

Questa parte delle lezioni segue prevalentemente il libro Statistical Mechanics di Huang

1 Introduzione

Iniziamo in questo capitolo lo studio di sistemi quantistici, prevalentemente gas ideali di particelle quantistiche.

Nel caso classico il microstato e' identificato dalle variabili p^{3N} e q^{3N} e lo spazio delle fasi dall' insieme di tutti i microstati. Nel caso quantistico, le variabili p e q scompaiono e il microstato del sistema va identificato con i numeri quantici del sistema, cioe' con una direzione specifica nello spazio di Hilbert.

Le autofunzioni del set completo di osservabili sono dunque i nuovi microstati. Ciascuna di esse ha associato un autovalore dell' Hamiltoniano H che consente di estendere tutte le definizioni dei vari insiemi statistici nel caso classico al caso quantistico.

Per imparare come trattare gli effetti quantistici in meccanica statistica, seguiremo lo schema seguente, applicandolo pero' solo a sistemi di particelle indipendenti, per le quali l' Hamiltoniana del sistema puo' essere scritta come somma di Hamiltoniane indipendenti.

- La indistinguibilita' a livello quantistico
- Le difficolta' del canonico e la semplicita' disarmante del gran canonico per particelle indipendenti
- Formule generali per il gran canonico di particelle indipendenti
- Formule generali per il gas quantistico
- Il gas quantistico ad alta T (fermioni e bosoni)
- Il gas di fermioni a bassa T
- Il gas di bosoni a bassa T (condensazione di Bose-Einstein)

2 La indistinguibilita' a livello quantistico

Prima di affrontare la meccanica statistica di gas quantistici, riguardiamo cosa state imparando nel corso di Meccanica Quantistica nel caso in cui l' Hamiltoniana e' somma di Hamiltoniane indipendenti. In questo caso gli autovalori del sistema sono scrivibili come somma di autovalori delle Hamiltoniane indipendenti e l' autofunzione come prodotto delle autofunzioni delle Hamiltoniane indipendenti.

Un caso in cui questo si applica e' il caso di un sistema di N particelle quantistiche descritte dalla stessa hamiltoniana.

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + V(\mathbf{R}_i) \right)$$

con

$$E = \sum_i \epsilon_i \quad \psi(\{\mathbf{R}_i\}) = \prod \psi_i(\mathbf{R}_i)$$

dove ϵ_i e ψ_i sono l'autovalore e la corrispondente autofunzione della particella i -esima.

Ma che succede se le particelle sono indistinguibili? Come possiamo dire chi e' chi se non abbiamo modo di seguire l'identita' delle particelle nel tempo? Quello che possiamo sicuramente misurare e' la probabilita' di trovare una particella in un luogo, non certo quale specifica particella e'. Questo fa si che la funzione d'onda al quadrato debba essere invariante per scambio di particelle.

Guardiamo nello specifico il caso di due particelle, trascurando lo spin. La Hamiltoniana e' invariante per scambio di particelle. Quindi, anche la densita' di probabilita' di trovare la particella 1 in \mathbf{r}_1 e la 2 in \mathbf{r}_2 deve rimanere identica per scambio di particelle. Quindi

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2$$

Ne consegue che $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\phi} \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$.

In piu', se permuto due volte, devo tornare alla stessa funzione d'onda, per cui $e^{2i\phi} = 1$. Formalmente questo si puo' scrivere definendo un operatore permutazione \mathcal{P}_{12} la cui azione e'

$$\mathcal{P}_{12}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

L' applicazione successiva di \mathcal{P}_{12}

$$\mathcal{P}_{12}^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Questa ultima relazione puo' essere vista come una equazione con autovalore 1. Quindi l'autovalore di \mathcal{P}_{12} puo' essere solo ± 1 . Dunque,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

La invarianza della Hamiltoniana per scambio di particelle dunque pone un vincolo notevole alle funzione d'onda, che puo' essere solo simmetrica (+1) o anti-simmetrica (-1) per scambio di particelle.

Se includiamo lo spin, lo scambio include anche la variabile di spin, ma resta sempre valido che una funzione d'onda puo' essere solo simmetrica (+1) o anti-simmetrica (-1) per scambio di particelle. La teoria quantistica relativistica mostra che le proprieta' di simmetria per scambio (il + od il -) sono legate allo spin. Particelle con spin semi-intero (fermioni) hanno funzioni d'onda antisimmetriche (-), mentre particelle con spin intero (bosoni) hanno funzioni d'onda simmetriche (+)

Per chiarire il profondo effetto di questa regola, guardiamo le possibili funzioni d'onda di un sistema a due particelle.

Se le due particelle sono in stati diversi, α e β la funzione d' onda per particelle distinguibili $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ va mescolata con $\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)$ per ottenere una funzione d' onda simmetrica o antisimmetrica, dipendentemente dal tipo di particella (bosone o fermione)

$$\psi(1, 2)_{fermione} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)]$$

$$\psi(1, 2)_{bosone} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)]$$

Il caso di due orbitali uguali $\beta = \alpha$ e' piu' sorprendente. Nel caso di bosoni, se poniamo $\beta = \alpha$ troviamo una funzione simmetrica,

$$\psi(1, 2)_{bosone} = \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)$$

ma nel caso dei fermioni,

$$\psi(1, 2)_{fermione} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\alpha(1)] = 0 \quad \text{in ogni punto dello spazio}$$

e dunque tale funzione d' onda non esiste. In modo semplice, si dice che i bosoni possono occupare lo stesso stato, mentre i fermioni non possono. Una altra importante osservazione, valida per i fermioni, e che anche se $\alpha \neq \beta$, se $1 = 2$ (cioe' se le due particelle sono in orbitali diversi ma nello stesso punto dello spazio)

$$\psi(1, 1)_{fermione} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(1) - \psi_\alpha(1)\psi_\beta(1)] = 0$$

3 Le difficolta' del canonico e la semplicita' disarmante del gran canonico

Se abbiamo a che fare con particelle indipendenti, l' energia del sistema sara' esprimibile come somma di energie delle singole particelle ed il microstato sara' individuato dai numeri quantici di tutte le particelle $\{m_i\}$. I numeri quantici della particella 1 li indichiamo con m_1 , quelli della 2 con m_2 e cosi' via. Come discusso precedentemente, una volta che conosciamo gli $\{m_i\}$ possiamo dare un peso che nasce dalla degenerazione al microstato. Per esempio, se le particelle sono fermioni, allora se per qualsiasi coppia di i e j $m_i = m_j$, quel microstato ha peso zero. Se sono bosoni per esempio, se tutte le particelle hanno indici diversi eccetto un certo numero n_0 di particelle ha un identico set di numeri quantici, allora quello stato si ripetera'

$$\frac{N!}{(N - n_0)!n_0!}$$

volte (il numero di modi di scegliere n_0 particelle da un set di N particelle) e va dunque contato $\frac{(N-n_0)!n_0!}{N!}$.

Se volessimo scrivere la funzione di partizione nel canonico Q_N , indicando con \mathcal{S} il fattore da mettere per considerare la indistinguibilita', dovremmo scrivere

$$Q_N = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_N} \mathcal{S}_{m_1, m_2, \dots, m_N} \exp[-\beta(E_{m_1} + E_{m_2} + \dots E_{m_N})]$$

La presenza del termine $\mathcal{S}_{m_1, m_2, \dots, m_N}$ rende impossibile effettuare la somma, perche' correla i diversi indici, nonostante le particelle siano indipendenti.

Una maniera alternativa di contare i microstati e quella di sommare su tutti i livelli di energia, specificando lo stato con il numero di particelle che lo popolano. In questo caso possiamo passare ad una rappresentazione dove sommiamo sui k livelli energetici di singola particella ϵ_k e per tutti i possibili numeri di occupazione, ciascuno pesato da quante particelle stanno su quel livello. La potenza di questa rappresentazione e' che essa elimina il problema della degenerazione perche' adesso ogni stato del sistema e' rappresentato dal set di numeri di occupazione n_k . Ogni diverso set di n_k conta come un diverso stato. L' essere bosone o fermione si trasformerà in una diversa maniera di limitare il numero di occupazione. Nel canonico dunque possiamo scrivere

$$Q_N = \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k} \delta(N - \sum_k n_k)$$

dove la funzione δ garantisce che solo gli elementi della somma che corrispondono ad un sistema di N particelle sono inclusi.

Il calcolo della funzione di partizione nell' insieme canonico e' ancora complicato dalla presenza della delta che correla livelli energetici diversi.

Se pero' calcoliamo la funzione di partizione nell' insieme gran canonico

$$Q^{GC} = \sum_N z^N Q_N = \sum_N z^N \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k} \delta(N - \sum_k n_k)$$

possiamo spostare la somma su N che entra solo nella δ e in z^N in modo da avere

$$= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k} \sum_N z^N \delta(N - \sum_k n_k) = \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k} z^{\sum_l n_l}$$

$$= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu)}$$

e trasformando la somma nell'esponenziale in un prodotto di esponenziali, ciascuno dipendente solo dal suo n_k , si ottiene

$$\mathcal{Q}^{GC} = \prod_k \mathcal{Q}_k$$

dove

$$\mathcal{Q}_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} \quad \text{o equivalentemente} \quad \mathcal{Q}_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} z^{n_k} e^{-\beta n_k \epsilon_k}$$

C'è un altro notevole vantaggio nell'usare il gran canonico. Che \mathcal{Q}_k è al più, quando n_k va da zero ad infinito, una serie geometrica che, se convergente, è di facile somma.

