

1 Gas perfetto e statistiche quantistiche

1.1 Combinatoria

Un macrostato termodinamico e' definito dal numero di particelle N , dall'energia E , dal volume \mathcal{V} e da altre variabili termodinamiche. Un microstato e' definito dalla collezione delle variabili microscopiche che descrivono ciascuna particella, ad esempio $(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}, \sigma_i)$.

Si parte dall'assioma che vi sia eguale probabilita' a priori perche' si realizzi un qualunque microstato compatibile con quel determinato macrostato. Consideriamo un sistema di particelle non interagenti. Lo spettro dell'hamiltoniana e' costruito a partire dai livelli di singola particella ϵ_j . In particolare l'energia totale sara' $E = \sum_j^\infty n_j \epsilon_j$ dove $n_j = 0, 1, \dots$ a seconda che quel livello j compaia nella somma n_j volte (ovvero vi siano n_j particelle che "occupano" quel livello).

Partiamo dal quesito combinatorio seguente: troviamo il numero di modi in cui distribuire n_j particelle in g_j livelli.

Si danno tre casi: *a*) particelle distinguibili (statistica di Boltzmann), *b*) particelle indistinguibili (statistica di Bose); *c*) particelle indistinguibili (statistica di Fermi) .

In particolare esemplifichiamo scegliendo $n_j = 2$ e $g_j = 3$.

Statistica di Boltzmann

$$\begin{array}{ccc|ccc|ccc}
 -- & -- & -12- & \uparrow & -- & -2- & -2- & \uparrow & -- & -1- & -1- \\
 -- & -12- & -- & & -2- & -1- & -- & & -1- & -2- & -- \\
 -12- & -- & -- & & -1- & -- & -1- & & -2- & -- & -2-
 \end{array} = 9 = 3^2 = g^n$$

Ogni particella puo' occupare i g stati.

Statistica di Bose

$$\begin{array}{ccc|ccc}
 -- & -- & -oo- & \uparrow & -- & -o- & -o- \\
 -- & -oo- & -- & & -o- & -o- & -- \\
 -oo- & -- & -- & & -o- & -- & -o-
 \end{array} = 6 = \frac{4!}{2!2!} = \binom{n+g-1}{n}$$

Su ogni livello possono andare un numero qualsiasi di particelle. Il combinatorio deriva dall'allineare a caso n particelle e $g-1$ setti divisori (per g intervalli) lungo una linea. Cio' si puo' fare nel numero di modi indicato sopra.

Statistica di Fermi

$$\left\{ \begin{array}{ccc} -- & -o- & -o- \\ -o- & -o- & -- \\ -o- & -- & -o- \end{array} \right. = 3 = \frac{3!}{2!1!} = \binom{g}{n}$$

In questo caso in ogni livello non puo' andare piu' di una particella. Su g livelli, la prima puo' andare in g modi, la seconda in $g - 1$ modi, la terza in $g - 2$ modi, etc. Di qui il combinatorio $g(g - 1)...(g - n + 1)/n!$ dove il denominatore nasce dalla necessita' di dividere per le permutazioni delle particelle che comportano distribuzioni equivalenti.

Per un sistema formato da molte particelle, un dato valore di E e' ottenibile da tante diverse sequenze $\{n_j\}$, ovvero e' compatibile con un numero molto alto di microstati. Inoltre l'energia totale E puo' essere assegnata entro un piccolo intervallo di incertezza. Conviene allora per le approssimazioni successive, considerato che nel limite termodinamico lo spettro $\{\epsilon_j\}$ costituisce un continuo numerabile, dividere lo spettro in celle indicate dall'indice i , che raggruppano g_i livelli con $g_i \gg 1$.

Chiediamoci ora il numero di modi di realizzare una distribuzione di N particelle nelle celle i di degenerazione g_i mettendo n_i particelle nella corrispondente cella: $\mathcal{W}(\{n_i\})$.

Statistica di Boltzmann

$$\mathcal{W}_{MB}(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} \prod g_i^{n_i} = N! \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1)$$

Il prefattore nasce dalla distinguibilita' dei modi di scegliere n_1 particelle per la cella 1, n_2 per quella 2 etc.

