibili*.

4.3 Il Principio di Boltzmann e la relazione $\beta = 1/(\kappa T)$

Consideriamo ora una trasformazione che modifichi $E = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha}$ di una quantità infinitesima:

$$dE = \underbrace{\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} dn_{\alpha}}_{\delta Q} + \overbrace{\sum_{\alpha} n_{\alpha} d\epsilon_{\alpha}}^{-\delta L}. \quad (4.18)$$

La identificazione di $\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} dn_{\alpha}$ con δQ è una conseguenza diretta della definizione di scambio di calore come processo in cui, attraverso urti, i sistemi *passano da un livello all'altro*, lasciando inalterati i livelli stessi. Macroscopicamente, questo si traduce in un cambiamento di energia che avviene soltanto attraverso il cambiamento delle popolazioni. A questo punto il I Principio, applicato alla (4.18), permette di stabilire che il Lavoro risulta da processi che cambiano i livelli energetici senza modificarne le popolazioni. Per completare le caratteristiche del Lavoro termodinamico, tuttavia, dobbiamo aggiungere un'ulteriore specificazione: δL può sì alterare i valori dei livelli ϵ_{α} , ma non le loro molteplicità g_{α} . Questo è dovuto al fatto che il lavoro a cui facciamo riferimento nel I Principio, viene definito (empiricamente) come PdV e deve quindi risultare della modifica del volume di confinamento del sistema. La Meccanica Quantistica ci dice che questo si riflette unicamente nella *distanza reciproca* dei livelli (che in generale diminuisce all'aumentare di V), senza che le *simmetrie interne* del sistema,

che determinano le g_α , vengano influenzate. L'applicazione di campi esterni (magnetici, elettrici, gravitazionali, ecc.), che invece alterano le g_α , non rientra nell'ambito delle trasformazioni termodinamiche.

Dalla definizione di Calore ora dedotta, possiamo scrivere, in particolare:

$$\beta\delta Q = \sum_{\alpha} dn_{\alpha}(\beta\epsilon_{\alpha} + \gamma) ,$$

dove l'aggiunta di γ nella parentesi è equivalente ad aggiungere zero, se si assume che la trasformazione in questione conservi il numero di sottosistemi canonici, cioè che $\sum_{\alpha} dn_{\alpha} = 0$. Se poi la trasformazione è reversibile, si dovrà passare attraverso stati di equilibrio, identificati dalle popolazioni \underline{n} . In tal caso, avremo:

$$d\underline{n}_{\alpha} = \frac{\partial \underline{n}_{\alpha}}{\partial T} dT + \frac{\partial \underline{n}_{\alpha}}{\partial V} dV ,$$

con \underline{n}_{α} dato dalla (4.13a), come funzione (per il momento incognita) di T e V . Per la (4.12), le due equazioni precedenti danno:

$$\beta\delta Q_{rev} = \sum_{\alpha} d\underline{n}_{\alpha} \left(\frac{\partial \ln W_{Boltz}}{\partial n_{\alpha}} \right)_{\underline{n}_{\alpha}} = d \ln W_{Boltz}(T, V) ,$$

dove si è messo in evidenza che la variazione di $\ln W_{Boltz}$ avviene attraverso stati di equilibrio, modificando, di fatto, T e/o V . Si noti che, in base a quanto accennato sopra, le trasformazioni termodinamiche non modificano le g_α . In tal caso, le variazioni di W_{Boltz} termodinamicamente ammesse sono soltanto quelle dovute ai cambiamenti degli \underline{n}_{α} . Questo giustifica il segno “d” di *differenziale* nell'ultima uguaglianza³. A questo punto, l'equazione precedente, ricordando il II Principio (1.2a), porta alle relazioni fondamentali:

$$\begin{aligned} \beta T dS &= d \ln W_{Boltz}(T, V) \Rightarrow \\ \Rightarrow (\beta T)^{-1} &= \frac{dS}{d \ln W_{Boltz}(T, V)} = X(\ln W_{Boltz}(T, V)) , \end{aligned} \quad (4.19)$$

dove $X(\dots)$ è una funzione incognita. È bene sottolineare che il risultato che $(\beta T)^{-1}$ è una funzione della sola variabile $\ln W_{Boltz}(T, V)$, dipende in modo essenziale dal fatto che la prima delle (4.19) è un'equazione tra *differenziali*.

Il problema di determinare la funzione incognita $X(\dots)$ si risolve attraverso una trasformazione, operata sul sistema micro-canónico complessivo, che porta a modificare in modo proporzionale, sia il contenuto di materia, sia

³Se si dovesse tener conto anche dei cambiamenti delle g_α , si dovrebbe usare il simbolo δ di forma differenziale non esatta, perché *incompleta*.

quello in energia. Se si aggiungono (o si tolgono) sistemi canonici identici al sistema, posti alla stessa temperatura T del sistema, l'energia totale E aumenta (o diminuisce) in proporzione, per il fatto che l'Hamiltoniana che dà l'energia termodinamica è quella separabile ((4.4)). Questo porta alla trasformazione:

$$\begin{aligned} T &\rightarrow T \\ N &\rightarrow cN \\ E &\rightarrow cE, \end{aligned} \tag{4.20}$$

in seguito alla quale, si avrà:

$$\beta \rightarrow \beta \tag{4.21a}$$

$$\ln W_{Boltz}(\vec{n}) \rightarrow c \ln W_{Boltz}(\vec{n}). \tag{4.21b}$$

La (4.21a) segue dalla (4.14), che mostra come β dipenda solo dal rapporto E/N . La (4.21b), invece, è conseguenza della estensività di $\ln W_{Boltz}(\vec{n})$, come si vede dalla (4.17). Poiché $(\beta T)^{-1}$ risulta invariante per la trasformazione (4.20), dall'ultima delle (4.19) segue allora che $X(x) = X(cx)$, per ogni x e c (positivi), cioè $X(\dots) = \text{costante}$. La costante risulta essere la κ di Boltzmann, il cui valore $1.38 \times 10^{-16} \text{erg K}^{-1}$ è fissato in base alla definizione empirica di grado-Kelvin.

Come conseguenza di quanto precede, si potrà ora scrivere:

$$\beta = \frac{1}{\kappa T}, \tag{4.22a}$$

$$S = \kappa \ln W_{Boltz}(T, V) + S_0 = N \kappa \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right) + S_0, \tag{4.22b}$$

dove la prima delle (4.22b) segue dalla (4.22a) e dalla soluzione dell'equazione differenziale (4.19) che determina S come funzione di $\ln W_{Boltz}$. La quantità S_0 è dunque una costante di integrazione da determinare in base a specifiche considerazioni fisiche. La seconda delle (4.22b), infine, è conseguenza della (4.17). Ponendo $N = 0$, si ricava immediatamente che S_0 è l'entropia di un sistema micro-canonico che contiene zero sistemi canonici, cioè l'*entropia del vuoto*. È ragionevole (anche se non obbligatorio) assumere che S_0 sia nulla⁴. La conclusione a cui si arriva è dunque la dimostrazione del Principio di Boltzmann:

⁴Questa assunzione conduce direttamente alla formulazione del III Principio della Termodinamica, come si vedrà nel Cap. 5, Sez. 3.

$$S = \kappa \ln W_{Boltz}(T, V) \ , \quad (4.23)$$

come conseguenza della definizione microscopica degli scambi di calore, che ha portato alla rappresentazione (4.18) del I Principio.

Capitolo 5

Forma generale delle Funzioni di Stato

5.1 Estensione del Principio di Boltzmann

L'espressione (4.23) dell'Entropia riguarda, a stretto rigore, un sistema *microcanonico* “grande”, suddiviso in molti sistemi *canonici* “piccoli”. Una domanda essenziale, a questo punto, è: se il sistema “grande” diventasse canonico a sua volta (cioè venisse tenuto in equilibrio non attraverso l'isolamento, ma attraverso il contatto termico), cambierebbe l'espressione della sua entropia? La risposta non può venire che dall'esperienza empirica, la quale evidenzia come, in generale, in sistemi formati da un numero molto grande di sotto-sistemi (non necessariamente canonici), e lontano dalle transizioni di fase, le funzioni di stato all'equilibrio termico sono le stesse, indipendentemente dai vincoli che assicurano l'equilibrio¹. In altri termini, le funzioni di stato (e in particolare l'Entropia) non dipendono dal fatto che il sistema sia mantenuto in equilibrio isolandolo (vincolo micro-microcanonico), o facendogli scambiare solo calore con un bagno termico (vincolo canonico), o facendogli scambiare calore e *materia* con l'ambiente esterno (vincolo grand-canonico, che studieremo nel Cap. 5, Sez. 2). Ci si deve dunque aspettare che la stessa relazione tra entropia e stati che vale per un sistema microcanonico, valga anche per ciascuno dei sotto-sistemi canonici. A questo punto occorre ricordare che W_{Boltz} rappresenta il numero di stati, calcolato per N sotto-sistemi identici, *distinguibili*. La distinguibilità implica che la molteplicità complessiva si ottiene come *prodotto* delle singole molteplicità. In questo caso, dunque, si ha $W_{Boltz} = w^N$, con w il numero di stati relativi al *singolo* sotto-sistema canonico. Dalla (4.17) si ha, allora:

¹In prossimità dei punti critici in cui avvengono le transizioni di fase, le funzioni termodinamiche possono diventare sensibili ai vincoli. Questo perché l'indipendenza dai vincoli discende dalla trascurabilità delle *fluttuazioni* attorno ai valori di equilibrio \underline{n}_α . Nelle transizioni di fase, invece, le fluttuazioni diventano fondamentali.

$$s(\beta) = \kappa \ln w(\beta) = \kappa \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right), \quad (5.1a)$$

$$S = N s(\beta), \quad (5.1b)$$

dove la (5.1a) è l'estensione del Principio di Boltzmann ai sotto-sistemi canonici, che porta a identificare la quantità $s(\beta)$ con l'entropia del singolo sistema canonico, mentre la (5.1b) mostra l'additività dell'entropia, per i sistemi *distinguibili*. Se poi si vogliono le espressioni generali, in termini delle g_{α} e ϵ_{α} di un sistema dato, senza riferimento a una sua eventuale partizione in altri sotto-sistemi, l'indipendenza dai vincoli suggerisce di non distinguere più tra l'entropia “grande” S e quella “piccola” $s(\beta)$ (né tra l'energia E e la $\epsilon(\beta)$). In particolare, nel seguito verranno usate per le funzioni di stato solo le lettere maiuscole. Continueremo, tuttavia, a identificare con Z_c la funzione di partizione *canonica*, per distinguerla da quella gran-canonica che vedremo più avanti. La distinzione tra le due, pur essendo comoda per alcuni aspetti, è puramente formale e fa riferimento a due rappresentazioni equivalenti della stessa realtà fisica.

Possiamo ora scrivere, in base ai risultati ottenuti, le relazioni fondamentali che legano S ed E alla Z_c , introducendo una nuova, importante funzione di stato Φ , detta *Energia Libera di Helmholtz*:

$$Z_c(T, V) = \sum_{\alpha} g_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} = e^{-\beta \Phi} \quad (5.2a)$$

$$E(T, V) = - \left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} \right)_V = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad (5.2b)$$

$$S(T, V) = \kappa \ln Z_c + \frac{E}{T} = \kappa \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right) \quad (5.2c)$$

$$\begin{aligned} \Phi(T, V) &= -\kappa T \ln Z_c = E - TS = \\ &= \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \left[\epsilon_{\alpha} - \kappa T \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.2d)$$

La (5.2a) è una semplice riscrittura della (4.13b), con l'aggiunta della definizione (5.2d) di Φ . La (5.2b) è una riscrittura della (4.16), con la specifica che la derivazione parziale va fatta a volume costante. Infine, la (5.2c) si ricava dalla (5.1a), tenendo conto della (4.15). Si noti che, in virtù della (4.22a), tutte le quantità indicate appaiono ora come funzioni di T , attraverso β , mentre la dipendenza dal volume, per ora non esplicita, è nascosta

nelle ϵ_α ².

L'energia libera di Helmholtz Φ è particolarmente utile per esprimere l'Equazione di Stato del sistema, come relazione funzionale che lega la Pressione P a T e V . Eseguiamo una trasformazione reversibile a T costante che porti a modificare Φ , e utilizziamo l'ultima delle (5.2d). Si avrà allora:

$$\begin{aligned} (d\Phi)_T &= (dE)_T - \underbrace{T(dS)_T}_{\delta Q_{rev}} = -PdV \Rightarrow \\ \Rightarrow P &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_T = \kappa T \left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} \right)_T, \end{aligned} \quad (5.3)$$

dove nella seconda uguaglianza della prima riga si è fatto uso del I Principio.

Un'altra proprietà importante della Φ segue dall'ultima uguaglianza (5.2d), sostituendo il vettore probabilità canonica $\underline{\rho} = (\rho_0, \rho_1, \dots, \rho_\alpha, \dots)$, che fa riferimento ai valori all'equilibrio termico (4.15), con un generico vettore probabilità $\vec{\rho}$, di componenti non negative, tali che $\sum_\alpha \rho_\alpha = 1$, ma per il resto arbitrarie. Ciò porta a definire una energia libera di Helmholtz generalizzata:

$$\Phi_{gen}(\vec{\rho}) = \sum_\alpha \rho_\alpha \left[\epsilon_\alpha - \kappa T \ln \left(\frac{g_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \right], \quad (5.4)$$

che rappresenta la Φ anche fuori dall'equilibrio termico. È immediato verificare che $\underline{\rho}$ è un punto di *minimo* assoluto³ per la Φ_{gen} , cioè che

$$\begin{aligned} \Phi_{gen}(\vec{\rho} + \delta\vec{\rho}) - \overbrace{\Phi_{gen}(\vec{\rho})}^{\Phi(T,V)} &= \\ &= \underbrace{\sum_\alpha \delta\rho_\alpha \epsilon_\alpha}_{-\delta Q} - T \underbrace{\kappa \sum_\alpha \delta\rho_\alpha \ln \left(\frac{g_\alpha}{\rho_\alpha} \right)}_{-dS} \geq 0, \end{aligned} \quad (5.5)$$

per ogni $\delta\vec{\rho}$ tale che $\sum_\alpha \delta\rho_\alpha = 0$. Dall'equazione precedente si ricava subito il II Principio $TdS \geq \delta Q$ nella sua forma generale, che include anche le trasformazioni irreversibili, quelle, cioè, che portano (spontaneamente)

²Non nelle molteplicità g_α che, come abbiamo già sottolineato, non variano al variare di T e V .

³Questo è vero lontano dalle transizioni di fase. In prossimità di queste ultime, infatti, la presenza di interazioni non più riconducibili a urti, o di altre correlazioni statistiche, fa sì che le g_α possano in effetti dipendere da $\vec{\rho}$ stesso. In tal caso, si hanno in generale più minimi di Φ_{gen} .

da un vettore probabilità $\underline{\vec{p}} + \delta\vec{p}$ fuori dall'equilibrio al vettore probabilità canonica $\underline{\vec{p}}$. Il segno negativo che appare nella (5.5), davanti alle quantità δQ e δS è dovuto al fatto che lo stato *iniziale* (di non equilibrio) è $\underline{\vec{p}} + \delta\vec{p}$, mentre quello *finale* è $\underline{\vec{p}}$.

La proprietà della $\Phi(T, V)$ di essere un minimo della Φ_{gen} risulterà utile nel seguito. In molti casi, infatti, è possibile determinare la $\Phi(T, V, X)$ come funzione di T , V e di un altro parametro X incognito⁴. Per quanto visto sopra, il valore di equilibrio $\underline{X}(T, V)$ di X si potrà trovare minimizzando la $\Phi(T, V, X)$.

Per concludere sulle proprietà generali delle funzioni di stato, ricordiamo che l'energia termica dei sistemi canonici è una quantità additiva, *indipendentemente dalla distinguibilità*. L'entropia è additiva, ma solo se i sistemi sono *distinguibili*. Come risultato della (5.2d) si ottiene dunque che l'energia libera di Helmholtz è a sua volta additiva per sistemi canonici distinguibili. Indicandoli con A, B, \dots , avremo allora:

$$\Phi_{tot} = \Phi_A + \Phi_B + \dots \Rightarrow \text{dalla (5.3)} \quad (5.6a)$$

$$P_{tot} = P_A + P_B + \dots \text{ e, dalla (5.2a)} \quad (5.6b)$$

$$Z_c^{tot} = Z_c^A Z_c^B \dots \quad (5.6c)$$

Si noti che la (5.6b) corrisponde alla Legge di Dalton (la pressione di una mistura di diversi gas all'equilibrio termico è data dalla somma delle pressioni parziali di ciascun gas). La (5.6c), che stabilisce la fattorizzabilità della funzione di partizione canonica per sistemi *distinguibili*, sarà ampiamente utilizzata nel seguito.

5.2 Sistemi Gran-canonici e Potenziale Chimico

Come già richiamato in precedenza, un sistema macroscopico può essere tenuto in equilibrio termico attraverso varie specie di vincoli. I sistemi Micro-canonici e Canonici, studiati nelle sezioni precedenti, sono tenuti in equilibrio, rispettivamente, da un vincolo di isolamento o di scambio di calore (ma non di materia). I sistemi Gran-canonici, invece, sono *aperti*, e possono scambiare sia calore che particelle. All'equilibrio termico e lontano dalle transizioni di fase, questo non comporta alcuna modifica delle funzioni

⁴La natura di X è del tutto arbitraria. Nei casi più semplici che noi tratteremo, sarà un numero reale. Ma potrebbe essere rappresentato da un insieme finito di numeri reali e anche da una funzione, nel qual caso la minimizzazione della Φ richiederebbe i metodi dell'analisi funzionale.

di stato, se non quella di considerare il numero N di sottosistemi canonici in cui si suppone di potere suddividere un sistema dato come una *variabile termodinamica*, alla stessa stregua di T , V o P . Questo porta a modificare il Primo Principio, dal momento che il contenuto di energia totale del sistema dipende certamente da N . In particolare, il differenziale dell'energia risulterà:

$$dE = \underbrace{T dS}_{\delta Q} - \underbrace{P dV}_{\delta L} + \mu dN, \quad (5.7)$$

dove la funzione di stato μ è denominata *Potenziale Chimico* e rappresenta l'energia che occorre fornire (o sottrarre) al sistema per inserirvi un nuovo sotto-sistema, mantenendo il volume e l'entropia costanti. Infatti, l'equazione tra forme differenziali (5.7) implica, ponendo $dS = dV = 0$:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (5.8a)$$

Dalla (5.2d) segue anche che

$$d\Phi = d(E - TS) = \mu dN - P dV - S dT,$$

che porta:

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (5.8b)$$

Il potenziale chimico, dunque, è la quantità di *energia libera* che si aggiunge (o toglie) al sistema, per inserirvi un ulteriore sotto-sistema, mantenendo costante la *temperatura* e il volume.

Il problema che ci si deve porre a questo punto è quello di trovare, per un sistema gran-canonico, un insieme di probabilità termodinamiche che rimpiazzino le ρ_α canoniche (4.15), e trattino il numero di sotto-sistemi N , che per semplicità (ma non necessariamente) verranno supposti canonici, come una variabile random a tutti gli effetti. Per fare questo, fissiamo il potenziale chimico a un certo valore μ e misuriamo l'energia totale del sistema rispetto all'energia μN , necessaria a introdurre N sottosistemi senza introdurre calore, né lavoro (vedi (5.8a): $dS = dV = 0$):

$$\Delta(\vec{n}) = \underbrace{E(\vec{n})}_{\sum_\alpha n_\alpha \epsilon_\alpha} - \mu \sum_\alpha \overbrace{n_\alpha}^N,$$

dove gli n_α sono, come al solito, le popolazioni dei livelli ϵ_α dei sottosistemi canonici. È evidente che i $\Delta(\vec{n})$, in funzione del vettore popolazione \vec{n} , rappresentano la parte di energia legata agli scambi di calore e lavoro. Il

calcolo della probabilità canonica va dunque eseguito sui livelli $\Delta(\vec{n})$, con le rispettive molteplicità $G(\vec{n})$ che non occorre per ora esplicitare. Il fatto che ora lo spettro dipenda dall'“etichetta” \vec{n} , invece che da α , non comporta alcuna differenza, nel metodo e nei calcoli fatti nelle sezioni precedenti. La probabilità che risulta è quindi una semplice generalizzazione della (4.15):

$$\rho_{gc}(\vec{n}) = \frac{G(\vec{n}) e^{-\beta\Delta(\vec{n})}}{\sum_{\vec{n}'} G(\vec{n}') e^{-\beta\Delta(\vec{n}')}}$$

in cui, non essendovi più il vincolo di conservazione del numero di sotto-sistemi, il vettore popolazione \vec{n} ha componenti arbitrarie (ovviamente non negative). Se si vuole esplicitare il numero totale N di sotto-sistemi come variabile random, la formula precedente può essere riscritta facilmente, introducendo l'insieme $\Gamma(N) = \{\vec{n}; \sum_{\alpha} n_{\alpha} = N\}$ e introducendo la funzione di partizione canonica $Z_c(T, V, N)$:

$$\begin{aligned} \rho_{gc}(\vec{n}, N) &= \frac{G(\vec{n}) e^{-\beta[E(\vec{n}) - \mu N]}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\vec{n}' \in \Gamma(N)} G(\vec{n}') e^{-\beta E(\vec{n}')}} \\ &= \frac{G(\vec{n}) e^{-\beta[E(\vec{n}) - \mu N]}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_c(T, V, N)} \quad ; \quad \vec{n} \in \Gamma(N). \end{aligned} \quad (5.9a)$$

La seconda riga segue dalla prima, riconoscendo che l'espressione

$$\sum_{\vec{n} \in \Gamma(N)} G(\vec{n}) e^{-\beta E(\vec{n})} = Z_c(T, V, N) \quad (5.9b)$$

è una generalizzazione della (5.2a), in cui la stessa somma viene eseguita su indici diversi. In analogia con la (4.15), l'espressione (5.9a) suggerisce la definizione di *Funzione di Partizione Gran-canonica*:

$$Z_{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_c(T, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta[\Phi(T, V, N) - \mu N]}. \quad (5.10)$$

Come già visto in precedenza, se ci aspettiamo che nella somma in N contino soprattutto gli N molto grandi, la somma stessa, a meno di fattori trascurabili, risulta data dal solo termine massimo, cioè da quell' $\underline{N}(T, V, \mu)$ per cui l'esponente nella seconda espressione (5.10) è *minimo*. Il calcolo del valore di equilibrio $\underline{N}(T, V, \mu)$ seguirà dunque dall'equazione $\partial(\Phi - \mu N)/\partial N = 0$, a fissato μ , il che è equivalente alla (5.8b). In analogia con la (5.2d), si può definire un'energia libera Ψ , detta *Gran potenziale*, secondo la procedura standard:

$$Z_{gc} = e^{-\beta\Psi} = e^{-\beta[\Phi - \mu N]_{min}} \Rightarrow \Psi = \Phi(T, V, \underline{N}) - \mu \underline{N} \quad (5.11)$$

5.3 Il Limite $T \rightarrow 0$ e il III Principio della Termodinamica

Esaminiamo la probabilità canonica (4.15) nel limite $T \rightarrow 0$, cioè $\beta \rightarrow \infty$:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \rho_{\alpha} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{g_{\alpha} e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \epsilon_0)}}{g_0 + \sum_{\alpha'=1}^{\infty} g'_{\alpha} e^{-\beta(\epsilon'_{\alpha} - \epsilon_0)}} = \delta_{\alpha,0}, \quad (5.12)$$

dove $\delta_{\alpha,\alpha'}$ è il simbolo di Kronecker, che vale 1 per $\alpha = \alpha'$ e 0 diversamente. Il risultato segue banalmente dal fatto che, essendo ϵ_0 il livello di minima energia, l'esponente $-\beta(\epsilon_{\alpha} - \epsilon_0)$ diverge negativamente per $\alpha \neq 0$ ed è nullo per $\alpha = 0$.

L'espressione (5.12) mostra che solo il livello fondamentale ϵ_0 è occupato, a $T = 0$, mentre gli stati eccitati sono tutti vuoti. In particolare, allora, dalle (5.2b), (5.2c) e (5.2d) si ha:

$$\lim_{T \rightarrow 0} E = \epsilon_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Phi \quad (5.13a)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \kappa \ln g_0. \quad (5.13b)$$

La (5.13a) mostra che qualunque sistema raggiunge uno dei g_0 stati quantici del livello fondamentale, e dunque lo stato di minimo assoluto dell'energia (propria e libera), allo zero assoluto. Per questo si usa indicare ϵ_0 come *l'energia di punto-zero*.

Quanto all'equazione (5.13b), essa recupera il risultato empirico espresso dal III Principio della Termodinamica:

l'entropia di un sistema a $T = 0$ è indipendente da V (o da P)⁵.

Infatti g_0 , come tutte le molteplicità quantiche, non dipende da V , né da alcuna altra variabile termodinamica.

5.4 Il Limite del Continuo e il Limite Termodinamico

Come già accennato in precedenza, nel limite in cui il volume di confinamento V del sistema diventa arbitrariamente grande, i livelli energetici del

⁵Questa è la più generale e completa espressione del III Principio, tra le tante possibili. Si noti che il risultato (5.13b) segue dall'avere assunto nulla l'entropia del vuoto S_0 (vedi Cap. 4, Sez. 2).

sistema tendono ad “infittirsi”, il che rende praticamente necessaria un’approssimazione detta Limite del Continuo (LC), nella quale le somme (dunque anche quella che dà la FPC) si trasformano in integrali⁶. La tabella di corrispondenza tra quantità discrete e continue risulta la seguente:

$$V \rightarrow \infty \quad (5.14a)$$

$$\epsilon_\alpha \rightarrow \epsilon \text{ reale continuo} \quad (5.14b)$$

$$g_\alpha \rightarrow g(\epsilon; T, V) d\epsilon \quad (5.14c)$$

$$\rho_\alpha \rightarrow \underbrace{\frac{g(\epsilon; T, V) e^{-\beta\epsilon}}{Z_c}}_{\rho_c(\epsilon; T, V)} d\epsilon \quad (5.14d)$$

$$Z_c \rightarrow \int e^{-\beta\epsilon} g(\epsilon; T, V) d\epsilon. \quad (5.14e)$$

La funzione $g(\epsilon; T, V)$ è denominata Densità degli Stati (in energia) e la quantità differenziale $g(\epsilon; T, V) d\epsilon$ rappresenta dunque il numero di stati quantici che hanno energia compresa tra ϵ e $\epsilon + d\epsilon$. La funzione $\rho_c(\epsilon; T, V)$ è denominata Distribuzione Canonica (in energia) e, moltiplicata per il differenziale, dà la probabilità che il sistema canonico abbia energia compresa tra ϵ e $\epsilon + d\epsilon$.

È utile, ai fini pratici, avere una relazione quantitativa che permetta di valutare, note alcune caratteristiche dello spettro, quando il LC è praticabile, anche se lo spettro non dovesse essere soggetto al deconfinamento $V \rightarrow \infty$. Questo, come vedremo, può accadere con gli spettri *interni*, atomici e molecolari. In generale, la condizione di validità del LC si esprime come:

$$\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0) \ll 1, \quad (5.15)$$

cioè con la richiesta che il salto quantico tra il livello-1 (primo livello eccitato) e il livello-0 di minima energia (livello fondamentale) sia molto più piccolo dell’energia termica κT . Sotto la condizione (5.15), nella somma (5.2a) il fattore di Boltzmann varia poco al variare di α e la somma stessa può essere bene approssimata da un integrale sulla densità degli stati (5.14c).

La dipendenza dalla temperatura e dal volume della densità degli stati

⁶Questa approssimazione può risultare problematica in certi casi, come vedremo a proposito dei Bosoni fortemente degeneri nella Parte III, Cap. 9.

$g(\epsilon; T, V)$ può suscitare qualche perplessità. Come mai, in effetti, nel LC si passa dalle molteplicità g_α , caratteristiche dinamiche proprie del sistema - e dunque indipendenti da V e T - a una funzione che dipende in generale da entrambe? La dipendenza da V non è difficile da giustificare, visto che, nel caso di particelle libere di occupare l'intero volume V , è proprio il crescere del volume che produce la riduzione della distanza tra i livelli. Dunque, a parità di intervallo energetico $d\epsilon$, più cresce il volume, più ci si deve aspettare che cresca il numero di livelli (e quindi di stati) che vi sono contenuti. La dipendenza dalla temperatura, invece, ha un'origine più complessa, legata all'eventualità che il sistema sia *multiplo*, cioè formato da più sotto-sistemi (distinguibili o no)⁷. In questo caso, il calcolo della densità degli stati del sistema complessivo si complica notevolmente, rispetto al sistema singolo. Osserviamo che i risultati precedenti (in particolare quelli del Capitolo 4) si basano sull'ipotesi di un sistema scomponibile in un numero N *arbitrariamente grande* di sotto-sistemi (canonici, in particolare). È questa ipotesi che permette di trascurare le fluttuazioni attorno ai valori medi, nel calcolo delle funzioni di stato, e che rende queste ultime indipendenti dai vincoli di equilibrio. La coesistenza dei due limiti

$$V \rightarrow \infty \quad ; \quad N \rightarrow \infty \quad ; \quad N/V = \text{costante} < \infty \quad (5.16)$$

è denominato *Limite Termodinamico* e si rivelerà essenziale per le applicazioni nelle Parti successive.

5.5 Conclusioni relative alla Parte I. La Costante di Boltzmann

I risultati ottenuti nella Sezione 5.1 sono esatti e applicabili a tutti i sistemi a fase definita, di cui si conoscano gli spettri quantici, cioè i livelli ϵ_α e le relative molteplicità g_α . Poiché queste quantità si deducono dalla cinematica quantistica, dato il sistema in esame, il programma di collegare la Termodinamica alla Dinamica può dirsi concluso, nei suoi aspetti più generali. Prima di passare all'esame dei casi particolari, conviene riassumere brevemente le strategie usate e le condizioni assunte per realizzare tale programma. Bisogna ricordare che la Termodinamica è una scienza basata su un tipo di misure macroscopiche per le quali si usano strumenti come manometri e regoli, ma anche termometri e calorimetri. I primi misurano quantità (pressione e volumi), condivise con la Dinamica, mentre i secondi definiscono nuove entità (temperatura e calore), che non hanno un corrispettivo dinamico diretto.

⁷Per sotto-sistema si deve intendere un'entità a cui corrisponde uno *stato*, quantico o classico. Per esempio, una particella puntiforme, identificata da un vettore impulso \mathbf{p} e da un vettore posizione \mathbf{r} è un sotto-sistema, ma una *singola* componente di \mathbf{p} e \mathbf{r} non lo sono.