Naturalmente

$$E = \sum_i \langle n_i \rangle \epsilon_i \quad N = \sum_i \langle n_i \rangle$$

Adesso vediamo come esaminare le varie famiglie (fermioni e bosoni)

4 Formule generali per il gran canonico di particelle indipendenti

4.1 Fermioni - $\langle N \rangle$

Nel caso dei fermioni, particelle di spin frazionario, $n_i = 0, 1$. Dunque

$$\mathcal{Q}_i(z, V, T) = 1 + z \exp(-\beta \epsilon_i)$$

ed il potenziale gran canonico

$$-\beta PV = \Omega^{FD}(\beta, V, z) = -k_B T \ln \mathcal{Q}(z, V, T) = -k_B T \sum_i \ln [1 + z \exp(-\beta \epsilon_i)]$$

Possiamo calcolare l'occupazione media del livello in una delle varie forme

$$\langle n_i^{FD} \rangle = \frac{0 * 1 + 1 * z \exp(-\beta \epsilon_i)}{\mathcal{Q}(z, V, T)}$$

oppure come derivata $\langle n_i^{FD} \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Q}(z, V, T)$

$$\langle n_i^{FD} \rangle = \frac{z \exp(-\beta \epsilon_i)}{1 + z \exp(-\beta \epsilon_i)}$$

Notiamo, a che ci siamo, che possiamo invertire questa relazione e scrivere

$$ze^{-\beta \epsilon_i} = \frac{\langle n_i^{FD} \rangle}{1 - \langle n_i^{FD} \rangle}$$

4.2 Bosoni $\langle N \rangle$

Nel caso dei bosoni, particelle di spin intero, $n_i = 0, \dots, \infty$. Dunque

$$\mathcal{Q}_i(z, V, T)^{BE} = \sum_{i=0}^{\infty} z \exp(-\beta \epsilon_i) = \frac{1}{1 - z \exp(-\beta \epsilon_i)}$$

ed il potenziale gran canonico

$$\Omega^{BE}(\beta, V, z) = -k_B T \ln \mathcal{Q}(z, V, T) = -k_B T \sum_i \ln \left[\frac{1}{1 - z \exp(-\beta \epsilon_i)} \right]$$

Da cui

$$\langle n_i^{BE} \rangle = z \frac{\partial \ln \mathcal{Q}_i(z, V, T)}{\partial z} = \frac{z \exp(-\beta \epsilon_i)}{1 - z \exp(-\beta \epsilon_i)} = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_i) - 1}$$

Notiamo anche qui, a che ci siamo, che possiamo invertire questa relazione e scrivere

$$ze^{-\beta \epsilon_i} = \frac{\langle n_i^{BE} \rangle}{1 + \langle n_i^{BE} \rangle}$$

Naturalmente affinché i calcoli fatti abbiano un senso, occorre che $z \exp(-\beta \epsilon_i)$ sia minore di 1 per ogni i . Dunque, poiché l'energia minore è quella dello stato fondamentale ϵ_0 , $z \exp(-\beta \epsilon_0) < 1$ indica $\exp(-\beta(\epsilon_0 - \mu)) < 1$ e dunque $\epsilon_0 - \mu > 0$ cioè $\mu < \epsilon_0$. Nel caso in cui $\epsilon_0 = 0$, come nel caso di un gas di particelle, ne consegue che $\mu < 0$ e dunque $z = e^{\beta \mu}$ è compreso tra zero ed uno.

4.3 Equazione di stato di bosoni e fermioni

L'equazione di stato è facilmente calcolabile, visto che

$$\beta PV = \ln Q^{GC}$$

Visto che, a parte il segno, le espressioni per fermioni e bosoni sono simili. possiamo condensare i due risultati scrivendo il alto il segno per i fermioni ed in basso il segno per i bosoni, ottenendo

$$\beta PV = \pm \sum_k \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})$$

E visto che

$$e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} = \frac{\langle n_k \rangle}{1 \mp \langle n_k \rangle}$$

possiamo anche di scrivere l'equazione di stato in termini di n_k come

$$\beta PV = \pm \sum_k \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) = \pm \sum_k \ln\left(1 \pm \frac{\langle n_k \rangle}{1 \mp \langle n_k \rangle}\right) = \pm \sum_k \ln\left(\frac{1}{1 \mp \langle n_k \rangle}\right)$$

da cui

$$\beta PV = \mp \sum_k \ln(1 \mp \langle n_k \rangle)$$

Notiamo già ora che, se $\langle n_k \rangle \ll 1$ per ogni k , ritroviamo il risultato classico $\beta PV = N$. Questo ci fa intuire, già qui, che il caso classico corrisponde al caso in cui ci sono talmente tanti livelli popolati rispetto al numero di particelle che l'occupazione media è bassa e dunque non sorgono problemi di indistinguibilità.

4.4 Confronto $\langle n_k \rangle$ con calcolo classico

Vediamo cosa ci saremmo aspettati per l'equivalente di n_k nel caso classico. Uno stato k corrisponde ad uno specifico $dpdq/h^3$ classico. Quindi dobbiamo capire in un gas ideale quale sia il numero di particelle che occupa questo stato. Questo numero si ottiene moltiplicando per N e per h^3 la densità di probabilità di osservare la particella 1 in (p, q) . Questa (densità di) probabilità, nel gran canonico è

$$P(p, q) = \frac{1}{e^{\beta PV}} \sum_N \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)} \int dq^{N-1} dp^{N-1} e^{-\beta \sum_{j=2}^N H(p_j, q_j)} =$$

e moltiplicando e dividendo per $Q_1 = \frac{V}{\lambda^3}$

$$= \frac{1}{e^{\beta PV}} \frac{1}{h^3} \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Q_1} \sum_N \frac{z^N}{N!} Q_1^N$$

con

$$e^{\beta PV} = \sum_N \frac{z^N}{N!} Q_1^N$$

Da cui

$$P(p, q) = \frac{1}{h^3} \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Q_1}$$

e dunque l'equivalente classico di n_k diviene

$$n(p, q) = P(p, q) h^3 \langle N \rangle$$

Ricordando che nel gran canonico per un gas ideale

$$\langle N \rangle = \frac{zV}{\lambda^3}$$

$$n(p, q) = P(p, q) h^3 \langle N \rangle = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Q_1} \frac{e^{\beta \mu V}}{\lambda^3} = e^{-\beta(H(p, q) - \mu)} = e^{-\beta(\epsilon(p, q) - \mu)}$$

Se confrontiamo questa con

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$$

vediamo che la espressione classica e quantistica coincidono quando $\langle n_k \rangle \ll 1$. In questo caso il denominatore deve essere molto grande, e questo implica che $e^{\beta(e(p,q) - \mu)} \gg 1$. Quindi, il caso classico e' quello in cui non sorgono problemi di molteplicita' di occupazione degli stati da parte di diverse particelle.

4.5 Il limite classico, ancora una volta

Possiamo ritrovare il limite classico anche a livello di funzione di partizione. Abbiamo visto che nel caso in cui il numero di microstati (livelli energetici) accessibili e' molto maggiore del numero di particelle, cioe' quando $\langle n_i \rangle \ll 1$, sia la distribuzione FD che quella BE convergono alla distribuzione classica. Infatti la condizione $\langle n_i \rangle \ll 1$ corrisponde, in entrambi i casi a

$$\frac{\exp \beta \epsilon_i}{z} \gg 1 \quad z \exp(-\beta \epsilon_i) \ll 1$$

ed entrambe le distribuzioni tendono a

$$\langle n_i \rangle = z \exp(-\beta \epsilon_i) \quad \text{cosi che} \quad \langle N \rangle = z \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i)$$

In questo limite, sfruttando la relazione

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q$$

$$\ln Q_i(z, V, T) = \int_0^z dz' \frac{1}{z'} \langle n_i \rangle = z \exp(-\beta \epsilon_i)$$

e

$$\ln Q(z, V, T) = \sum_i \ln Q_i(z, V, T) = z \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i) = Q(1, V, T)$$

che mostra ancora una volta, essendo $\beta PV = \ln Q(z, V, T)$ che $\beta PV = \langle N \rangle$. Abbiamo anche indicato con $Q(1, V, T) = \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i)$ la funzione di partizione canonica di una singola particella

$$Q(z, V, T) = e^{zQ(1, V, T)} = \sum_N \frac{1}{N!} [zQ(1, V, T)]^N = \sum_N z^N Q_N$$

che e' proprio la funzione di partizione gran canonica di un sistema classico di N particelle.

5 Entropia in funzione di n_k per bosoni e fermioni

Per calcolare l' entropia possiamo ricordarci che

$$-PV = \Omega = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$$

Quindi possiamo calcolare S come

$$TS = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle + PV \quad \beta TS = \beta \langle E \rangle - \beta \mu \langle N \rangle + \beta PV$$

e sostituire tutte le espressioni in funzione di n_k

$$\frac{S}{k_B} = \sum_k [\beta \epsilon_k - \beta \mu] \langle n_k \rangle \mp \sum_k \ln(1 \mp \langle n_k \rangle)$$

E ricordando che

$$e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} = \frac{\langle n_k \rangle}{1 \mp \langle n_k \rangle} \quad \rightarrow \quad \beta(\epsilon_k - \mu) = -[\ln \langle n_k \rangle - \ln(1 \mp \langle n_k \rangle)]$$

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_k \langle n_k \rangle (\ln \langle n_k \rangle - \ln(1 \mp \langle n_k \rangle)) \mp \sum_k \ln(1 \mp \langle n_k \rangle)$$

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_k \langle n_k \rangle \ln \langle n_k \rangle + \sum_k \ln(1 \mp \langle n_k \rangle) (\langle n_k \rangle \mp 1)$$

che mostra che anche l' entropia puo' essere espressa solo a partire dai numeri di occupazione.

5.1 $\langle N \rangle$ come integrale sulla densita' degli stati

Abbiamo visto che

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$$

ed utilizzando il fatto che

$$\int d\epsilon \delta(\epsilon - \epsilon_k) = 1$$

possiamo scrivere

$$\langle N \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} \int d\epsilon \delta(\epsilon - \epsilon_k) = \int d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \pm 1} \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k)$$

e riconoscendo la densita' degli stati

$$G(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k)$$

si trova una espressione di $\langle N \rangle$ come integrale pesato della densita' degli stati

$$\langle N \rangle = \int d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} G(\epsilon)$$

dove il termine

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1}$$

assume il significato di numero di occupazione del livello energetico ϵ .

6 Il gas quantistico (particelle non interagenti)

Un gas "ideale" quantistico descrive un sistema di N particelle quantistiche non interagenti (quindi con Hamiltoniana del sistema scrivibile come somma di Hamiltoniane di singola particella) confinate in una scatola cubica di lato L e volume L^3 .

Quando nel corso di meccanica statistica avete studiato una particella in una buca infinita di potenziale di lato L , avete mostrato che i possibili valori del momento soddisfano

$$p_n = \hbar k_n = n \frac{\hbar \pi}{L}$$

visto che la lunghezza d' onda deve soddisfare

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}$$

e che i corrispondenti autovalori dell' energia sono dati da

$$\epsilon_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

Questi risultati si estendono facilmente al caso di 3 dimensioni, essendo direzioni indipendenti

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

Se ci riferiamo al caso di un gas contenuto in una scatola di volume macroscopico V , per $V \rightarrow \infty$ e con k il set n_x, n_y, n_z , i livelli ϵ_k diventano essenzialmente continui.