Statistica di Bose

$$\mathcal{W}_B(\{n_i\}) = \prod \frac{(n_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!n_i!} \quad (2)$$

Statistica di Fermi

$$\mathcal{W}_F(\{n_i\}) = \prod \frac{g_i(g_i - 1)\dots(g_i - n_i + 1)}{n_i!} \quad (3)$$

L'entropia si scrive:

$$S = k_B \sum_{\{n_i\}} \ln \mathcal{W}(\{n_i\}) \approx \ln \mathcal{W}(\{\bar{n}_i\}) ; \quad \sum_i \bar{n}_i = N ; \quad \sum_i \bar{\epsilon}_i \bar{n}_i = E \quad (4)$$

dove si puo' vedere che la distribuzione di $\mathcal{W}(\{n_i\})$ e' fortemente piccata attorno al valore \bar{n}_i , da trovarsi massimizzando l'entropia. Nella massimizzazione vanno imposti i vincoli sul numero di particelle e sull'energia totale:

$$\frac{\delta}{\delta \bar{n}_i} \left\{ \ln \mathcal{W}(\bar{n}_i) - \alpha \left(\sum_i \bar{n}_i - N \right) - \beta \left(\sum_i \bar{\epsilon}_i \bar{n}_i - E \right) \right\} = 0 \quad (5)$$

dove si sono aggiunti i vincoli con due moltiplicatori di Lagrange (non dimostreremo che trattasi di un massimo e non di un minimo).

Usiamo la formula di Stirling all' $\mathcal{O}(\sqrt{N})$:

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} + \mathcal{O}(1/N) \quad (6)$$

Trattiamo il gas perfetto per le tre diverse statistiche. Lasciamo cadere il sovrasegno in \bar{n}_i e $\bar{\epsilon}_i$.

1.2 Gas di Boltzmann

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{W}(n_i) &= \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln n_i! \\ \ln \frac{g_i}{n_i} - 1 + 1 - \alpha - \beta \epsilon_i &= 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathbf{n}_i}{\mathbf{g}_i} = \mathbf{e}^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \\ \sum_i n_i &= \int \frac{d^3 p \, d^3 r}{h^3} e^{-\alpha - \beta \epsilon_p} = N ; \quad e^\alpha = \frac{\mathcal{V}}{N h^3} \int d^3 p e^{-\beta \epsilon_p} \end{aligned} \quad (7)$$

Per un gas perfetto $\epsilon_p = p^2/2m$. L'integrale e' gaussiano:

$$e^\alpha = \frac{\mathcal{V}}{Nh^3} \int d^3p e^{-\beta\epsilon_p} = \frac{\mathcal{V}}{N} \left(\int \frac{dp_x}{h} e^{-\beta p_x^2/2m} \right)^3 = \frac{\mathcal{V}}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \equiv \zeta^{-1}$$

$$\Rightarrow \zeta \equiv e^{\beta\mu} \equiv \frac{N}{\mathcal{V}} \lambda_T^3; \quad \lambda_T^2 \equiv \frac{h^2}{2\pi m k_B T} : \zeta \equiv \text{fugacita}' \quad (8)$$

L'entropia e':

$$S = k_B \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i) = k_B \sum_i n_i \ln \frac{g_i}{n_i} = k_B \zeta \sum_i g_i (\beta\epsilon_i - \ln \zeta) e^{-\beta\epsilon_i} \quad (9)$$

Da qui si ricostruisce tutta la termodinamica del gas perfetto classico.

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i = \zeta \sum_i g_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i} = \frac{\zeta \mathcal{V}}{h^3} \int d^3p \epsilon_p e^{-\beta\epsilon_p} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$dU = TdS - pd\mathcal{V};$$

$$F = U - TS = \zeta k_B T \sum_i g_i e^{-\beta\epsilon_i} \ln \zeta = N k_B T \ln \frac{N}{\mathcal{V}} \lambda_T^3;$$

$$dF = -SdT - pd\mathcal{V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, \mu} = -p$$

$$\Rightarrow \quad p = N k_B T / \mathcal{V}, \quad (10)$$

che e' l'equazione di stato dei gas perfetti. Notare che

$$S = \frac{3}{2} N k_B - N \ln \frac{N}{\mathcal{V}} \lambda_T^3, \quad \Rightarrow \quad \text{diverge per } T \rightarrow 0 \text{ (} \lambda_T \rightarrow \infty \text{)!} \quad (11)$$

1.3 gas perfetto di Bose

$$\ln \mathcal{W}(n_i) = \ln (n_i + g_i - 1)! - \ln n_i! - \ln (g_i - 1)!$$

$$\frac{\delta}{\delta n_i} \{ (n_i + g_i - 1) \ln (n_i + g_i - 1) - (n_i + g_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i \} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

$$\frac{(n_i + g_i - 1)}{n_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{n}_i = \frac{\mathbf{g}_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad (12)$$

con

$$S = k_B \sum_i g_i \left[\left(1 + \frac{n_i}{g_i} \right) \ln \left(1 + \frac{n_i}{g_i} \right) - \frac{n_i}{g_i} \ln \frac{n_i}{g_i} \right] \quad (13)$$

1.4 Gas di Fermi

$$\ln \mathcal{W}(n_i) = \ln g_i! - \ln n_i! - \ln (g_i - n_i)!$$

$$\frac{\delta}{\delta n_i} \{-n_i \ln n_i + n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) + (g_i - n_i)\} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

$$\frac{(g_i - n_i)}{n_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{n}_i = \frac{\mathbf{g}_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad (14)$$

con

$$S = -k_B \sum_i g_i \left[\left(1 - \frac{n_i}{g_i}\right) \ln \left(1 - \frac{n_i}{g_i}\right) + \frac{n_i}{g_i} \ln \frac{n_i}{g_i} \right] \quad (15)$$

1.5 $e^\alpha \equiv e^{-\beta\mu}$: Perche' μ e' il potenziale chimico

Mostriamo perche' μ e' il potenziale chimico, definito come *l'energia minima necessaria per aggiungere una particella al sistema*.