La strategia usata in questa trattazione è stata di stabilire un legame diretto tra Dinamica e Termodinamica, definendo come “scambio di calore” un processo di urto generalizzato, in cui, a livello microscopico, quantità finite di energia vengono scambiate in tempi trascurabilmente piccoli. Si sono poi assunte come evidenze empiriche certe proprietà delle funzioni di stato come, per esempio, l'*intensività* della Temperatura (vedi la trasformazione (4.20)), o l'indipendenza delle funzioni di stato dai vincoli di equilibrio (vedi la Sezione 5.1). Si noti che queste ultime proprietà non potevano essere dedotte dalla Dinamica, semplicemente perché le quantità corrispondenti, per esempio la Temperatura e l'Entropia, non risultano nemmeno definite, nell'ambito della Dinamica stessa. In altri termini, ciò che si è potuto fare è stato rispondere alla seguente domanda: se quelle che chiamiamo “funzioni di stato” si comportano, macroscopicamente, in certi modi, qual è la loro espressione in termini microscopici? Le condizioni sotto le quali la risposta si è potuta dare sono essenzialmente due: che valga un'ipotesi, o un teorema dinamico di ergodicità (vedi le Sezioni 3.1 e 3.2), e che si possa scomporre un sistema in un numero N di sotto-sistemi canonici, che si scambiano, cioè, soltanto calore (vedi Sezione 4.2). L'intero Capitolo 4 mostra, attraverso il metodo di Boltzmann, come questa seconda ipotesi giochi un ruolo fondamentale nel collegare la temperatura alla dinamica microscopica. A questo proposito, vale la pena sottolineare il ruolo particolare che gioca la costante κ di Boltzmann. Essa collega la temperatura T con un'*energia termica* κT , che fornisce, attraverso il fattore di Boltzmann $\exp(-\beta\epsilon)$, una scala di decadimento esponenziale per la probabilità di un sistema in equilibrio di raggiungere un'energia ϵ . Come si è visto, κ emerge dalla ipotesi di partizione in N sistemi canonici di un sistema dato, il che costituisce, in un certo senso, la più elementare forma di “quantizzazione”, preliminare a ogni successiva teoria propriamente quantistica. La natura di *Costante Universale* di κ sta in questo legame con la “quantizzazione” della materia, più che nel valore specifico assunto. In questo, κ si differenzia dalle altre costanti universali. Se si cambia il valore della velocità della luce, per esempio, lasciando le altre costanti immutate, si dà origine a un universo (ovviamente immaginario) diverso da quello attuale. Se, invece, si cambia il valore di κ , cambia semplicemente la scala dei *nostri* termometri, cosa che non modifica certamente l'Universo. In conclusione, se anche ci mettessimo d'accordo con gli abitanti di un lontano pianeta su ciò che vuol dire “centimetro”, “secondo”, “grammo”, potremmo scoprire che la κ di quel pianeta non corrisponde affatto alla nostra, solo perché i loro termometri sono graduati in modo diverso dai nostri.

Parte II

Sistemi non degeneri

Capitolo 6

La Condizione di Non Degenerazione

6.1 Il ruolo dell'Indistinguibilità nel calcolo delle funzioni di stato

Come si è visto, tutte le funzioni termodinamiche rilevanti si ottengono dalla Funzione di Partizione Canonica (FPC) Z_c , data dalla somma (4.13b). Si noti, però, che la scelta di “etichettare” le energie del sistema in ordine crescente, attraverso l'intero non negativo $\alpha = 0, 1, \dots$ non è obbligatoria. In realtà la FPC è semplicemente la somma di tutti i cosiddetti fattori di Boltzmann $\exp(-\beta\epsilon_{\text{stato}})$:

$$Z_c = \sum_{\text{stati}} e^{-\beta\epsilon_{\text{stato}}} . \quad (6.1)$$

L'ampia libertà nella scelta dell'“etichetta” con cui caratterizzare gli stati (quantici) e le relative energie è già stata sfruttata nella Sezione 5.2 (vedi la (5.9b)). Nel caso presente, è particolarmente utile se si considera un sistema formato da N sistemi canonici *identici* ma *distinguibili*, ognuno con funzione di partizione $Z_c^{\text{sing}} = \sum_{\alpha} g_{\alpha} e^{-\beta\epsilon_{\alpha}}$. In base alla (5.6c), tale sistema avrà una funzione di partizione

$$\begin{aligned} Z_c^{\text{dist}} &= (Z_c^{\text{sing}})^N = \\ &= \sum_{\vec{\alpha}} \underbrace{g_{\alpha_1} g_{\alpha_2} \cdots g_{\alpha_N}}_{G_{\vec{\alpha}}^{\text{dist}}} e^{-\beta \overbrace{(\epsilon_{\alpha_1} + \epsilon_{\alpha_2} + \cdots + \epsilon_{\alpha_N})}^{E_{\vec{\alpha}}}} , \end{aligned} \quad (6.2)$$

dove $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ è la nuova etichetta dei livelli di energia totale $E_{\vec{\alpha}}$, con molteplicità $G_{\vec{\alpha}}^{\text{dist}}$. Dunque, la molteplicità dei livelli per i

sistemi *distinguibili*, si traduce semplicemente (come già accennato nella Sezione 5.1) nella moltiplicazione delle singole molteplicità. Questo cessa di valere quando i sistemi sono indistinguibili. La ragione è che $G_{\vec{\alpha}}^{dist}$ sovrastima la vera molteplicità per un fattore che corrisponde al numero degli scambi fra sistemi in stati *diversi*. Lo scambio per quelli in stati uguali, infatti, non produce alcuna differenza, nemmeno nel caso distinguibile. È precisamente la necessità di escludere i possibili stati a occupazione multipla che rende il calcolo non banale. La questione verrà ripresa con rigore quando si studieranno i sistemi degeneri (Parte III). Tuttavia, se le condizioni termiche permettono di trascurare la probabilità *a priori* di occupazione multipla, allora il problema ha una soluzione immediata, perché il numero di scambi da considerare risulta semplicemente uguale a quello delle permutazioni degli N sistemi, ed è quindi dato da $N!$. In tal caso il sistema complessivo, composto da sotto-sistemi canonici indistinguibili, verrà detto *Non Degenero* e la sua molteplicità e funzione di partizione risulteranno, dalla (6.2):

$$G_{\vec{\alpha}}^{nd} = \frac{G_{\vec{\alpha}}^{dist}}{N!} \quad \Rightarrow \quad Z_c^{nd} = \frac{(Z_c^{sing})^N}{N!} . \quad (6.3)$$

Con argomenti molto semplici di calcolo delle probabilità (vedi Appendice B), si deduce che, data una popolazione di equilibrio \underline{n}_{α} del livello ϵ_{α} , la probabilità che almeno uno dei g_{α} stati disponibili sia occupato da più di un sistema è data da $\underline{n}_{\alpha}/g_{\alpha}$, se tale probabilità è molto piccola. Di conseguenza, le espressioni (6.3) valgono nel limite:

$$\frac{\underline{n}_{\alpha}}{g_{\alpha}} = N \frac{e^{-\beta\epsilon_{\alpha}}}{Z_c^{sing}} \ll 1 \quad \text{per ogni } \alpha \quad \Rightarrow \quad N \frac{e^{-\beta\epsilon_0}}{Z_c^{sing}} \ll 1, \quad (6.4)$$

che viene detto *Limite di Non Degenerazione*, dove ϵ_0 è il *Livello Fondamentale*, cioè il più piccolo dei valori dello spettro energetico.

6.2 Limite del Continuo per i sistemi non degeneri o Limite Semi-classico

Il limite del continuo (LC) introdotto in generale nella Sezione 5.4 si specializza facilmente ai sistemi non degeneri. In tal caso si parlerà di *Limite Semi-classico* (LSC). Cominciamo con i sistemi *singoli*, cioè quelli che non contengono sotto-sistemi identici, e quindi sono non degeneri per definizione. In questo caso lo stato classico è un punto $\mathbf{z} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ nello SdF generato dagli \mathcal{N} parametri Lagrangiani $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_{\mathcal{N}})$ e dai relativi momenti coniugati \mathbf{p} . Poiché non ci sono sotto-sistemi identici, non si pone neppure il problema della indistinguibilità, nel passare dalla formulazione

classica a quella quantistica. Non dovendo preoccuparci di eventuali scambi di co-ordinate e impulsi, l'unico elemento nuovo che deve essere introdotto riguarda il Principio di Heisenberg (o di Indeterminazione). Questo afferma che l'indeterminazione Δq_n e Δp_n con cui si possono misurare *simultaneamente* un parametro Lagrangiano e un suo momento coniugato sono legate dalla relazione $\Delta q_n \Delta p_n \geq h_p$, dove $h_p = 6.603 \times 10^{-27} \text{erg s}$ è la famosa Costante di Planck. Al livello più semplice, il Principio di Indeterminazione porta semplicemente a sostituire il punto $\mathbf{z} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ con un volume *finito* h_p^N attorno a \mathbf{z} , corrispondente alla massima precisione con cui parametri Lagrangiani e relativi momenti coniugati possono essere misurati simultaneamente. In certo qual modo, questa approssimazione rimpiazza il *continuo* di punti che descrive lo SdF classico, con una partizione discreta in elementi di volume finito. Il risultato di questa “piastrellatura” è che il numero di stati quantici in una regione W dello SdF di un sistema singolo diventa:

$$N_W^{sing} = \frac{1}{h_p^N} \int_W d\mathbf{z} . \quad (6.5a)$$

È facile, a questo punto, trovare il numero di stati che hanno energia minore di un dato valore ϵ :

$$N^{sing}(\epsilon; V) = \frac{1}{h_p^N} \int_{h(\mathbf{z}) < \epsilon} d\mathbf{z} , \quad (6.5b)$$

dove $h(\mathbf{z})$ è l'Hamiltoniana del sistema singolo e dove non figura alcuna dipendenza da T , ma solo dal volume di confinamento, tramite $h(\dots)$ o tramite il vincolo di confinamento, imposto alle co-ordinate spaziali. La densità degli stati, a sua volta indipendente da T , risulta allora:

$$g(\epsilon; V) = \frac{\partial N^{sing}(\epsilon; V)}{\partial \epsilon} = \frac{1}{h_p^N} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \int_{h(\mathbf{z}) < \epsilon} d\mathbf{z} . \quad (6.6a)$$

Sfruttando la libertà di etichettare gli stati secondo convenienza, possiamo usare $\mathbf{z} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ stesso, come etichetta. In tal caso, la FPC risulta dalla (6.1) come “somma” su tutti gli \mathbf{z} del fattore di Boltzmann $e^{-\beta h(\mathbf{z})}$:

$$Z_c^{sing} = \int d\epsilon g(\epsilon; V) e^{-\beta \epsilon} = \frac{1}{h_p^N} \int d\mathbf{z} e^{-\beta h(\mathbf{z})} . \quad (6.6b)$$

Analogamente, si può esprimere la distribuzione canonica come

$$\rho_c(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{e^{-\beta h(\mathbf{p}, \mathbf{q})}}{\int d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' e^{-\beta h(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}} , \quad (6.6c)$$

in modo che $\rho_c(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ rappresenti la probabilità che il sistema si trovi nel volume infinitesimo $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ ¹ attorno al punto dello SdF (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . Si noti la sparizione della costante di Planck h_p dalla (6.6c) (ma non dalle (6.6a) e (6.6b)).

Come già accennato, il calcolo della densità degli stati per un sistema multiplo (formato, cioè, da più sotto-sistemi) si complica notevolmente, per la difficoltà matematica, particolarmente in presenza di sotto-sistemi *indistinguibili*, di calcolare il numero di stati con energia minore di ϵ quando l'energia stessa risulta non solo dalla variazione di stato dei singoli sistemi, ma anche dalla variazione del numero di sistemi nei singoli stati. In generale, si preferisce utilizzare un metodo in cui le funzioni termodinamiche possano venire espresse in termini delle $g(\epsilon, V)$ dei singoli sistemi. Nel caso in cui si abbiano N sotto-sistemi canonici *indistinguibili*, ciascuno con il suo SdF $\{\mathbf{z}_n\}$ a $2\mathcal{N}$ dimensioni e la sua Hamiltoniana $h(\mathbf{z})$, si è già visto che lo SdF complessivo non è più rappresentabile dall'insieme dei punti $\mathbf{z} = (\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_N)$, a causa della indistinguibilità che rende equivalenti gli scambi delle \mathbf{z}_n . Se però vale la condizione di non degenerazione (6.4), il calcolo della FPC Z_c^{scl} dell'intero sistema, nel LC, risulta molto semplice, sulla base delle (6.3) e delle (6.6b):

$$Z_c^{scl} = \frac{1}{N!} \left(\frac{\int d\mathbf{z} e^{-\beta h(\mathbf{z})}}{h_p^{\mathcal{N}}} \right)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{\int e^{-\beta \epsilon} g(\epsilon; V) d\epsilon}{h_p^{\mathcal{N}}} \right)^N. \quad (6.7a)$$

Quanto alla distribuzione canonica, ognuno dei sotto-sistemi sarà caratterizzato da un'identica espressione - la (6.6c) - nel rispettivo SdF. Si osservi che dalla (5.2b) l'energia, nel limite semi classico, risulta

$$E^{scl} = N \underbrace{\int h(\mathbf{z}) \rho_c(\mathbf{z}; T, V) d\mathbf{z}}_{E^{sing}}, \quad (6.7b)$$

cioè, N volte l'energia media E^{sing} del singolo sistema canonico, a conferma dell'additività dell'energia. Inoltre, E^{scl} risulta indipendente dalla costante di Planck. L'entropia, invece, ricavata dalla formula generale (5.2c), si scrive:

$$S^{scl} = N \kappa \underbrace{\left[\ln \left(\frac{\int d\mathbf{z} e^{-\beta h(\mathbf{z})}}{h_p^{\mathcal{N}}} \right) + \frac{E^{sing}}{\kappa T} \right]}_{S^{sing}} - \kappa \ln N! = . \quad (6.7c)$$

Infine, dall'equazione generale (5.8b), si può ricavare il potenziale chimico nel LSC:

¹Per quanto "infinitesimo", come entità matematica, il volume $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ è da considerarsi grande confrontato con $h_p^{\mathcal{N}}$.

$$\mu^{scl} = -\kappa T \ln \left(\frac{\int d\mathbf{z} e^{-\beta h(\mathbf{z})}}{h_p^N N} \right). \quad (6.7d)$$

Riguardo alla (6.7c) occorre sottolineare due cose: prima di tutto, che l'Entropia dipende dalla costante di Planck e *divergerebbe*, se quest'ultima fosse nulla. Inoltre, l'Entropia non è semplicemente N volte quella del singolo sistema, S^{sing} , ma contiene un ulteriore termine $-\ln N!$, che ne impedisce l'additività. Nemmeno il LSC, dunque, può prescindere dai due ingredienti quantistici fondamentali che si sono introdotti nella trattazione: la "piastrellatura" dello SdF classico in elementi di volume minimo *finito* h_p^N , e l'*indistinguibilità*, che è responsabile del termine $-\ln N!$. Questo smentisce un'opinione abbastanza diffusa che nel LSC scompaiano dalla termodinamica gli elementi quantistici.

6.3 Il teorema di Equipartizione dell'Energia

Un importante risultato, che in molti casi porta a semplificare notevolmente i calcoli, è dato dal seguente teorema:

Nel limite semi-classico (LC+Non Degenerazione), ogni addendo dell'Hamiltoniana che contiene un parametro Lagrangiano o un momento coniugato al quadrato, contribuisce all'energia totale con un termine $\kappa T/2$

La dimostrazione è la seguente: sia data un'Hamiltoniana $h = h'(\mathbf{z}') + a(\mathbf{z}')z^2$, con $a(\mathbf{z}') > 0$ ², in cui compare, come previsto nell'enunciato, un termine quadratico (positivo) nel parametro o momento coniugato z , essendo \mathbf{z}' il vettore che identifica gli altri parametri e momenti. Se vale il LSC, allora l'energia del sistema risulta:

$$\begin{aligned} E &= \int d\mathbf{z}' \int_{-\infty}^{\infty} dz \rho_c(\mathbf{z}', z) h(\mathbf{z}', z) = \\ &= \frac{\int d\mathbf{z}' \int_{-\infty}^{\infty} dz [h'(\mathbf{z}') + a(\mathbf{z}')z^2] e^{-\beta[h'(\mathbf{z}') + a(\mathbf{z}')z^2]}}{\int d\mathbf{z}' \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\beta[h'(\mathbf{z}') + a(\mathbf{z}')z^2]}}, \end{aligned}$$

in virtù della (6.6c). Eseguendo gli integrali in z , con la sostituzione $\beta a z = x$, e sapendo che $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx / \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = 1/2$, si ottiene facilmente:

²Questa condizione è necessaria, se si vuole che la FPC, che contiene l'integrale del fattore $e^{-\beta a z^2}$, sia una quantità finita.

$$E = \frac{\kappa T}{2} + \frac{\int d\mathbf{z}' h'(\mathbf{z}') e^{-\beta h'(\mathbf{z}') / \sqrt{a(\mathbf{z}')}}}{\int d\mathbf{z}' e^{-\beta h'(\mathbf{z}') / \sqrt{a(\mathbf{z}')}}}. \quad (6.8)$$

Come si vede, il termine quadratico ha effettivamente generato un contributo $\kappa T/2$ all'energia. In particolare, se il coefficiente a è indipendente da \mathbf{z}' , il secondo termine della (6.8) coincide esattamente con il valore medio termico dell'Hamiltoniana $h'(\mathbf{z}')$.

Capitolo 7

Sistemi non degeneri: esempi e applicazioni

7.1 Gas di Oscillatori Armonici distinguibili

Come esempio semplice ma importante di sistema singolo, consideriamo l'oscillatore armonico 1-dimensionale, di frequenza ω , la cui Hamiltoniana si scrive, in generale:

$$h_{osc} = \frac{p^2}{2} + \frac{\omega^2}{2}q^2. \quad (7.1)$$

La Meccanica Quantistica dice che lo spettro energetico corrispondente è:

$$\epsilon_\alpha = \hbar\omega(\alpha + 1/2) \quad ; \quad g_\alpha = 1 \quad (\alpha = 0, 1, \dots), \quad (7.2)$$

dove $\hbar = h_p/(2\pi) = 1.05 \times 10^{-27}$ ergs. Immaginando l'oscillatore come sistema canonico immerso in un bagno termico, la sua FPC risulta, utilizzando la (4.13b):

$$Z_c^{sing} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(\alpha+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad (7.3a)$$

per la convergenza della serie geometrica di ragione $e^{-\beta\hbar\omega}$. L'energia, dedotta dalla formula generale (5.2b), si scrive:

$$E^{sing} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (7.3b)$$

Nel limite $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$), si ha $E^{sing} = \epsilon_0 = \hbar\omega/2$, che rappresenta l'energia di punto zero dell'oscillatore¹. Si osservi che l'Hamiltoniana (7.1)

¹Contrariamente al caso classico, lo stato di minima energia dell'oscillatore armonico di Hamiltoniana (7.1) non è nulla, perché questo vorrebbe dire porre simultaneamente $p = 0$, $q = 0$, con indeterminazione *nulla*. Ciò è escluso per il Principio di Indeterminazione.

è la somma di due termini quadratici, da cui, applicando il teorema di Equipartizione dimostrato nella Sezione 6.3, ci si potrebbe aspettare $E^{sing} = \kappa T$. L'espressione (7.3b) sembra essere totalmente diversa. La ragione è che nella (7.3b) non si è fatto il LC, come invece richiesto dall'enunciato. Se le condizioni termiche sono quelle espresse dalla (5.15), tale limite può essere eseguito, nel qual caso si ha $\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0) = \beta\hbar\omega \ll 1$ e lo sviluppo dell'esponenziale nella (7.3b) porta a $E^{sing} = \kappa T [1 + o(\beta\hbar\omega)]$, in accordo con il teorema di Equipartizione.

Estendendo i risultati di cui sopra al livello di complessità immediatamente successivo, consideriamo N oscillatori armonici *distinguibili* 1-dimensionali (vedi Fig. 4.1), ognuno con Hamiltoniana

$$h_n = \frac{p_n^2}{2} + \frac{\omega_n^2}{2} \underbrace{(x_n - O_n)^2}_{q_n^2} \quad (n = 1, 2, \dots, N). \quad (7.4)$$

Si assuma che tali oscillatori si scambino energia solo per urti e si possano considerare, dunque, sistemi canonici. Per la distinguibilità, la FPC risulta dal prodotto di N FPC singole, dello stesso tipo della (7.3a):

$$\begin{aligned} Z_c^{tot} &= \prod_{n=1}^N \frac{e^{-\beta\hbar\omega_n/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_n}} = \\ &= \exp \left\{ -\beta \sum_{n=1}^N \left[\frac{\hbar\omega_n}{2} - \kappa T \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_n} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (7.5a)$$

da cui, per la (5.2d), si ottiene la energia libera di Helmholtz:

$$\Phi^{tot} = \underbrace{\sum_{n=1}^N \frac{\hbar\omega_n}{2}}_{E_0} + \overbrace{\kappa T \sum_{n=1}^N \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_n} \right)}^{\Phi^{ter}}, \quad (7.5b)$$

dove E_0 è l'energia di punto-zero dell'intero sistema di oscillatori, mentre Φ^{ter} è la parte termica dell'energia libera.

7.2 I Gas Perfetti: funzioni di stato fondamentali

Il Gas Perfetto costituisce il più antico modello microscopico proposto per l'interpretazione delle proprietà fisiche di un sistema macroscopico. Nei termini della presente trattazione, esso si definisce come un sistema formato

da N particelle puntiformi e massive (di massa m), senza campi esterni, senza struttura interna (spin o altro), libere di muoversi in una regione spaziale Ω di volume V ², che si scambiano energia solo attraverso *urti*, in condizione di *non degenerazione*. È inteso il LT (limite termodinamico) (5.16), che ci permette di considerare N e V arbitrariamente grandi. Dal fatto che ogni particella si può considerare come un sistema canonico, segue che l'Hamiltoniana efficace è semplicemente³:

$$H_{eff} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + \text{confinamento in } \Omega \right). \quad (7.6)$$

La FPC di ogni particella è ricavabile (nel LC), dalla (6.6b)

$$Z_c^{part} = \frac{1}{h_c^3} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \exp \left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right) = \frac{V (2\pi m \kappa T)^{3/2}}{h_p^3}. \quad (7.7)$$

Per la condizione di non degenerazione, la FPC del gas perfetto risulta dalla (6.7a):

$$Z_c^{gp} = \left[\frac{V (2\pi m \kappa T)^{3/2} e}{N h_p^3} \right]^N, \quad (7.8a)$$

dove si è usata la condizione $N \gg 1$ per scrivere $N! \approx (N/e)^N$, secondo l'approssimazione di Stirling (4.8). A questo punto, le funzioni di stato fondamentali seguono immediatamente dalle (6.7) applicate alla (7.8a):

²Salvo diversa indicazione, lo spazio fisico a cui si fa riferimento è 3-dimensionale.

³qui e in tutto il seguito, si sottintenderà che le particelle massive sono in condizione *non relativistica*.

$$E = \frac{3}{2} N \kappa T \quad (7.8b)$$

$$S = N \kappa \ln \left[\frac{V (2\pi m \kappa T)^{3/2} e^{5/2}}{N h_p^3} \right] \quad (7.8c)$$

$$\Phi = -N \kappa T \ln \left[\frac{V (2\pi m \kappa T)^{3/2} e}{N h_p^3} \right] \quad (7.8d)$$

$$P = \frac{N \kappa T}{V} \quad (7.8e)$$

$$\mu = -\kappa T \ln \left[\frac{V (2\pi m \kappa T)^{3/2}}{N h_p^3} \right] . \quad (7.8f)$$

La (7.8b) si può anche leggere come una conseguenza del teorema di Equipartizione, dal momento che la H_{eff} (7.6) è l'energia cinetica (non relativistica) delle particelle ed è costituita da $3N$ termini quadratici (le tre componenti dell'impulso di ciascuna particella per il numero di particelle). La (7.8c) merita una certa attenzione. Se l'argomento del logaritmo risultasse minore di 1 (cosa formalmente possibile), si avrebbe $S < 0$, il che è assurdo, perché il principio di Boltzmann (5.1a) mostra che S è proporzionale al logaritmo di un numero di possibili stati, e dunque *deve* essere non negativa. Vedremo fra un attimo che la condizione $V(2\pi m \kappa T)^{3/2} e^{5/2} / (h_p^3 N) < 1$ viola di fatto la condizione di non degenerazione (6.4).

La relazione (7.8e) è nota come Equazione di Stato dei Gas Perfetti, di solito nella forma $PV = nRT$, dove n è il numero di moli di gas, $R = \kappa N_{Av}$ è la costante dei gas, essendo $N_{Av} = 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ il Numero di Avogadro.

7.3 Ancora sull'indistinguibilità delle particelle: Il Paradosso di Gibbs

Come la “quantizzazione” dello SdF introdotta da Boltzmann, anche l'altro concetto quantistico fondamentale, l'indistinguibilità, venne introdotto nella Termodinamica Statistica *prima* della formulazione della Meccanica Quantistica stessa. A farlo fu W. Gibbs, che propose l'indistinguibilità come condizione per evitare il paradosso che da lui prese il nome.

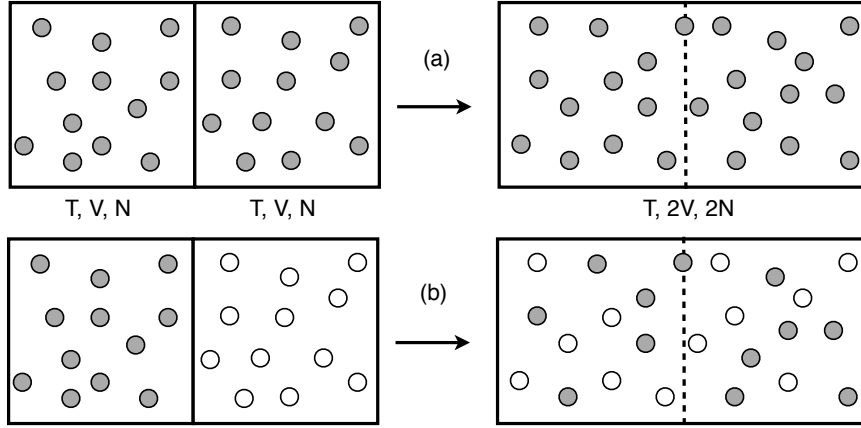


Figura 7.1: (a): Il gas a sinistra (stato iniziale) è suddiviso in due sistemi canonici identici dal setto separatore. Il gas a destra (stato finale), dopo la rimozione del setto, può essere pensato come suddiviso in due sistemi gran-canonici identici.

(b): Due gas diversi con identica concentrazione, inizialmente posti in due contenitori separati, si mescolano dopo la rimozione del setto.

Si osservi la Figura 7.1 (a) in cui a sinistra è raffigurato un gas di particelle *identiche*, inizialmente separato in due parti uguali da un setto che garantisce un contatto termico. Ciascuna delle due parti è dunque un sistema *canonico*, identico all'altro, ma distinguibile perché il potenziale di confinamento è relativo a due zone dello spazio fisico diverse. L'entropia sarà allora:

$$S_{in} = 2S(T, N, V) ,$$

con $S(T, N, V)$ l'entropia del singolo sistema canonico. A destra della figura si ha lo stesso gas nello stato finale, dopo la rimozione del setto separatore. Evidentemente, in questo caso l'entropia sarà

$$S_{fin} = S(T, 2N, 2V) ,$$

dove $S(\dots)$ è la stessa forma funzionale dell'equazione precedente. Ci si aspetta una qualche differenza, tra la S_{in} e la S_{fin} ? La risposta è negativa, poiché l'unica differenza è che le due parti del gas prima della rimozione sono canoniche, mentre dopo diventano *gran-canoniche*, e possono scambiarsi particelle, oltre che calore, rimanendo comunque in equilibrio termico l'una rispetto all'altra. Ma si è già visto che per sistemi macroscopici e lontano dalle transizioni di fase, non vi è alcuna differenza tra le funzioni di stato

dei sistemi canonici e gran-canonici (o micro-canonici). Dunque ci si aspetta che S_{in} uguagli S_{fin} , cioè che

$$S(T, 2N, 2V) = 2S(T, N, V) , \quad (7.9)$$

cosa che in effetti si verifica per l'entropia data dalla (7.8c), calcolata per particelle indistinguibili. Se le particelle fossero *distinguibili*, invece, l'entropia del gas sarebbe:

$$S^{dist} = N\kappa \ln \left[\frac{V (2\pi m\kappa T)^{3/2} e^{3/2}}{h_p^3} \right] , \quad (7.10)$$

che si ottiene eliminando semplicemente il fattore $N!$ dal denominatore della (7.7). In tal caso si avrebbe:

$$S^{dist}(T, 2N, 2V) = 2S^{dist}(T, N, V) + \kappa 2N \ln 2 ,$$

in contrasto con la (7.9), il che costituisce il Paradosso di Gibbs sull'ipotesi della distinguibilità. Si può dunque concludere che l'indistinguibilità è la condizione che, a livello microscopico, garantisce l'indipendenza delle funzioni di stato dai vincoli termodinamici. Inoltre, l'indistinguibilità rende l'entropia (7.8c) *estensiva*, nel LT, poichè nell'argomento del logaritmo compare il rapporto V/N . Al contrario, l'entropia (7.10), calcolata fittiziamente per particelle distinguibili, è una quantità *sovra-estensiva*, cioè diverge più rapidamente di N nel LT (precisamente, $S^{dist} \propto N \ln N$).

Si osservi che se i due recipienti inizialmente contenessero gas diversi (Fig. 7.1 (b)), la rimozione del setto produrrebbe una differenza fondamentale, nello stato termodinamico. Nello stato finale, infatti, si avrebbero *due* gas diversi (ciascuno con pressione parziale dimezzata), che occupano un volume doppio. In questo caso ci sarebbe una differenza positiva di entropia $S^{fin} - S^{in} = 2N\kappa \ln 2$, esattamente uguale a quella fra le entropie distinguibili, dovuta all'*irreversibilità* della trasformazione. Ognuno dei due gas, infatti, subirebbe un processo analogo a quello descritto in Fig. 1.1.