Se vogliamo passare dalla sommatoria sugli stati (n_x, n_y, n_z) ad un integrale, dobbiamo considerare che ogni stato occupa un volume

$$V_{stato} = \left(\frac{\hbar \pi}{L} \right)^3$$

e dunque

$$\sum_n \rightarrow \frac{1}{8} \frac{1}{V_{stato}} \int_0^\infty 4\pi p^2 dp$$

dove il fattore $\frac{1}{8}$ tiene conto che n_x, n_y, n_z devono essere tutti positivi (1 solo degli 8 "quadranti").

In energia, $E = p^2/2m$, si avrebbe scrivendo $p^2 dp$ come $m\sqrt{2m}\sqrt{E}dE$

$$\sum_n \rightarrow \frac{1}{8} \frac{1}{V_{stato}} 4\pi m \sqrt{2m} \int_0^\infty \sqrt{E} dE$$

Questa espressione ci fa notare che lo stato $E = 0$ (che tecnicamente contribuisce alla sommatoria) non contribuirà all'integrale. Questo non è un problema per i fermioni, perché il numero di particelle nello stato $E = 0$ è al massimo 1, trascurabile rispetto alle altre $N - 1$ particelle. Per i bosoni invece formalmente il numero di particelle nello stato fondamentale potrebbe essere una quantità macroscopica (a $T=0$ sono sicuramente tutte nello stato fondamentale) e quindi il caso $E = 0$ non può essere trascurato. Faremo quindi attenzione, quando considereremo i bosoni, a separare il contributo della sommatoria dello stato fondamentale dagli altri.

Dunque possiamo trasformare tutte le sommatorie in integrali ottenendo

$$\sum_i \exp(-\beta \epsilon_i) = \frac{V}{(2\pi)^3 \hbar^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp$$

e analogamente, semplificando $(2\pi)^3 \hbar^3 = h^3$

$$\beta PV = \ln Q = \pm \frac{V}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \ln [1 \pm z \exp(-\beta p^2/2m)] dp$$

e

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \frac{z \exp(-\beta p^2/2m)}{1 \pm z \exp(-\beta p^2/2m)} dp$$

Queste espressioni possono essere semplificate esprimendo gli integrali in forma adimensionale, cambiando variabile da $\beta p^2/2m$ a y . In questo modo $2p dp \beta/2m = dy$ o $p dp = dy m/\beta$

$$\beta PV = \pm \frac{4\pi V}{h^3} \frac{m}{\beta} \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_0^\infty y^{1/2} \ln [1 \pm z \exp[-y]] dy$$

e

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{4\pi m}{h^3 \beta} \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_0^\infty y^{1/2} \frac{z \exp[-y]}{1 \pm z \exp[-y]} dy$$

e ricordando che

$$\frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2 \beta}}$$

$$\beta P\lambda^3 = \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty y^{1/2} \ln [1 \pm z \exp [-y]] dy$$

e

$$\rho\lambda^3 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty y^{1/2} \frac{z \exp [-y]}{1 \pm z \exp [-y]} dy$$

Nel caso dei bosoni, dobbiamo tenere presente lo stato fondamentale. Per questo conviene isolare il termine corrispondente a $\mathbf{p} = 0$

$$\beta PV = \ln Q = \sum_i \ln \left[\frac{1}{1 - z \exp (-\beta\epsilon_i)} \right] = -\ln [1 - z] - \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln [1 - z \exp (-\beta p^2/2m)] dp$$

e

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} + \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty p^2 \frac{z \exp (-\beta p^2/2m)}{1 - z \exp (-\beta p^2/2m)} dp$$

6.1 $g(z)$ e $f(z)$

Spesso si definisce, per i fermioni

$$\beta P\lambda^3 = f_{5/2}(z) \quad \rho\lambda^3 = f_{3/2}(z)$$

ed analogamente per i bosoni

$$\beta P\lambda^3 = g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln [1 - z]$$

e

$$\rho\lambda^3 = g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z}$$

dove le funzioni f e g sono facilmente individuabili dalle espressioni precedenti. Poiche'

$$z \frac{d}{dz} \beta PV = \langle N \rangle,$$

$g_{3/2}$ e' z per la derivata di $g_{5/2}$ e rispettivamente $f_{3/2}$ e' z per la derivata di $f_{5/2}$.

6.2 Calcolo della $G(\epsilon)$ per il gas ideale

Avremmo potuto trovare gli stessi risultati a partire dalla densita' degli stati

$$G(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) = \sum_{\vec{p}} \delta(\epsilon - \frac{p^2}{2m}).$$

Se passiamo dalla sommatoria all' integrale

$$G(\epsilon) = \frac{V}{h^3} \int 4\pi p^2 dp \delta(\epsilon - \frac{p^2}{2m})$$

Definendo $x = \frac{p^2}{2m}$, $dx = pdp/m$ and $p = \sqrt{2mx}$

$$G(\epsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty m dx \sqrt{2mx} \delta(\epsilon - x) = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m} m^{3/2} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \delta(\epsilon - x) = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m} m^{3/2} \sqrt{\epsilon} \theta(\epsilon)$$

dove la $\theta(\epsilon)$ ci ricorda che $G(\epsilon)$ e' diversa da zero solo per ϵ positivi.

Se ora proviamo a calcolare $\langle N \rangle$ utilizzando la $G(\epsilon)$

$$\langle N \rangle = \int d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} G(\epsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m} m^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} =$$

I coefficienti davanti sono proporzionali a λ^{-3} . Infatti, ricordando che $\lambda^{-1} = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$

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

e definendo $y = \beta\epsilon$

$$V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\beta}} \frac{1}{\beta} \int_0^\infty dy \frac{1}{z^{-1} e^y \pm 1} \sqrt{y} = \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{1}{z^{-1} e^y \pm 1} \sqrt{y} =$$

ritroviamo lo stesso risultato precedentemente ricavato.

6.3 Relazione tra energia e pressione nel gas ideale

Sia nel caso del gas di Fermi che di quello di Bose, l' energia media e' data da

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q^{GC}|_z$$

(notate the Q^{GC} e' funzione di T e z , e la derivata e' a z costante). Abbiamo anche visto che

$$\ln Q^{GC} = \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$

e quindi, poiché' abbiamo visto che l' unica dipendenza da β e' quella in λ , chiamando $\lambda^3 = A\beta^{3/2}$

$$\begin{aligned} -\langle E \rangle &= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{V}{A} f_{5/2}(z) \frac{\partial}{\partial \beta} \beta^{-3/2} = \\ &= -\frac{3}{2} \frac{V}{A} f_{5/2}(z) \beta^{-5/2} = -\frac{3}{2} \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \frac{1}{\beta} \end{aligned}$$

ma poiché'

$$\beta PV = \ln Q^{GC} = \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$

si vede anche che

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} PV \quad \text{o} \quad PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$$

Nel caso classico si ha la stessa relazione. Infatti

$$PV = Nk_B T \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} Nk_B T$$

7 Il gas quantistico ad alta T (fermioni e bosoni). z tende a zero

Se vogliamo capire cosa succede ad alta temperatura, dobbiamo individuare intorno a quale valore di z occorre espandere gli integrali per avere una descrizione del gas quantistico di bosoni e fermioni **non-interagenti** ad alta T . Sebbene siamo in un insieme gran canonico, cerchiamo di capire come devono variare in modo correlato z e T in modo da tenere la densita' costante.

7.1 Cosa vuol dire muoversi a densita' costante

Abbiamo visto che

$$\rho = \frac{1}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dy \frac{y^{1/2}}{e^{yz^{-1}} \pm 1}$$

ed essendo nel GC $\langle N \rangle$ dipende da z , T , V . Supponiamo di voler capire come dobbiamo variare z in modo che $\langle N \rangle / V$ rimanga costante al variare della T (a V fissato). Guardiamo separatamente i due termini

$$A_1 = \frac{1}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad \text{e} \quad A_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dy \frac{y^{1/2}}{e^{yz^{-1}} \pm 1}$$

La T e' presente in $\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ come $T^{-1/2}$. Quindi il termine A_1 creasce con T con una potenza $T^{3/2}$.

Il termine A_2 e' una funzione di zeta. Se ne calcoliamo la derivata (rispetto a zeta) sia per fermioni che bosoni essa e' sempre positiva. Quindi e' un contributo crescente in z . Se vogliamo mantenere ρ costante, dobbiamo dunque quando aumentiamo T , contemporaneamente diminuire z , cioe' a dire che il potenziale chimico deve diventare sempre piu' negativo. Ma z e' un esponenziale, e dunque il suo valore minimo e' zero. Quindi T infinite, a ρ costante, corrisponde a $z \rightarrow 0$. Quindi l' andamento ad alta temperatura e' catturato da una espansione in z con zeta piccolo.

Il limite a bassa densita' e' simile.

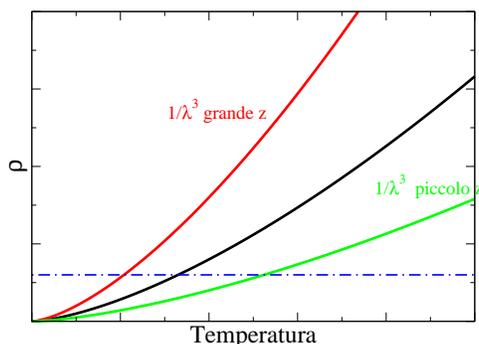


Figure 1: Rappresentazione schematica di ρ vs T per tre valori di z

Anche partendo dal caso classico, che sappiamo dobbiamo recuperare per $\rho \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$, avremmo predetto $z = 0$. Infatti nel caso classico (grand canonico per il gas ideale) avevamo trovato $z = \rho\lambda^3$.