Il risultato e' indipendente dalla statistica: porremo $\eta_s = 0, 1, -1$ rispettivamente per Maxwell-Boltzmann (*MB*), Fermi (*F*) e Bose (*B*). L'energia totale ed il numero di particelle totali si scrivono:

$$N = \int d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + \eta_s} ; \quad U = \int d\epsilon \frac{\epsilon g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + \eta_s}$$

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \beta \int d\epsilon \frac{g(\epsilon) e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + \eta_s)^2} , \quad \frac{\partial U}{\partial \mu} = \beta \int d\epsilon \frac{\epsilon g(\epsilon) e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + \eta_s)^2} ,$$

$$0 = \frac{\partial N}{\partial \beta} = \int d\epsilon \frac{(\epsilon - \mu) g(\epsilon) e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + \eta_s)^2} = \frac{\partial U}{\partial \beta \mu} - \mu \frac{\partial N}{\partial \beta \mu}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{N}} \equiv \mathbf{U}(\mathbf{N} + 1) - \mathbf{U}(\mathbf{N}) = \mu \quad (16)$$

Il limite classico (*MB*) si ha per $e^{-\beta\mu} \gg 1$. Cio' puo' accadere solo per $\mu < 0$. Questo e' ragionevolissimo per un gas non interagente. Infatti: aggiungiamo una particella al sistema senza cambiare il volume \mathcal{V} , ne' l'energia interna U .

$$dU = T dS - p d\mathcal{V} + \mu dN , \quad \text{con } \mathcal{V} = \text{const} , \quad dU = 0 , \quad dN = 1$$

$$\Rightarrow \mathbf{T} d\mathbf{S} = -\mu d\mathbf{N} \quad \text{poiche' } d\mathbf{S} > 0 \text{ allora } \mu < 0 .$$

Ovviamente $dS > 0$ perche' aggiungendo una particella cresce il numero di modi con cui si puo' distribuire l'energia U tra tutte le particelle del gas.

Esempi:

$$\zeta = e^{\beta\mu} = \frac{N}{\mathcal{V}} \lambda_T^3 \rightarrow [e^{\beta\mu}] \sim \frac{p}{m^{3/2} T^{5/2}} : \begin{cases} \text{Aria} & STP & \sim 10^{-6} \\ \text{He} & 4K, 1 atm & \sim 0.13 \\ e^- (\text{metalli}) & 300K & \sim 10^4 \end{cases}$$

ovvero: l'aria e' gas classico, l'elio e' alla frontiera tra classico e quantistico, il gas degli elettroni in un metallo e' decisamente quantistico anche alla temperatura ambiente. Quando non ha piu' le proprieta' del gas perfetto classico si dice che "degenera".

1.6 Condensazione di Bose

Il gas non interagente (perfetto) di Bose presenta un particolare cambiamento di stato indotto da fluttuazioni quantistiche, di grande interesse.

Il gas perfetto in una scatola di volume \mathcal{V} (con condizioni periodiche al contorno, per comodita') e' descritto da orbitali di singola particella che sono onde piane di vettore d'onda \vec{k} . I livelli energetici sono $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / (2m)$, quindi dipendono solo dal modulo di \vec{k} . Il numero di livelli energetici nella scatola per un \vec{k} nella corteccia sferica tra k e $k + dk$ e' pari al volume dello spazio \vec{k} che la corteccia racchiude, moltiplicato per la densita' di stati \vec{k} , definita dalle condizioni al bordo:

$$d \text{ numero} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

$$\Rightarrow g(\epsilon) d\epsilon = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 4\pi \mathbf{k}^2 \frac{d\mathbf{k}}{d\epsilon} d\epsilon = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

dove $g(\epsilon) d\epsilon$ e' il numero di livelli energetici $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / (2m)$, compresi tra ϵ ed $\epsilon + d\epsilon$.