7.4 Limite di non degenerazione e LC nei gas perfetti

Applichiamo in modo elementare il principio di Heisenberg a una particella puntiforme, di massa m , libera di muoversi in una regione Ω di volume V , senza campi esterni. Dal momento che non vi sono zone di Ω privilegiate (assenza di campi esterni), l'indeterminazione sulla componente x (o y , o z) della posizione risulta semplicemente $\Delta x \approx V^{1/3}$ (la dimensione lineare di Ω nella direzione x). Dal principio di Heisenberg segue che la minima indeterminazione sulla componente p_x sarà dell'ordine di $\Delta p_x \approx \hbar/V^{1/3}$. Ma

questo implica che l'energia cinetica, a causa delle fluttuazioni quantistiche delle componenti di \mathbf{p} non può essere rigorosamente zero, ma può, al più, raggiungere un valore minimo compatibile con le fluttuazioni stesse:

$$\epsilon_0 \approx \frac{(\Delta \mathbf{p})^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}}. \quad (7.11)$$

Dunque, il livello fondamentale ϵ_0 di una particella massiva libera in un volume V decresce come $V^{-2/3}$. Nel LT si può allora porre $\epsilon_0 = 0$. In tal caso, la condizione di non degenerazione (6.4) diventa semplicemente, in base alla (7.7):

$$\eta = \frac{h_p^3 N}{V(2\pi m \kappa T)^{3/2}} \ll 1. \quad (7.12)$$

Come vedremo, la quantità η è di grande importanza anche nella trattazione dei gas degeneri (Parte III). In effetti, essa rappresenta il paramentro più conveniente rispetto al quale studiare perturbativamente gli effetti di degenerazione. Si noti che la condizione (7.12) implica, a maggior ragione, $V(2\pi m \kappa T)^{3/2} e^{5/2} / (h_p^3 N) \gg 1$, il che garantisce che l'entropia (7.8c) è sempre positiva nel limite di non degenerazione.

Se ora si considera l'entropia del gas perfetto nel caso di particelle *distinguibili*, si può osservare che anche in questo caso è formalmente possibile che l'argomento del logaritmo, nell'equazione (7.10), sia minore di 1, col che l'entropia sarebbe negativa, ma senza più la possibilità di invocare la violazione del limite di non degenerazione, dal momento che il gas formato da particelle distinguibili è non degenere per definizione. In realtà la condizione che viene violata quando l'entropia (7.10) diventa negativa è il LC (5.15), per il quale si ha che ϵ_0 e ϵ_1 sono comunque molto vicini. Ciò significa che l'applicazione del principio di Indeterminazione vista sopra per la stima di ϵ_0 , si può ripetere anche per il primo livello eccitato ϵ_1 , che risulterà dunque maggiore ma dello stesso ordine di grandezza di ϵ_0 , cioè: $\epsilon_1 - \epsilon_0 \approx \epsilon_0$. In tal caso la condizione (5.15) per il LC, insieme alla (7.11), danno:

$$\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0) \approx \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}\kappa T} \ll 1, \quad (7.13)$$

che garantisce che l'argomento del logaritmo nella (7.10) è molto maggiore di 1, nel LC.

Può essere utile, a titolo di informazione generale, valutare la temperatura T^* sotto la quale si comincerebbe ad avvertire l'effetto della quantizzazione dei livelli in un gas di particelle massive racchiuse in un volume $V = 1 \times \text{cm}^3$. Ponendo la seconda espressione (7.13) maggiore di 1, e assumendo una tipica massa molecolare $m \approx 10^{-23} \text{g}$, si ottiene: $T^* < 10^{-15} \text{K}$. Una temperatura così bassa, in effetti, non ha alcuna possibilità pratica di realizzazione, al-

meno allo stato attuale dello sviluppo tecnologico⁴. Questo mostra perché, nel caso dei gas perfetti (e dei moti *traslazionali* dei gas in genere), il LT, in cui $V \rightarrow \infty$, implica anche il LC.

Per concludere questa sezione dedicata al LC nei gas perfetti, è utile esprimere la densità degli stati in energia per la singola particella, seguendo la (6.6a):

$$g(\epsilon; V) = \frac{d}{d\epsilon} \overbrace{\left[\frac{1}{h_p^3} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int_{\mathbf{p}^2 < 2m\epsilon} d\mathbf{p} \right]}^{N^{sing}(\epsilon; V)}$$

$$= \begin{cases} \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h_p^3} \epsilon^{1/2} & \text{per } \epsilon \geq 0 \\ 0 & \text{per } \epsilon < 0 \end{cases} . \quad (7.14)$$

Non è difficile dimostrare la formula generale $g_D(\epsilon) \propto \epsilon^{D/2-1}$ per particelle libere in D -dimensioni. L'uso della densità degli stati $g(\epsilon; V)$ si rivelerà particolarmente utile nella trattazione dei sistemi degni (Parte III).

7.5 La Distribuzione Canonica nei Gas Perfetti. La Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Nel caso dei Gas Perfetti, la Distribuzione Canonica per ogni particella segue dalla (6.6c), con $h(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \mathbf{p}^2/(2m)$ per $\mathbf{r} \in \Omega$ e $h(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \infty$ per $\mathbf{r} \notin \Omega$ ⁵:

$$\rho_c(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{e^{-\beta \mathbf{p}^2/(2m)}}{V(2\pi m kT)^{3/2}} & \text{per } \mathbf{r} \in \Omega \\ 0 & \text{per } \mathbf{r} \notin \Omega \end{cases} . \quad (7.15)$$

Integrando la (7.15) sulle componenti dell'impulso, si ottiene la distribuzione di probabilità spaziale delle particelle, che risulta uniforme e uguale a $1/V$ in Ω e nulla al di fuori. All'equilibrio, dunque, le particelle del gas perfetto si distribuiscono in modo uniforme nell'intero volume proprio perché non vi sono campi esterni che possano favorire determinate regioni spaziali rispetto ad altre. Questo fa sì che anche la pressione sia isotropa e uniforme.

L'integrazione della (7.15) sulle componenti della posizione, invece, dà la

⁴Attualmente si raggiungono, per minime frazioni di secondo e su dimensioni dell'ordine del micron, temperature intorno ai 10^{-7} K.

⁵Assumere che l'energia al di fuori di Ω sia arbitrariamente grande e positiva è un modo di scrivere la condizione di confinamento. In effetti, le pareti del contenitore del gas agiscono come una barriera di potenziale infinitamente alta.

distribuzione di probabilità $\rho_p(\mathbf{p}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ relativa all'impulso della particella. Per comodità di confronto con i dati sperimentali, tuttavia, è più comodo riferirsi alla velocità $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$. La trasformazione della $\rho_p(\mathbf{p})$ nella distribuzione delle velocità $\rho_v(\mathbf{v})$ avviene tramite l'uguaglianza delle probabilità infinitesime $\rho_p(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \rho_v(\mathbf{v})d\mathbf{v}$, il che porta:

$$\rho_v(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi\kappa T}\right)^{3/2} e^{-\beta m \mathbf{v}^2/2} = \prod_{a=x,y,z} \left(\frac{m}{2\pi\kappa T}\right)^{1/2} e^{-\beta m v_a^2/2}. \quad (7.16)$$

La distribuzione (7.16) è denominata *Distribuzione di Maxwell-Boltzmann* e rappresenta uno dei risultati fondamentali della Termodinamica Statistica, poiché esprime, per la prima volta nella storia, una quantità *misurabile*, calcolata sulla base dell'*ipotesi atomistica*, in cui appare esplicitamente la massa m delle componenti atomiche (o molecolari)⁶.

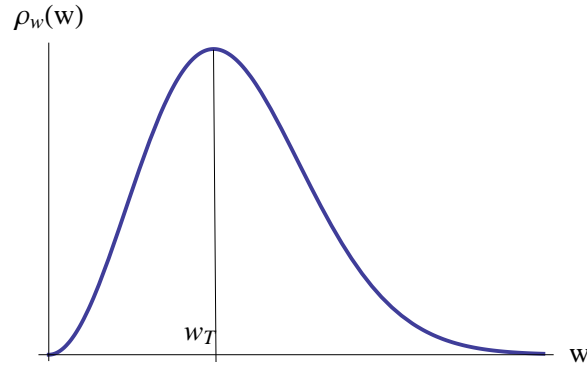


Figura 7.2: Grafico della distribuzione (7.17). È indicata la velocità di spostamento più probabile $w_T = \sqrt{2\kappa T/m}$, che cresce con la radice quadrata della temperatura. Si noti che la probabilità di avere particelle realmente ferme ($w = 0$) è nulla.

La seconda espressione (7.16) mostra che la distribuzione di una singola componente della velocità, in una qualunque direzione spaziale, è Gaussiana e ha dunque valore medio nullo. Ciò non vuole dire che le particelle di un

⁶È interessante notare che Maxwell ricavò la (7.16) nel tentativo di smentire l'ipotesi atomistica (a cui non credeva) per assurdo. In effetti, uno dei risultati intriganti che discendono dalla (7.16) è che la *viscosità* di un gas perfetto non dipende dalla sua densità. La viscosità ν (di cui non ci occuperemo nel testo presente) fornisce una misura della capacità del gas di dissipare l'energia di un corpo macroscopico che vi scorra dentro. L'indipendenza di ν dalla densità del gas significa che la concentrazione di materia non influenza la capacità dissipativa del gas stesso, il che può apparire assurdo. In realtà, gli esperimenti confermarono pienamente l'"assurdo", cosa che portò Maxwell a rivedere profondamente le sue opinioni sull'ipotesi atomistica.

gas, in media, sono ferme, ma evidenzia il fatto che tante si muovono in una direzione, quante se ne muovono in quella opposta. In realtà la velocità, intesa come *modulo* $w = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ del vettore \mathbf{v} , ha una distribuzione $\rho_w(w)$ non Gaussiana che va calcolata dall'uguaglianza tra differenziali $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z = w^2 dw |\sin \theta| d\theta d\Phi$, nel passaggio tra co-ordinate Cartesiane e polari, integrando su tutto l'angolo solido:

$$\rho_w(w) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\kappa T} \right)^{3/2} w^2 e^{-\beta m w^2/2}. \quad (7.17)$$

Come mostrato dalla Figura 7.2, la distribuzione (7.17) mostra un massimo per una velocità di spostamento $w_T = \sqrt{2\kappa T/m}$, che corrisponde, quindi alla velocità più probabile. Alla temperatura ambiente $T \approx 300\text{K}$, per una massa $m \approx 10^{-23}\text{g}$, si ottiene facilmente $w_M \approx 10^5\text{cm/s}$, che, significativamente, rappresenta l'ordine di grandezza della velocità del suono.

7.6 Gas Perfetti nel campo Gravitazionale: La Formula Barometrica e il Principio di Archimede

Per valutare l'effetto di un campo gravitazionale, diretto lungo l'asse z , sulla termodinamica dei gas perfetti, si deve aggiungere l'energia potenziale mgz_n all'energia cinetica di ogni particella. L'Hamiltoniana efficace (7.6) viene quindi sostituita dalla:

$$H_{eff} = \sum_{n=1}^N \underbrace{\left(\frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + mgz_n + \text{confinamento in } \Omega \right)}_{h(\mathbf{z}_n)}. \quad (7.18)$$

Il recipiente Ω viene assunto per semplicità cilindrico, come indicato nella Fig. 7.3. Chiamata ω la porzione del piano (x, y) , di area A , corrispondente alla base del cilindro, la FPC della singola particella risulta dalla formula generale (6.6b), applicata all'Hamiltoniana di singola particella nella (7.18):

$$\begin{aligned} Z_c^{sing} &= \frac{1}{h_p^3} \int_{\omega} dx dy \int_0^L dz e^{-\beta mgz} \int d\mathbf{p} e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} \\ &= \frac{A\kappa T}{mg h_p^3} \left(1 - e^{-\beta mgL} \right) (2\pi m\kappa T)^{3/2} \end{aligned} \quad (7.19a)$$

$$= \frac{V (2\pi m\kappa T)^{3/2}}{h_p^3} [1 + o(\beta mgL)], \quad (7.19b)$$

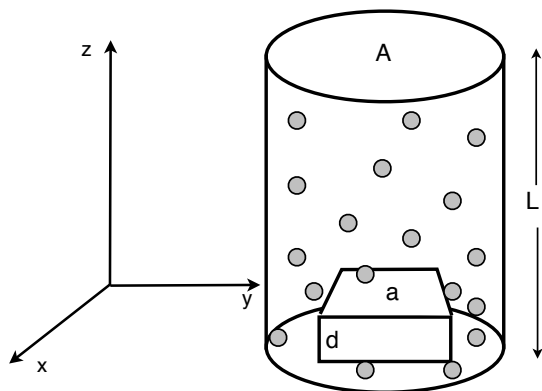


Figura 7.3: Il contenitore Ω . La base del cilindro verticale, di forma arbitraria, ha superficie A , mentre l'altezza è L . La forza peso è diretta lungo l'asse z e produce un accumulo verso il basso delle particelle. Un parallelepipedo di superficie a e altezza d è inserito, per la dimostrazione del Principio di Archimede.

dove l'ultima linea segue sviluppando in serie l'esponenziale, essendo $V = AL$.

La (7.19b) mostra l'effetto perturbativo dovuto alla forza peso su un gas perfetto in un contenitore chiuso, di altezza L . Per esempio, se il gas si trova a temperatura ambiente, con tipiche masse atomico/molecolari $m \approx 10^{-23}$ g, in un serbatoio alto un metro, si ha una correzione alla quarta cifra decimale, dunque molto piccola. Questo giustifica il fatto che, in molti casi, gli effetti termodinamici della forza peso sui gas non degeneri vengono trascurati, il che, tuttavia, non vale se si considerano scale di altezza piuttosto grandi, come avviene nei fenomeni atmosferici. Per fissare un modello di riferimento, si prenda $L \rightarrow \infty$ nella (7.19a). In questo caso si ha una FPC proporzionale a $T^{5/2}$, completamente diversa dalla FPC del gas perfetto. La situazione corrispondente è quella di una colonna di gas infinitamente alta, in cui, però, la temperatura è *uniforme* e, in particolare, non dipende dall'altezza. Ciò non accade nell'atmosfera terrestre reale, in cui la temperatura va, in media, decrescendo con l'altezza, per allontanarsi della principale fonte di calore (la superficie terrestre). Una colonna d'aria reale, quindi, non è un sistema in equilibrio termico, ma è sede di continui moti convettivi, attraverso cui il calore si trasferisce in relazione ai gradienti termici. Tuttavia, su altezze non troppo grandi (10^2 m), si può considerare la temperatura della colonna come indipendente dall'altezza e procedere al calcolo della pressione. A causa del

campo gravitazionale, infatti, la distribuzione canonica delle particelle non è più uniforme, come sarebbe in assenza di peso (vedi (7.15)), ma risulta, secondo la (6.6c), applicata alla h in (7.18):

$$\rho_c(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{mg e^{-\beta[\mathbf{p}^2/(2m)+mgz]}}{A(2\pi m)^{3/2}(\kappa T)^{5/2}} & \text{per } \mathbf{r} \in \Omega \\ 0 & \text{per } \mathbf{r} \notin \Omega \end{cases}, \quad (7.20)$$

ottenuta per $L \rightarrow \infty$. Integrando su \mathbf{p} e su $(x, y) \in \omega$ si ottiene la distribuzione di probabilità canonica delle particelle in funzione della quota:

$$\rho_c(z) = \frac{mg}{\kappa T} e^{-\beta mgz}.$$

Essendo $\rho_c(z)dz$ la probabilità di trovare una particella ad una quota compresa tra z e $z + dz$, il numero di particelle contenuto in uno strato di gas di spessore verticale dz , alla quota z , sarà:

$$dN(z) = N \frac{mg}{\kappa T} e^{-\beta mgz} dz, \quad (7.21)$$

se N è il numero di particelle totale nella colonna di gas. Si immagini ora la colonna di gas suddivisa in strati “infinitesimi”, di spessore dz e quindi di volume $dV = Adz$, posti alla rispettiva quota z . All’interno di questi strati si può supporre che la forza peso non abbia un effetto rilevante. Come abbiamo visto sopra, tali effetti sono trascurabili anche per differenze di quota macroscopiche. Quindi ogni strato può essere considerato come un gas perfetto *gran-canonico*, in assenza di peso, che scambia particelle e calore con quelli confinanti, in basso e in alto, mantenuto in equilibrio dalla condizione di uniformità di T . In tal caso, assumendo un numero dN comunque grande di particelle, all’interno dello strato (per il LT), l’equazione di stato dei gas perfetti porta:

$$P(z) = \kappa T \frac{dN}{Adz} = \text{per la (7.21)} = \frac{mgN}{A} e^{-\beta mgz}. \quad (7.22)$$

La (7.22) è denominata *Formula Barometrica* e mostra il calo esponenziale della pressione all’aumentare della quota, se la colonna di gas si trova a temperatura uniforme (cioè in equilibrio termico). Come già rilevato, tale formula si presta ad applicazioni pratiche, per i gas atmosferici, solo se le differenze di quota considerate non eccedono le centinaia di metri.

Un’applicazione importante della formula barometrica è la dimostrazione del *Principio di Archimede* (applicato ai gas):

un corpo immerso in un gas riceve una spinta dal basso verso l'alto pari al peso di gas nel volume occupato dal corpo stesso.

Per dimostrarlo, osserviamo che per “spinta” si intende la risultante delle forze, applicata, come si sa, al centro di massa del sistema. Nel caso indicato in Fig. 7.3, la dimostrazione è particolarmente semplice per la particolare forma cilindrica verticale del corpo, di superficie a e spessore d ⁷. In effetti, la spinta di Archimede F_{Arch} in questo caso è data semplicemente dalla differenza di pressione fra la quota 0 e la quota d :

$$P(0) - P(d) = \frac{F_{Arch}}{a} \quad \Rightarrow \quad F_{Arch} = mg \frac{Na}{A} (1 - e^{-\beta mgd}) , \quad (7.23)$$

come segue immediatamente dalla (7.22). Si calcoli ora il numero N_v di particelle del gas che sarebbero contenute nel volume $v = da$ del corpo in Fig. 7.3. Per farlo, si consideri la (7.20), integrata soltanto su \mathbf{p} , il che dà la densità di probabilità delle particelle, in funzione di x, y, z :

$$\rho_c(x, y, z) = \begin{cases} \frac{mg e^{-\beta mgz}}{A\kappa T} & \text{per } (x, y) \in \omega \\ 0 & \text{per } (x, y) \notin \omega \end{cases} \quad (7.24)$$

È chiaro che la densità spaziale di particelle (numero di particelle per cm^3) è data da $N\rho_c(x, y, z)$. Dalla (7.24) allora segue⁸:

$$N_v = N \int_a dx dy \int_0^d dz \rho_c(x, y, z) = \frac{Na}{A} (1 - e^{-\beta mgd}) .$$

Confrontando questo risultato con la (7.23) si ottiene $F_{Arch} = mgN_v$, che rappresenta, appunto, l'uguaglianza tra spinta di Archimede e peso del gas spostato dal corpo.

7.7 Gas non degeneri Atomici e Molecolari: i gradi di libertà interni

Fino a questo momento le particelle del gas non degenerate in esame sono state considerate *puntiformi*. Ciò equivale a considerare soltanto gli effetti termici dovuti al moto del centro di massa (CdM) delle particelle stesse, trascurando

⁷Tenere conto della forza di Archimede su un corpo di forma arbitraria è questione che può risultare molto complessa. Si pensi, per esempio, al problema del galleggiamento dinamico di uno scafo in un liquido, o del moto ascendente di un pallone di forma complicata nell'aria.

⁸Per semplicità, usiamo lo stesso simbolo a per indicare l'area della base del corpo e l'insieme degli (x, y) che vi appartengono.

ogni effetto dovuto a una possibile struttura interna. Una trattazione più realistica del problema impone che si considerino, invece, anche i moti interni alle particelle, siano queste atomi o molecole. La questione, in generale, si affronta introducendo le co-ordinate e i relativi momenti coniugati $\mathbf{z}_{cm} = (\mathbf{p}_{cm}, \mathbf{r}_{cm})$ del CdM, separatamente dagli altri parametri $\vec{\xi}$ che caratterizzano lo stato *interno* della particella. Questi ultimi possono corrispondere anche a gradi di libertà (GdL) che non hanno un corrispettivo classico, come per esempio lo *spin*. Questi GdL fanno riferimento alla struttura *elettronica* e *ionica* della particella. Se, come avviene nella più parte dei casi, \mathbf{z}_{cm} e $\vec{\xi}$ sono indipendenti, cioè le eventuali energie di accoppiamento tra il moto del CdM e i moti interni sono trascurabili, l'Hamiltoniana di singola particella si scriverà:

$$h(\mathbf{z}_{cm}, \vec{\xi}) = \underbrace{\frac{\mathbf{p}_{cm}^2}{2m} + U(\mathbf{r}_{cm})}_{h_{cm}(\mathbf{z}_{cm})} + h_{int}(\vec{\xi}) , \quad (7.25)$$

dove l'Hamiltoniana h_{cm} del CdM contiene, oltre a eventuali campi esterni, anche il potenziale di confinamento in Ω . In generale, l'Hamiltoniana interna $h_{int}(\vec{\xi})$ ha uno spettro di livelli $\epsilon_{\vec{\xi}}$ con molteplicità $g_{\vec{\xi}}$ che però, a differenza dello spettro del CdM, non risente in alcun modo del LT ($V \rightarrow \infty$). I livelli interni $\epsilon_{\vec{\xi}}$, infatti, non dipendono dal volume V , ma dalle forze interne (tipicamente elettrostatiche) che tengono unite le componenti elettroniche e quelle ioniche. Quindi non è affatto scontato che per gli spettri interni si possa usare il LC. Anzi, in generale la quantizzazione dei livelli avrà un'influenza non trascurabile anche a temperature relativamente alte, salvo casi speciali, come i moti rotazionali delle molecole, di cui parleremo tra poco. In considerazione di questo, si potrà comunque scrivere una FPC interna e una energia libera di Helmholtz interna Φ_{int} :

$$Z_{int} = \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}} e^{-\beta \epsilon_{\vec{\xi}}} = e^{-\beta \Phi_{int}} , \quad (7.26a)$$

e una FPC di singola particella

$$Z_c^{part} = \frac{\overbrace{V (2\pi M \kappa T)^{3/2}}^{Z_{cm}}}{h_p^3} Z_{int} = \exp[-\beta \overbrace{(\Phi_{cm} + \Phi_{int})}^{\Phi_{part}}] , \quad (7.26b)$$

che congloba i contributi interni e del CdM (M è la massa totale della particella). Naturalmente, per un gas non degenero di N particelle con struttura interna si avrà una FPC totale:

$$Z_c = \frac{(Z_{cm} Z_{int})^N}{N!} . \quad (7.26c)$$

La proprietà della Z_c di dipendere soltanto dalla *somma* delle energie libere interna e del CdM delle singole particelle è legata alla condizione di non degenerazione. Come vedremo nella Parte III, per i gas degeneri la Z_c non potrà più essere scritta come funzione della sola Z_c^{part} , e l'effetto dei GdL interni non risulterà più come un semplice contributo additivo all'energia libera del CdM.

Per ciò che riguarda l'espressione esplicita della Z_{int} , è utile cominciare col caso *atomico* (o ionico), in cui i responsabili dello spettro interno sono gli elettroni dell'atomo (o ione) stesso, che interagiscono attrattivamente con il nucleo e repulsivamente gli uni con gli altri. Lo spettro che ne risulta è in generale molto complesso e produce addirittura una Z_{el} (il pedice “el” identifica l'origine elettronica) divergente, se sommata su tutti i livelli e molteplicità⁹. In realtà esiste un argomento empirico (dovuto originariamente a Fermi) che limita i termini della somma nella (7.26a). Al crescere dell'energia, infatti, lo stato quantico elettronico (l'orbitale), diventa sempre più delocalizzato. Se si può parlare di un gas atomico, allora, sono certamente da escludere dal calcolo della Z_{el} tutti gli orbitali il cui raggio efficace eccede la distanza media fra i nuclei atomici. Vi sono poi altre considerazioni più specifiche, relative all'influenza che gli altri atomi hanno sullo spettro del singolo atomo, che portano a un risultato rozzo, ma sufficiente per molti scopi pratici: lo spettro elettronico “efficace” si riduce a un singolo livello $-|\epsilon_0|$ di molteplicità g_0 , dove $-|\epsilon_0|$ è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo. In pratica si avrà:

$$Z_{el} \approx g_0 e^{\beta|\epsilon_0|}, \quad (7.27a)$$

da cui:

$$Z_c^{at} = \frac{\overbrace{V (2\pi M_{at} \kappa T)^{3/2}}^{Z_{cm}}}{h_p^3} g_0 e^{\beta|\epsilon_0|}, \quad (7.27b)$$

dove M_{at} è la massa atomica (o ionica). L'espressione (7.27a) giustifica il fatto che in molti casi i gas atomici possono essere trattati come gas di particelle puntiformi. In effetti, la presenza di un singolo livello interno sposta semplicemente l'energia di ogni particella della quantità $-|\epsilon_0|$, e l'entropia di un fattore costante $\kappa \ln(g_0^{el})$, il che non porta effetti misurabili, di per sé. Nei casi in cui, invece, entreranno *differenze* di energia ed entropia dei livelli fondamentali di diverse specie atomiche o molecolari, la FPC (7.27a) risulterà essenziale per il calcolo delle quantità di interesse, come vedremo

⁹L'esempio più semplice è l'atomo di H, il cui spettro di stati legati del singolo elettrone è

$$\epsilon_\alpha = -\frac{me^4}{2\hbar^2(\alpha+1)^2} \quad \alpha = 0, 1, \dots,$$

con molteplicità $g_\alpha = 2(\alpha+1)^2$ (e = carica dell'elettrone).

nel seguito.

La FPC interna delle molecole contiene un termine elettronico, analogo alla (7.27a), che tiene conto dello stato fondamentale in cui si suppone siano collocati gli elettroni della molecola. Questi elettroni, tuttavia, formano legami chimici tra gli ioni molecolari, che danno origine a un potenziale efficace inter-ionico, come quello descritto in Fig. 3.2. La parte quasi parabolica del potenziale di Lennard-Jones $U_{int}(r)$ può essere schematizzata come una molla, di lunghezza propria d_0 , la cui frequenza propria segue dall'equazione $\omega^2 M = (\partial^2 U_{int} / \partial r^2)_{d_0}$, con M un'opportuna massa ionica (ridotta). L'Hamiltoniana e la FPC molecolari si scrivono, dunque, in prima approssimazione:

$$H_{mol} = h_{cm} + h_{el} + h_{vib} + h_{rot} \quad \Rightarrow \quad (7.28a)$$

$$\Rightarrow \quad Z_c^{mol} = \frac{V (2\pi M_{mol} \kappa T)^{3/2}}{h_p^3} \overbrace{g_0 e^{\beta|\epsilon_0|}}^{Z_{el}} Z_{vib} Z_{rot} \quad (7.28b)$$

in cui h_{vib} tiene conto delle (piccole) oscillazioni armoniche (vibrazioni) delle lunghezze di legame d della molecola attorno ai valori di equilibrio d_0 , mentre h_{rot} tiene conto dell'energia di rotazione, attorno agli assi principali di inerzia baricentrici della molecola, come se questa fosse un corpo rigido, con lunghezze di legame fissate al valore di equilibrio d_0 . Naturalmente, M_{mol} è la massa molecolare. Le approssimazioni che sottostanno a questa descrizione sono che gli elettroni rimangano nello stato fondamentale e che le frequenze di oscillazione ω siano molto maggiori delle frequenze di rotazione¹⁰. Le frequenze vibrazionali hanno un ordine di grandezza $\omega \approx 10^{12 \div 13} \text{s}^{-1}$ abbastanza ben definito, per una grande varietà di legami molecolari. Ciò implica che $\hbar\omega \approx 10^{-14 \div 15} \text{erg}$ non è in generale piccolo rispetto a κT , per le temperature a cui le molecole danno un contributo termico come tali. Di norma, dunque, gli spettri vibrazionali *non* sono trattabili nel LC e la loro FPC risulta:

$$Z_{vib} = \prod_{j=1}^D \frac{e^{-\beta\hbar\omega_j/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_j}}, \quad (7.29)$$

cioè il prodotto delle FPC di D oscillatori armonici quantizzati (vedi eq. (7.3a)), con frequenze ω_j , ciascuno dei quali si riferisce a uno dei legami chimici interni alla molecola.

¹⁰In questo caso, l'effetto delle vibrazioni durante una rotazione si media a zero e l'energia di rotazione può essere approssimata con quella di un corpo rigido. In caso contrario, si dovrà introdurre un'Hamiltoniana *roto-vibrazionale* $h_{rot+vib}$, in cui l'accoppiamento tra GdL rotazionali e vibrazionali non è più trascurabile.

Per quanto riguarda la FPC rotazionale, gli spettri di rotazione sono trattabili nel LC, almeno in un range di temperature superiori o confrontabili con quella ambientale, ma non troppo elevate, altrimenti le frequenze medie di rotazione, che crescono con T , sarebbero confrontabili o più grandi delle ω_j . L'Hamiltoniana che ne risulta è l'energia cinetica di rotazione di un corpo rigido in un sistema di riferimento baricentrico, e si scrive come una complicata forma quadratica dei momenti coniugati p_θ, p_ϕ, p_ψ , relativi agli angoli di Eulero θ, ϕ, ψ , con coefficienti dipendenti dagli angoli stessi. L'energia rotazionale, dunque, è una forma quadratica dei momenti coniugati che contiene c termini, dove $c = 2, 3$ rappresenta il numero di angoli di Eulero termodinamicamente attivi (vedi più avanti). Nel LC, e applicando il Teorema di Equipartizione dell'Energia (Sezione 6.3), si ha quindi: $E_{rot} = c/(2\beta)$. Integrando in β l'equazione generale (5.2b), si ottiene facilmente:

$$Z_{rot} = \Theta(\kappa T)^{c/2}, \quad (7.30)$$

dove Θ è un'opportuna costante di integrazione.

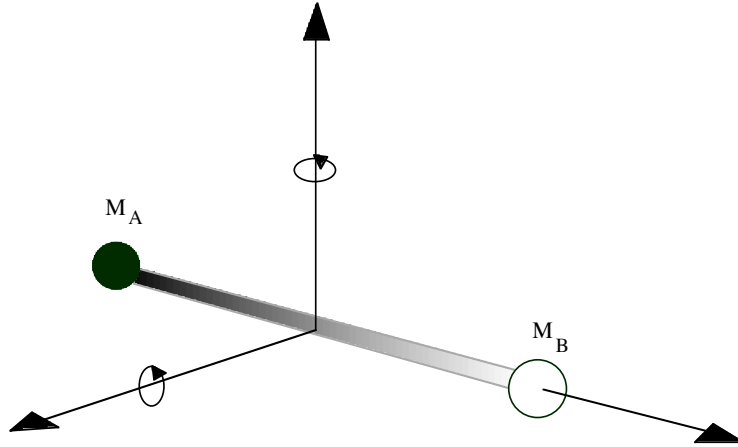


Figura 7.4: Struttura di una molecola diatomica eteronucleare. Le due masse ioniche M_A e M_B , supposte diverse (ma non necessariamente), sono connesse dal legame chimico. Gli assi principali di inerzia, passanti pr il CdM, sono indicati, insieme alle rotazioni che danno contributo all'energia cinetica.