7.2 Quando l' indistinguibilita' attira o respinge

Espandiamo adesso in z intorno a $z=0$. Visto che dobbiamo espandere intorno a $z = 0$, riscriviamo

$$\frac{1}{e^y z^{-1} \pm 1} = \frac{ze^{-y}}{1 \pm ze^{-y}}$$

e sviluppando al primo ordine

$$= ze^{-y}(1 \mp ze^{-y})$$

$$\rho\lambda^3 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dy y^{1/2} ze^{-y}(1 \mp ze^{-y}) =$$

$$\rho\lambda^3 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[z \int y^{1/2} e^{-y} dy \mp z^2 \int y^{1/2} e^{-2y} dy + \dots \right] =$$

e sostituendo nel primo $t = y$ e nel secondo $t = 2y$

$$\rho\lambda^3 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[z \int t^{1/2} e^{-t} dt \mp z^2 \frac{1}{2\sqrt{2}} \int t^{1/2} e^{-t} dt + \dots \right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma(3/2) \left[z \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} z^2 + \dots \right]$$

Ricordando che $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ e chiamando $\rho^* = \rho\lambda^3$

$$\rho^* = \left[z \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} z^2 \right] \rightarrow \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} z^2 + z - \rho^* = 0$$

Risolvendo per z

$$z = \frac{-1 \pm \sqrt{1 \mp \frac{4}{2\sqrt{2}} \rho^*}}{\mp \frac{1}{\sqrt{2}}} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 \mp \sqrt{2} \rho^*}}{\mp \frac{1}{\sqrt{2}}}$$

ed espandendo per ρ^* piccolo, ricordando che $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8}$

$$z = \frac{-1 \pm (1 \mp \frac{\sqrt{2}}{2} \rho^* - \frac{1}{4} \rho^{*2})}{\mp \frac{1}{\sqrt{2}}}$$

o, selezionando la soluzione positiva (che genera densità positive)

$$z = \rho^* \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \rho^{*2}$$

Rifacendo la stessa cosa per PV, ricordando che $\ln(1+x) \approx x - \frac{x^2}{2}$,

$$\beta P \lambda^3 = \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty y^{1/2} (\pm z \exp[-y] - \frac{1}{2} z^2 \exp[-2y]) dy$$

e passando da y a t

$$\beta P \lambda^3 = \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^\infty t^{1/2} (\pm z \exp[-t] dt - \int_0^\infty \frac{t^{1/2}}{\sqrt{2}} \frac{1}{4} z^2 \exp[-t] dt) \right]$$

e poiche' $\int_0^\infty t^{1/2} \exp[-t] dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, si trova cosi

$$\beta P \lambda^3 = (z \mp \frac{z^2}{2^{5/2}})$$

Se ora sostituiamo in $z = \rho^* \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \rho^{*2}$ abbiamo, al secondo ordine,

$$\beta P \lambda^3 = (\rho^* \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \rho^{*2} \mp \frac{\rho^{*2}}{2^{5/2}}) = \rho^* \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \rho^* \right)$$

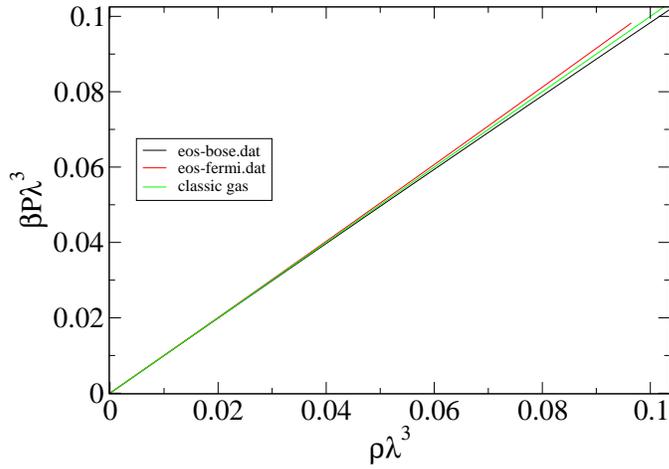


Figure 2: Equazione di stato del gas ideale (Bose, Fermi e Classico)

L'equazione di stato e' mostrata in figura 2. Notiamo infine che $\rho\lambda^3 = N\lambda^3/V$ altro non e' che il volume per particella confrontato con il "volume" della funzione d'onda. Da qui dunque appare chiaro che l'interazione, attrattiva o repulsiva, inizia quando la densita' e' tale che le funzioni d'onda si "sentono".

Possiamo anche guardare il comportamento in temperatura del potenziale chimico, semplicemente calcolando il logaritmo di z

$$\beta\mu = \ln z = \ln(\rho\lambda^3) + \ln\left(1 \pm \frac{1}{2^{3/2}}\rho\lambda^3\right)$$

si vede da qui che μ e' negativo e divergente per $T \rightarrow \infty$ e $\rho \rightarrow 0$.

8 Il gas di fermioni a bassa T

Il caso del gas ideale, in cui ci siamo focalizzati su uno sviluppo per piccoli valori di z , e' valido nel limite di alta temperatura quando $\beta\mu$ e grande e negativo.

Diverso e' il caso della bassa T , dove invece dobbiamo usare un altro approccio per calcolare analiticamente Q^{GC} .

Abbiamo visto che possiamo scrivere

$$\langle N \rangle = \int d\epsilon G(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1}$$

dove $G(\epsilon)$ e' fissata dalla Hamiltoniana, mentre la parte $n(\epsilon)$ dipende da T .

Nel caso dei fermioni, riscriviamo il numero di occupazione medio in funzione della energia con la espressione

$$n(\epsilon) = \frac{z \exp(-\beta\epsilon)}{1 + z \exp(-\beta\epsilon)} = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta\epsilon) + 1} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1}$$

E' interessante il grafico di $n(\epsilon)$. Per $\epsilon = \mu$, $n(\epsilon) = 1/2$. Se guardiamo i valori di $\epsilon < \mu$ ed i valori $\epsilon > \mu$ troviamo che i limiti sono rispettivamente 1 e 0. La funzione $n(\epsilon)$ si comporta come un gradino morbido, nel quale la variazione tra 1 e 0 ha una ampiezza dell'ordine di $|\beta - \mu| \approx k_B T$

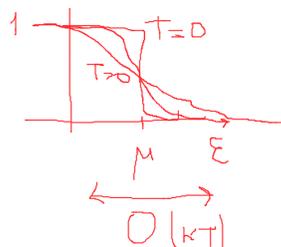


Figure 3: example caption

Questa osservazione puo' essere resa piu' formale, notando che $n(\epsilon) - 1/2 = \frac{1}{2} \tanh(\beta(\epsilon - \mu)/2)$. Infatti

$$\frac{1}{e^x + 1} - \frac{1}{2} = \frac{2 - e^x - 1}{2(e^x + 1)} = \frac{1 - e^x}{2(1 + e^x)} = \frac{e^{-x/2} - e^{x/2}}{2(e^{-x/2} + e^{x/2})}$$

Derivando

$$\frac{d}{d\epsilon} \tanh(\beta(\epsilon - \mu)/2) = \frac{1}{\cosh^2((\beta(\epsilon - \mu)/2))} \frac{\beta}{2}$$

La funzione $\cosh^2(x)$ e' costante per $-1 < x < 1$ e diverge fuori. Quindi la derivata e' di fatto nulla fuori dall'intervallo $-1 < x < 1$. Nel nostro caso il cambio significativo avviene quando l'argomento e' ordine 1. Cioe' quando

$$\beta(\epsilon - \mu)/2 \approx 1$$

cioe' circa

$$\epsilon - \mu \approx k_B T$$

che fa vedere che nel limite $T \rightarrow 0$ la curva \tanh diventa un gradino.

Ricordiamo qui anche che in termini di $n(\epsilon)$ e di numero di stati $g(\epsilon)$, il numero di particelle medio e l'energia si possono scrivere come

$$\langle N \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} n(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon$$

e

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} n(\epsilon)g(\epsilon)\epsilon d\epsilon$$

8.1 T=0 K per gas ideale fermioni (spinless, o non $[g_s]$)

Ora, per $T = 0$ K,

$$n(\epsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1}$$

diventa una funzione gradino. Infatti per $\epsilon - \mu > 0$, $n(\epsilon > \mu) = 0$. Mentre per $\epsilon - \mu < 0$, $n(\epsilon < \mu) = 1$. Questo vuol dire che tutti gli stati con energia minore di μ sono occupati e tutti gli stati con energia maggiore di μ sono vuoti. Questo vuol dire anche che μ corrisponde al livello con energia (di singola particella) maggiore occupato. Questo livello prende il nome di energia di Fermi (ϵ_F)

Poiché $g(\epsilon)$ ha sempre una θ nella sua definizione centrata sul valore minimo di energia, abbiamo che per $T = 0$ K

$$\langle N \rangle = \int_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_F} g(\epsilon)d\epsilon$$

che implicitamente definisce ϵ_F conoscendo $\langle N \rangle$.

Questa relazione puo' essere invertita, per trovare come ϵ_F dipende da $\langle N \rangle$.

Analogamente la energia media diviene

$$\langle E \rangle = \int_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon)d\epsilon$$

Per includere anche la possibilita' che le particelle abbiano anche uno stato di spin, che determina una ulteriore degenerazione, moltiplichiamo la densita' degli stati precedentemente calcolata per un fattore che descrive la degenerazione di spin g_s . Definendo $g(\epsilon) = \frac{4\pi g_s V}{h^3} \sqrt{2} m^{3/2} \sqrt{\epsilon} \theta(\epsilon) = A_F \epsilon^{1/2} \theta(\epsilon)$, con $A_F = \frac{4\pi g_s V}{h^3} \sqrt{2} m^{3/2}$

$$\langle N \rangle = A_F \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon = A_F \frac{\epsilon_F^{3/2}}{3/2}$$

e

$$\epsilon_F = \left(\frac{3 \langle N \rangle}{2 A_F} \right)^{2/3}$$

che possiamo sostituendo il valore di A_F , dopo aver sostituito $\hbar = h/2\pi$, scrivere come

$$\epsilon_F = \left(\frac{3}{2} \langle N \rangle \frac{\sqrt{\pi} h^3}{2(2\pi m)^{3/2} V g_s} \right)^{2/3}$$

da cui, trasformando h in \hbar ,

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 \langle N \rangle}{g_s V} \right)^{2/3}$$

Per completezza notiamo che si puo' anche definire un momento di Fermi come

$$\frac{p_F^2}{2m} = \epsilon_F$$

Lo stesso calcolo si puo' fare a $T=0$ K per l' energia media che ci dara'

$$\langle E \rangle = A_F \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = A_F \frac{\epsilon_F^{5/2}}{5/2}$$

Anche qui, sostituendo A_F troviamo che

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F.$$

Sfruttando $PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$, troviamo per l' equazione di stato

$$PV = \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F$$

Notiamo, infine, che a $T=0$ K, $G = U + PV$ e dunque

$$G = \frac{3}{5} \langle N \rangle \epsilon_F + \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F = \langle N \rangle \epsilon_F$$

che conferma che $\mu = \epsilon_F$.

8.2 T piccola ma finita per il gas ideale di fermioni — potenziale chimico

Guardiamo adesso cosa succede al potenziale chimico per T piccola, ma diversa da zero. In particolare vogliamo sapere come $\langle E \rangle$ varia con T in modo da poter calcolare la sua derivata, il calore specifico.