Il potenziale chimico va fissato in modo da avere in media un numero N di particelle ($\alpha = -\beta\mu > 0$) ed usiamo l'approssimazione del continuo:

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta\epsilon_i + \alpha} - 1} \approx \int d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta\epsilon + \alpha} - 1} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\mathcal{V}}{4\pi^2\hbar^3} (2m)^{3/2} \int_0^{+\infty} d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta\epsilon+\alpha} - 1} = \mathcal{V} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{3/2}(\alpha) \\
\text{con } F_\sigma(\alpha) &= \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{\sigma-1}}{e^{x+\alpha} - 1} \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^{-\sigma} e^{-n\alpha}, \quad \left[\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right].
\end{aligned}$$

Le funzioni $F_\sigma(\alpha)$ sono funzioni monotone decrescenti al crescere di α . In particolare $F_\infty(\alpha) = e^{-\alpha}$ e quindi ad $\alpha = 0$ vale 1.

Per $\alpha \rightarrow 0$ la funzione $F_{3/2}(\alpha)$ e' crescente fino al valore massimo $F_{3/2}(0) = 2.612$. Conseguo che non e' possibile soddisfare il vincolo su N , eq.(17), se

$$N > \frac{\mathcal{V}}{\lambda_T^3} \cdot 2.612; \quad \lambda_T^{-2} = \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \quad (18)$$

In realta', quando $\alpha \rightarrow 0$, il livello $k = 0$ acquista un'occupazione macroscopica e non puo' essere trattato in approssimazione del continuo. Contiamolo a parte:

$$N = \frac{1}{e^\alpha - 1} + N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{F_{3/2}(\alpha)}{F_{3/2}(0)}, \quad T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{2.612 \mathcal{V}} \right)^{2/3} \quad (19)$$

Il primo addendo e' n_o , l'occupazione del livello a $k = 0$ che diventa grande come occorre, nel limite $\alpha \rightarrow 0$:

$$n_o \approx \frac{1}{\alpha} = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right). \quad (20)$$

Vi sono quindi due regimi:

$$\begin{aligned}
T > T_c &: \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_o}{N} = 0 \\
T < T_c &: \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_o}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}
\end{aligned} \quad (21)$$

Per $T < T_c$ c'e' un condensato di particelle con vettore d'onda $\vec{k} = 0$ (in numero $\mathcal{O}(N)$) e solo un numero piccolo ($\mathcal{O}(N^{2/3})$) nelle onde piane corrispondenti a energie $\epsilon_k > 0$. Le particelle del condensato hanno funzione d'onda piatta: sono totalmente delocalizzate.

I risultati qui esposti sono un utile paradigma concettuale per comprendere la superfluidita' dell' ^4He sotto $T_c = 2.2K$.

Se si calcola la temperatura critica con i parametri dell' ${}^4\text{He}$, si ha:

$$\rho = 0.179 \text{ gr/cm}^3, M = 4 \text{ uma} = 6.64 \cdot 10^{-24} \text{ gr} \rightarrow N/\mathcal{V} = 0.027 \cdot 10^{24} / \text{cm}^3$$

$$\Rightarrow T_c = \frac{13.6 \text{ eV}}{k_B} 4\pi \left(\frac{a_B^3}{2.612} \frac{N}{\mathcal{V}} \right)^{2/3} \sim 3 \text{ K} .$$

Tuttavia la coincidenza con la T_c dell' ${}^4\text{He}$ e' puramente accidentale e quanto qui derivato non riproduce le caratteristiche della transizione dell' ${}^4\text{He}$ nemmeno qualitativamente. Cio' perche' l' ${}^4\text{He}$ non puo' essere paragonato ad un gas non interagente, bensì meglio ad un gas di Bose di sfere dure.

2 Proprieta' quantistiche dei gas di Fermi e Bose

L'esempio piu' semplice in cui il ruolo delle statistiche quantistiche appare evidente e' quello del calore specifico, ottenuto da :

$$C_V(T) = \left. \frac{\partial U(T)}{\partial T} \right|_V \quad (22)$$

Si trova che nei metalli vi sono due contributi principali al calore specifico: uno degli elettroni itineranti C^{el} ed uno delle vibrazioni del reticolo C^{ph} . Temperature caratteristiche sono per il primo la temperatura di Fermi $T_F \sim 10^4 K$, per il secondo quella di Debye $\Theta_D \sim 10^2 K$. Sotto queste temperature la statistica quantistica da' una peculiare dipendenza dalla temperatura. Nel caso elettronico, a temperatura ambiente, la distribuzione a gradino del numero di occupazione $n(\epsilon)$ del gas di elettroni e' modificata solo in un piccolo intorno di ϵ_F . Tutti gli altri elettroni sono congelati e non contribuiscono al calore specifico. Il contributo e' e' quindi solo dovuto ad una frazione $f \sim k_B T / \epsilon_F$ dell'intera distribuzione. Questa frazione di elettroni contribuisce al calore specifico come particelle classiche: $k_B \times N f$. In definitiva C^{el} e' lineare nella temperatura. Le vibrazioni reticolari contribuiscono invece come $C^{ph} \sim k_B (T / \Theta_D)^3$.