Nel caso particolare di una molecola *diatomica* (vedi Fig. 7.4), il problema si riduce a due masse (gli ioni), posti a una distanza (di equilibrio) d_0

fissata. Dei tre assi principali di inerzia, due sono diretti perpendicolarmente all'asse della molecola, mentre il terzo coincide con l'asse della molecola stessa. Considerando trascurabile il momento di inerzia molecolare relativo a quest'ultimo, l'energia di rotazione corrispondente viene trascurata a sua volta¹¹. L'Hamiltoniana che ne risulta, allora, dipende solo dai momenti coniugati relativi ai due angoli di Eulero θ , ϕ :

$$h_{rot} = \frac{1}{2I} \left(\frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} + p_\theta^2 \right), \quad (7.31a)$$

dove $I = d_0^2 \times (\text{massa ridotta})$ è il momento di inerzia rispetto al baricentro della molecola. Dalla (7.31a), nel LC, si avrà, allora, come caso particolare della (7.30):

$$\begin{aligned} Z_{rot} &= \frac{1}{h_p^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} dp_\phi \int dp_\theta \int dp_\Phi e^{-\beta h_{rot}} = \\ &= \frac{2I \kappa T}{\hbar^2}, \end{aligned} \quad (7.31b)$$

con $\hbar = h_P/(2\pi)$. Concludendo, la forma generale della FPC di una molecola, nel caso in cui sia applicabile il LC allo spettro rotazionale, sarà, in base alle (7.28b), (7.29), (7.30):

$$Z_c^{mol} = \frac{V (2\pi M_{mol})^{3/2}}{h_p^3} (\kappa T)^{\frac{3+c}{2}} \Theta g_0 e^{\beta|\epsilon_0|} \prod_{j=1}^D \left[\frac{e^{-\beta\hbar\omega_j/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_j}} \right]. \quad (7.32a)$$

Nel caso particolare della molecola diatomica si ha $D = 1$ per il numero di GdL vibrazionali, e $c = 2$ per il numero di angoli di Eulero attivi. La FPC risultante dunque si scrive:

$$Z_c^{dia} = \frac{2I V (2\pi)^{7/2} (M_{mol})^{3/2}}{h_p^5} (\kappa T)^{\frac{5}{2}} g_0 e^{\beta|\epsilon_0|} \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad (7.32b)$$

¹¹Per quanto ciò possa apparire intuitivo, la dimostrazione rigorosa si può dare solo in termini *quantistici*, facendo vedere che l'energia per attivare il moto rotazionale attorno all'asse molecolare è inversamente proporzionale al momento di inerzia e risulta quindi enorme, rispetto a κT . In altri termini, il GdL rotazionale attorno all'asse molecolare, è "congelato" nello stato fondamentale e non dà contributi termici.

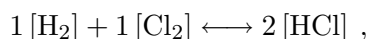
7.8 Equilibrio termico delle reazioni chimiche. La Formula di Saha

Si è già visto nella Sezione 3.3, che la partizione di un sistema in sotto-sistemi canonici identici non è assoluta, ma può dipendere dallo stato termico del sistema. A titolo di esempio, si è richiamato il caso di un gas molecolare in equilibrio con le sue componenti atomiche, in cui una (o più) reazioni chimiche di dissociazione-riconversione trasformano i sotto-sistemi canonici “molecole” in sotto-sistemi canonici “atomi” e viceversa.

Una reazione chimica generica si indica precisando un numero J di specie *reagenti* che si trasformano in M specie *prodotti*:

$$b_1^r [1_r] + b_2^r [2_r] + \cdots + b_J^r [J_r] \longleftrightarrow b_1^p [1_p] + b_2^p [2_p] + \cdots + b_M^p [M_p] , \quad (7.33)$$

dove b_l^a ($a = r, p$) rappresenta il numero di elementi della l -sima specie che entrano nella reazione come reagenti (r) o prodotti (p). A titolo di esempio, prendiamo la reazione:



in cui $b_1^r = 1$ e $b_2^r = 1$ si riferiscono, rispettivamente, alle specie reagenti H_2 e Cl_2 , mentre $b_1^p = 2$ si riferisce alla specie-prodotto HCl . Va da sé che, essendo la reazione reversibile, la denominazione di reagente o prodotto è in linea di principio arbitraria. Per ragioni di praticità, conviene definire *reagenti* le specie di cui si assegnano le concentrazioni iniziali, ovvero i numeri N_j degli elementi introdotti. È importante notare che la reazione (7.33) (ammesso che sia l'unica che porta dai reagenti ai prodotti e viceversa, e che sia *diretta*¹²) fissa di per sé delle relazioni fra i numeri n_l^a di elementi delle specie in equilibrio termico. Si consideri, per comodità, la specie-prodotto $[1_p]$ e una qualunque specie reagente $[j_r]$. È chiaro, dalla (7.33), che per ogni elemento $[1_p]$ presente all'equilibrio termico, sono stati impiegati b_j^r/b_1^p elementi $[j_r]$. Per il numero di elementi delle specie reagenti avremo, allora:

$$n_j^r = N_j - \left(\frac{b_j^r}{b_1^p} \right) n_1^p \quad j = 1, 2, \dots, J . \quad (7.34a)$$

Inoltre il secondo membro della (7.33) fa vedere che per ogni elemento $[1_p]$ ci sono b_m^p/b_1^p elementi della m -esima specie-prodotto $[m_p]$. Dunque si avrà anche:

$$n_m^p = \left(\frac{b_m^p}{b_1^p} \right) n_1^p \quad j = 1, 2, \dots, M . \quad (7.34b)$$

¹²Molte reazioni chimiche avvengono in steps successivi. Se si vuole un risultato corretto, è necessario applicare la procedura indicata ad ogni step della reazione, il che porta a risultati diversi da quelli ottenuti applicandola soltanto ai prodotti finali.

In conclusione, i numeri di elementi di ciascuna specie presenti nel gas all'equilibrio termico, possono venire espressi (dati i numeri N_j degli elementi reagenti introdotti) in termini di una sola incognita, per esempio n_1^p . La determinazione dell'incognita, d'altra parte, segue facilmente dalla proprietà dell'energia libera di Helmholtz di essere minima all'equilibrio termico (vedi Sezione 5.1), e dalla invarianza delle funzioni di stato rispetto ai vincoli. Dunque, la Φ_{gas} dell'intero gas, anche se formata da più specie che si scambiano materia tramite la reazione chimica, può essere calcolata come la somma delle Φ_l^a di ciascun gas, reagente o prodotto:

$$\Phi_{gas} = \sum_{j=1}^J \Phi_j^r + \sum_{m=1}^M \Phi_m^p = \quad (7.35a)$$

$$= -\kappa T \left[\sum_{j=1}^J n_j^r \ln \left(\frac{e Z_j^r}{n_j^r} \right) + \sum_{m=1}^M n_m^p \ln \left(\frac{e Z_m^p}{n_m^p} \right) \right], \quad (7.35b)$$

dove Z_l^a rappresenta la FPC del singolo elemento della l -esima specie reagente o prodotto, e si è fatto uso della (6.3) per la FPC di un gas non degenerare, con l'approssimazione di Stirling. La minimizzazione della Φ_{gas} rispetto all'incognita n_1^p porta all'equazione $\partial\Phi_{gas}/\partial n_1^p = 0$, che, tenuto conto della (7.35a) e delle (7.34), diventa:

$$\sum_{m=1}^M \frac{\partial\Phi_m^p}{\partial n_m^p} \left(\frac{b_m^p}{b_1^p} \right) = \sum_{j=1}^J \frac{\partial\Phi_j^r}{\partial n_j^r} \left(\frac{b_j^r}{b_1^p} \right). \quad (7.36a)$$

Quest'ultima equazione, ricordando la (5.8b), dà:

$$\sum_{j=1}^J \mu_j^r b_j^r = \sum_{m=1}^M \mu_m^p b_m^p, \quad (7.36b)$$

dove i μ_l^a sono i potenziali chimici dei diversi gas reagenti o prodotti. Quindi l'equazione (7.36a), che determina le concentrazioni di equilibrio delle varie specie chimiche, è equivalente alla (7.36b), che rappresenta la conservazione dell'energia "chimica" attraverso la quale i reagenti si sono trasformati in prodotti.

Ricordando che le FPC di singolo elemento Z_l^a possono essere di tipo sia atomico (eq.(7.27b)) sia molecolare (eq.(7.32a)), l'equazione generale $\partial\Phi_{gas}/\partial n_1^p = 0$ per l'incognita n_1^p diventa, in base alla (7.35b) e alle (7.34):

$$\frac{\prod_{m=1}^M (Z_m^p)^{b_m^p}}{\prod_{j=1}^J (Z_j^r)^{b_j^r}} = \frac{\prod_{m=1}^M (b_m^p x_1^p)^{b_m^p}}{\prod_{j=1}^J (N_j - b_j^r x_1^p)^{b_j^r}}, \quad (7.37)$$

dove $x_1^p \equiv n_1^p/b_1^p$. L'equazione (7.37) appare molto complicata, ma si semplifica notevolmente se vale la cosiddetta *condizione stechiometrica* sulle concentrazioni iniziali di specie reagenti:

$$N_j = b_j^r N, \quad (7.38)$$

con la quale si introducono tali specie in proporzioni esattamente identiche a quelle che compaiono nella reazione (7.33). Sotto la condizione (7.38), la (7.37) si trasforma in:

$$\frac{x^{\Sigma_p}}{(1-x)^{\Sigma_r}} = \underbrace{\prod_{m=1}^M \left(\frac{Z_m^p}{b_m^p N} \right)^{b_m^p} \prod_{j=1}^J \left(\frac{b_j^r N}{Z_j^r} \right)^{b_j^r}}_{\Lambda(T, N/V)}, \quad (7.39)$$

dove si è posto $x = x_1^p/N$ e $\Sigma_a = \sum_l b_l^a$ ($a = r, p$). Nel caso che esista una specie-prodotto la cui concentrazione si preveda molto piccola, conviene sceglierla come specie $[1_p]$. In tal caso, infatti, la condizione $x \ll 1$ rende banale la soluzione dell'equazione (7.39). Trascurando x rispetto a 1 nel denominatore del primo membro, si ha infatti:

$$x \approx [\Lambda(T, N/V)]^{1/\Sigma_p} \ll 1. \quad (7.40)$$

In effetti, la bassa concentrazione delle specie meno stabili (che corrisponde all'alta concentrazione di quelle più stabili) è una condizione quasi necessaria per l'applicazione della procedura ora indicata. Il punto debole di tale procedura, denominata *approccio chimico*, è il calcolo delle FPC relative ai singoli elementi, che risulta impossibile, all'atto pratico, quando le condizioni termiche rendono abbastanza grande la probabilità di formazione delle specie meno stabili. In questo caso, infatti, i potenziali di interazione diventano così dipendenti dalla presenza di altre particelle, che la loro stessa definizione (e quindi quella della FPC) perde rapidamente di significato. Di fatto, viene meno la possibilità di definire atomi e molecole come sistemi canonici che si scambiano energia e si trasformano gli uni negli altri, solo *per urto*. In questi casi, caratteristici dei regimi di temperatura e concentrazione relativamente elevate, l'approccio chimico al problema va sostituito dall'*approccio fisico*. La procedura consiste nell'individuare le particelle *stabili* (molecole, atomi, ioni, elettroni), che non subiscono trasformazioni interne nel regime termico di interesse, e che forniscono il materiale di base per la formazione di tutte le altre specie. Includendo *tutti* i potenziali di interazione reciproca nell'Hamiltoniana, si calcolano, in linea di principio, tutte le probabilità di formazione dei complessi molecolari che possono risultare. È evidente che l'approccio fisico è il più generale possibile, e andrebbe usato in ogni caso. Il problema è l'enorme complessità dei calcoli, di solito

affrontati in termini numerico-simulativi, o con teorie più elaborate, come quella che descrive la fisica dei Plasmi¹³. L'approccio chimico, dunque, viene usato per la sua relativa semplicità, nei limiti in cui ci si aspetta che dia risultati attendibili.

Come applicazione elementare dell'equazione (7.39), si può considerare il problema della concentrazione ionica in gas debolmente ionizzati. La reazione chimica in esame è:



in cui un atomo A viene ionizzato una volta, liberando un singolo elettrone e^- e uno ione A^+ . Per quanto detto sopra, si assume che la concentrazione finale di ioni sia molto piccola. Preso A come reagente, fissando il numero N di atomi introdotti nella reazione, si avrà $b_A^r = b_{A^+}^p = b_{e^-}^p = 1$ e si può fissare A^+ come la specie di riferimento $[1_p]$. Le formule (7.39) e (7.40) daranno allora, per la frazione $x = N_{A^+}/N$ di atomi ionizzati:

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{\frac{Z_{A^+} Z_{e^-}}{Z_A N}} = \\ &= \sqrt{\frac{V 2g_0^+}{N g_0}} \left(\frac{M_{A^+}}{M_A} \right)^{3/4} \frac{(2\pi m \kappa T)^{3/4}}{h_p^{3/2}} e^{-\beta \epsilon_{ion}/2} \ll 1 , \end{aligned} \quad (7.42)$$

tenendo conto che la FPC atomica e ionica sono state ricavate dalla (7.27b) (con l'apice + per lo ione) e che la FPC elettronica è quella di un punto materiale di massa m con una $Z_{int} = 2$ dovuta agli stati di spin (vedi la Parte III). L'energia $\epsilon_{ion} = |\epsilon_0| - |\epsilon_0^+| > 0$ è la differenza tra il livello fondamentale elettronico dello ione e quello dell'atomo e rappresenta, quindi, l'energia di prima ionizzazione dell'atomo stesso. Si noti che $M_{A^+}/M_A \approx 1$, a meno di correzioni alla quarta o quinta cifra decimale, perché la massa ionica differisce da quella atomica solo per $m = 0.97 \times 10^{-27}$ g, che è almeno duemila volte più piccola della massa nucleare più leggera (l'Idrogeno).

L'equazione (7.42) è famosa come *Formula di Saha*, dal nome dell'astrofisico indiano che la introdusse per primo, nello studio delle atmosfere stellari. Fra le osservazioni che vale la pena sottolineare, riguardo alla formula di Saha, c'è la proporzionalità della concentrazione ionica con la radice del volume specifico V/N . La probabilità di un atomo di ionizzarsi risulta quindi crescere al *diminuire della densità*. Questo fenomeno è di origine tipicamente entropica: un volume proprio più grande significa un maggior numero di

¹³Il Plasma è lo stato della materia in cui temperature e densità sono tali che gli elementi presenti hanno un'elevata probabilità di essere ioni o elettroni. In tal caso, la trattazione delle forze Coulombiane e dei fenomeni elettromagnetici indotti dalla circolazione delle cariche, prevede una teoria specifica che non verrà esposta in questa sede.

stati liberi disponibili per l'elettrone, cioè una maggiore entropia nello stato libero. Poiché $\Phi = E - TS$, un'entropia più grande abbassa (a T fissato) l'energia libera di Helmholtz e favorisce, quindi, lo stato corrispondente (in questo caso, l'elettrone libero).

Parte III

Gas degeneri

Capitolo 8

Aspetti generali della degenerazione

8.1 Bosoni e Fermioni: lo spin

I gas degeneri, che per il momento supporremo formati da N particelle massive *puntiformi*, sono sistemi gassosi per i quali non vale la condizione (7.12). In questo caso, l'indistinguibilità delle particelle non si traduce più in una semplice divisione per $N!$ del numero di stati distinguibili (il che porta alla FPC (6.3)), ma richiede un conteggio specifico. Tale conteggio dipende dalla natura delle particelle quantiche in esame, che possono essere di due tipi: *Bosoni* (dal nome del fisico indiano Bose che le studiò contemporaneamente a Einstein) o *Fermioni* (dal nome di Fermi, che le studiò contemporaneamente a Dirac). In termini semplificati, e per gli scopi presenti¹, la differenza tra i due tipi di particelle è che i Bosoni possono occupare lo stesso stato in numero arbitrario, mentre i Fermioni non possono essere più di uno per stato (principio di esclusione di Pauli). Questa differenza è legata a una variabile interna delle particelle, denominata spin. Lo spin si comporta come un momento angolare quantistico. La sua componente lungo una direzione qualunque è determinata da un indice discreto (o numero quantico) $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$ (che varia, cioè, per intervalli unitari, tra s e $-s$). Per i Bosoni si ha $s = 0, 1, 2, \dots$ (spin intero), mentre per i Fermioni $s = 1/2, 3/2, \dots$ (spin semi-intero). Per una trattazione esauriente dello spin si può fare riferimento ad ogni testo di Meccanica Quantistica che tratti i momenti angolari. Riguardo alla sua origine, basti dire che essa risale alla necessità di covarianza relativistica delle equazioni del moto quantistiche. Per comodità mnemonica può fare comodo pensare allo spin come dovuto a una rotazione “diurna” della particella attorno a un proprio asse. Tuttavia

¹La definizione rigorosa di Bosoni e Fermioni riguarda in realtà lo stato quantico di un insieme di particelle identiche. Tale stato risulta *simmetrico* rispetto allo scambio di due particelle nel caso bosonico e *anti-simmetrico* in quello fermionico.

si deve tenere presente che questa immagine è fondamentalmente sbagliata, dato che lo spin riguarda anche particelle puntiformi, per le quali la nozione stessa di asse di rotazione interno è priva di senso. In realtà lo spin non ha un corrispettivo classico, e quindi non può essere capito né descritto in termini macroscopici. Esso costituisce il primo esempio di *estensione* del concetto di stato quantico, estensione che si rivela necessaria per rendere la Meccanica Quantistica compatibile con la Relatività Ristretta. Lo stato quantico, dunque, non è individuato solo attraverso le variabili classiche \mathbf{p} e \mathbf{r} , ma necessita, in generale, dell'ulteriore parametro interno s . Altri parametri interni (spin isotopico, colore, charm, ecc.) che riguardano la struttura sub-nucleare delle particelle, non verranno presi in considerazione, perché congelati (cioè termodinamicamente inattivi) alle temperature e concentrazioni a cui ci riferiremo implicitamente. Per i nostri scopi è sufficiente richiamare il fatto che il numero di stati quantici corrispondenti allo stato semi-classico individuato da \mathbf{p} e \mathbf{r} è dato dal fattore di molteplicità spinoriale $g_s = 2s + 1$. Per esempio, un bosone di spin 0 ($s = 0$), come ^4He , ha un solo stato per ogni cella di volume h^3 nello SdF, attorno al punto (\mathbf{p}, \mathbf{r}) . Invece un elettrone di spin $1/2$ ($s = 1/2$) ha 2 stati corrispondenti ad ogni cella semi-classica (detti, colloquialmente: spin su e spin giù). La natura spinoriale, e quindi bosonica o fermionica, delle particelle *composte* (nuclei, atomi, molecole ...) si identifica attraverso lo *spin totale* di tutte le particelle elementari che le compongono, cioè la somma di tutti gli spin. I valori di s che ne risultano vanno calcolati secondo le regole della somma dei momenti angolari, reperibili in ogni testo di Meccanica Quantistica.

8.2 Il numero di stati W_{BE} e W_{FD} per i gas degeneri

La procedura per il calcolo del numero di stati dell'intero gas in funzione delle popolazioni $\{n_\alpha\}$ dei livelli energetici $\{\epsilon_\alpha\}$, di molteplicità $\{g_\alpha\}$, è frutto di alcune regole di calcolo combinatorio. Il caso dei Fermioni è certamente il più semplice e verrà trattato esplicitamente. Teniamo presente che in questo caso il principio di esclusione non permette l'occupazione multipla di uno stato di singola particella. Dunque, ogni stato (che include anche lo spin, si badi), o è occupato da una singola particella, o è vuoto. Ma allora il passaggio tra il conteggio per particelle distinguibili e indistinguibili implica soltanto la divisione per $N!$, perché le permutazioni degli N Fermioni corrispondono esattamente a quelle degli stati occupati. Il calcolo per i Fermioni distinguibili è semplice, e segue la stessa procedura seguita per la W_{Boltz} , salvo il fatto che ora si tiene conto del principio di esclusione. Considerato il livello ϵ_0 , vi sono $N!/[n_0!(N - n_0)!]$ modi diversi di scegliere n_0 particelle distinguibili per popolarlo. La prima di queste ha g_0 stati in cui collocarsi, la seconda (per il principio di esclusione), ne ha $g_0 - 1$ e così

via. Dunque il numero di modi diversi di porre n_0 Fermioni distinguibili nel livello ϵ_0 , avendoli scelti dagli N disponibili è:

$$\begin{aligned} & \frac{N!}{n_0! (N - n_0)!} g_0 (g_0 - 1) (g_0 - 2) \cdots (g_0 - n_0 + 1) = \\ & = \frac{N!}{n_0! (N - n_0)!} \frac{g_0!}{(g_0 - n_0)!} . \end{aligned}$$

Lo stesso calcolo va fatto per il livello ϵ_1 , tenendo conto del fatto che i Fermioni da cui scegliere ora sono $N - n_0$, e via di seguito, per tutti gli altri livelli. Moltiplicando i termini risultanti, è facile vedere allora che tutti i fattoriali contenenti N nei denominatori si semplificano con un analogo fattore nel numeratore del termine successivo. In conclusione, il numero di stati dell'intero sistema di Fermioni distinguibili risulta:

$$W_{Ferm}^{dist} = N! \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_{\alpha}!}{n_{\alpha}! (g_{\alpha} - n_{\alpha})!} ,$$

che, diviso per $N!$, fornisce il numero di stati del gas di Fermioni *indistinguibili*:

$$W_{FD} = \prod_{\alpha=0}^{\infty} \underbrace{\frac{g_{\alpha}!}{n_{\alpha}! (g_{\alpha} - n_{\alpha})!}}_{w_{\alpha}^{+}} , \quad (8.1)$$

dove il pedice FD sta per Fermi-Dirac.

Il calcolo relativo ai Bosoni è piuttosto complicato e non verrà eseguito qui. Ci limiteremo a fornire il risultato finale:

$$W_{BE} = \prod_{\alpha=0}^{\infty} \underbrace{\frac{(g_{\alpha} - 1 + n_{\alpha})!}{n_{\alpha}! (g_{\alpha} - 1)!}}_{w_{\alpha}^{-}} , \quad (8.2)$$

dove il pedice BE sta per Bose-Einstein. Nelle formule precedenti l'apice $+$ corrisponde a FD (Fermioni) e quello $-$ corrisponde a BE (Bosoni). Nel seguito, useremo spesso i simboli di doppio segno \pm e \mp , adottando la convenzione che il segno *superiore* si riferisce ai *Fermioni*, mentre quello *inferiore* si riferisce ai *Bosoni*.

È lasciata come esercizio la dimostrazione che:

$$\lim_{n_{\alpha}/g_{\alpha} \rightarrow 0} \frac{\ln(w_{\alpha}^{\pm})}{\ln(g_{\alpha}^{n_{\alpha}}/n_{\alpha}!)} = 1 . \quad (8.3)$$

Per la dimostrazione, si faccia uso della formula di Stirling $\ln(M!) \approx M \ln M - M$ per $M \gg 1$, applicandola a tutti i fattoriali. Si ricordi che

$n_\alpha/g_\alpha \ll 1$ per ogni α è la condizione di non degenerazione (ND). In effetti il limite (8.14) implica che $\ln W_{FD}$ e $\ln W_{BE}$ tendono a coincidere col logaritmo del numero di stati del gas non degenerare, dato da:

$$W_{ND} = \prod_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^{n_{\alpha}}}{n_{\alpha}!} = \frac{W_{Boltz}}{N!}, \quad (8.4)$$

cioè dal numero di stati W_{Boltz} per le N particelle considerate come distinguibili, diviso il numero $N!$ delle loro permutazioni. Questo mostra che nel limite ND la distinzione tra Bosoni e Fermioni scompare, per quanto riguarda le misure termodinamiche, il che giustifica il fatto che nella Parte II non si sia mai fatto cenno a tale distinzione.

8.3 Le Energie Libere di Helmholtz per Fermioni e Bosoni

Ricordiamo che per un sistema canonico qualunque, i cui livelli energetici $E(\vec{\xi})$ dipendono da un indice $\vec{\xi}$ (in generale a più componenti), l'energia libera di Helmholtz Φ si scrive in termini della FPC canonica Z_c come:

$$\Phi = -\kappa T \ln Z_c \quad ; \quad Z_c = \sum_{\vec{\xi}} e^{-\beta E(\vec{\xi})} G(\vec{\xi}), \quad (8.5)$$

dove $G(\vec{\xi})$ è il numero di stati corrispondenti al livello energetico $E(\vec{\xi})$. Nel caso dei gas bosonici e fermionici, l'energia e il numero di stati dipendono dall'indice $\vec{n} = (n_0, n_1, \dots)$ che rappresenta l'insieme delle popolazioni. Infatti:

$$E(\vec{n}) = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha}, \quad (8.6a)$$

e le (8.1), (8.2) danno

$$W_A(\vec{n}) = \prod_{\alpha} w_{\alpha}^{\pm}(n_{\alpha}) \quad (A = FD, BE). \quad (8.6b)$$

In base alle (8.6), la seconda delle (8.5) diventa:

$$Z_A = \sum_{\vec{n} \in \Gamma} W_A(\vec{n}) \exp \left[-\beta \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \right],$$

dove Γ è l'insieme degli \vec{n} tali che $\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$, cioè che conservano il numero totale di particelle. L'espressione precedente si può mettere nella forma:

$$Z_A = \sum_{\vec{n} \in \Gamma} \exp \left(-\beta \sum_{\alpha=0}^{\infty} \Phi_{\alpha}^{\pm}(n_{\alpha}) \right) \quad (FD \rightarrow +; \quad BE \rightarrow -), \quad (8.7a)$$

in cui

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha}^{\pm}(n_{\alpha}) &= n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} - \kappa T \ln w_{\alpha}^{\pm}(n_{\alpha}) = \\ &= n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \pm \kappa T \left[g_{\alpha} \ln \left(1 \mp \frac{n_{\alpha}}{g_{\alpha}} \right) \mp n_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{n_{\alpha}} \mp 1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.7b)$$

La seconda eguaglianza si ottiene dalle (8.1) e (8.2), con l'uso della formula di Stirling. Si noti che nelle espressioni (8.7b) (e in quelle che seguono), corrispondenti al segno $-$, cioè quelle relative ai Bosoni (BE), la molteplicità g_{α} andrebbe sostituita da $g_{\alpha} - 1$. Questa correzione è da considerarsi trascurabilmente piccola per $g_{\alpha} \gg 1$.

Il calcolo della somma (8.7a) richiede le stesse approssimazioni già usate per i sistemi non degeneri. Prima di tutto, il LT porta a considerare solo n_{α} molto grandi, per i quali aggiungere o togliere 1 costituisce un cambiamento relativo infinitesimo. Questo permette di considerare gli n_{α} come variabili continue e sostituire la somma con un integrale multiplo sulla varietà (un iperpiano) Γ . In analogia con quanto fatto nell'Appendice A, verrà usata l'approssimazione del punto a sella, trasformando l'esponenziale in una funzione *Gaussiana* centrata attorno al punto \vec{n}_A di minimo sulla varietà Γ . Il primo passo è dunque quello di trovare il minimo delle funzioni

$$F_A(\vec{n}) = \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}^{\pm}(n_{\alpha}) \quad (A = FD \rightarrow +, \quad A = BE \rightarrow -), \quad (8.8)$$

sotto il vincolo $\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$, considerando gli n_{α} variabili continue (e molto grandi). Dalla (8.7b), questo problema porta a risolvere le equazioni $\partial \Phi_{\alpha}^{\pm} / \partial n_{\alpha} = \mu$, avendo introdotto il moltiplicatore di Lagrange μ che tiene conto del vincolo. Dalle definizioni (8.7b), (8.1) e (8.2), utilizzando l'approssimazione di Stirling per i fattoriali, che implica $\partial \ln M! / \partial M \approx \ln M$, la forma esplicita delle equazioni che danno il minimo diventa:

$$\frac{\partial \Phi_{\alpha}^{\pm}}{\partial n_{\alpha}} = \epsilon_{\alpha} - \kappa T \ln \left[\frac{g_{\alpha}}{n_{\alpha}} \mp 1 \right] = \mu, \quad (8.9a)$$

che corrisponde certamente a un minimo, perché le derivate seconde:

$$\frac{\partial^2 \Phi_{\alpha}^{\pm}}{\partial n_{\alpha}^2} = \frac{g_{\alpha}}{n_{\alpha}^2} \frac{\kappa T}{(g_{\alpha}/n_{\alpha} \mp 1)} \quad (8.9b)$$

sono senza dubbio positive.