Andando verso $T = 0$, μ va verso ϵ_F e $z \rightarrow \infty$. Quindi eventuali sviluppi in serie non sono semplici. Il trucco, ideato da Sommerfield, e' quello di espandere la derivata, che ha un massimo, intorno al massimo.

Il numero medio di particelle, scritto come integrale sulla densita' degli stati e'

$$\langle N \rangle = A \int_0^\infty \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} \epsilon^{1/2} d\epsilon = A \beta^{-3/2} \int_0^\infty \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} (\beta\epsilon)^{1/2} d(\beta\epsilon) =$$

$$A\beta^{-3/2} \int_0^\infty \frac{y^{1/2}}{\exp[y] \exp[-\beta\mu] + 1} dy$$

Consideriamo ora la derivata di

$$\frac{d}{dy} \frac{y^{3/2}}{z^{-1} \exp y + 1} = \frac{3}{2} \frac{y^{1/2}}{z^{-1} \exp y + 1} - y^{3/2} \frac{z^{-1} \exp y}{(z^{-1} \exp y + 1)^2}$$

da cui invertendo

$$\int_0^\infty \frac{y^{1/2}}{z^{-1} \exp y + 1} dy = \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{d}{dy} \frac{y^{3/2}}{z^{-1} \exp y + 1} dy + \frac{2}{3} \int_0^\infty y^{3/2} \frac{z^{-1} \exp y}{(z^{-1} \exp y + 1)^2} dy$$

per cui posso scrivere

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= A\beta^{-\frac{3}{2}} \left(\int_0^\infty \frac{y^{1/2}}{\exp y \exp -\beta\mu + 1} dy \right) = \\ &A\beta^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{3} \frac{y^{\frac{3}{2}}}{z^{-1} \exp y + 1} \Big|_{0,\infty} + \frac{2}{3} \int_0^\infty y^{\frac{3}{2}} \frac{z^{-1} \exp y}{(z^{-1} \exp y + 1)^2} dy \right) \end{aligned}$$

Il primo termine, calcolato tra zero ed infinito e' nullo. Nel secondo integrale possiamo, considerando che

$$z^{-1} \exp y = \exp(y - \beta\mu) \equiv \exp(t) \quad y = t + \beta\mu$$

cambiare variabile (e cambiare gli estremi di integrazione)

$$\begin{aligned} &\int_{-\beta\mu}^\infty (t + \beta\mu)^{3/2} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt = \\ &\int_{-\infty}^\infty (t + \beta\mu)^{3/2} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt - \int_{-\infty}^{-\beta\mu} (t + \beta\mu)^{3/2} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \end{aligned}$$

Consideriamo il secondo integrale. Il range di integrazione copre solo numeri negativi. Essendoci un esponenziale nell' integrando, il termine maggiore (quello che contribuisce di piu' all' integrale), viene dalla regione in cui la variabile assume il valore piu' grande (il minore in valore assoluto). Quindi, conta l' estremo di integrazione superiore. Siccome β e' molto grande e μ e un numero positivo (ϵ_F a $T = 0$ K, ma vicino a ϵ_F per T piccola) l'integrando nel range di integrazione ha sempre valori esponenzialmente piccoli e dunque possiamo trascurarlo.

Ricapitolando abbiamo

$$\langle N \rangle = A\beta^{-3/2} \left(\frac{2}{3} \int_{-\infty}^\infty (t + \beta\mu)^{3/2} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \right)$$

Notiamo, e ci sara' utile dopo, che

$$\frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2}$$

e' una funzione pari. Infatti

$$\frac{\exp(-t)}{(\exp(-t) + 1)^2} = \frac{e^{2t}}{e^{2t}} \frac{\exp(-t)}{(\exp(-t) + 1)^2} = \frac{\exp(t)}{(1 + \exp(t))^2}$$

Notiamo anche la medesima funzione ha un massimo a $t = 0$ e decade come $\exp -|t|$ per grandi t . Se sviluppiamo $(t + \beta\mu)^{3/2}$ in serie di Taylor intorno a $t = 0$

$$(t + \beta\mu)^{3/2} \approx (\beta\mu)^{3/2} + \frac{3}{2}(\beta\mu)^{1/2}t + \frac{3}{8}(\beta\mu)^{-1/2}t^2$$

sostituendo l' espansione

$$\langle N \rangle = A\beta^{-3/2} \left(\frac{2}{3} \int_{-\infty}^{\infty} \left((\beta\mu)^{3/2} + \frac{3}{2}(\beta\mu)^{1/2}t + \frac{3}{8}(\beta\mu)^{-1/2}t^2 \right) \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \right)$$

Poiche' $\frac{\exp(t)}{(\exp(t)+1)^2}$ e' pari, sopravvivono solo i termini in t^n con n pari. Dunque

$$\langle N \rangle = A\beta^{-3/2} \left(\frac{2}{3} \int_{-\infty}^{\infty} \left((\beta\mu)^{3/2} + \frac{3}{8}(\beta\mu)^{-1/2}t^2 \right) \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \right)$$

Guardiamo il primo integrale. Poiche'

$$\frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} = -\frac{d}{dt} \frac{1}{(\exp(t) + 1)}$$

troviamo

$$\int \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \frac{1}{(\exp(t) + 1)} = -\frac{1}{(\exp(t) + 1)} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 1$$

Dunque fin qui

$$\langle N \rangle = A\beta^{-3/2} \left(\frac{2}{3}(\beta\mu)^{3/2} + \frac{1}{4}(\beta\mu)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} t^2 \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \right)$$

L' integrale residuo e' uguale a $\frac{\pi^2}{3}$. E' un caso della formula piu' generale dell' integrale che definisce la funzione di Riemann $\zeta(n)$,

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} t^n \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt = 2n(n-1)!(1-2^{1-n})\zeta(n)$$

i cui valori per n piccolo sono

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}$$

da cui, per i casi di nostra rilevanza

$$I_0 = 1 \quad I_2 = 2 * 2 * 1 * (1 - 1/2)\zeta(2) = 2\zeta(2) = \frac{\pi^2}{3}$$

Troviamo dunque cosi'

$$\langle N \rangle = A\beta^{-3/2} \left(\frac{2}{3}(\beta\mu)^{3/2} + \frac{1}{4}(\beta\mu)^{-1/2} \frac{\pi^2}{3} \right)$$

Se ci ricordiamo che

$$\langle N \rangle = \frac{2}{3}A\epsilon_F^{3/2}$$

possiamo riscrivere

$$(\beta\epsilon_F)^{3/2} = (\beta\mu)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}(\beta\mu)^{-1/2}$$

o equivalentemente

$$\begin{aligned} (\beta\mu)^{3/2} &= (\beta\epsilon_F)^{3/2} - \frac{\pi^2}{8}(\beta\mu)^{-1/2} = (\beta\epsilon_F)^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{8}(\beta\mu)^{-1/2}(\beta\epsilon_F)^{-3/2} \right] = \\ &(\beta\epsilon_F)^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{8}\beta^{-2}\mu^{-1/2}\epsilon_F^{-3/2} \right] \end{aligned}$$

o

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{8}\beta^{-2}\mu^{-1/2}\epsilon_F^{-3/2} \right]^{2/3} = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{8}(k_B T)^2 \mu^{-1/2} \epsilon_F^{-3/2} \right]^{2/3}$$

Poiche' T tende a zero posso espandere trovando

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} \epsilon_F^{-3/2} \right]$$

e risolvendo per ricorrenza

$$\mu \approx \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \epsilon_F^{-1/2} \epsilon_F^{-3/2} \right] \approx \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]$$

8.3 T piccola per il gas ideale di fermioni — energia

Visto che $g(\epsilon)$ a $T = 0$ K e' una funzione a gradino l' energia a $T = 0$ K puo' essere scritta

$$\langle E(T = 0) \rangle = \int_0^{\epsilon_F} A\epsilon^{1/2}\epsilon d\epsilon = A\frac{2}{5}\epsilon_F^{5/2}$$

Ripetiamo (in modo del tutto analogo a quanto fatto per il potenziale chimico) il calcolo per l' energia a temperatura piccola ma finita

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= A \int_0^\infty \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} \epsilon^{1/2} \epsilon d\epsilon = A\beta^{-5/2} \int_0^\infty \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} (\beta\epsilon)^{3/2} d(\beta\epsilon) = \\ &= A\beta^{-5/2} \int_0^\infty \frac{y^{3/2}}{\exp[y] \exp[-\beta\mu] + 1} dy \end{aligned}$$

Consideriamo ora la derivata di

$$\frac{d}{dy} \frac{y^{5/2}}{z^{-1} \exp y + 1} = \frac{5}{2} \frac{y^{3/2}}{z^{-1} \exp y + 1} - y^{5/2} \frac{z^{-1} \exp y}{(z^{-1} \exp y + 1)^2}$$

da cui invertendo la relazione ed integrando

$$\int_0^\infty \frac{y^{3/2}}{z^{-1} \exp y + 1} dy = \frac{2}{5} \int_0^\infty \frac{d}{dy} \frac{y^{5/2}}{z^{-1} \exp y + 1} dy + \frac{2}{5} \int_0^\infty y^{5/2} \frac{z^{-1} \exp y}{(z^{-1} \exp y + 1)^2} dy$$

per cui posso scrivere, ricopiando la definizione di $\langle E \rangle$,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= A\beta^{-5/2} \left(\int_0^\infty \frac{y^{3/2}}{\exp y \exp -\beta\mu + 1} dy \right) = \\ &= A\beta^{-5/2} \left(\frac{2}{5} \frac{y^{5/2}}{z^{-1} \exp y + 1} \Big|_{0,\infty} + \frac{2}{5} \int_0^\infty y^{5/2} \frac{z^{-1} \exp y}{(z^{-1} \exp y + 1)^2} dy \right) \end{aligned}$$

Il primo termine, calcolato tra zero ed infinito e' nullo. Nel secondo integrale possiamo, considerando che

$$z^{-1} \exp y = \exp(y - \beta\mu) \equiv \exp(t)$$

cambiare variabile $t = y - \beta\mu$, $dt = dy$,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty y^{5/2} \frac{z^{-1} \exp y}{(z^{-1} \exp y + 1)^2} dy &= \int_{-\beta\mu}^\infty (t + \beta\mu)^{5/2} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt = \\ &= \int_{-\infty}^\infty (t + \beta\mu)^{5/2} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt - \int_{-\infty}^{-\beta\mu} (t + \beta\mu)^{5/2} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \end{aligned}$$

Siccome β e' molto grande e μ e un numero positivo (ϵ_F a $T = 0$ K, ma vicino a ϵ_F per T piccola), il secondo integrale copre una regione di valori di t grandi in modulo e negativi. Qui l'integrando nel range di integrazione ha sempre valori esponenzialmente piccoli e dunque possiamo trascurarlo.