La soluzione delle (8.9a) è:

$$n_{\alpha}^{\pm} = \frac{g_{\alpha}}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \pm 1}, \quad (8.10a)$$

dove il moltiplicatore di Lagrange μ si calcola risolvendo in μ l'equazione:

$$N = \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_{\alpha}^{\pm} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_{\alpha}}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \pm 1}. \quad (8.10b)$$

Il calcolo esplicito delle Z_A , che risulta piuttosto lungo, viene svolto nell'Appendice C, attraverso una procedura standard: costruzione dell'energia libera di Helmholtz ($F_A(\vec{n})$) in funzione di certi parametri incogniti (\vec{n}); minimizzazione per la ricerca dei valori di equilibrio dei parametri (\vec{n}_A); calcolo dell'espressione dell'energia libera di Helmholtz all'equilibrio $\Phi_A = F_A(\vec{n}_A)$. Da quest'ultima relazione, le formule (8.8), (8.7b), (8.10a) e la definizione $\vec{n}_A = (n_0^{\pm}, n_1^{\pm}, \dots)$, forniscono le espressioni esplicite per le energie libere di Helmholtz fermionica e bosonica:

$$\Phi_{FD} = \mu N - \kappa T \sum_{\alpha=0}^{\infty} g_{\alpha} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \right], \quad (8.11a)$$

$$\Phi_{BE} = \mu N + \kappa T \sum_{\alpha=0}^{\infty} g_{\alpha} \ln \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \right]. \quad (8.11b)$$

8.4 Il Potenziale Chimico μ

Come accennato nella Sezione 8.3, il moltiplicatore di Lagrange μ tiene conto della conservazione del numero N di particelle del gas e viene calcolato attraverso l'equazione:

$$N = \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_{\alpha}^{\pm} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_{\alpha}}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \pm 1} \quad (+ \rightarrow FD; - \rightarrow BE). \quad (8.12)$$

In effetti, la scelta del simbolo μ non è casuale, perché è facile vedere dalla (8.11), che:

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (8.13)$$

Dunque μ è niente altro che il *potenziale chimico*² (vedi Sezione 5.2). In particolare, si può ritrovare il valore esplicito di μ anche nel limite ND, osservando che tale limite corrisponde, in realtà a prendere:

²Si osservi che μ dipende da N tramite la (8.12). Quindi la derivazione rispetto a N di $N\mu$ dà $\mu + N(\partial\mu/\partial N)$. Ma la derivazione della sommatoria, come è facile vedere, porta il termine $-N(\partial\mu/\partial N)$, a causa della (8.12).

$$\exp(-\beta\mu) \gg 1. \quad (8.14)$$

Per dimostrare che la condizione precedente porta al limite di ND, richiamiamo le formule delle popolazioni di equilibrio fermioniche e bosoniche:

$$n_{\alpha}^{\pm} = \frac{g_{\alpha}}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \pm 1} \quad (+ \rightarrow FD; - \rightarrow BE). \quad (8.15)$$

Poiché abbiamo stabilito che $\epsilon_0 = 0$, la condizione (8.14), applicata alla (8.15), implica che nel denominatore, 1 è molto più piccolo dell'esponenziale, qualunque sia α . Questo porta all'espressione approssimata $n_{\alpha}^{\pm} = g_{\alpha}e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)}$, che, sostituita nella prima delle (8.12), dà

$$e^{-\beta\mu} = \frac{1}{N} \underbrace{\sum_{\alpha} g_{\alpha} e^{-\beta\epsilon_{\alpha}}}_{Z_c^{sing}} = \frac{V (2\pi m \kappa T)^{3/2}}{N h^3} \gg 1,$$

che è equivalente alla condizione di ND (7.12). In particolare, dalla formula precedente segue facilmente l'equazione (7.8f) per il potenziale chimico dei gas perfetti, cioè:

$$\mu = \kappa T \ln \left[\frac{N h^3}{V (2\pi m \kappa T)^{3/2}} \right] \quad (\text{limite } ND).$$

Nel caso degenere, si deduce facilmente che $\mu \leq 0$ per i Bosoni. Se così non fosse, infatti, la popolazione n_0^- del livello fondamentale $\epsilon_0 = 0$ (vedi (8.15)), sarebbe negativa, il che è ovviamente assurdo. Nel caso fermionico, invece, μ può essere anche positivo, il che è un effetto del principio di esclusione che, in condizioni di degenerazione rilevante, rende energeticamente sfavorevole aggiungere Fermioni al gas, come vedremo esplicitamente più avanti.

8.5 Il Limite del Continuo per i Gas Degeneri

Come già fatto per i gas ND, è opportuno, anzi, necessario, introdurre il limite del continuo (LC) anche per i gas degeneri. Infatti si sa che la differenza tra i livelli energetici consecutivi di particelle libere in un volume V tende a zero come $1/V^{2/3}$ (vedi eq. (7.13)). Quindi il LT porta necessariamente a introdurre il LC per la parte *traslazionale* dello spettro. Bisogna però considerare anche la possibilità che i livelli energetici ϵ_{α} dipendano dallo spin, o da altri gradi di libertà interni atomici o molecolari. Nel caso più semplice tale dipendenza è additiva, cioè l'Hamiltoniana della singola particella è data dalla (7.25). In assenza di campi esterni, agenti sul CdM, e sottintendendo il potenziale di confinamento, si avrà:

$$h(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + h_{int}(\vec{\xi}) , \quad (8.16)$$

dove $\vec{\xi}$ rappresenta i parametri (spin incluso) che caratterizzano la struttura interna della particella. Il LT implica il LC solo per ciò che riguarda l'energia cinetica, mentre l'eventuale parte interna rimane, in generale, quantizzata, con livelli $\epsilon_{\vec{\xi}}$ e molteplicità $g_{\vec{\xi}}$. Questo porta alle seguenti sostituzioni:

$$\epsilon_{\alpha} \rightarrow \epsilon + \epsilon_{\vec{\xi}} , \quad (8.17a)$$

con $\epsilon \geq 0$ e continua.

$$g_{\alpha} \rightarrow g_{\vec{\xi}} g(\epsilon) d\epsilon , \quad (8.17b)$$

dove $g(\epsilon)$ è la *densità degli stati traslazionali* (in energia), che in 3 dimensioni si scrive:

$$g_{3d}(\epsilon) = \begin{cases} \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon} & \text{per } \epsilon \geq 0 \\ 0 & \text{per } \epsilon < 0 \end{cases} . \quad (8.17c)$$

(si ricordi la (7.14), trascurando la dipendenza esplicita da V). Le altre sostituzioni del LC sono:

$$n_{\alpha} \rightarrow n^{\pm}(\epsilon, \vec{\xi}) d\epsilon , \quad (8.17d)$$

dove $n^{\pm}(\epsilon, \vec{\xi})$ è la *densità di Fermioni/Bosoni*, corrispondente ai diversi valori di $\vec{\xi}$. Infine, la sostituzione:

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} \cdots \rightarrow \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}} \int_0^{\infty} g(\epsilon) d\epsilon \cdots \quad (8.17e)$$

è utile per il calcolo delle quantità globali. Facendo uso delle (8.17), possiamo ora riscrivere le espressioni termodinamiche fondamentali nel LC:

$$n^{\pm}(\epsilon, \vec{\xi}) = g_{\vec{\xi}} \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon + \epsilon_{\vec{\xi}} - \mu)} \pm 1} , \quad (8.18a)$$

$$\Phi_{FD} = \mu N - \kappa T \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}} \int_0^{\infty} g(\epsilon) d\epsilon \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon + \epsilon_{\vec{\xi}} - \mu)} \right] , \quad (8.18b)$$

$$\Phi_{BE} = \mu N + \kappa T \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}} \int_0^{\infty} g(\epsilon) d\epsilon \ln \left[1 - e^{-\beta(\epsilon + \epsilon_{\vec{\xi}} - \mu)} \right] , \quad (8.18c)$$

$$N = \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}} \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon + \epsilon_{\vec{\xi}} - \mu)} \pm 1} . \quad (8.18d)$$

In alternativa alle (8.17), si può osservare che il LC porta a scrivere direttamente $d\mathbf{p}d\mathbf{r}/h^3$ come numero (infinitesimo) di stati semi-classici della singola particella, nel volume $d\mathbf{p}d\mathbf{r}$ attorno a un qualunque punto dello SdF. Questo permette di esprimere le (8.18) in forma più generale, attraverso le sostituzioni:

$$\epsilon_{\alpha} \rightarrow h \left(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi} \right) , \quad (8.19a)$$

dove h è una generica Hamiltoniana di singola particella, non necessariamente nella forma (7.25).

$$g_{\alpha} \rightarrow g_{\vec{\xi}} \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{r}}{h^3} , \quad (8.19b)$$

$$n_{\alpha}^{\pm} \rightarrow n^{\pm} \left(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi} \right) d\mathbf{p}d\mathbf{r} , \quad (8.19c)$$

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} \cdots \rightarrow \frac{1}{h^3} \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \cdots . \quad (8.19d)$$

Utilizzando le (8.19), le quantità termodinamiche fondamentali si scrivono come segue:

$$n^{\pm}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi}) = h^{-3} \frac{g_{\vec{\xi}}}{e^{\beta[h(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi}) - \mu]} \pm 1} , \quad (8.20a)$$

$$\Phi_{FD} = \mu N - \frac{\kappa T}{h^3} \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}} \int d\mathbf{p}d\mathbf{r} \ln \left[1 + e^{-\beta[h(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi}) - \mu]} \right] , \quad (8.20b)$$

$$\Phi_{BE} = \mu N + \frac{\kappa T}{h^3} \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}} \int d\mathbf{p}d\mathbf{r} \ln \left[1 - e^{-\beta[h(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi}) - \mu]} \right] , \quad (8.20c)$$

$$N = \frac{1}{h^3} \sum_{\vec{\xi}} \int d\mathbf{p}d\mathbf{r} \frac{g_{\vec{\xi}}}{e^{\beta[h(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi}) - \mu]} \pm 1} . \quad (8.20d)$$

Possiamo osservare che le (8.20a), divise per N , rappresentano la *distribuzione canonica* (cioè la distribuzione di probabilità nello SdF classico, per un fissato stato quantico interno), estesa ai gas degeneri. A questo proposito, è importante sottolineare un effetto non banale della degenerazione. Nei gas ND, se l'Hamiltoniana è separabile in una parte esterna (dipendente solo da

\mathbf{p} e \mathbf{r}) e una parte interna (dipendente solo da $\vec{\xi}$), come ad esempio la (7.25), l'energia libera di Helmholtz risulta a sua volta separabile, e la distribuzione canonica risulta fattorizzabile in due parti, esterna ed interna, *indipendenti*. Ciò implica l'indipendenza statistica delle variabili interne rispetto a quelle esterne. Per i gas degeneri, questo non è più vero. Come si vede dalle (8.18) e (8.20), a causa del ± 1 nei denominatori, la separabilità dell'Hamiltoniana non basta a rendere statisticamente indipendenti le variabili interne da quelle esterne.

Le equazioni (8.20) sono più generali delle (8.18), perché si possono applicare a *qualunque* Hamiltoniana di singola particella, mentre le (8.18) si applicano soltanto al caso di Hamiltoniane separabili, come la (7.25). Le (8.18), quando applicabili, sono però più convenienti dal punto di vista del calcolo.

8.6 Effetti perturbativi della degenerazione

Va detto subito che le equazioni precedenti per il LC non valgono sempre, ma necessitano di una modifica nel caso bosonico, per le ragioni e nelle condizioni che verranno chiarite nel prossimo capitolo. Anticipiamo comunque che tali modifiche si rendono necessarie (lo ripetiamo, solo per i Bosoni) in condizioni di forte degenerazione. Ad alta temperatura e/o bassa densità, le formule (8.18) e (8.20) sono applicabili senza problemi e portano a studiare le correzioni indotte dalla degenerazione (impropriamente dette *correzioni quantistiche*) sotto forma di sviluppi in serie. Il nucleo fondamentale di tali sviluppi è la serie armonica $(1 \pm x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (\mp x)^n$ (con $x = \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]$), attraverso la quale le funzioni termodinamiche dei gas degeneri possono essere espresse come serie di termini facilmente calcolabili. In particolare, ci interessano le equazioni (8.18d) per μ e quelle per la pressione $P = -(\partial\Phi_A/\partial V)_T$. Per un gas in 3 dimensioni, la cui Hamiltoniana sia solo cinetica, lo sviluppo sopra indicato porta:

$$\begin{aligned}
 N &= g_{int} \sum_{n=1}^{\infty} (\mp)^{n-1} e^{n\beta\mu} \int_0^{\infty} g_{3d}(\epsilon) e^{-n\beta\epsilon} d\epsilon \quad \Rightarrow \\
 \Rightarrow \quad 1 &= g_{int} \underbrace{\frac{V(2\pi m\kappa T)^{3/2}}{Nh^3}}_{1/\eta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n-1}}{n^{3/2}} e^{n\beta\mu}, \quad (8.21a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{PV}{N\kappa T} &= \frac{V}{N} g_{int} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n-1}}{n} e^{n\beta\mu} \int_0^{\infty} \frac{\partial g_{3d}(\epsilon)}{\partial V} e^{-n\beta\epsilon} d\epsilon = \\
&= \frac{g_{int}}{\eta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n-1}}{n^{5/2}} e^{n\beta\mu} ,
\end{aligned} \tag{8.21b}$$

dove $g_{int} = \sum_{\vec{\xi}} g_{\vec{\xi}}$ rappresenta il numero totale di stati interni della singola particella, e η è la quantità adimensionale la cui piccolezza indica il limite ND (si ricordi la (7.12))³.

Si noti che la (8.21a) può essere usata per un calcolo perturbativo di $x = e^{\beta\mu}$, in serie di η/g_{int} , troncando la serie ad un ordine n dato. Per esempio, l'approssimazione all'ordine 1 porta $x^{(1)} = \eta/g_{int} + o(\eta^2)$, mentre quella all'ordine 2 porta all'equazione

$$x^{(2)} = e^{\beta\mu} = \frac{\eta/g_{int}}{1 \mp x^{(1)}/2^{3/2}} = \frac{\eta}{g_{int}} \pm \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\eta}{g_{int}} \right)^2 + o(\eta^3)$$

e così via. In questo modo, è possibile sviluppare anche la pressione, utilizzando la (8.21b):

$$\frac{PV}{N\kappa T} = 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{\eta}{g_{int}} \right) + o(\eta^2) , \tag{8.22}$$

che mostra la correzione dovuta alla degenerazione al 1 ordine perturbativo. La convenzione sui doppi segni (segno superiore \rightarrow Fermioni, segno inferiore \rightarrow Bosoni) mostra che per i Fermioni la correzione alla pressione è positiva, mentre per i Bosoni è negativa. Come detto in precedenza, questi sviluppi perturbativi sono serie di potenze in η , la quantità che, se molto piccola, rappresenta la probabilità di occupazione multipla in un gas ND.

³Per ottenere le (8.21) è sufficiente ricordare la (8.17c) e che $\int_0^{\infty} \exp(-x) \sqrt{x} dx = \sqrt{\pi}/2$.

Capitolo 9

Bosoni fortemente degeneri

9.1 Il problema del LC nel caso bosonico

Il caso bosonico presenta una difficoltà relativa al LC, che si traduce nell'impossibilità formale di scambiare il LC con il limite $T \rightarrow 0$, in certi casi specifici. Siano $\epsilon_0 = 0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots < \epsilon_\alpha < \dots$ i livelli energetici di ogni singolo bosone e g_α le molteplicità corrispondenti. Dall'espressione:

$$n_\alpha^- = \frac{g_\alpha}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1} \quad (9.1)$$

delle popolazioni, l'equazione:

$$N = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_\alpha}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1}, \quad (9.2)$$

per il potenziale chimico μ può essere facilmente scritta come :

$$N = n_0^-(T) \left[1 + \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{g_\alpha}{g_0} e^{-\beta\epsilon_\alpha} \frac{1 - e^{\beta\mu}}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_\alpha)}} \right], \quad (9.3)$$

dove si è resa esplicita la dipendenza da T della popolazione del *condensato* (cioè l'insieme dei bosoni del livello fondamentale). Poiché $\mu \leq 0$ (altrimenti $n_0^- < 0$, vedi eq.n (9.1)), l'equazione precedente implica $\lim_{T \rightarrow 0} n_0^-(T) = N$, che esprime l'ovvio risultato che a $T = 0$, quando l'intero gas raggiunge lo stato di minima energia, tutti i bosoni finiscono nel condensato. Questo può essere scritto in una forma equivalente: sia

$$\rho(T, \Delta) = \sum_{\epsilon_\alpha < \Delta} \underbrace{\frac{n_\alpha^-}{N}}_{\rho_\alpha} \quad (9.4)$$

la frazione di bosoni con energia minore di $\Delta > 0$. Allora, in base all'equazione precedente si ha $\lim_{T \rightarrow 0} \rho(T, \Delta) = 1$, per ogni Δ . Eseguire il

LC a questo punto, non modifica ovviamente il risultato.

Supponiamo ora che il LC sia stato fatto *prima* di $T \rightarrow 0$, e che ne risulti una densità degli stati:

$$g(\epsilon) = N\hat{g}(\epsilon), \quad (9.5)$$

dove $\hat{g}(\epsilon)$ è una funzione invariante nel LT ¹. Il LC delle eq.ns (9.2) e (9.4) diventa:

$$1 = \int_0^\infty \frac{\hat{g}(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}, \quad (9.6a)$$

$$\begin{aligned} \rho(T, \Delta) &= \int_0^\Delta \frac{\hat{g}(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \leq \\ &\leq \lim_{\xi \rightarrow 0} \int_\xi^\Delta \frac{\hat{g}(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \leq \kappa T \lim_{\xi \rightarrow 0} \underbrace{\int_\xi^\Delta \frac{\hat{g}(\epsilon)d\epsilon}{\epsilon}}_{f(\Delta, \xi)}, \end{aligned} \quad (9.6b)$$

dove la prima disuguaglianza segue dal fatto che μ è non positivo, e la seconda segue dalla relazione $e^x - 1 \geq x$ for $x \geq 0$. Se $\lim_{\xi \rightarrow 0} f(\Delta, \xi)$ è infinito, le disuguaglianze precedenti sono soddisfatte senza alcuna condizione. Se, invece, la funzione integrale $f(\Delta, 0)$ è finita, cioè se:

$$f(\Delta, 0) = \int_0^\Delta \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{\epsilon} < \infty, \quad (9.7)$$

allora l'equazione (9.6b) porta $\lim_{T \rightarrow 0} \rho(T, \Delta) = 0$ per ogni Δ , e quindi la frazione di bosoni con energia più piccola di *qualunque* valore positivo, risulterebbe zero a $T = 0$. In altri termini, tutti i bosoni sarebbero 'spariti' a $T = 0$. Questo assurdo risultato mostra, intanto, che se $f(\Delta, 0) < \infty$, il LC e $T \rightarrow 0$ non sono interscambiabili. Per capirne la ragione, basta osservare che l'equazione (9.6b) sarebbe perfettamente consistente con il caso discreto, se si assumesse che l'integrale che vi appare rappresentasse il numero di bosoni con energia *strettamente positiva*, escludendo, cioè, il livello fondamentale (in cui sono 'spariti' tutti i bosoni). La conclusione è che, sotto la condizione (9.7), il LC cancella un'informazione cruciale, vale a dire, l'esistenza di un livello fondamentale che può ricevere un numero *estensivo* di bosoni, nonostante la sua molteplicità sia una quantità finita g_0 .

Un'altra importante conseguenza della (9.7) è che anche la funzione

¹Come si è già visto, il LT (che implica il LC per i gas) porta a densità degli stati proporzionali al volume V . Naturalmente, essendo V/N una costante data, l'espressione (9.5) è del tutto equivalente.

$$F(\beta) = \int_0^\infty \frac{\hat{g}(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

assume valori finiti per ogni β (reale e positivo). Si vede inoltre che $F(\beta)$ è non crescente e che $\lim_{\beta \rightarrow 0} F(\beta) = \infty$ e $\lim_{\beta \rightarrow \infty} F(\beta) = 0$. Dunque esiste sempre uno ed un solo $\beta_B = 1/(\kappa T_B)$ che soddisfa all'equazione:

$$1 = \int_0^\infty \frac{\hat{g}(\epsilon) d\epsilon}{\exp(\epsilon/\kappa T_B) - 1} . \quad (9.8)$$

Ricordando la (9.6a), la (9.8) implica $\mu(T_B) = 0$. Tuttavia, si ha $\partial\mu/\partial T \leq 0$ (come si può vedere differenziando entrambi i membri dell'eq.n (9.2) rispetto a T). Quindi μ è una funzione non crescente di T . Essendo μ anche non positivo, la condizione $\mu(T_B) = 0$ implica $\mu(T) = 0$ per ogni $T < T_B$. In conclusione, sotto la condizione (9.7), si ha una transizione *brusca* da $\mu < 0$ (strettamente) per $T > T_B$, a $\mu = 0$ per $T < T_B$, in cui il potenziale chimico μ si annulla a T_B con continuità, ma $d^m\mu/dT^m$ mostra una discontinuità a qualche ordine m^* . Questo processo critico è denominato Condensazione di Bose-Einstein (CdB). Viceversa, se $\lim_{\xi \rightarrow 0} f(\Delta, \xi) = \infty$, non avviene alcuna transizione, a temperatura finita, perchè $T_B = 0$ ². La condizione (9.7) è pertanto necessaria e sufficiente per la CdB. Si noti che l'annullarsi di $g(\epsilon)$ per $\epsilon \rightarrow 0$ non è sufficiente per la (9.7). Per esempio, $g(\epsilon) \propto 1/|\ln(\epsilon)|$ tende a zero, ma porta $\lim_{\xi \rightarrow 0} f(\Delta, \xi) = \infty$ ³.

9.2 La Condensazione di Bose

Il ruolo del livello fondamentale, cancellato dalla condizione (9.7), può essere ripristinato semplicemente introducendo la popolazione del condensato come elemento aggiuntivo. Avremo dunque

$$n_0^- = \rho_0 N = \frac{g_0}{e^{-\beta\mu} - 1} \quad (9.9)$$

bosoni nel livello $\epsilon_0 = 0$, con molteplicità g_0 (eq.n (9.1)) e

$$N - n_0^- = N \int_0^\infty \frac{\hat{g}(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \quad (9.10)$$

bosoni fuori del condensato. L'equazione (9.9) mostra che, per $\mu < 0$ (strettamente), cioè per $T > T_B$, n_0^- è una quantità finita. Pertanto la frazione $\rho_0 = n_0^-/N$ di bosoni nel condensato tende a zero nel TL ($N \rightarrow \infty$):

²Se $\int_{\delta\epsilon} [\hat{g}(\epsilon)/\epsilon] d\epsilon$ diverge per $\delta\epsilon \rightarrow 0$, è chiaro che lo stesso integrale, diviso per β_B può assumere un valore finito solo se $\beta_B \rightarrow \infty$, cioè $T_B \rightarrow 0$.

³In linea di principio l'annullarsi di $\hat{g}(\epsilon)$ non è nemmeno necessario. Si possono costruire funzioni non negative, che oscillano senza limite per $\epsilon \rightarrow 0$, tali che (9.7) risulta soddisfatta. Naturalmente, queste non hanno significato fisico, se debbono rappresentare una densità degli stati.

$$\rho_0 = 0 \quad ; \quad 1 = \underbrace{\int_0^\infty \frac{\hat{g}(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}}_{\text{equazione per } \mu} \quad (T \geq T_B) . \quad (9.11a)$$

D'altra parte, se $\mu = 0$ (cioè $T \leq T_B$), l'equazione (9.10) porta:

$$\mu = 0 \quad ; \quad \rho_0 = 1 - \underbrace{\int_0^\infty \frac{\hat{g}(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}}_{\text{equazione per } \rho_0} \quad (T < T_B) . \quad (9.11b)$$

Le equazioni (9.11) mostrano che la popolazione del condensato n_0^- è *finita* per $T > T_B$ e diverge *estensivamente* per $T < T_B$. Si può dimostrare che $n_0^-(T_B)$ diverge a sua volta, ma *sub-estensivamente* con N , cioè meno rapidamente di N .

Secondo quanto detto, la CdB è un processo in cui la popolazione del condensato cambia bruscamente natura a T_B . Per $T \geq T_B$, essa è una quantità sub-estensiva, la cui incidenza sui fenomeni termodinamici è quindi trascurabile nel LT. Per $T < T_B$, invece, la popolazione del condensato diviene estensiva, e quindi rilevante per i processi termici. Parallelamente, μ cresce da valori negativi fino a zero, poi rimane zero al di sotto di T_B . L'enorme importanza concettuale di questa transizione sta nel potere immaginare, almeno idealmente, che uno stato *quantico* (o un numero limitato e piccolo g_{int} di stati quantici) dia origine a fenomeni macroscopici, per il fatto che in esso(i) convive un numero enorme di Bosoni. Per esempio, è facile capire che la CdB può dare luogo a una forma di *superfluidità*. A differenza di una normale corrente, in cui un campo esterno agisce sulle particelle individualmente, in modo tale che queste si muovono *incoerentemente* l'una dall'altra, il Condensato si comporta come un monoblocco di Bosoni identici, nello stesso stato, che, una volta sollecitato da opportune forze, si muove come un corpo unico. Nel primo caso, ogni particella dissipa individualmente parte dell'energia acquisita attraverso il campo, mentre il Condensato la dissipa soltanto in forma collettiva, cosa che avviene con probabilità trascurabile. Ecco dunque che un Condensato, messo in movimento, si trasforma in un superfluido che continua a muoversi quasi indefinitamente.

La CdB, però, è un fenomeno ideale, molto difficile da osservare sperimentalmente, cosa che è stata fatta, recentemente anche se su scale molto piccole, congelando un gas di alcune decine di migliaia di atomi bosonici a temperature dell'ordine di 10^{-4} K, in uno stato molto vicino a quello fondamentale. Il gas è poi stato osservato con opportune tecniche spettroscopiche, nella transizione in cui gli atomi abbandonavano il condensato, occupando gli stati eccitati.

9.3 Calcolo di T_B , ρ_0 , μ in 3 dimensioni

La CdB descritta nella sezione precedente in termini generali può essere specializzata al caso (8.17c) di un gas di Bosoni di spin s liberi in 3 dimensioni. L'equazione (9.8) per la T_B diventa:

$$\begin{aligned} N &= g_s \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta_B \epsilon} - 1} d\epsilon = \\ &= g_s \frac{2\pi V (2m\kappa T_B)^{3/2}}{h^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx}_{\frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2)}, \end{aligned} \quad (9.12a)$$

in cui ζ è la funzione Zeta di Riemann:

$$\zeta(3/2) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} = 2.612 \dots \quad (9.12b)$$

Dalle (9.12) si ottiene:

$$T_B = \frac{h^2}{2\kappa\pi m} \left[\frac{N}{\zeta(3/2) g_s V} \right]^{2/3}. \quad (9.13)$$

Per un gas di ^4He ($m = 6.68 \times 10^{-24}g$, $g_s = 1$), con densità $N/V \approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$, la (9.13) dà $T_B \approx 2 \times 10^{-2} \text{Kel}$.

La percentuale ρ_0 di Bosoni nel Condensato segue facilmente dall'equazione (9.9), esprimendo N attraverso la (9.12a):

$$\rho_0 = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} & \text{per } T \leq T_B \\ 0 & \text{per } T \geq T_B \end{cases}. \quad (9.14)$$

Infine, per $T > T_B$, ma molto vicino alla temperatura critica, il potenziale chimico μ si può approssimare al primo ordine significativo in $\theta = (T_B/T - 1)$, come segue:

$$\mu = \begin{cases} -\mu_0 \theta^2 & \text{per } 0 \leq \theta \ll 1 \\ 0 & \text{per } \theta < 0 \end{cases}, \quad (9.15)$$

dove μ_0 è un'opportuna energia positiva, proporzionale a κT_B . La dimostrazione, non immediata, si trova nell'Appendice D, e viene fatta per una generica $g(\epsilon) \propto \epsilon^\gamma$, con $\gamma > 0$.

9.4 Bosoni senza massa e oscillatori armonici

Rimuovere il vincolo di conservazione del numero di Bosoni N equivale a porre $\mu = 0$ in ogni stato termodinamico. Ciò corrisponde a un sistema di particelle non massive, che possono essere create o distrutte semplicemente dagli scambi di calore. In tal caso l'energia libera di Helmholtz si scrive:

$$\Phi_{BE} = \kappa T g_{int} \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon \ln \left(1 - e^{-\beta\epsilon} \right) , \quad (9.16a)$$

mentre il numero di Bosoni diventa una funzione della temperatura:

$$N(T) = g_{int} \int_0^\infty \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon \quad (9.16b)$$

Perché questo abbia senso, tuttavia, è necessario che, nel LC, la densità degli stati $g(\epsilon)$ tenda a zero per $\epsilon \rightarrow 0$ abbastanza rapidamente da rendere l'integrale di $g(\epsilon)/\epsilon$ convergente. Se così non fosse, il numero di particelle dato dalla (9.16b) sarebbe divergente. Si noti, intanto, la somiglianza del gas di Bosoni senza massa con il gas di $N - N_0(T)$ Bosoni massivi *fuori* dal Condensato, sotto la temperatura T_B , per i quali, appunto, $\mu = 0$ e il cui numero non si conserva, perché il Condensato funziona, in questo caso da serbatoio da cui estrarre o in cui mettere i Bosoni. Un'altra somiglianza molto importante riguarda la forma (9.16a) della Φ_{BE} , che richiama quella di un gas di oscillatori armonici *distinguibili*, studiato nella Sezione 7.1:

$$\Phi_{osc} = \kappa T \int_0^\infty g_{osc}(\omega) d\omega \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right) + \quad (9.17a)$$

$$+ \underbrace{\frac{\hbar}{2} \int_0^\infty \omega g_{osc}(\omega) d\omega}_{E_0} , \quad (9.17b)$$

in cui $g_{osc}(\omega) d\omega$ rappresenta il numero di oscillatori che hanno frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$. A parte l'energia di punto zero E_0 , si vede immediatamente che le due espressioni (9.16a) e (9.17a) si corrispondono attraverso le uguaglianze:

$$\epsilon = \hbar\omega \quad (9.18a)$$

$$g_{int} g(\epsilon) = \frac{g_{osc}(\omega)}{\hbar} . \quad (9.18b)$$

Inoltre, ricordando che l'energia media di un oscillatore armonico di frequenza ω , con spettro $\epsilon_\alpha = \hbar\omega(\alpha + 1/2)$ e molteplicità $g_\alpha = 1$, è:

$$\langle \epsilon_\alpha \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} = \hbar\omega (\langle \alpha \rangle + 1/2) ,$$

si vede che il fattore $(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ rappresenta il numero medio $\langle \alpha \rangle$ di quanti energetici $\hbar\omega$ attivati nell'oscillatore. Allora l'uguaglianza (9.18b) e la (9.16b) mostrano che il numero di Bosoni senza massa con energia compresa tra ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ corrisponde al numero (medio) di quanti energetici messi in gioco dagli oscillatori con frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$ ⁴. Con questo si completa la corrispondenza tra oscillatori e Bosoni senza massa:

ad ogni sistema di oscillatori armonici distinguibili e quantizzati si può far corrispondere un gas di Bosoni indistinguibili senza massa, ognuno dei quali trasporta un quanto di energia $\hbar\omega$.

Ciò giustifica la mancanza di un'energia di punto zero corrispondente a E_0 ((9.17b)) nell'espressione (9.16a) dell'energia libera di Helmholtz bosonica. Poiché i Bosoni corrispondono ai quanti di energia, l'assenza di quanti ($T \rightarrow 0$) implica l'annullarsi dell'energia bosonica, a differenza dell'energia degli oscillatori, che invece raggiunge il suo valore di punto zero E_0 per $T \rightarrow 0$.

Nelle prossime sezioni studieremo due esempi particolarmente importanti di Bosoni senza massa: i Fotoni e i Fononi, che nascono, rispettivamente, dalla scomposizione in oscillatori armonici dell'energia del campo elettromagnetico, e dell'energia elastica dei materiali condensati.

9.5 Il Corpo Nero e i Fotoni

Stabilito che gli scambi di calore sono una forma di scambio di energia⁵, si pose (in particolare, sul finire dell' '800) il problema di come l'energia elettromagnetica (e.m.) potesse trasformarsi in calore e viceversa, ovvero, di come la radiazione elettromagnetica potesse raggiungere un equilibrio termico, sul genere di quello realizzato dalle particelle di un gas. Tale problema si traduce nella misura e nel calcolo di due quantità fondamentali: il potere assorbente di un corpo

$$P_{ass}(\nu, T) = \frac{\text{potenza e.m. assorbita}}{\text{potenza e.m. incidente}} ,$$

alla frequenza ν e a temperatura T ; e il potere emissivo del corpo stesso:

⁴Un errore frequente è affermare che i Bosoni senza massa corrispondono agli oscillatori. Non è così: i Bosoni corrispondono ai quanti di energia attivati dell'oscillatore

⁵Nelle parti precedenti si è visto che la loro caratteristica è scambiare quantità finite di energia in tempi infinitesimi.

$P_{em}(\nu, T)$ = potenza e.m. emessa per unità di sup. ,

alla frequenza ν e a temperatura T . Mentre non vi sono dubbi su ciò che significa "potenza e.m. emessa", è utile chiarire che cosa si intende per "potenza e.m. assorbita": per potersi dire *assorbita*, una radiazione e.m. deve entrare a far parte dell'energia *termica* del corpo.

Un teorema, dovuto a Kirchhoff, stabilisce che il raggiungimento dell'equilibrio termico tra due corpi diversi in contatto è possibile solo se il rapporto $P_{em}(\nu, T)/P_{ass}(\nu, T)$ è una funzione *universale* $f(\nu, T)$, indipendente dai corpi stessi. La "caccia" alla funzione universale $f(\nu, T)$ è stato uno dei problemi più importanti che hanno portato alla nascita della Meccanica Quantistica. Definito Corpo Nero (CN) un sistema ideale il cui potere assorbente $P_{ass}(\nu, T)$ è 1 per tutte le frequenze e temperature, si vede immediatamente che $f(\nu, T)$ uguaglia il potere emissivo $P_{em}^{CN}(\nu, T)$ del CN. Sistemi reali che approssimano ottimamente un CN si trovano in natura o possono essere realizzati tecnicamente. Le stelle, per esempio, sono CN praticamente perfetti, perché le uniche onde e.m. che non vengono totalmente assorbite dalla superficie di una stella sono quelle di lunghezza d'onda più grande o dell'ordine del diametro stellare. La bocca di un forno tenuto a una temperatura T realizza a sua volta un CN, a parte le lunghezze d'onda che eccedono le dimensioni della bocca stessa. Come si vede, il CN è tutt'altro che "nero", poiché la sua temperatura interna T è quella che determina la distribuzione dell'energia e.m. emessa (il P_{em}^{CN}) e dunque il "colore" dominante del CN. L'ampia disponibilità di sistemi reali che approssimano bene un CN ha reso possibile misure molto precise della $f(\nu, T)$, anche senza spettrometri particolarmente avanzati.

Dal punto di vista teorico, si può vedere che il problema dell'equilibrio termico del CN si riconduce a quello di un gas di oscillatori armonici. La deduzione esatta di questo risultato viene fatta nell'Appendice E. Qui ci limitiamo a fornire un argomento semplificato. Si sa che l'energia e.m. nel vuoto è trasportata, alla velocità della luce c , da onde piane monocromatiche di vettore d'onda \mathbf{k} e di frequenza angolare $\omega(k) = c|\mathbf{k}|$. Nel piano di propagazione dell'onda (cioè perpendicolarmente a \mathbf{k}) i vettori campo elettrico \mathbf{E} e campo magnetico \mathbf{B} ruotano, con frequenza ω , perpendicolarmente tra loro. Quindi le componenti cartesiane (nel piano di propagazione dell'onda) di \mathbf{E} , così come quelle di \mathbf{B} , si comportano come la posizione e l'impulso di un oscillatore armonico 1-dimensionale (lineare), di ampiezza $|\mathbf{E}|$ e $|\mathbf{B}|$, rispettivamente. Dalla relazione $E_{e.m.} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} [|\mathbf{E}|^2 + |\mathbf{B}|^2] / (8\pi)$ per l'energia e.m. contenuta in una regione Ω (di volume V), si vede subito che tale energia è la somma delle energie di tanti oscillatori armonici lineari di frequenza $\omega(k)$ (2 per ciascuna onda). Assumendo che ogni oscillatore armonico sia un sistema canonico che scambia calore con l'ambiente (discuteremo in seguito questo punto delicato), l'energia libera di Helmholtz

e tutte le funzioni termodinamiche fondamentali si possono ricavare dalla equazione (9.17a), conoscendo il numero di onde e.m. con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ ($\omega = 2\pi\nu$), che realizzano l'equilibrio termico all'interno della regione Ω . Poiché questo è un regime di stazionarietà, la condizione sulle onde e.m. sarà quella di *risonanza*, ottenuta imponendo che le onde stesse si annullino sulla superficie di Ω .

Nel caso che ci interessa, Ω coincide con il forno la cui bocca è il CN, cioè la cavità entro cui le onde e.m. si termalizzano. La condizione di risonanza dipende, a rigore, dalla forma della cavità, oltre che dal suo volume V , ma tale dipendenza è marginale e dà effetti trascurabili nel LT in cui $V \rightarrow \infty$. Si può quindi usare una cavità cubica di lato L , per la quale le condizioni di risonanza, per una lunghezza d'onda λ , corrispondente a un vettore d'onda \mathbf{k} , sono:

$$\frac{k_a}{k}L = n_a \frac{\lambda}{2}; \quad n_a = 0, 1, \dots; \quad a = x, y, z.$$

Elevando entrambi i membri dell'equazione precedente al quadrato, sommando sulle componenti cartesiane, e ricordando che $\lambda = c/\nu$, si ottiene, per la condizione di risonanza:

$$\nu^2(\mathbf{n}) = \frac{c^2}{4L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (9.19)$$

cioè un insieme discreto di frequenze, ognuna identificata da una terna $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ di numeri interi non negativi. Tuttavia, nel LT in cui V (e quindi L) diverge, si vede che la differenza tra una frequenza risonante e quelle immediatamente vicine tende a zero. Dunque, anche in questo caso si può applicare il LC e calcolare il numero $N_{onde}(\nu)$ di onde risonanti con frequenza minore di ν , come il volume di un ottante sferico di raggio $2L\nu/c$:

$$N_{onde}(\nu) = \frac{1}{8} \int_{n < 2L\nu/c} d\mathbf{n} = \frac{4\pi V}{3c^3} \nu^3.$$

Infatti, la condizione (9.19) individua una superficie sferica 3-dimensionale di cui occorre considerare solo la parte relativa agli $n_{x,y,z} \geq 0$ (da cui il fattore $1/8$). Dall'equazione precedente, si ottiene subito la densità di oscillatori corrispondenti alle onde risonanti:

$$g_{osc}(\nu) = 2g_{onde}(\nu) = 2 \frac{dN_{onde}}{d\nu} = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2. \quad (9.20)$$

La (9.20), applicata alla (9.17a), permette di ricavare immediatamente l'energia libera di Helmholtz del CN per unità di volume:

$$\frac{\Phi_{CN}}{V} = \kappa T \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 \ln(1 - e^{-\beta h \nu}) d\nu = \quad (9.21a)$$

$$= \frac{8\pi (\kappa T)^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = -\frac{8\pi^5 (\kappa T)^4}{45 c^3 h^3}, \quad (9.21b)$$

essendo l'integrale in x pari a $-\pi^4/45$ ⁶. Si noti che non è stata inclusa l'energia di punto zero, che sarebbe risultata *divergente*. Per giustificare questo passaggio, conviene utilizzare l'equivalenza tra gas di oscillatori e Bosoni senza massa, discussa nella Sezione 9.4, e introdurre il concetto di Fotone, come particella (che si dimostra avere spin 1) di energia $\epsilon = \hbar\omega$ (1^a Relazione di De Broglie), corrispondente all'onda e.m. di frequenza angolare $\omega = 2\pi\nu$. L'equivalenza dinamica tra onde e particelle è assicurata dalla Meccanica Quantistica, e si completa con la 2^a Relazione di De Broglie $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, che collega il vettore d'onda all'impulso della particella. Nel caso del Fotone, questa relazione dà $p = h\nu/c$, per il modulo dell'impulso. L'esistenza del Fotone è provata da due esperimenti celeberrimi: l'Effetto Fotoelettrico, che evidenzia la 1^a Relazione di De Broglie, e l'effetto Compton, che evidenzia la 2^a. Dunque, l'introduzione del gas di Fotoni permette di attribuire all'energia divergente E_0 il significato di *energia del vuoto fotonico*, quantità di per sé non misurabile⁷.

Nel calcolare l'energia per unità di volume *fotonica* (cioè senza E_0) è utile usare la (9.21a), ricordando l'espressione generale $E = \partial(\beta\Phi)/\partial\beta$:

$$\frac{E_{CN}}{V} = \int_0^\infty \underbrace{\frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h \nu} - 1}}_{u(\nu, T)} d\nu = \frac{8\pi^5 (\kappa T)^4}{15 c^3 h^3}. \quad (9.22a)$$

La funzione $u(\nu, T)$, definita nella (9.22a), rappresenta la quantità di energia e.m., per unità di volume e di frequenza, contenuta nel CN, a cui il potere emissivo risulta proporzionale, secondo la relazione

$$P_{em}^{CN} = \frac{c}{4} u(\nu, T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (9.22b)$$

L'espressione (9.22b) (Fig. 9.1) è la famosa Formula di Planck, ottenuta dall'ipotesi che l'energia di un oscillatore lineare fosse scambiabile solo

⁶Integrando per parti, si ottiene $-(1/3) \int_0^\infty x^3 / (e^x - 1) dx$. Dal teorema dei Residui, quest'ultimo integrale risulta $-\pi^4/15$.

⁷Nonostante E_0 sia termodinamicamente non misurabile, i suoi effetti non sono sempre nulli: costruendo vuoti fotonici diversi, si possono creare E_0 divergenti, ma la cui differenza risulta finita e valutabile come il lavoro di una forza. Tale forza, detta di Casimir dal suo scopritore, è stata misurata direttamente e si realizza, per esempio, in una debolissima attrazione tra due piastre metalliche, poste nel vuoto, anche in assenza di qualunque campo e.m.

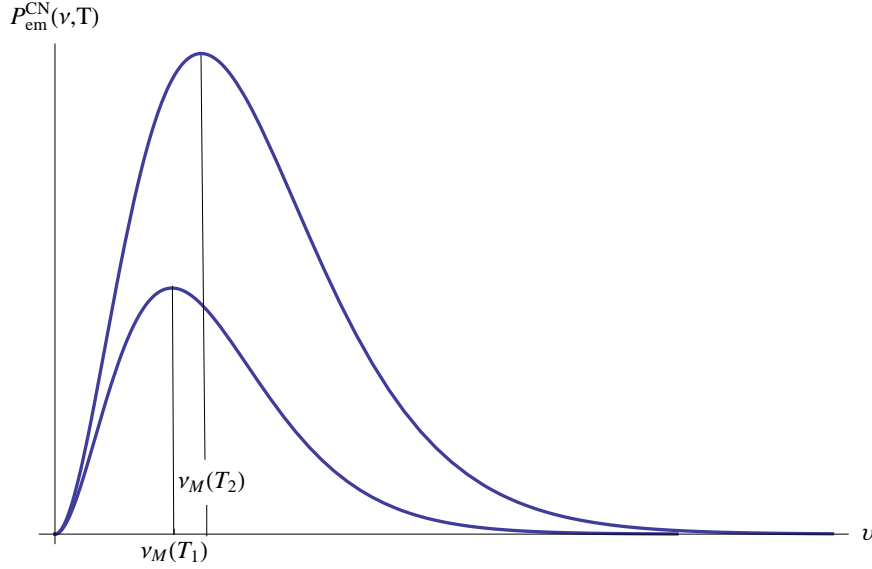


Figura 9.1: Potere emissivo del Corpo Nero come funzione della frequenza, per due diverse temperature $T_1 < T_2$. Il massimo della funzione corrisponde a una frequenza caratteristica $\nu_M(T)$ che risulta proporzionale a T .

per quanti $h\nu$. Essa rappresenta l'atto di nascita ufficiale della Meccanica Quantistica, poiché la perfetta corrispondenza ottenuta con i numerosi dati sperimentali disponibili⁸, rendeva l'ipotesi della quantizzazione una scelta praticamente obbligata, anche se incompatibile coi principi della Meccanica Classica fino allora dati per scontati. In effetti, secondo i principi classici, l'energia media di un oscillatore (non quantizzato) risulta κT , per il teorema dell'Equipartizione dell'Energia. Questo porta a scrivere $u(\nu, T) \propto \nu^2 T$, espressione che riproduce la (9.22b) a basse frequenze ($\beta h\nu \ll 1$), ma che causerebbe, se estesa a tutte le frequenze, la divergenza della E_{CN}/V (catastrofe ultravioletta).

Per concludere, il calcolo dell'entropia $S = (E - \Phi)/T$, del calore specifico a volume costante $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ e della pressione $P = -(\partial \Phi / \partial V)_T$ porta:

$$\frac{S_{CN}}{V} = \kappa \frac{32\pi^5}{45c^3h^3} (\kappa T)^3, \quad (9.23a)$$

$$\frac{C_V}{V} = \kappa \frac{32\pi^5}{15c^3h^3} (\kappa T)^3, \quad (9.23b)$$

⁸Il confronto con i dati sperimentali prevedeva, naturalmente, la stima della costante di Planck h , come 'parametro di best-fit'. Tuttavia, essendo la (9.22b) una funzione universale, $h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg s}^{-1}$ risultava un valore universale che, fissato da un singolo esperimento, doveva valere per ogni altro.

$$P_{rad} = \frac{E_{CN}}{3V} = \frac{8\pi^5}{45c^3h^3} (\kappa T)^4 . \quad (9.23c)$$

Si noti che la pressione di radiazione (9.23c) dipende solo dalla temperatura, ma non dal volume. Questo implica che il calore specifico C_P a *pressione* costante del CN è infinito, dal momento che nessuna quantità finita di calore scambiato può modificare T , tenendo fissata P , se quest'ultima dipende soltanto da T stessa.

Come accennato in precedenza, quanto visto finora si giustifica se si ipotizza che gli oscillatori armonici in cui viene scomposto il campo e.m. siano sistemi canonici che scambiano calore con l'ambiente esterno. Questo pone il problema dell'ergodicità del sistema termodinamico formato dalle onde e.m. in una cavità. L'equivalenza fra onde e particelle e fra oscillatori e Bosoni senza massa è di aiuto anche in questo caso, perché trasforma il problema in quello fisicamente più concreto di come i Fotoni termalizzano. Esiste una differenza fondamentale tra i Fotoni e le particelle massive (o i Fononi che studieremo in seguito): i Fotoni non possono interagire tra loro, perché le onde e.m. sono indipendenti l'una dall'altra, vista la linearità delle Equazioni di Maxwell. Quindi i Fotoni termalizzano (scambiano calore) solo con le pareti della cavità e con la materia *massiva* eventualmente contenuta in essa. Ciò avviene attraverso gli urti Fotone-Atomo (di cui l'effetto Compton citato in precedenza è un esempio fondamentale), oppure attraverso l'assorbimento del Fotone da parte degli atomi e riemissione di altri Fotoni. È dunque attraverso le interazioni con gli atomi che formano le pareti della cavità, che la radiazione e.m. raggiunge l'equilibrio termico.

9.6 Il Solido Elastico Continuo e la teoria di Debye. I Fononi

Solidi e liquidi sono sistemi in cui pressioni sufficientemente elevate e/o temperature sufficientemente basse portano il sistema a occupare un volume proprio. In questo caso, le forze attrattive intra-atomiche o intra-molecolari (forze di Lennard-Jones) fanno sì che gli atomi/molecole passino da un regime *diffusivo*, in cui la distanza di un atomo/molecola da un punto dato aumenta in generale col tempo, a un regime in cui le distanze reciproche oscillano attorno a valori di equilibrio ben definiti. Come già accennato nella Sezione 3.3, la transizione di fase che porta dal gas al liquido e poi al solido comporta un cambiamento drastico anche della nozione di partizione in sotto-sistemi canonici dell'intero sistema. Non saranno più gli atomi o le molecole a scambiarsi calore per urto, ma eccitazioni collettive che, in prima approssimazione, si potranno ricondurre a *onde elastiche*, cioè a oscillatori armonici. Dall'equivalenza di questi ultimi con i Bosoni senza massa, potremo, in conclusione, parlare di sotto-sistemi canonici, come di nuove

“particelle”, che saranno denominate *Fononi*.

La disposizione reciproca delle posizioni di equilibrio atomico-molecolari in un sistema condensato (solido o liquido) può essere *periodica*, o priva di ordine a lungo range. Il primo caso corrisponde ai cristalli, mentre nel secondo si parla di *vetri*, oppure di *amorfi*. Nei liquidi, non c'è ordine a lungo raggio e, inoltre, i moti diffusivi persistono, ma avvengono su scale di tempo molto lunghe, confrontate con quelle vibrazionali, cosicchè è possibile considerarli alla stregua dei solidi, per molti aspetti.

Cristalli con diverse simmetrie hanno, in generale, comportamenti termodinamici diversi fra loro e diversi da quelli dei sistemi disordinati. Esiste tuttavia un limite in cui il comportamento termodinamico dei solidi tende a uniformarsi, almeno grossolanamente. Tale limite è quello in cui le distanze interatomiche si possono considerare trascurabilmente piccole, il che equivale a considerare il sistema come un continuo di materia condensata. Parleremo, anche in questo caso, di LC. Per le onde elastiche di cui tratteremo tra breve, questa approssimazione è tanto migliore quanto più grande è la lunghezza d'onda. È chiaro, infatti, che in questo caso i dettagli microscopici della struttura solida diventano sempre meno rilevanti. Il LC, dunque, ha il grande vantaggio di descrivere aspetti 'universali', applicabili a tutti i tipi di solido. Dal punto di vista quantitativo, però, i risultati del LC sono validi solo alle basse frequenze⁹.

La Dinamica dei Continui è un fondamentale capitolo della Fisica, che si applica a tutt'oggi a molti problemi macroscopici, e ha fornito le basi del formalismo matematico su cui si fonda la teoria della Relatività Generale. Il più semplice modello dinamico dei continui è quello *elastico*, di cui ci limiteremo qui a dare brevissimi cenni. Nel modello del solido elastico continuo (SEC), le forze interatomiche vengono sviluppate al 1° ordine rispetto agli spostamenti attorno alle posizioni di equilibrio. Questo porta a un'equazione delle onde analoga a quelle di Maxwell (vedi Appendice C), dove il potenziale vettore $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ è rimpiazzato dalle componenti del cosiddetto *tensore degli spostamenti* . A differenza del caso elettromagnetico studiato nella Sezione 9.5, i moti armonici associati a ogni onda elastica sono 3: due nel piano di propagazione (analoghi a $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$), detti *trasversali*, e uno ortogonale al piano (dunque parallelo a \mathbf{k}), detto *longitudinale*. La teoria dei Continui dimostra che le onde associate ai moti trasversali hanno velocità c_{tr} necessariamente minore di quella (c_{lng}) delle onde associate ai moti longitudinali. Inoltre, si può vedere che i moti elastici trasversali (detti anche di *scorrimento*, o di *shear*) producono, nella porzione di materia attraversata dall'onda, cambiamenti di forma, senza cambiamenti di volume. Viceversa, i moti longitudinali (detti anche *compressionali*) producono cambiamenti di

⁹In realtà, si dovrebbe aggiungere: per sistemi in 3 dimensioni. In 1 o 2 dimensioni, infatti, i sistemi disordinati mostrano effetti non perturbativi eclatanti (localizzazione di Anderson-Thouless), che non hanno corrispondenza nel LC.

volume, senza modificare la forma¹⁰. Va da sé che le frequenze angolari dei modi longitudinali e trasversali saranno, rispettivamente, $\omega_{lng} = c_{lng}k$ e $\omega_{tr} = c_{tr}k$. Si noti che le velocità in questione, sia pure diverse, hanno lo stesso ordine di grandezza che, per i solidi in condizioni di laboratorio, coincide con quello della velocità del suono (10^5cm s^{-1}).

Quanto visto sopra rende il problema termodinamico del SEC molto simile a quello del CN. Le onde che stabilizzano lo stato termodinamico sono, anche in questo caso, quelle risonanti sulla porzione di spazio Ω di volume V occupata dal solido¹¹, con condizioni al contorno identiche alle (9.19), salvo che ora tali condizioni si applicano a due tipi di onda con velocità di propagazione diversa, il che porta:

$$\nu^2(\mathbf{n}) = \frac{c_a^2}{4L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (a = tr, lng). \quad (9.24)$$

Un'ulteriore differenza, molto importante, rispetto al CN, è che ora le frequenze risonanti non possono superare un limite superiore ν_D , detto frequenza di Debye, che calcoleremo tra breve. Intuitivamente, ciò è dovuto alla natura *discreta* del solido, che implica l'esistenza di distanze interatomiche finite, sotto le quali la lunghezza d'onda elastica non può esistere per definizione. È chiaro che un limite inferiore alle lunghezze d'onda implica un limite superiore alle frequenze.

Dalla condizione (9.24) si ottengono due densità $g_{onde}^{(a)}(\nu) = 4\pi V \nu^2 / c_a^3$, a cui corrispondono 2 oscillatori armonici per $a = tr$, e 1 oscillatore soltanto per $a = lng$. Il numero totale di oscillatori, tuttavia, è legato al numero totale di atomi/molecole contenuti/e nel solido *reale*. Infatti la ricerca delle frequenze risonanti esatte (fatta, cioè, nel solido discreto), è in generale un problema di grande difficoltà (specie nei casi disordinati), ma si riduce, formalmente, alla diagonalizzazione di una matrice $M \times M$, se M è il numero di gradi di libertà legati tra loro da forze elastiche. Tale problema, comunque risolto, ha necessariamente M soluzioni per le frequenze, corrispondenti a M oscillatori lineari indipendenti. Per un solido *monoatomico* 3-dimensionale, contenente N atomi, si ha $M = 3N$. In tal caso, nell'approssimazione del continuo, esisterà una frequenza di taglio ν_D tale che:

$$3N = \int_0^{\nu_D} \overbrace{\left[2g_{onde}^{(tr)}(\nu) + g_{onde}^{(lng)}(\nu) \right]}^{g_{osc}(\nu)} d\nu = \frac{4\pi V}{\bar{c}^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 d\nu, \quad (9.25a)$$

¹⁰Se per le onde e.m. si introducesse l'Etere come mezzo di propagazione, questo risulterebbe un mezzo continuo perfettamente elastico e incompressibile. Non esistono, infatti, modi compressionali, cioè onde longitudinali, nell'Etere. Se esistessero, si avrebbe, fra l'altro, l'assurdo di *due* velocità della luce diverse.

¹¹È inteso che Ω si riferisce alle posizioni atomiche di equilibrio, non a quelle istantanee, che oscillano nel tempo.

dove:

$$\bar{c}^{-3} = c_{lng}^{-3} + 2c_{tr}^{-3}, \quad (9.25b)$$

il che porta all'espressione della frequenza di Debye

$$\nu_D = \left(\frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} \bar{c}. \quad (9.25c)$$

A causa della radice cubica della densità atomica N/V , la frequenza di Debye non è particolarmente sensibile alla sostanza. Considerando che $N/V \approx 10^{21 \div 23} \text{cm}^{-3}$ per i solidi a pressioni atmosferiche, e che la velocità \bar{c} è dell'ordine di quella del suono, si vede che $\nu_D \approx 10^{12 \div 13} \text{s}^{-1}$.

Come si vede dalla (9.25a), in un SEC monoatomico la densità in frequenza degli oscillatori armonici indipendenti che contribuiscono all'energia elastica, si scrive:

$$g_{osc}(\nu) = \begin{cases} \frac{4\pi V}{\bar{c}^3} \nu^2 & \text{per } 0 \leq \nu < \nu_D \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}, \quad (9.26)$$

che rappresenta una banda di frequenze di larghezza ν_D , denominata *banda acustica*. Nei casi poliatomici, la banda acustica continua a esistere, in corrispondenza alle frequenze più basse, mentre almeno un'altra banda, denominata *ottica*, viene a formarsi, con valori di frequenza separati dalla ν_D da un gap (gap fononico). In modo molto semplificato, ciò può essere compreso come segue: i solidi poliatomici sono formati da strutture molecolari, con forti legami interni (interatomici), che pre-esistono alla formazione del solido stesso. Le molecole del solido sono poi legate fra loro da forze intermolecolari, di solito più deboli di quelle interatomiche. Le forze intermolecolari sono responsabili della banda acustica, che, parlando rozzamente, fa riferimento a moti elastici in cui le molecole si muovono le une rispetto alle altre senza che gli atomi interni a ciascuna molecola subiscano spostamenti relativi significativi. Viceversa, la banda, o le bande ottiche riguardano i moti elastici che coinvolgono anche gli spostamenti degli atomi che formano ciascuna molecola. Per l'attivazione dei modi ottici, si richiedono in genere energie considerevoli, che eccedono quelle termiche e possono essere invece forniti da interazioni elettromagnetiche (cioè da Fotoni).

L'equivalenza tra gas di oscillatori e Bosoni senza massa vale, naturalmente, anche nel caso dell'energia elastica dei solidi. Denominate *Fononi* le particelle bosoniche in questione, avremo Fononi acustici e ottici, i primi a loro volta suddivisi in Fononi trasversali e longitudinali. Notiamo che la suddivisione tra modi (e Fononi) longitudinali e trasversali è matematicamente rigorosa solo nel LC, vale a dire per onde di piccola frequenza. A frequenza elevata, tale distinzione perde di significato, perché la struttura microscopica discreta del reticolo impedisce una separazione esatta fra cambiamenti

di forma e cambiamenti di volume. Per quanto visto sopra, in assenza di campi e.m. esterni o interni, gli unici oscillatori armonici attivati sono quelli acustici. Sono dunque i Fononi acustici i principali responsabili del comportamento termodinamico del solido. Nel seguito ci occuperemo soltanto di questi.

Un'ulteriore differenza tra CN e SEC è che nel SEC il 'vuoto fononico' corrisponde a un'energia E_0 finita (essendo finita la ν_D), i cui effetti termodinamici sono misurabili e importanti. Le funzioni termodinamiche fondamentali saranno allora, tenuto conto della (9.26) e della (9.17):

$$\frac{\Phi_{SEC}}{V} = \underbrace{\frac{\pi h \nu_D^4}{2\bar{c}^3}}_{E_0/V} + \kappa T \frac{4\pi}{\bar{c}^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \ln(1 - e^{-\beta h \nu}) d\nu = \quad (9.27a)$$

$$= \underbrace{\frac{9N}{8V} h \nu_D}_{E_0/V} + \frac{4\pi (\kappa T)^4}{\bar{c}^3 h^3} \int_0^{T_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx, \quad (9.27b)$$

dove $T_C = h\nu_D/\kappa$ è denominata *temperatura di Debye*¹² e nel passaggio tra la (9.27a) e la (9.27b), si è fatto uso della (9.25c). Avremo inoltre, per l'energia:

$$\frac{E_{SEC}}{V} = \frac{E_0}{V} + \frac{4\pi}{h^3 \bar{c}^3} (\kappa T)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (9.28a)$$

Le espressioni (9.27b) e (9.28a) hanno due limiti notevoli, $T_D/T \gg 1$ e $T_D/T \ll 1$, di bassa e alta temperatura (rispetto alla temperatura di Debye). Limitandoci all'energia, si ha:

$$\frac{E_{SEC}}{V} = \frac{E_0}{V} + \begin{cases} \frac{4\pi^5 (\kappa T)^4}{15 \bar{c}^3 h^3} & \text{per } T_D/T \gg 1 \\ \frac{N}{V} \kappa T & \text{per } T_D/T \ll 1 \end{cases}. \quad (9.28b)$$

La prima riga mostra l'analogia con il CN (confronta con la (9.22a)), quando la temperatura è talmente bassa che le alte frequenze (alte energie), compresa la frequenza di taglio ν_D , non danno contributi significativi. La seconda riga, ottenuta facendo uso della (9.25c) per reintrodurre il numero N di atomi, rappresenta, invece il limite semi-classico $h\nu \ll \kappa T$, in cui lo spettro di *tutti* gli oscillatori può essere considerato continuo, e porta quindi all'applicazione del teorema di Equipartizione dell'Energia. Dalla (9.28b), il calore specifico a volume costante risulta:

¹²Dalla relazione $\nu_D \approx 10^{12 \div 13} \text{s}^{-1}$, segue che i valori della T_D sono tipicamente intorno alle centinaia di Kelvin.

$$\frac{C_V}{V} = \begin{cases} \kappa \frac{16\pi^5 (\kappa T)^3}{15 \bar{c}^3 h^3} & \text{per } T_D/T \gg 1 \\ \frac{N}{V} \kappa & \text{per } T_D/T \ll 1 \end{cases}, \quad (9.29)$$

che mostra due caratteristiche universali dei solidi in 3 dimensioni: l'andamento come T^3 dei calori specifici alle basse temperature e il limite degli stessi al valore semiclassico (costante) per alte temperature.

Tornando all'energia del vuoto fononico E_0 , è importante notare che essa è determinante per il calcolo della pressione, particolarmente a bassa temperatura. Dalla (9.27a) si ha, infatti:

$$P_{SEC} = -\frac{9N}{8} h \frac{\partial \nu_D}{\partial V} + \frac{4\pi^5 (\kappa T)^4}{45 \bar{c}^3 h^3} \quad \text{per } T_D/T \gg 1. \quad (9.30)$$

Il primo termine della (9.30) è quello che resta quando $T \rightarrow 0$. Secondo una teoria semi-empirica elaborata da Grüneisen, si può scrivere:

$$\nu_D = \nu_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma, \quad (9.31)$$

in cui ν_0 e V_0 sono costanti e l'esponente positivo γ è detto *parametro di Grüneisen* e ha valori intorno a 2 per molti solidi. Inserendo la (9.31) nella (9.30) e ricordando la (9.27b) si ottiene, per la pressione a $T = 0$:

$$P_{SEC}(0) = \gamma \frac{E_0}{V}. \quad (9.32)$$

Si è già accennato al fatto che i Fononi, a differenza dei Fotoni, possono interagire tra loro. Gli accoppiamenti Fonone-Fonone sono dovuti ai termini *anarmonici* delle forze di Lennard-Jones, cioè ai termini che contengono gli spostamenti atomico-molecolari dalle posizioni di equilibrio in combinazioni quadratiche, cubiche ecc. Questi termini sono i responsabili principali della termalizzazione fononica¹³.