Ricapitolando abbiamo

$$\langle E \rangle = A\beta^{-5/2} \left(\frac{2}{5} \int_{-\infty}^{\infty} (t + \beta\mu)^{5/2} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \right)$$

se adesso sviluppiamo $(t + \beta\mu)^{5/2}$ in serie di Taylor

$$(t + \beta\mu)^{5/2} \approx (\beta\mu)^{5/2} + \frac{5}{2}(\beta\mu)^{3/2}t + \frac{15}{8}(\beta\mu)^{1/2}t^2$$

sostituendo l' espansione

$$\langle E \rangle = A\beta^{-5/2} \left(\frac{2}{5} \int_{-\infty}^{\infty} \left((\beta\mu)^{5/2} + \frac{5}{2}(\beta\mu)^{3/2}t + \frac{15}{8}(\beta\mu)^{1/2}t^2 \right) \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \right)$$

Come prima, poiche' $\frac{\exp(t)}{(\exp(t)+1)^2}$ e' pari, sopravvivono solo i termini in t^n con n pari. Dunque

$$\langle E \rangle = A\beta^{-5/2} \left(\frac{2}{5} \int_{-\infty}^{\infty} \left((\beta\mu)^{5/2} + \frac{15}{8}(\beta\mu)^{1/2}t^2 \right) \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt \right)$$

Gli integrali sono identici a quelli precedentemente calcolati. L' integrale di

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt = 1 \quad \text{e} \quad \int_{-\infty}^{\infty} t^2 \frac{\exp(t)}{(\exp(t) + 1)^2} dt = \frac{\pi^2}{3}$$

e dunque

$$\langle E \rangle = A\beta^{-5/2} \left(\frac{2}{5}(\beta\mu)^{5/2} + \frac{3}{4}(\beta\mu)^{1/2} \frac{\pi^2}{3} \right)$$

Se dividiamo per $\langle E(T = 0) \rangle$

$$\frac{\langle E \rangle}{\langle E(T = 0) \rangle} = \frac{\langle E \rangle}{A \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2}} = \frac{A}{A \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2}} \left(\frac{2}{5} (\mu)^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (\mu)^{1/2} \beta^{-2} \right)$$

che possiamo riscrivere, sostituendo μ con ϵ_F

$$\frac{\langle E \rangle(T)}{\langle E(T = 0) \rangle} = 1 + \frac{\pi^2}{4} \frac{5}{2} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 = 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2$$

8.4 C_V e teorema di Nerst (3 legge della termodinamica)

Possiamo adesso calcolare il calore specifico del sistema derivando l'energia che abbiamo calcolato, che va a zero linearmente con T .

$$C_V = \frac{d}{dT} \langle E \rangle(T) = \langle E(T=0) \rangle \frac{5\pi^2}{4\epsilon_F^2} k_B^2 T$$

Ricordando che gli elettroni liberi in un metallo sono descrivibili in prima approssimazione come un gas di elettroni confinato nel volume del metallo, e' stato possibile verificare che effettivamente il contributo elettronico al calore specifico e' lineare nella temperatura.

Questo risultato e' consistente con il terzo principio della termodinamica che impone come abbiamo visto a C_V di annullarsi per $T \rightarrow 0$.

Ripassando, ricordiamo che in generale

$$dE = TdS - PdV \quad \rightarrow \quad C_V = T \frac{dS}{dT} \Big|_V \quad \rightarrow \quad dS = \frac{C_V}{T} dT$$

Il teorema di Nerst enuncia che $S(T=0) = 0$. Dunque

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

Vediamo che se C_V fosse costante o diversa da 0 a $T=0$ K, l'integrale non sarebbe nullo, neanche se calcolato in zero. Quindi dobbiamo assumere che C_V vada come T^α in modo che

$$S(T) = \int_0^T \frac{T^\alpha}{T} dT = \frac{1}{\alpha} T^\alpha$$

che richiede $\alpha > 0$.

9 Bosoni a bassa T

Guardiamo adesso il comportamento del gas ideale nel caso di Bosoni. Come abbiamo visto la $G(\epsilon) \sim \epsilon^{1/2}$ in $D=3$ (ed e' importante ricordare che la dimensione dello spazio, attraverso la modulazione della $G(\epsilon)$ gioca un ruolo rilevante).

Iniziamo con il guardare qualitativamente il comportamento di $n(\epsilon)$ vs ϵ , la funzione che nel caso dei fermioni avevamo visto essere una tangente iperbolica.

Riscriviamo la formula per i bosoni

$$n(\epsilon) = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon} - 1} \quad \langle N \rangle = \frac{V}{\lambda^3} \int \frac{y^{1/2}}{e^y z^{-1} - 1} dy$$

La formula mostra che $n(\epsilon)$ diverge per $\epsilon = \mu$. Il punto importante e' capire dove sta μ rispetto al valore minore di ϵ . Ad alta T $z \rightarrow 0$ (a densita' costante) μ e' grande e negativo mentre le energie della particella sono positive. Quindi si campiona solo la coda esponenziale di $n(\epsilon)$, che ci ridu' il caso classico.

Vediamo che succede abbassando T . Siccome c'e' un $T^{3/2}$ in λ^{-3} , e siccome la funzione $\int \frac{y^{1/2}}{e^y z - 1} dy$ e' monotona in z , se vogliamo mantenere la densita' costante, z deve crescere. Quindi, raffreddando $dT < 0$ ma $dz > 0$. Cosa fa μ ? Siccome

$$z = e^{\beta\mu} \rightarrow dz = \frac{\partial z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial z}{\partial \mu} d\mu$$

$$dz = \mu e^{\beta\mu} d\beta + \beta e^{\beta\mu} d\mu$$

da cui

$$d\mu = \frac{1}{\beta} e^{-\beta\mu} dz - \mu d \ln(\beta) = \frac{1}{\beta} e^{-\beta\mu} dz + \mu d \ln(T) = \frac{1}{\beta} e^{-\beta\mu} dz + \mu \frac{dT}{T} > 0$$

visto che $\mu < 0$ e $dT < 0$. Quindi, raffreddando μ cresce. Poiche' ci ricordiamo che μ deve sempre essere minore della energia dello stato fondamentale, ne consegue che, al massimo, μ crescendo puo' raggiungere ϵ_{min} . Abbiamo detto che μ e' sempre minore di zero per il gas ideale, proprio perche' sappiamo che $\mu < \epsilon_{min} = 0$.

Gia' graficamente vediamo che abbiamo due possibilita'. O che solo a $T = 0$ K, $\mu = \epsilon_{min}$, come ci aspettiamo dal fatto che a $T = 0$ K tutte le particelle devono essere nello stato fondamentale, oppure puo' in linea di principio succedere che $\mu = \epsilon_{min}$ ad una T finita. In questo caso, lo stato fondamentale viene popolato da una quantita' macroscopica di particelle. Questo fenomeno prende il nome di condensazione di BE.

9.1 Condensazione di Bose-Einstein per il gas ideale in 3 D

Ridiscutiamo bene il passaggio dalla somma di stati all' integrale sui momenti (o sulle energie)

Quando passiamo dalla sommatoria al continuo, il passaggio e' corretto se nel volume $4\pi p^2 dp$ sono contenuti molti stati. Oppure, se dove sono presenti pochi stati (nel caso specifico per $\epsilon \rightarrow \epsilon_{min} = 0$) la funzione su cui si integra e' trascurabile (nel caso specifico $n(\epsilon)$). Nel caso dei bosoni, questa seconda approssimazione non e' verificata visto che $n(\epsilon_{min})$, quando $\mu = \epsilon_{min}$ diverge. Quindi, in questo caso limite ($\mu = \epsilon_{min}$) la sommatoria e l' integrale darebbero risultati diversi. Una maniera per evitare di tagliare arbitrariamente lo stato ϵ_{min} , e' quella di applicare il passaggio da sommatoria ad integrale a tutti gli stati eccetto ϵ_{min} , per il quale calcoliamo esattamente il contributo di $n(\epsilon_{min})$. Troviamo cosi'

$$\rho = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$$

dove $\langle n_0 \rangle = \frac{1}{z^{-1}-1} = \frac{z}{1-z}$.

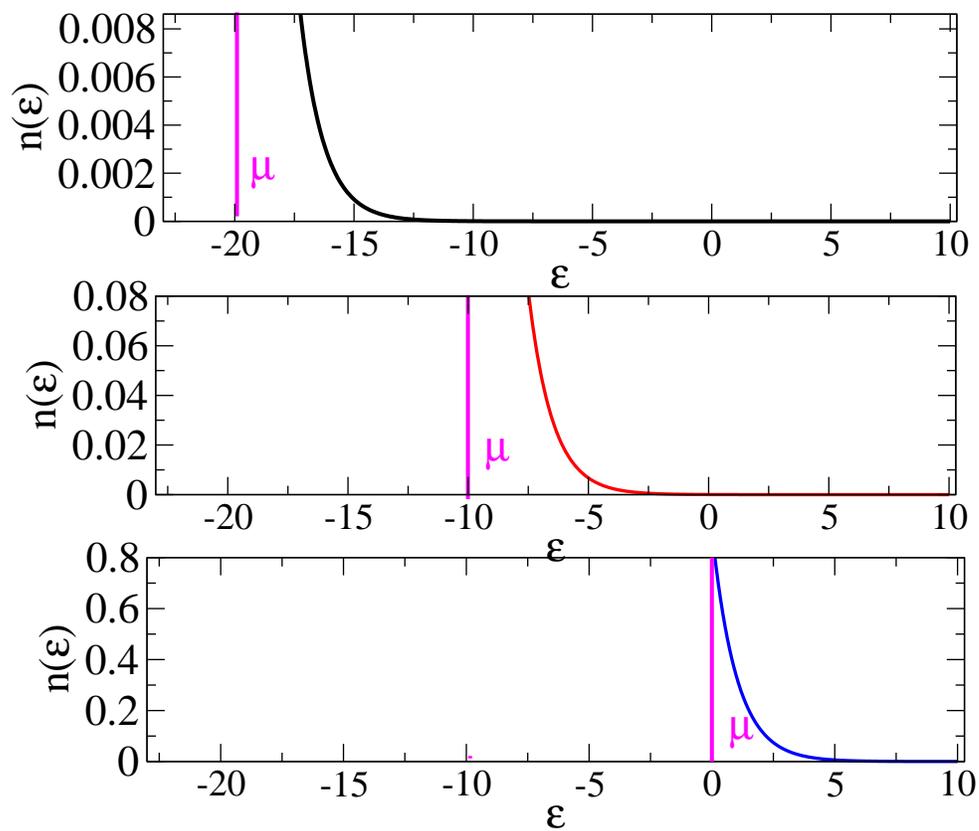


Figure 4: Esempio della dipendenza del numero di occupazione dalla energia per 3 diversi valori di μ .

Notiamo che il termine $\frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$, eccetto che per $z \rightarrow 1$, e' un termine che tende a zero nel limite termodinamico, mentre ρ e $\frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$ sono quantita' intensive. Dunque la presenza di questo termine aggiuntivo e' significativa solo per $z \rightarrow 1$.

Chiamando $\frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) = \tilde{\rho}$ e $\rho_0 = \langle n_0 \rangle / V$,

$$\rho = \tilde{\rho} + \rho_0$$

dove ρ_0 indica la densita' del cosi detto condensato, cioe' la densita' delle particelle che occupano lo stato fondamentale del sistema.

Cerchiamo espressamente la soluzione per z . Iniziamo a considerare il caso di $z < 1$, dove quindi nel limite termodinamico $\rho_0 = 0$.

Graficamente possiamo trovare la soluzione per z uguagliando $\rho \lambda^3$ con $g_{3/2}(z)$. La funzione $g_{3/2}(z)$ converge in tutto l' intervallo $0 \leq z \leq 1$. A $z = 1$ la derivata di $g_{3/2}$ diverge ma in $z = 1$ $g_{3/2}(1) = \zeta(\frac{3}{2}) = 2.612$, dove ζ e' la funzione zeta di Riemann. La funzione $g_{3/2}(z)$ e' mostrata in figura insieme a 4 differenti valori di $\rho \lambda^3$. Ricordando che se lavoriamo a densita' costante, $\rho \lambda^3$ dipende solo da $T^{-3/2}$ e dunque progressivamente cresce al diminuire di T .

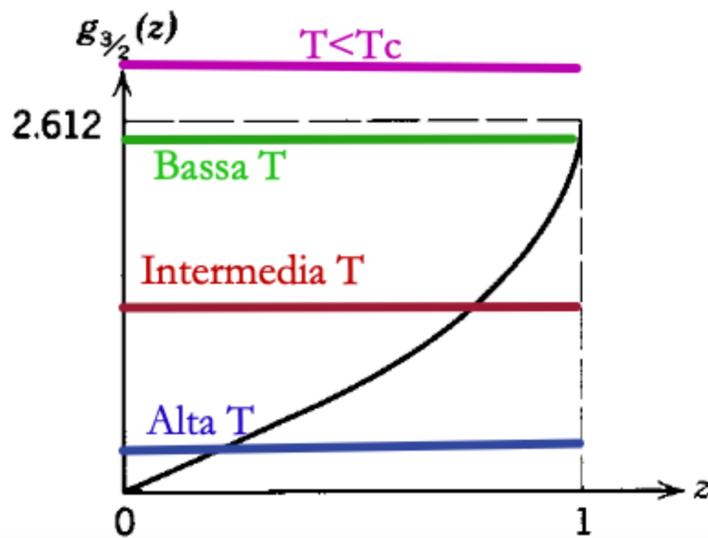


Figure 5: Grafico della funzione $g_{3/2}(z)$ e di 4 specifici valori di $\rho \lambda^3$, corrispondenti a 4 different temperature. Per basse T (curva magenta) non c'e' soluzione possibile senza invocare il contributo di $\langle n_0 \rangle$.

In altre parole, se riscriviamo l' equazione per ρ come

$$\lambda^3 \frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \lambda^3 \rho - g_{3/2}(z)$$

notiamo che, poiche' $0 < g_{3/2}(z) < 2.612$ se $\lambda^3 \rho$ e' minore di $g_{3/2}(1)$ allora e' possibile trovare un valore di z tale che $g_{3/2}(z) = \lambda^3 \rho$ e dunque $\langle n_0 \rangle = 0$. Pero' se $\lambda^3 \rho > g_{3/2}(1)$ allora l' unica possibilita' di soddisfare l' equazione e' che $\langle n_0 \rangle$ sia diverso da zero. Quindi,

$$\lambda^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \quad \rightarrow \quad \langle n_0 \rangle > 0$$

La "transizione" avviene dunque quando $\lambda^3(T_c)\rho = g_{3/2}(1)$ dove abbiamo esplicitato la dipendenza da T tutta inclusa in λ^3 .

Quando dunque $\lambda^3 \rho \geq g_{3/2}(1)$ un numero finito di particelle occupa lo stato fondamentale, formando quello che prende il nome di condensato. Il gas di bosoni diventa un sistema "misto" formato dal condensato e dalle rimanenti particelle.

Per ogni valore di ρ , poiche' $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ esiste una temperatura a cui questa condizione viene raggiunta. Nel caso del gas ideale che stiamo studiando la temperatura critica e' calcolabile dalla condizione

$$\rho \lambda^3(T_c) = g_{3/2}(1)$$

corrispondente a

$$\left(\sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T_c}} \right)^3 \rho = g_{3/2}(1) \quad \frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T_c} = \left(\frac{g_{3/2}(1)}{\rho} \right)^{2/3} \quad k_B T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \left(\frac{\rho}{g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}$$

Invece, per $T < T_c$ possiamo calcolare la densita' del condensato sfruttando proprio la relazione precedente che lega $\rho \lambda^3(T_c)$ a $g_{3/2}(1)$. Abbiamo cosi, per $T < T_c$

$$\rho_0 = \rho - \tilde{\rho}(z=1) = \rho - \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda^3} = \rho - \rho \frac{\lambda^3(T_c)}{\lambda^3(T)} = \rho \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$

Una analoga relazione puo' essere trovata fissando T al variare di ρ , individuando cosi' ρ_c . In questo caso abbiamo

$$\rho_c = \lambda^{-3} g_{3/2}(1)$$

Possiamo scrivere

$$\rho_0 = \rho - \tilde{\rho}(z=1) = \rho - \rho_c$$

Riassumendo,

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{N_0}{N} = \begin{cases} 0 & \rho\lambda^3 \leq g_{3/2}(1) \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = 1 - \frac{\rho_c}{\rho} & \rho\lambda^3 \geq g_{3/2}(1) \end{cases}$$

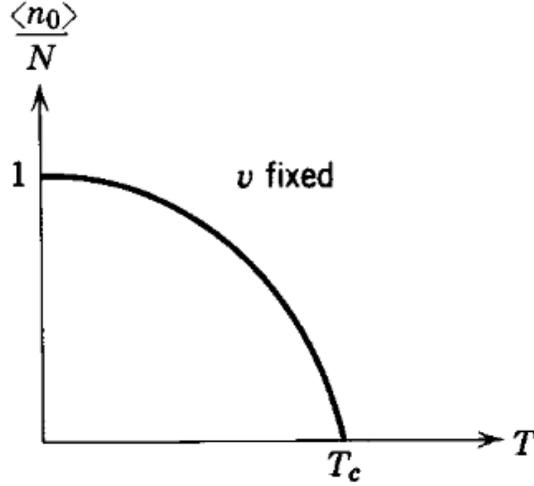


Figure 6: Andamento della frazione di particelle nel condensato di Bose al variare di T

9.1.1 Energia e Pressione nella condensazione di BE

Anche per il calcolo della energia occorre nel caso dei bosoni fare attenzione alla possibile presenza del condensato.

Nel caso del gas ideale (ma non negli altri sistemi) $\epsilon_{min} = 0$ e dunque basta preoccuparsi della parte rimanente (non-condensato)

Sfruttiamo la relazione

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}k_B T \beta PV = \frac{3}{2}k_B T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

Notate che il pezzo del condensato (che non contribuisce nel caso del gas ideale), diventa intensivo solo per $T < T_c$.

Per $T > T_c$ la dipendenza da T viene sia da T che da z . E quindi

$$\langle E \rangle \sim T^{5/2} g_{5/2}(z) \quad C_v \sim \frac{5}{2} T^{3/2} g_{5/2}(z) + T^{5/2} \frac{dg_{5/2}(z)}{dz} \frac{dz}{dT}$$

cioe' si aggiunge un altro contributo a C_v . Ad alta T naturalmente le formule daranno il comportamento classico $\frac{3}{2}k_B$.

A basse T invece abbiamo capito che per $T < T_c$ $z = 1$. Quindi non c'e' piu' dipendenza di T da z .

$$\langle E \rangle \sim T^{5/2} \quad C_v \sim T^{3/2}$$

Il disegno di C_v vs T in Fig. 11 mostra una cuspidi a $T = T_c$. Il calore specifico mostra dunque una discontinuita' della derivata a T_c . La transizione λ dell' He^4 (un bosone) e' interpretabile come effetto di una condensazione BE . Non e' infatti presente in He^3 (un fermione).

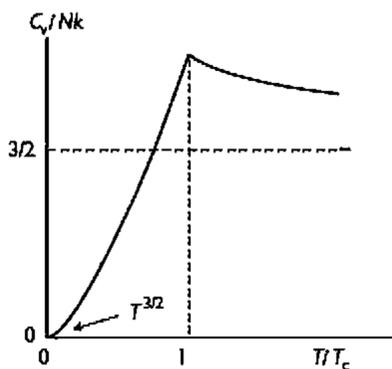


Figure 11.7 Specific heat of Ideal Bose gas.

Figure 7: Comportamento del calore specifico nella transizione BE

9.2 Taglia finita

E' interessante guardare come avviene la transizione critica nel limite termodinamico, focalizzandoci sui casi in cui il volume non e' infinito. La figura 8 mostra i due contributi a $\rho\lambda^3$ nel caso di volumi progressivamente maggiori. Sommando le due curve si vede bene che, per V finito, non esiste una vera e propria transizione critica. Il sistema trova sempre una soluzione per ogni z .

Pero' se guardiamo a che distanza da $z = 1$ si notano differenze tra il caso a V finito ed il caso a volume infinito, ci accorgiamo che queste differenze si osservano per $z - 1 \approx \frac{1}{V}$. E quindi, di fatto, per sistemi macroscopici, indistinguibili dal caso $z = 1$.