¹³Va notato, però, che le interazioni anarmoniche rendono ergodico il sistema dei modi armonici (Fononi) solo per energie sufficientemente elevate. Questo fatto sorprendente fu uno dei primi risultati di fisica di base ottenuti attraverso l'uso di un computer. Questo avvenne nei primi anni '50, a opera di E. Fermi, J. Pasta, and S. Ulam.

Capitolo 10

Fermioni fortemente degeneri: gli Elettroni nei solidi

10.1 La funzione di occupazione e il livello di Fermi

Nello studio dei Fermioni fortemente degeneri conviene definire la cosiddetta *funzione di occupazione*, espressa in una delle due versioni utilizzabili nel LC:

$$F(\epsilon, \vec{\xi}, T) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon + \epsilon_{\vec{\xi}} - \mu)} + 1}, \quad (10.1a)$$

$$F(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi}, T) = \frac{1}{e^{\beta[h(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \vec{\xi}) - \mu]} + 1}. \quad (10.1b)$$

Ricordando le (8.18a), (8.20a), si vede che la funzione di occupazione (FdO) rappresenta la percentuale di stati occupati a una certa energia ((10.1a)), o in corrispondenza di un certo punto dello SdF classico ((10.1b)). Limitandoci al caso di un'Hamiltoniana di singolo Fermione indipendente dai gradi di libertà interni, e che dia origine, nel LC, a una densità degli stati $g(\epsilon)$, la (10.1a) si riduce a:

$$F(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}. \quad (10.1c)$$

Ricordiamo inoltre che per Fermioni massivi (nel limite non relativistico), la conservazione del loro numero N porta all'equazione per il potenziale chimico μ :

$$N = g_{int} \int_0^\infty g(\epsilon) F(\epsilon, T) d\epsilon, \quad (10.2)$$

avendo preso lo stato fondamentale dei singoli Fermioni come origine delle energie.

Si definisce *livello di Fermi* l'energia $\epsilon_F = \lim_{T \rightarrow 0} \mu(T)$ che, come vedremo tra breve, è necessariamente positiva. Il limite per $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) della (10.1c) è immediato:

$$F(\epsilon, 0) = \begin{cases} 1 & \text{per } \epsilon < \epsilon_F \\ 1/2 & \text{per } \epsilon = \epsilon_F \\ 0 & \text{per } \epsilon > \epsilon_F \end{cases}, \quad (10.3)$$

e rappresenta una funzione-gradino di altezza 1 e larghezza ϵ_F (vedi curva (A) nella Fig. 10.1).

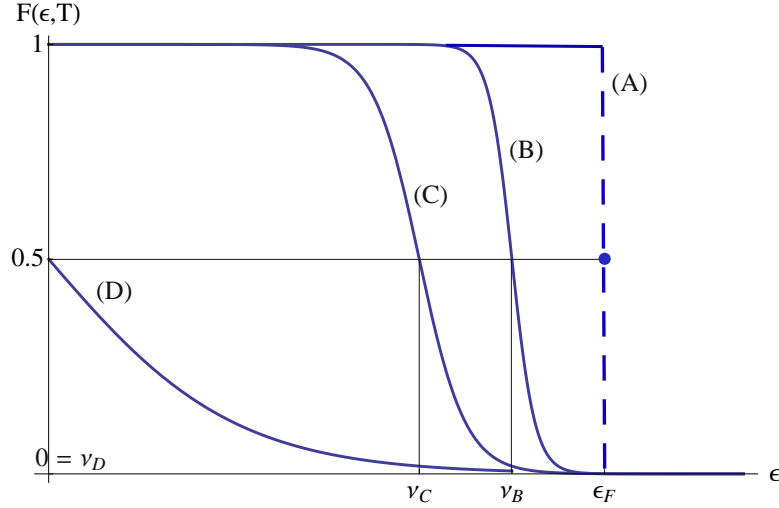


Figura 10.1: Funzione di Occupazione fermionica a varie temperature. Il valore del potenziale chimico μ corrisponde alle energie per le quali $F(\epsilon, T) = 1/2$.

(A): $T = 0$, $\mu = \epsilon_F$. (B) e (C): $\kappa T \ll \mu$, $\mu > 0$. (D): $\mu = 0$.

Questo risultato si descrive a parole come un'occupazione totale di tutti gli stati sotto il livello di Fermi, e un'occupazione nulla di quelli al di sopra, il che è esattamente ciò che ci si deve aspettare allo zero assoluto per un gas di Fermioni¹: a $T = 0$, infatti, il gas si trova nello stato di minima energia, ma a differenza dei Bosoni, i Fermioni, a causa del principio di Pauli,

¹Esempi di livelli di Fermi si trovano costantemente nella vita quotidiana. In teatro, gli spettatori si tengono più vicino possibile al palcoscenico, riempiendo via via le file progressivamente più lontane fino ad esaurimento. Se lo spettacolo non ha grande successo (platea semi-vuota), si osserva la formazione di un livello di Fermi molto netto: la fila occupata più lontana. In un garage a molti piani quelli più bassi sono completamente

non possono occupare tutti insieme il livello fondamentale $\epsilon = 0$. La minima energia del gas si realizza soltanto occupando singolarmente ogni stato disponibile, in ordine di energie crescenti, fino ad esaurire il numero N di Fermioni disponibili.

Tornando alla FdO, si vede che, a temperatura finita, e rimanendo in condizione di forte degenerazione ($\kappa T \ll \epsilon_F$), il gradino della funzione (10.3) si 'smussa' in una curva ripida ma continua (vedi curve (B) e (C) in Fig. 10.1). La larghezza dell'intervallo tra la zona in cui $F_T(\epsilon, T) \approx 1$ e quella in cui $F_T(\epsilon, T) \ll 1$ è dell'ordine di κT . Corrispondentemente, il potenziale chimico $\mu(T) = \epsilon_F + \Delta\mu(T)$ cambia (di poco), secondo regole che vedremo in seguito. Aumentando ancora la temperatura, μ si annulla (vedi curva (D) in Fig. 10.1), poi diventa negativo, fino a quando $e^{-\beta\mu} \gg 1$, che, come abbiamo già visto, rappresenta la condizione di ND (Sezione 8.4). In quest'ultimo caso, la FdO si riduce, per energie positive, a una piccola coda esponenziale, che rappresenta il fattore di Boltzmann. Questo recupera l'ovvio risultato che nel caso ND gli stati sono scarsamente popolati.

Sostituendo la (10.3) nella (10.2) si ottiene:

$$N = g_{int} \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon = I(\epsilon_F) . \quad (10.4)$$

Si noti che questa equazione *deve* essere soddisfatta da ϵ_F , ma non sempre determina ϵ_F in modo univoco. Il termine a destra, infatti, è una funzione non decrescente di ϵ_F , poiché $g(\epsilon) \geq 0$. Se tale funzione fosse *strettamente crescente*, la soluzione dell'equazione (10.4) sarebbe unica, ma esistono casi in cui la $I(\epsilon_F)$ è *costante* in un intervallo finito di energia, come chiariremo col seguente esempio. Sia data una densità degli stati a 2 bande (Vedi Fig. 10.2):

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_1(\epsilon) > 0 & \text{per } 0 < \epsilon < \epsilon_1 \\ 0 & \text{per } \epsilon_1 \leq \epsilon \leq \epsilon_2 \\ g_2(\epsilon) > 0 & \text{per } \epsilon > \epsilon_2 \end{cases} . \quad (10.5)$$

In questo caso, risulta evidente che la $I(\epsilon_F)$ è costante nell'intervallo $[\epsilon_1, \epsilon_2]$, e la soluzione della (10.4) può non essere unica. Infatti, se $N = \int_0^{\epsilon_1} g_1 d\epsilon$, cioè se il numero di Fermioni uguaglia il numero di stati della banda più bassa (d'ora in avanti congloberemo g_{int} nella $g(\epsilon)$), l'equazione (10.4) è evidentemente soddisfatta per tutti i valori $\epsilon_F \in [\epsilon_1, \epsilon_2]$ e non determina univocamente il livello di Fermi. Questo esempio non è affatto,

pieni e il livello di Fermi è il piano occupato più alto. Questo mostra, fra l'altro che l'indistinguibilità (a differenza dei Bosoni) non ha alcun ruolo negli effetti di degenerazione fermionici, che avvengono anche per sistemi distinguibilissimi (spettatori, automobili, ...) e sono invece dovuti solo al principio di Pauli.

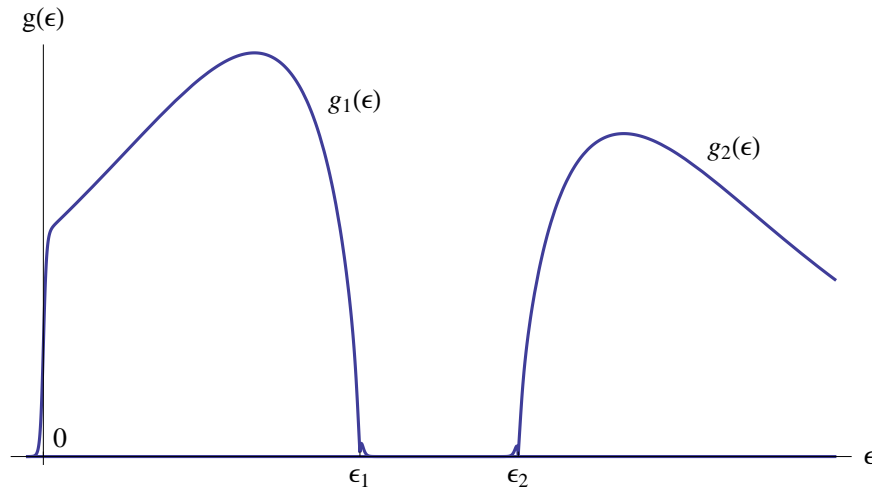


Figura 10.2: Densità degli Stati a due bande, che origina una funzione $I(\epsilon_F)$ (eq. (10.4)) costante per $\epsilon_1 \leq \epsilon_F \leq \epsilon_2$.

come potrebbe apparire, una semplice curiosità matematica, ma rappresenta il caso molto importante degli Elettroni nei materiali non conduttori.

10.2 Gli Elettroni nei materiali condensati: Conduttori e Non Conduttori

Gli Elettroni sono Fermioni di spin $s = 1/2$ e di massa $m = 9.12 \times 10^{-28} \text{g}$. Il loro comportamento nei materiali condensati è uno degli argomenti più vasti della Fisica moderna, all'interno del quale molte questioni sono ancora aperte e oggetto di ricerca. Qui ci limiteremo a darne brevissimi cenni descrittivi.

Abbiamo accennato nell'esempio (10.5) che la densità degli stati degli Elettroni nei materiali condensati è formata da *bande* di energia, separate da zone proibite (o *gaps*) in cui non vi sono stati elettronici, cioè $g(\epsilon) = 0$ (vedi Fig. 10.1). Va precisato che gli Elettroni di interesse sono quelli appartenenti agli strati atomici più esterni (Elettroni di valenza), cioè quelli che formano i legami chimici. Quando molti atomi sono posti a distanze relativamente piccole, gli Elettroni di valenza tendono a condividere *tutti* i siti atomici, trasformando la loro funzione d'onda da uno stato localizzato attorno al singolo atomo a uno stato esteso, che ha molte caratteristiche in comune con quello di una particella *libera*. In concomitanza con la delocalizzazione della funzione d'onda, il livello atomico corrispondente si allarga, a formare una banda continua (nel LT). Bande originate da livelli atomici diversi tendono, in generale a essere separate da gap di energia. Tutto que-

sto è spiegato nell'ambito della teoria delle Bande, che si trova descritta in ogni testo di fisica quantistica degli stati condensati. Va inoltre ricordato che, a causa della loro piccola massa e della loro densità elevata (all'incirca la stessa degli atomi: $N/V \approx 10^{21 \div 23} \text{cm}^{-3}$), gli Elettroni nei materiali condensati sono molto degeneri, a temperature ambientali, come si può vedere dalla (7.12), inserendovi i valori elettronici sopra indicati, e verificando che questo implica $\eta \gg 1$ ².

In base a quanto appena detto, risulta chiaro che l'interesse preminente per lo studio degli effetti termici degli Elettroni nei materiali condensati riguarda le condizioni di forte degenerazione, che si realizzano per $\kappa T \ll \epsilon_F$ ³. I risultati che otterremo nel seguito, derivano quindi da sviluppi perturbativi, rispetto alla situazione-limite $T = 0$. Questo anticipa l'importanza cruciale del livello di Fermi, e del calcolo di $\mu(T)$ a bassa temperatura. Il primo esempio dell'importanza di ϵ_F è dato dalla distinzione tra Conduttori e Non Conduttori. Definiremo infatti Non Conduttori quei sistemi in cui il livello di Fermi cade in un gap, cioè, in un intervallo *finito* di energie all'interno del quale $g(\epsilon) = 0$. Definiremo Conduttori, per esclusione, tutti gli altri casi, che corrispondono quindi a un livello di Fermi che cade in un intervallo di energia dove gli eventuali zeri della $g(\epsilon)$ sono punti *isolati*. Per evitare complicazioni matematiche, supporremo inoltre che in questo intervallo la $g(\epsilon)$ sia sviluppabile in serie di Taylor di punto iniziale ϵ_F ⁴. Nel caso dei Conduttori, la conoscenza della $g(\epsilon)$ nella sola banda in cui cade ϵ_F è sufficiente a determinare tutte le proprietà termodinamiche (e gran parte di quelle dinamiche). Nel caso dei Non Conduttori, invece, è necessario conoscere le caratteristiche di entrambe le bande coinvolte (vedi la (10.5)). Chiariremo in seguito la ragione per cui un livello di Fermi che cade fuori o dentro a un gap determina una così grande differenza nel comportamento termo-elettrico del materiale, tale da giustificare la distinzione fra Non Conduttori e Conduttori.

10.3 Contributo elettronico alle funzioni termodinamiche nei Conduttori

Il primo passo per il calcolo delle funzioni termodinamiche dei sistemi fortemente degeneri è il calcolo del potenziale chimico $\mu(T)$, che, nel caso fer-

²A rigore, l'espressione $\eta \ll 1$, con η dato dalla (7.12), vale come condizione di ND soltanto per le particelle libere. Gli Elettroni nei materiali condensati non sono affatto liberi, ma, come accennato sopra, hanno funzioni d'onda estese, a cui si possono fare corrispondere particelle quasi-libere.

³L'ordine di grandezza di ϵ_F è l'eV = 1.6×10^{-12} erg.

⁴Questa ipotesi è molto semplificativa. Casi interessanti, di cui non tratteremo in questa sede, sono quelli in cui ϵ_F cade in vicinanza di un punto di singolarità della densità degli stati. Tali singolarità possono essere dovute alla struttura cristallina del reticolo (singolarità di Van Hove), o ad altre cause.

mionico, risulta molto vicino al livello di Fermi, proprio per la condizione di forte degenerazione. Nel caso degli Elettroni nei Conduttori, in cui la $g(\epsilon)$ è non nulla e sviluppabile in serie di Taylor di punto iniziale ϵ_F (o μ), la funzione $I(\epsilon_F)$, nell'equazione (10.4), è *strettamente* crescente, e dunque determina il livello di Fermi in modo univoco (vedi Figura 10.3).

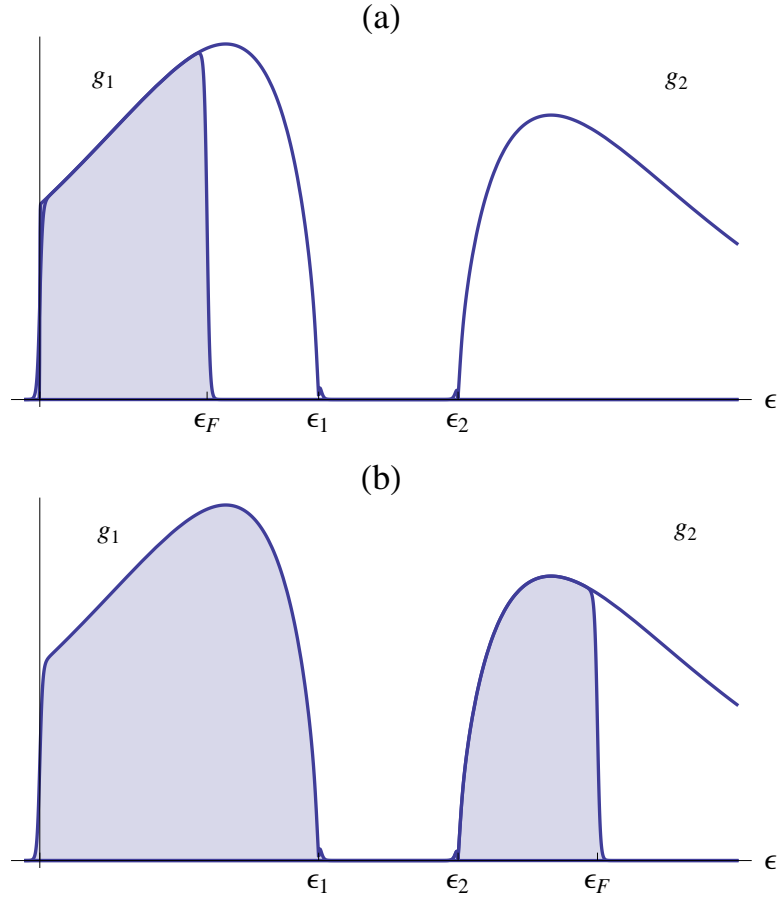


Figura 10.3: Livello di Fermi nei Conduttori. (a) $N < \int_0^{\epsilon_1} g_1(\epsilon) d\epsilon$. (b) $N > \int_0^{\epsilon_1} g_1(\epsilon) d\epsilon$.

In entrambi i casi ϵ_F cade in una regione in cui la densità degli stati è sviluppabile in serie di Taylor. La parte ombreggiata della figura indica gli stati fermionici occupati.

Per il calcolo di μ è utile riferirsi a una formula generale, detta *sviluppo di Sommerfeld*, che, per una qualunque funzione $f(\epsilon)$ sviluppabile, dà:

$$\int_0^\infty f^{(1)}(\epsilon) F(\epsilon, T) d\epsilon = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^\infty \frac{(2\kappa T)^{2n} f^{(2n)}(\mu)}{(2n)!} \underbrace{\int_{-\infty}^\infty \frac{x^{2n}}{\cosh^2(x)} dx}_{J_{2n}}, \quad (10.6)$$

dove $f^{(m)}(\mu)$ indica la derivata m-esima di f calcolata nel punto μ . La dimostrazione della (10.6) è fatta nell'Appendice D, dove si daranno anche i dettagli sui valori degli integrali indicati come J_{2n} .

Per il calcolo di μ , in base alla (10.4), basta porre, in analogia con la (10.4):

$$f(\epsilon) = I(\epsilon) = \int_0^\epsilon g(\epsilon') d\epsilon'. \quad (10.7)$$

La proprietà fondamentale dei Conduttori è che la $g(\epsilon)$ (e dunque anche la $f(\epsilon)$) è sviluppabile in serie di Taylor di punto iniziale ϵ_F (o μ). Allora la (10.2) si potrà scrivere, in base alle (F.1), (F.2):

$$N = \int_0^\mu g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} g^{(1)}(\mu) (\kappa T)^2 + o(T^4), \quad (10.8)$$

nell'ipotesi che sia $g^{(1)}(\mu) \neq 0$. Ponendo $\mu = \epsilon_F + \Delta\mu(T)$, l'espressione precedente dà, all'ordine più basso in $\Delta\mu$:

$$N = \underbrace{\int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon}_N + g(\epsilon_F) \Delta\mu + \frac{\pi^2}{6} g^{(1)}(\epsilon_F) (\kappa T)^2 + o(T^4), \quad (10.9)$$

dove l'uguaglianza a N dell'integrale segue dall'equazione (10.4). Nell'ipotesi $g(\epsilon_F) > 0$ strettamente, la formula precedente fornisce lo spostamento $\Delta\mu(T)$ del potenziale chimico rispetto al livello di Fermi all'ordine più basso nella temperatura:

$$\Delta\mu(T) = -\frac{\pi^2}{6} \frac{g^{(1)}(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)} (\kappa T)^2 + o(T^4). \quad (10.10)$$

La relazione (10.10) mostra che $\Delta\mu(T) \propto T^2$. Vale la pena soffermarsi sul caso-limite $g(\epsilon_F) = 0$ che implica $g^{(1)}(\epsilon_F) = 0$ e $g^{(2)}(\epsilon_F) \geq 0$, dal momento che lo zero è sicuramente un minimo di $g(\epsilon)$. L'equazione (10.2) assume allora la forma⁵:

$$N = N + \frac{\pi^2}{6} g^{(2)}(\epsilon_F) (\kappa T)^2 \Delta\mu + J_4 \frac{g^{(3)}(\epsilon_F)}{3} (\kappa T)^4 + o(T^6).$$

⁵Si noti che nella (10.2) compare il termine $\frac{\pi^2}{6} g^{(1)}(\epsilon_F + \Delta\mu) (\kappa T)^2$ che si approssima, all'ordine più basso, con $\frac{\pi^2}{6} g^{(2)}(\epsilon_F) (\kappa T)^2 \Delta\mu$, se $g^{(1)}(\epsilon_F) = 0$.

Come si vede, anche quest'ultima equazione ha soluzione $\Delta\mu(T) \propto T^2$, se $g^{(2)}(\epsilon_F) > 0$. La procedura si può ripetere nel caso in cui la $g(\epsilon)$ sia nulla in ϵ_F con tutte le sue derivate, fino a un ordine *pari* $2m$ qualsiasi⁶. Se $g^{2m+1}(\epsilon_F) \neq 0$, il risultato è ancora della forma $\mu = \epsilon_F + \text{const} \times T^2$. Andamenti del tipo $\mu = \epsilon_F + \text{const} \times T^4$ si ottengono, invece, da derivate di ordine pari maggiori di zero, seguite da derivate di ordine dispari nulle. L'esempio più semplice è quello di un livello di Fermi che cada in un *massimo* di $g(\epsilon)$. Quello che si può affermare in generale è che il potenziale chimico dei Conduttori, all'ordine più basso nella temperatura, ha un andamento:⁷

$$\mu_{\text{cond}}(T) = \epsilon_F + \text{const} \times T^{2n} \quad (n = 1, 2, \dots) . \quad (10.11)$$

L'andamento con potenze pari nella temperatura di $\Delta\mu(T)$ è dunque una 'firma' del comportamento termodinamico dei Conduttori. Lo sviluppo di Sommerfeld si applica a tutte le funzioni termodinamiche. In particolare, per l'Energia

$$E = \int_0^\infty g(\epsilon) \epsilon F_T(\epsilon - \mu) d\epsilon , \quad (10.12a)$$

si pone

$$f(\epsilon) = \int_0^\epsilon g(\epsilon') \epsilon' d\epsilon' , \quad (10.12b)$$

da cui la (10.6) dà:

$$E = \int_0^\mu g(\epsilon) \epsilon d\epsilon + (\kappa T)^2 \frac{\pi^2}{6} \left[g(\mu) + \mu g^{(1)}(\mu) \right] + o(T^4) . \quad (10.13)$$

All'ordine di approssimazione più basso, e assumendo $g(\epsilon_F) > 0$, $g^{(1)}(\epsilon_F) \neq 0$ (il caso più semplice e fisicamente più importante), l'espressione precedente diventa:

⁶La ragione per cui non si può avere, come derivata diversa da zero di ordine più basso, una derivata dispari, è che in questo caso ϵ_F non sarebbe un punto di minimo.

⁷Esiste un'eccezione alla regola (10.11), rappresentata dal caso in cui la $g(\epsilon)$ sia una costante. Questo darebbe, secondo gli sviluppi di Sommerfeld, $\Delta\mu(T) = 0$ per tutte le temperature. In realtà, quando tutti i contributi di Sommerfeld sono nulli, diventano rilevanti i termini piccoli all'ordine $e^{-\beta\epsilon_F}$ che si sono trascurati nel sostituire l'estremo di integrazione inferiore $-\beta\mu/2$ con $-\infty$ (vedi Appendice D). Il risultato corretto, nel caso di una densità degli stati costante, si scrive dunque come $\mu(T) = \epsilon_F + \text{const} \times e^{-\beta\epsilon_F}$.

$$\begin{aligned}
E &= \overbrace{\int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) \epsilon \, d\epsilon}^{E(0)} + g(\epsilon_F) \epsilon_F \Delta\mu(T) + \\
&+ (\kappa T)^2 \frac{\pi^2}{6} \left[g(\epsilon_F) + g^{(1)}(\epsilon_F) \epsilon_F \right] + o(T^4) = \\
&= E(0) + (\kappa T)^2 \frac{\pi^2}{6} g(\epsilon_F) + o(T^4) , \tag{10.14a}
\end{aligned}$$

dove $E(0)$ è l'energia di punto zero, o energia dello stato fondamentale del gas fermionico, e per la seconda uguaglianza si è fatto uso della (10.10). Con argomenti analoghi a quelli usati per $\mu(T)$, si può concludere che, in generale, l'energia degli Elettroni nei Conduttori ha la forma:

$$E_{cond}(T) = E(0) + \text{const} \times T^{2n} \quad (n = 1, 2, \dots) , \tag{10.14b}$$

all'ordine più basso nella temperatura.

La capacità termica degli Elettroni a volume costante segue immediatamente derivando l'energia rispetto al volume. Poiché $g(\epsilon)$ è proporzionale a V (come avviene di norma, se gli stati quantici sono estesi su tutto il volume), dalle (10.14) si ottiene:

$$C_V(T) = \kappa^2 T \frac{\pi^2}{3} g(\epsilon_F) + o(T^3) , \tag{10.15}$$

nel caso più frequente, e $C_V \propto T^{2n-1}$ se il livello di Fermi cade in punti particolari (per esempio, massimi di $g(\epsilon)$). La 'firma' termodinamica degli Elettroni nei Conduttori è dunque un contributo *lineare* in T alla capacità termica, nella grande maggioranza dei casi, o proporzionale a una potenza *dispari* della temperatura, in casi molto particolari. Il contributo lineare, che si può osservare sperimentalmente in modo semplice, domina su quello $\propto T^3$, dovuto ai Fononi (vedi (9.29)) a temperatura sufficientemente bassa⁸.

10.4 Elettroni efficaci nei Conduttori

In condizione di forte degenerazione, non tutti gli Elettroni contribuiscono in modo uguale ai processi termici (e dinamici), come invece avverrebbe in un

⁸Va precisato che molti Conduttori diventano Superconduttori a temperature opportunamente basse. In tal caso gli Elettroni cessano bruscamente di contribuire al C_V , poiché quelli termicamente attivi (o *efficaci*: vedi sezione successiva) finiscono in una specie di Condensato di Bose, responsabile dello stato superconduttivo. Al di sotto della temperatura di transizione a superconduttore, il C_V torna ad essere dominato dal contributo fononico, proporzionale a T^3 .

gas ND. Nel caso dei processi termici, gli Elettroni scambiano con il bagno termico quantità di energia dell'ordine di κT . Quelli la cui energia ϵ è abbastanza al di sotto di ϵ_F , tali, cioè, che $e^{\beta(\epsilon_F - \epsilon)} \gg 1$ trovano, sopra e sotto il proprio livello, stati occupati quasi completamente ($F(\epsilon, T) \approx 1$). Dunque, scambiando energie dell'ordine di κT finirebbero con alta probabilità in stati già occupati, il che è escluso dal principio di Pauli. In conclusione, la probabilità che questi Elettroni (detti anche 'congelati') scambino energia termica con l'ambiente è praticamente nulla. Lo stesso vale per le energie messe in gioco da eventuali differenze di potenziale elettrostatico, il che porta a concludere che gli Elettroni 'congelati' non contribuiscono neppure ai fenomeni di conduzione elettrica. Al contrario, gli Elettroni la cui energia *eccede* il livello di Fermi, in modo che sia $F(\epsilon, T) \ll 1$ si trovano in una zona delle energie scarsamente popolata, con un'alta percentuale di stati vuoti. Visti come un sistema a sé, dunque, questi Elettroni, che si definiscono *efficaci*, formano a tutti gli effetti un gas ND e possono partecipare ai fenomeni termici ed elettrici. In particolare, essi sono i responsabili della dipendenza dalla temperatura delle funzioni termodinamiche elettroniche nei solidi, come quelle calcolate nella Sezione 10.3 per i Conduttori. In generale, il numero degli Elettroni efficaci è, per quanto detto sopra:

$$N_{eff} = \int_{\epsilon_F}^{\infty} \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} d\epsilon = \kappa T \int_0^{\infty} \frac{g(x\kappa T + \epsilon_F)}{e^x + 1} dx. \quad (10.16)$$

Nel caso dei Conduttori, il secondo integrale è facilmente riducibile a una serie di potenze in T , sfruttando la sviluppabilità della $g(\epsilon)$:

$$N_{eff}^{cond} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\kappa T)^{n+1}}{n!} g^{(n)}(\epsilon_F) \int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^x + 1} dx. \quad (10.17)$$

Nel caso più frequente in cui $g(\epsilon_F) > 0$ (strettamente), si ha:

$$N_{eff}^{cond} = \kappa T g(\epsilon_F) \ln 2 + o(T^2), \quad (10.18a)$$

cioè una dipendenza lineare nella temperatura, all'ordine di approssimazione più basso. Se $g(\epsilon_F) = 0$ con tutte le sue derivate fino a un qualunque ordine pari $2n$, si ha invece

$$N_{eff}^{cond} \propto T^{2n+1}. \quad (10.18b)$$

Considerando, come visto sopra, che il gas degli Elettroni efficaci è ND, la sua energia, che costituisce la parte termica dell'energia elettronica, risulta all'incirca $(3/2)N_{eff}^{cond}\kappa T$, da cui si ritrova in modo qualitativo, attraverso le (10.18), il risultato che l'energia termica elettronica, nei Conduttori, è di norma quadratica in T , o, in casi molto particolari, una potenza comunque *pari* di T .

10.5 Livello di Fermi ed Elettroni efficaci nei Non Conduttori

Come definito in precedenza, i Non Conduttori hanno un livello di Fermi ϵ_F che cade in un gap, cioè, ricordando la (10.5), nell'intervallo $[\epsilon_1, \epsilon_2]$. Questo avviene quando il numero totale N di Elettroni coincide con il numero di stati della banda più bassa:

$$N = \int_0^{\epsilon_1} g_1(\epsilon) d\epsilon \quad (10.19)$$

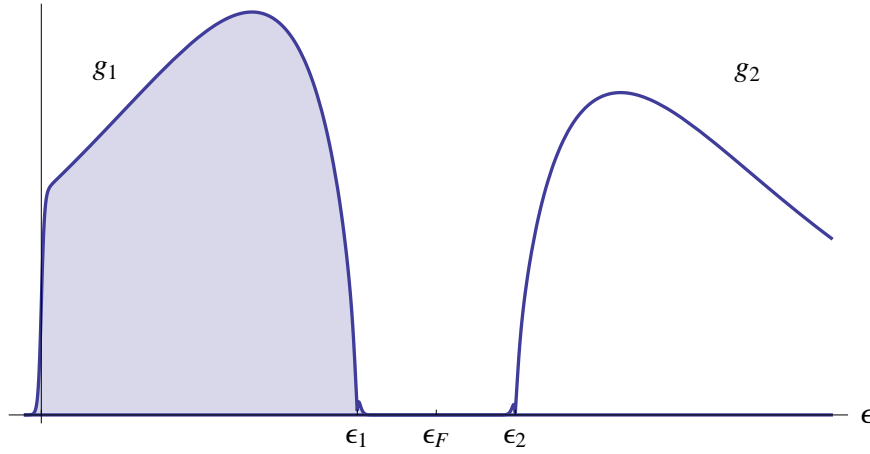


Figura 10.4: Livello di Fermi nei Non-Conduttori. Nel caso $N = \int_0^{\epsilon_1} g_1(\epsilon) d\epsilon$, ϵ_F cade a metà del Gap, come dimostrato nell'Appendice G.

(vedi Fig. 10.4). In questo caso, si è già visto che l'equazione (10.4) non determina univocamente ϵ_F e occorre invece risolvere l'equazione (10.2) in μ , e fare il limite della soluzione per $T \rightarrow 0$. La differenza fra le due procedure è che nella (10.4) si è fatto il limite prima di trovare la soluzione. Accoppiando la (10.2) con la (10.19) si ottiene l'equazione per $\mu(T)$ nella forma:

$$\int_0^{\epsilon_1} \frac{g_1(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon + \int_{\epsilon_2}^{\infty} \frac{g_2(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon = \int_0^{\epsilon_1} g_1(\epsilon) d\epsilon. \quad (10.20)$$

Come premessa fenomenologica, va detto che le $g_{1,2}(\epsilon)$ si sviluppano in serie di potenze *generalizzate* di $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{1,2}$, perché i due punti $\epsilon_{1,2}$ in cui le $g_{1,2}(\epsilon) > 0$ si connettono con il gap $g(\epsilon) = 0$, sono di solito punti di singolarità. In altri termini, le potenze dello sviluppo vanno generalizzate a valori non necessariamente interi non negativi, come sarebbero nel caso di

uno sviluppo di Taylor. All'ordine di approssimazione più basso, dunque, si avrà:

$$g_j(\epsilon_j + \Delta\epsilon) = c_j |\Delta\epsilon|^{\gamma_j} + \dots \quad (j = 1, 2) \quad (10.21)$$

dove le $\gamma_{1,2}$ sono le potenze più piccole dei rispettivi sviluppi⁹. Tenendo conto della (10.21), la soluzione della (10.20) viene trovata in dettaglio nell'Appendice G, e risulta, all'ordine più basso in T :

$$\mu = \frac{\overbrace{\epsilon_1 + \epsilon_2}^{\epsilon_F}}{2} + \frac{\Delta\gamma}{2} \kappa T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right), \quad (10.22)$$

dove la T_0 è una temperatura caratteristica del materiale, e $\Delta\gamma = \gamma_1 - \gamma_2$. La (10.22) mostra che il livello di Fermi $\epsilon_F = \mu(0)$ coincide con il punto medio del gap. Si noti che se $\gamma_1 = \gamma_2$, lo spostamento dal centro-gap di μ va calcolato all'ordine di approssimazione successivo. Il caso $\Delta\mu(T) = 0$ a tutte le temperature è quello in cui le due bande sono specularmente simmetriche rispetto al centro-gap.

Dal momento che ϵ_F si trova sotto la soglia ϵ_2 della banda più alta, la formula generale (10.16) per il numero di Elettroni efficaci dà:

$$N_{eff}^{ncnd} = \int_{\epsilon_2}^{\infty} \frac{g_2(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} d\epsilon = \int_0^{\infty} \frac{g_2(\epsilon + \epsilon_2)}{e^{\beta(\epsilon + \epsilon_g/2)} + 1} d\epsilon, \quad (10.23)$$

dove è stata introdotta la larghezza del gap:

$$\epsilon_g = \epsilon_2 - \epsilon_1. \quad (10.24)$$

Nell'ipotesi che $e^{\beta\epsilon_g/2}$ sia grande (già utilizzata nell'Appendice E per il calcolo di μ), si può trascurare 1 nel denominatore dell'integrando della (10.23), il che porta, utilizzando la (10.21):

$$N_{eff}^{ncnd} \propto T^{\gamma_2} e^{-\beta\epsilon_g/2}. \quad (10.25)$$

Per quanto detto nella Sezione 10.4, sono soltanto gli Elettroni efficaci, quelli che contribuiscono ai processi termici ed elettrici. Confrontando l'espressione (10.25) con la (10.18b), si comprende la profonda differenza *qualitativa* fra Conduttori e Non Conduttori: i primi (eq.ne (10.18b)) ricevono un contributo termo-elettrico dai loro elettroni interni che va come una potenza (dispari) della temperatura. Per i secondi (eq.ne (10.25)), il contributo di potenza (questa volta non necessariamente intero e positivo) è tagliato da un fattore esponenziale negativo, dovuto all'ampiezza del gap.

⁹Si noti che $\Delta\epsilon$ è negativa per la $g_1(\epsilon)$ e positiva per la $g_2(\epsilon)$. Inoltre, le $\gamma_{1,2}$ potrebbero risultare anche *negative*, il che implicherebbe una divergenza della corrispondente densità degli stati. Va da sé che, in tal caso, $|\gamma_j| < 1$ per garantire l'integrabilità.

Va da sé che il taglio esponenziale $e^{-\beta\epsilon_g/2}$ è presente in tutte le funzioni termodinamiche (elettroniche) dei Non Conduttori. È quindi chiaro che, al di sotto di certe temperature, gli effetti termo-elettrici dei Non Conduttori saranno trascurabilmente piccoli, rispetto a quelli nei Conduttori. In genere questo è vero anche a temperatura ambiente, ma con qualche eccezione rilevante, rappresentata dai Non Conduttori a piccolo gap, in cui ϵ_g è minore o dell'ordine di κT_{amb} .

Appendice A

Calcolo di $W_{Boltz}(\vec{n})$ e di $P(\vec{n})$

Dati N sottosistemi *distinguibili*, vi sono

$$\frac{N!}{(N - n_0)!n_0!}$$

modi di sceglierne n_0 , per occupare il livello ϵ_0 , a cui corrispondono g_0 stati quantici diversi. Vi saranno dunque $g_0^{n_0}$ modi di disporre i sotto-sistemi prescelti negli stati disponibili in quel livello. In conclusione, si avranno

$$\frac{N!}{(N - n_0)!n_0!} g_0^{n_0}$$

modi diversi, relativi al livello ϵ_0 . Con lo stesso ragionamento, i modi relativi al livello ϵ_1 saranno:

$$\frac{(N - n_0)!}{(N - n_0 - n_1)!n_1!} g_1^{n_1},$$

e così via, per gli altri livelli. Moltiplicando tutti i fattori risultanti, ci si accorge che ogni fattoriale a numeratore (salvo il primo), si semplifica con quello a denominatore che lo precede, il che porta all'espressione (4.6a). Per il calcolo di $P(\vec{n})$ procediamo dall'espressione (4.9), con la cosiddetta approssimazione *del punto a sella*, secondo la quale una distribuzione molto piccata attorno ad un unico valore, si approssima con una Gaussiana, sviluppando il suo logaritmo attorno al valore che dà il massimo. Nel caso presente, lo sviluppo avviene attorno al vettore-popolazione di componenti \underline{n}_α . L'espressione (4.12), derivata ancora una volta, porta

$$\left(\frac{\partial^2 w_\alpha}{\partial n_\alpha^2} \right)_{\underline{n}_\alpha} = - \frac{1}{\underline{n}_\alpha}. \quad (\text{A.1})$$

Allora sulla superficie Γ , in cui \vec{n} è un estremante di $\ln W_{Boltz}(\vec{n})$, si ha:

$$\ln W_{Boltz}(\vec{n}) = \ln W_{Boltz}(\vec{n}) - \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{(n_{\alpha} - \underline{n}_{\alpha})^2}{2\underline{n}_{\alpha}}}_{o(1/N)} + o(1/N^2) \quad (\text{A.2})$$

Dalla (4.13a) si vede che $\underline{n}_{\alpha} \propto N$, il che giustifica l'uso dei simboli $o(\dots)$, se si considerano valori fissati di $n_{\alpha} - \underline{n}_{\alpha}$. Trascurando i termini di ordine superiore, e richiamando la (4.6b), la $P(\vec{n})$ risulta dal prodotto delle Gaussiane:

$$P(\vec{n}) \approx \prod_{\alpha} \frac{\exp \left[- (n_{\alpha} - \underline{n}_{\alpha})^2 / (2\underline{n}_{\alpha}) \right]}{\sqrt{2\pi\underline{n}_{\alpha}}}, \quad (\text{A.3})$$

che hanno valore medio \underline{n}_{α} , proporzionale a N e varianza proporzionale, invece, a \sqrt{N} . Questo significa che l'errore percentuale che si compie nell'ignorare le fluttuazioni statistiche degli n_{α} va a zero come $N^{-1/2}$. Dunque, nel limite $N \rightarrow \infty$, l'approssimazione $P(\vec{n}) \approx \delta(\vec{n} - \vec{n})$ tende al risultato esatto.

Appendice B

Condizione di non Degenerazione

Per semplicità, eliminiamo il pedice α e consideriamo n sistemi da disporre in g stati. Supposto che uno qualunque degli stati sia occupato da un solo sistema, la probabilità che un secondo lo vada ad occupare a sua volta è $1/g$ (se gli stati sono equiprobabili). La probabilità di *non* occupazione per ciascuno dei rimanenti $n - 1$ sistemi, sarà allora $1 - 1/g$, e quindi la probabilità che *nessun altro* sistema occupi quello già occupato risulterà essere $(1 - 1/g)^{n-1}$. Ma allora, la probabilità che si vuole calcolare, cioè quella che *almeno un altro sistema* occupi lo stato già occupato, risulta:

$$\begin{aligned} p_2 &= 1 - \left(1 - \frac{1}{g}\right)^{n-1} = 1 - \sum_{j=0}^{n-1} \left(-\frac{1}{g}\right)^j \frac{(n-1)!}{j!(n-1-j)!} = \\ &= \frac{n-1}{g} - \frac{(n-1)(n-2)}{2g^2} + \dots = \frac{n}{g} [1 + o(n/g) + o(1/g)] , \end{aligned}$$

che si riduce a $p_2 = n/g$ se si trascurano correzioni dell'ordine di p_2 stessa e, a maggior ragione, di $1/g$.

Appendice C

Calcolo delle Z_A

Tenuto conto delle (8.10a), le derivate seconde (8.9b), calcolate nel punto di minimo, portano:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi_\alpha^\pm}{\partial n_\alpha^2} \right)_{n_\alpha^\pm} = \kappa T \frac{g_\alpha}{(n_\alpha^\pm)^2} e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}, \quad (\text{C.1})$$

Sulla varietà Γ , le funzioni F_A nella (8.8) ($A = FD, BE$) si sviluppano in serie di punto iniziale $\vec{n}_A = (n_0^\pm, n_1^\pm, \dots)$:

$$F_A(\vec{n}) = F_A(\vec{n}_A) + \frac{\kappa T}{2} \sum_\alpha g_\alpha e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} (n_\alpha/n_\alpha^\pm - 1)^2 + \dots,$$

dove si è fatto uso della (C.1). Le FP canoniche si ricavano dall'espressione precedente e dalla (8.7a), passando, come detto, dalle somme agli integrali. In particolare, ponendo $x_\alpha = n_\alpha/n_\alpha^\pm$ e chiamando γ l'insieme degli x_α tali che $\sum_\alpha x_\alpha n_\alpha^\pm = N$, si ha:

$$\begin{aligned} Z_A &= \int_\Gamma d\vec{n} e^{-\beta F_A(\vec{n})} = e^{-\beta F_A(\vec{n}_A)} \prod_\alpha n_\alpha^\pm \times \\ &\times \int_\gamma d\vec{x} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_\alpha g_\alpha e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} (x_\alpha - 1)^2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Per il calcolo dell'integrale nella formula precedente si deve osservare che il punto di massimo dell'esponenziale, dato da $x_\alpha = 1$ per ogni α , appartiene alla varietà γ . Inoltre si è assunto $g_\alpha \gg 1$, il che comporta che le fluttuazioni attorno al valore 1 degli x_α , che contribuiscono significativamente all'integrale, sono piccole all'ordine $1/\sqrt{g_\alpha}$ (i termini successivi, rappresentati dai puntini, danno contributi piccoli all'ordine $g_\alpha^{-(3/2, 5/2, \dots)}$). In questa condizione, rimuovere il vincolo di appartenenza a γ e considerare

gli x_α indipendenti tra loro e variabili da $-\infty$ a ∞ , introduce errori dell'ordine di e^{-g_α} , che si considerano trascurabili a tutti gli effetti. In tal caso, l'integrale multiplo nella (C.2) si riduce a un prodotto di integrali Gaussiani:

$$\begin{aligned} & \prod_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-\frac{g_{\alpha} e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)}}{2} (x-1)^2 \right] = \\ & = \prod_{\alpha} \left(\frac{2\pi}{g_{\alpha}} \right)^{1/2} e^{\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)/2}, \end{aligned}$$

e le (C.2) danno, per le energie libere di Helmholtz:

$$\begin{aligned} \Phi_A &= -\kappa T \ln Z_A = \\ &= F_A(\vec{n}_A) - \frac{\kappa T}{2} \sum_{\alpha} \ln \left[n_{\alpha}^{\pm} \left(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \right) \right], \end{aligned} \tag{C.3}$$

dove si è fatto uso della (8.10a) per scrivere $g_{\alpha} e^{-\beta \dots} = n_{\alpha}^{\pm} (1 \pm e^{-\beta \dots})$. Ci si deve aspettare che le Φ_A siano quantità *estensive*, cioè che crescano linearmente con N e che tale proprietà valga anche per le popolazioni di equilibrio n_{α}^{\pm} (vedi (8.10a)). Come vedremo, le $F_A(\vec{n}_A)$ sono in effetti estensive, mentre risulta chiaro che la somma che appare nell'espressione precedente contiene, al più, termini che crescono con il $\ln N$. Quindi l'espressione (C.3) si può mettere nella forma

$$\Phi_A = F_A(\vec{n}_A) [1 + o(\ln N/N)] \longrightarrow F_A(\vec{n}_A), \tag{C.4}$$

dove qui (e nel seguito) $o(x)$ indica un termine che tende a zero linearmente in x , e il limite è quello termodinamico.

Appendice D

Calcolo di μ nel caso bosonico

Consideriamo una generica densità degli stati $g(\epsilon) \propto \epsilon^\gamma$, con $\gamma > 0$, diversa da zero solo nel semiasse positivo delle ϵ . In questo caso si vede subito che la funzione $g(\epsilon)/\epsilon$ è integrabile in 0, il che garantisce che esiste una T_B finita. L'equazione (8.20d) per μ si può mettere nella forma:

$$\int_0^\infty \frac{x^\gamma}{e^{(x+\delta)} - 1} dx = \beta^{\gamma+1} A \quad \text{per } \beta < \beta_B, \quad (\text{D.1a})$$

con A un'opportuna costante positiva, e:

$$\delta = -\beta\mu > 0. \quad (\text{D.1b})$$

D'altra parte, l'equazione (9.8) per β_B si scrive, con le medesime convenzioni:

$$\int_0^\infty \frac{x^\gamma}{e^x - 1} dx = \beta_B^{\gamma+1} A. \quad (\text{D.1c})$$

Mettendo a confronto le (D.1a) e (D.1c), si ottiene:

$$\int_0^\infty \frac{x^\gamma}{e^{x+\delta} - 1} dx = \left(\frac{\beta}{\beta_B} \right)^{\gamma+1} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^\gamma}{e^x - 1} dx}_{I(\gamma)}. \quad (\text{D.2})$$

Ricordando la definizione $\theta = T/T_B - 1$ e assumendo che T sia molto vicina alla temperatura critica, si ha $0 < \theta \ll 1$ e, all'ordine più basso in θ , $(\beta/\beta_B)^{\gamma+1} \approx 1 - (\gamma+1)\theta$. Quindi l'equazione precedente si scrive:

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty x^\gamma \left[\frac{1}{e^{x+\delta} - 1} - \frac{1}{e^x - 1} \right] dx = \\
& = (1 - e^\delta) \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^\gamma e^x}{(e^{x+\delta} - 1)(e^x - 1)} dx}_{J_\gamma(\delta)} = -(\gamma + 1)I(\gamma)\theta.
\end{aligned} \tag{D.3}$$

Se $\theta \ll 1$ ci si aspetta che anche δ sia piccolo, il che porta $e^\delta - 1 \approx \delta$ all'ordine più basso. Se $\gamma > 1$, l'integrale $J_\gamma(\delta)$ nella (D.3) è convergente per $\delta = 0$ e l'equazione (D.3) dà, semplicemente, tenuto conto della (D.1b):

$$\mu = -\kappa T_B(\gamma + 1) \frac{I(\gamma)}{J_\gamma(0)} \theta \quad \text{per } 0 \leq \theta \ll 1 \quad (\gamma > 1). \tag{D.4}$$

Se $0 < \gamma \leq 1$, l'integrale $J_\gamma(\delta)$ diverge per $\delta \rightarrow 0$ e conviene scomporlo come $\int_0^\Delta \dots + \int_\Delta^\infty \dots$, con $\Delta \ll 1$:

$$J_\gamma(\delta) \approx \underbrace{\int_0^\Delta \frac{x^\gamma}{(x + \delta)x} dx}_{j_\gamma(\delta)} + \int_\Delta^\infty \dots, \tag{D.5}$$

dove si è tenuto conto del fatto che nell'integrale $j_\gamma(\delta)$ anche $x \ll 1$, il che porta a sviluppare il denominatore dell'integrando di $J_\gamma(\delta)$ all'ordine più basso. Riscrivendo:

$$j_\gamma(\delta) = \delta^{\gamma-1} \underbrace{\int_0^{\Delta/\delta} \frac{y^\gamma}{(y+1)y} dy}_{i_\gamma(\delta)}, \tag{D.6}$$

possiamo notare che per $\gamma < 1$ (strettamente) l'integrale $i_\gamma(\delta)$ converge a un valore finito $i_\gamma(0) = \int_0^\infty y^{\gamma-1}/(y+1)dy$ per $\delta \rightarrow 0$, cosicché $J_\gamma(\delta) = \delta^{\gamma-1}j_\gamma(0) [1 + o(\delta^{1-\gamma})]$, nel limite $\delta \rightarrow 0$. Sostituendo nella (D.3) si ottiene:

$$\mu = -\kappa T_B \left[(\gamma + 1) \frac{I(\gamma)}{i_\gamma(0)} \theta \right]^{1/\gamma} \quad \text{per } 0 \leq \theta \ll 1 \quad (\gamma < 1). \tag{D.7}$$

Infine, nel caso $\gamma = 1$ l'integrale $i_1(\delta)$ è proporzionale a $-\ln \delta$ nel limite $\delta \rightarrow 0$, e quindi:

$$\mu = 2\kappa T_B I(1) \frac{\theta}{\ln \theta} \quad \text{per } 0 \leq \theta \ll 1 \quad (\gamma = 1). \tag{D.8}$$

Nel caso 3 dimensionale studiato in dettaglio nel testo, si ha $\gamma = 1/2$. In questo caso la (D.7) dà la dipendenza quadratica da θ espressa dalla (9.15).

Appendice E

Scomposizione del Campo e.m. in oscillatori lineari

Le Equazioni di Maxwell nel vuoto

$$\nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{A} - \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (c = 1)$$

danno come soluzione generale per il potenziale vettore \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{k}} \left[\mathbf{a}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right] \quad ; \quad \mathbf{a}_{\mathbf{k}}(t) = \mathbf{a}_{\mathbf{k}}(0) e^{-i\omega(\mathbf{k})t}, \quad (\text{E.1})$$

dove, per $c = 1$ si ha $\omega(\mathbf{k}) = k$ ed è inteso che i \mathbf{k} su cui si somma soddisfanno alle condizioni di risonanza (9.19). La condizione di gauge $\text{div}_{\mathbf{r}} \mathbf{A} = 0$ permette di scrivere, per i campi elettrico e magnetico:

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad ; \quad \mathbf{B} = \text{rot}_{\mathbf{r}} \mathbf{A} \quad ; \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{k}}(0) = 0. \quad (\text{E.2})$$

Si può riscrivere la (E.1) come

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \underbrace{[\mathbf{a}_{\mathbf{k}}(t) + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*(t)]}_{2\sqrt{\pi}\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}} \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}) - i \overbrace{[\mathbf{a}_{\mathbf{k}}(t) - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*(t)]}^{2\sqrt{\pi}\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}}/\omega(\mathbf{k})} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}) \right\}, \quad (\text{E.3})$$

in cui $\dot{}$ indica la derivata prima rispetto al tempo e la relazione tra \mathbf{Q} e $\dot{\mathbf{Q}}$ viene dalla seconda equazione (E.1). Utilizzando le (E.3) nelle (E.2), si ha:

$$\mathbf{E} = 2\sqrt{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \left[\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}) - \omega(\mathbf{k}) \mathbf{Q}_{\mathbf{k}} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}) \right],$$

$$\mathbf{B} = 2\sqrt{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}} \wedge \mathbf{k}}{\omega(\mathbf{k})} \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}) - \omega(\mathbf{k}) (\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} \wedge \mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}) \right] .$$

A questo punto, resta da calcolare l'energia e.m.

$$E_{e.m.} = \frac{1}{8\pi} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left[|\mathbf{E}|^2 + |\mathbf{B}|^2 \right] , \quad (\text{E.4})$$

che comporta l'integrazione in \mathbf{r} di termini del tipo $\cos(\mathbf{k}\mathbf{r})\cos(\mathbf{k}'\mathbf{r})$, $\sin(\mathbf{k}\mathbf{r})\sin(\mathbf{k}'\mathbf{r})$, $\cos(\mathbf{k}\mathbf{r})\sin(\mathbf{k}'\mathbf{r})$, nella cavità Ω rispetto alla quale i \mathbf{k} sono risonanti. Tutti questi integrali si riconducono, esprimendo seni e coseni nella forma di Eulero, a un unico tipo di integrale:

$$\int_{\Omega} e^{i(\mathbf{k}' \pm \mathbf{k})\mathbf{r}} d\mathbf{r} = V \delta_{\mathbf{k}', \mp \mathbf{k}} , \quad (\text{E.5})$$

dove la δ è il simbolo di Kronecker. Quindi, ricordando la terza delle (E.2), che stabilisce l'ortogonalità dei \mathbf{k} e dei $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$, si ha $(\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} \wedge \mathbf{k})^2 = \omega^2(\mathbf{k}) \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^2$ e $(\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}} \wedge \mathbf{k})^2 = \omega^2(\mathbf{k}) \dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}}^2$. Allora, ricordando che $\omega(\mathbf{k}) = k$, la (E.5) dà, per l'equazione (E.4):

$$E_{e.m.} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}}^2 + \omega^2(\mathbf{k}) \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^2 \right] , \quad (\text{E.6})$$

da cui risulta chiara la scomposizione dell'energia e.m. in una serie di contributi armonici indipendenti, derivati dalle variabili Lagrangiane $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$.

Appendice F

Sviluppi di Sommerfeld

Per brevità, sia $f(0) = 0$ e si dia per scontato che il limite per $\epsilon \rightarrow \infty$ di $f(\epsilon)F(\epsilon, T)$ sia nullo (queste condizioni rappresentano i casi di interesse fisico). Allora, integrando per parti il termine sinistro della (10.6) si ha:

$$\int_0^\infty f^{(1)}(\epsilon)F(\epsilon, T) d\epsilon = - \int_0^\infty f(\epsilon)\dot{F}(\epsilon, T)d\epsilon.$$

Facendo uso della relazione $d(e^x + 1)^{-1}/dx = 1/[4 \cosh^2(x/2)]$ per esprimere la derivata prima $\dot{F} = dF/d\epsilon$, la formula precedente si scrive:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f^{(1)}(\epsilon)F(\epsilon, T) d\epsilon &= \frac{\beta}{4} \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)d\epsilon}{\cosh^2(\beta(\epsilon - \mu)/2)} \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\beta\mu/2}^\infty \frac{f(2x\kappa T + \mu)}{\cosh^2(x)} dx, \end{aligned}$$

in cui la seconda riga segue dalla sostituzione $x = \beta(\epsilon - \mu)/2$. In condizioni di forte degenerazione, μ differisce poco da ϵ_F , che a sua volta è molto più grande di κT . Ne risulta che $\beta\mu/2 \gg 1$, e che, a meno di termini di ordine $\exp(-\beta\mu)$, l'estremo inferiore nell'integrale della (10.4) può essere esteso a $-\infty$. Allora, sviluppando in serie di Taylor la $f(2x\kappa T + \mu)$, nel punto μ , l'espressione precedente dà:

$$\int_0^\infty f^{(1)}(\epsilon)F(\epsilon, T) d\epsilon = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^\infty \frac{(2\kappa T)^{2n} f^{(2n)}(\mu)}{(2n)!} \underbrace{\int_{-\infty}^\infty \frac{x^{2n}}{\cosh^2(x)} dx}_{J_{2n}}, \quad (\text{F.1a})$$

in cui le potenze dispari sono sparite per ragioni di simmetria e, come detto, $f^{(m)}(\mu)$ indica la derivata m-esima di f calcolata in μ . La (F.1a) coincide con la (10.6). Quanto ai valori espliciti degli integrali J_{2n} , si ha:

$$J_{2n} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2n}}{\cosh^2(x)} dx = \begin{cases} 2 & \text{per } n = 0 \\ \frac{2^{2n}-2}{2^{2n-1}} \pi^{2n} |B_{2n}| & \text{per } n = 1, 2, \dots, \end{cases} \quad (\text{F.1b})$$

dove i B_{2n} sono i cosiddetti *numeri di Bernoulli*. Per i nostri scopi, ci limiteremo a esplicitare l'integrale

$$J_2 = \frac{\pi^2}{6}, \quad (\text{F.2})$$

che entra nel primo ordine perturbativo degli sviluppi di Sommerfeld.

Appendice G

Calcolo di μ per i Non Conduttori

L'equazione (10.20) si riduce immediatamente a:

$$\int_0^{\epsilon_1} \frac{g_1(\epsilon)}{e^{-\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon = \int_{\epsilon_2}^{\infty} \frac{g_2(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon . \quad (\text{G.1})$$

Si definisca:

$$\mu = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} + \Delta\mu , \quad (\text{G.2})$$

quindi si facciano le sostituzioni $\epsilon - \epsilon_1 \rightarrow \epsilon$; $\epsilon - \epsilon_2 \rightarrow \epsilon$ rispettivamente nel termine a sinistra e in quello a destra della (G.1), e, infine, si faccia la sostituzione $\epsilon \rightarrow -\epsilon$ nel termine a sinistra. L'equazione, dopo qualche calcolo, risulta:

$$\int_0^{\epsilon_1} \frac{g_1(\epsilon_1 - \epsilon)}{e^{\beta(\epsilon + \epsilon_g/2 + \Delta\mu)} + 1} d\epsilon = \int_0^{\infty} \frac{g_2(\epsilon + \epsilon_2)}{e^{\beta(\epsilon + \epsilon_g/2 - \Delta\mu)} + 1} d\epsilon , \quad (\text{G.3})$$

in cui si è introdotta la larghezza del gap:

$$\epsilon_g = \epsilon_2 - \epsilon_1 . \quad (\text{G.4})$$

Assumendo (per poi verificarlo a posteriori) che $e^{\beta(\epsilon_g/2 \pm \Delta\mu)} \gg 1$, risulta chiaro che in entrambi i denominatori degli integrandi della (G.3), 1 risulta trascurabile rispetto all'esponenziale e quindi, a meno di termini di ordine $e^{-\beta(\epsilon_g/2 \pm \Delta\mu)}$, si ha:

$$\begin{aligned}
e^{2\beta\Delta\mu} &= \frac{\int_0^{\epsilon_1} g_1(\epsilon_1 - \epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon}{\int_0^\infty g_2(\epsilon_2 + \epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon} = \\
&= \frac{\int_0^\infty g_1(\epsilon_1 - \kappa T x) e^{-x} dx}{\int_0^\infty g_2(\epsilon_2 + \kappa T x) e^{-x} dx} = (\kappa T)^{\gamma_1 - \gamma_2} \frac{c_1 I(\gamma_1)}{c_2 I(\gamma_2)}, \quad (\text{G.5})
\end{aligned}$$

dove $I(\gamma) = \int_0^\infty x^\gamma e^{-x} dx$. La seconda uguaglianza segue dalla (10.21) e dall'aver sostituito $\beta\epsilon_1 \gg 1$ con ∞ . Quindi, a meno di termini di ordine $e^{-\beta\epsilon_1}$ l'equazione (G.5), all'ordine più basso in T , dà:

$$\Delta\mu(T) = \frac{\overbrace{(\gamma_1 - \gamma_2)}^{\Delta\gamma}}{2} \kappa T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (\text{G.6})$$

da cui, ricordando la (G.2), si ottiene facilmente la (10.22).

Bibliografia

- [1] A. Messiah, *Quantum Mechanics, Vol. II*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1970), pp. 603-607.
- [2] R.Baierlein, *Thermal Physics*, (Cambridge University press, Cambridge, 1999), pp.307-311.
- [3] M.Toda, R.Kubo and N.Saito, *Statistical Physics I*, (Second edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992), pp. 55-58.
- [4] M.Toda, R.Kubo and N.Saito, *Statistical Physics I*, (Second edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992), pp. 21-23.