Il grafico di z vs T in Fig. 9 fa capire questo fenomeno.

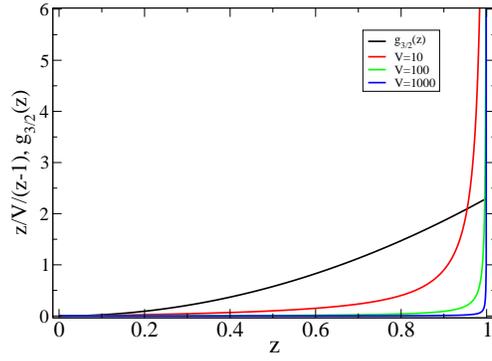


Figure 8: Fenomeni di taglia finita

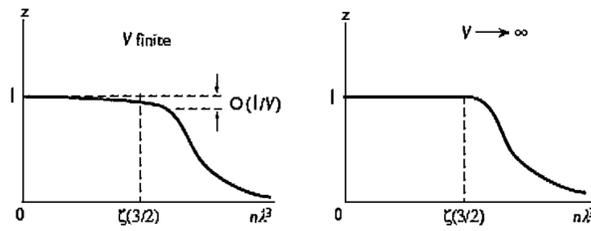


Figure 9: The fugacity approaches different limiting functions for different ranges of $n\lambda^3$, in the infinite-volume limit.

Figure 9: Effetti di taglia finita su $z(T)$.

9.3 Generalizzazione

Fino ad adesso abbiamo studiato il caso del gas ideale in 3 dimensioni per il quale la densità degli stati va come $\epsilon^{1/2}$ e per il quale la funzione $g_{3/2}$ non diverge mai nel range $0 \leq z \leq 1$. Però la densità degli stati può essere variata cambiando la dimensione dello spazio (per esempio in una e due dimensioni) o inserendo un potenziale esterno.

Due sono le variazioni da considerare rispetto a quanto fatto per il gas ideale in 3 dimensioni. La prima è il fatto che lo stato di minima energia potrebbe avere una energia diversa da zero. La seconda, potrebbe essere che l'integrale "equivalente" a $g_{3/2}$ potrebbe non convergere per $\mu = \epsilon_{min}$. In questo caso, come schematizzato nella figura 10, il valore $\mu = \epsilon_{min}$ si raggiungerebbe solo a $T = 0$ K. L'esistenza di una condensazione di BE a temperatura finita richiede dunque in integrale sui livelli energetici del numero medio di occupazione convergente per $\mu = \epsilon_{min}$.

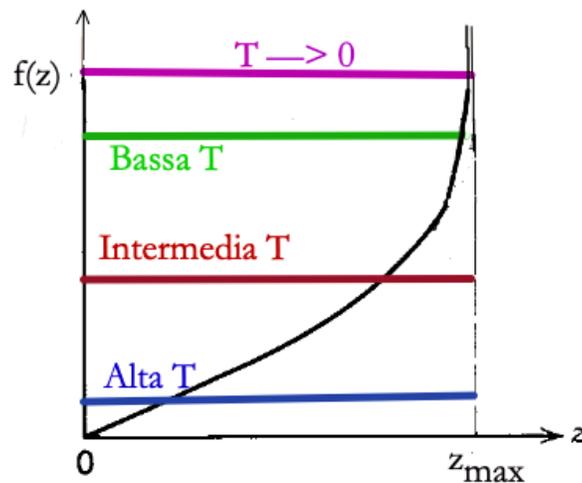


Figure 10: Grafico della funzione generica g (integrale del numero di occupazione pesato dalla densità degli stati) e di 4 specifici valori di $\rho\lambda^3$, corrispondenti a 4 differenti temperature. A causa della divergenza al valore massimo di $z = e^{\beta\epsilon_{min}}$, c'è sempre un valore di z per il quale $g(z)$ uguaglia $\rho\lambda^3$

Possiamo ripetere il concetto in formule dicendo che se generalizziamo il calcolo a sistemi diversi dal gas ideale, la temperatura critica è data dalla condizione

$$\rho = \tilde{\rho}(z_{max}) = \tilde{\rho}(\epsilon_{min})$$

(visto che $z_{max} = \exp(\beta\epsilon_{min})$). Se esiste una T finita per la quale è possibile trovare una

soluzione a questa equazione, allora esisterà una condensazione di BE. In termini di $g(\epsilon)$ questo vuol dire che l' integrale che definisce $\langle N \rangle$

$$\langle N \rangle = \int g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta_c(\epsilon - \epsilon_{min})} - 1} d\epsilon$$

deve convergere. Il valore di β_c ci da' T_c . Se l' integrale non converge vuol dire che non ci sara' condensazione di BE

9.4 Ri-detto

Per capire se esiste o non esiste una temperatura critica (di condensazione BE) occorre guardare il comportamento del numero di particelle in stati diversi da quello fondamentale, cioe' nel caso in cui μ assuma il valore piu' grande possibile (ϵ_{min}) l' integrale

$$\langle N_{non-condensato}(T, \mu = \epsilon_{min}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_{min})} - 1} d\epsilon$$

Supponiamo che $g(\epsilon) = A(\epsilon - \epsilon_{min})^\alpha$, con A costante. Allora questo integrale puo' essere espresso come

$$\langle N_{non-condensato}(T, \mu = \epsilon_{min}) \rangle = \int_{\epsilon_{min}}^{\infty} g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_{min})} - 1} d\epsilon = \int_{\epsilon_{min}}^{\infty} A(\epsilon - \epsilon_{min})^\alpha \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_{min})} - 1} d\epsilon$$

e definendo $y = \beta(\epsilon - \epsilon_{min})$

$$= \frac{A}{\beta^{\alpha+1}} \int_0^{\infty} \frac{y^\alpha}{e^y - 1} dy = \frac{A}{\beta^{\alpha+1}} \Gamma[\alpha + 1] \xi[\alpha + 1]$$

Se questo integrale converge (se $\alpha > 0$), uguagliando $\frac{A}{\beta_c^{\alpha+1}} \Gamma[\alpha + 1] \xi[\alpha + 1]$ ad N , si trova la temperatura di BE.

$$k_B T_c = \left(\frac{N}{A \Gamma[\alpha + 1] \xi[\alpha + 1]} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}}$$

Se valutassimo l' integrale per temperature inferiori a T_c (essendo z sempre uguale a $e^{\beta\epsilon_{min}}$), le funzioni $\Gamma[\alpha + 1] \xi[\alpha + 1]$ non cambierebbero, e dunque il numero di particelle in stati non condensati progressivamente diminuisce, azzerandosi a $T = 0K$.

In altre parole, per $T > T_c$, z e' proprio il valore per cui l' integrale

$$\langle N_{non-condensato}(T, z) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon$$

e' tale che

$$N = \langle N_{non-condensato}(T, z) \rangle$$

Prima o poi, se l' integrale converge, si arrivera' ad una temperatura per la quale per il maggiore valore possibile di z , $z_{max} = e^{\beta\epsilon_{min}}$,

$$N = \langle N_{non-condensato}(T_c, z_{max}) \rangle$$

Questa temperatura definisce T_c . Per temperature minori di T_c ,

$$\langle N_{non-condensato}(T < T_c, z_{max}) \rangle < N$$

e le particelle che mancano sono dunque nel condensato.

9.5 Ultime cose

Ci sono alcune cose interessanti riguardo al condensato BE . Nella fase condensata, se teniamo la T costante e variamo la densita', la pressione non cambia con la densita', come nella regione di coesistenza gas-liquido. Infatti, $PV = 2/3E$ ed E per $T < T_c$ non dipende da ρ . L' equazione di stato e' mostrata in Fig. 11, che mostra una forte analogia con le transizioni del primo ordine.

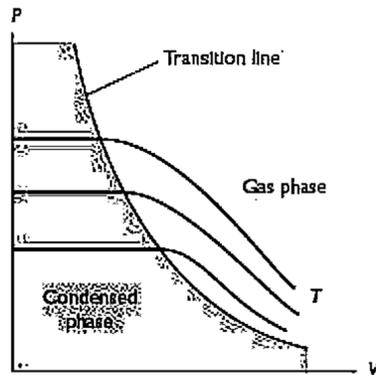


Figure 11.6 Qualitative isotherms of the ideal Bose gas. The Bose-Einstein condensation shows up as a first-order phase transition.

Figure 11: Equazione di stato per la transizione BE

9.5.1 Gas di elettroni in 1 e 2 D

Se calcoliamo la densita' degli stati per un gas di elettroni liberi in 1 e 2 dimensioni troviamo rispettivamente

In 1 dimensione

$$g_{1D}(\epsilon) = \sum_{p_x} \delta\left(\epsilon - \frac{p_x^2}{2m}\right) = \frac{L}{\hbar\pi} \int dp \delta\left(\epsilon - \frac{p^2}{2m}\right) = \frac{L}{\hbar\pi} \sqrt{\frac{m}{2}} \int \frac{dx}{x} \delta(\epsilon - x)$$

e quindi

$$g_{1D}(\epsilon) = \frac{A}{\epsilon} \theta(\epsilon)$$

In 2 dimensioni

$$g_{2D}(\epsilon) = \sum_{p_x, p_y} \delta\left(\epsilon - \frac{p^2}{2m}\right) = \left(\frac{L}{\hbar\pi}\right)^2 \int 2\pi p dp \delta\left(\epsilon - \frac{p^2}{2m}\right) = \left(\frac{L}{\hbar\pi}\right)^2 2\pi m \int dx \delta(\epsilon - x)$$

e quindi

$$g_{2D}(\epsilon) = A\theta(\epsilon)$$

Se ora esaminiamo $n(\epsilon)$, troviamo che nel caso di $D = 1$

$$n_{1D}(\epsilon) = A \int_0^\infty \frac{1}{\epsilon} \frac{1}{ze^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon$$

Nel limite $z \rightarrow 1$,

$$n_{1D}(\epsilon) \sim \int_0^\infty \frac{1}{\epsilon} \frac{1}{\beta\epsilon} d\epsilon$$

che mostra che l' integrale diverge come ϵ^{-1} .

Nel caso 2D

$$n_{2D}(\epsilon) = A \int_0^\infty \frac{1}{ze^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon$$

Nel limite $z \rightarrow 1$,

$$n_{2D}(\epsilon) \sim \int_0^\infty \frac{1}{\beta\epsilon} d\epsilon$$

che diverge come $\log \epsilon$.

Quindi, in 1 e 2 dimensioni non e' presente condensazione di Bose Einstein per un gas di elettroni.