

Questa parte delle lezioni segue il libro Statistical Mechanics di Huang e il libro Statistical Physics di Piazza

1 Insieme Gran Canonico

Guardiamo ora il caso in cui il sistema sia aperto, cioe' ammetta scambi di molecole con il reservoir, sempre considerato molto grande rispetto al sistema in oggetto. Consideriamo il sistema somma ($V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$) come un sistema canonico. Come abbiamo visto, la probabilita' di un microstato del sistema somma la possiamo scrivere come

$$P(q_N, p_N) = \frac{\frac{1}{N!h^{3N}} e^{-\beta\mathcal{H}(p_N, q_N)}}{Q_N}$$

dove la funzione di partizione del sistema somma e'

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dp_N dq_N e^{-\beta\mathcal{H}(p_N, q_N)}$$

Se ora classifichiamo i microstati in base a quante particelle (distinguibili) sono nel volume V_1 , possiamo scrivere Q_N , e trascurando H_{12} come

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \int dp_1 dq_1 e^{-\beta\mathcal{H}_1(p_1, q_1)} \int dp_2 dq_2 e^{-\beta\mathcal{H}_2(p_2, q_2)}$$

che possiamo riscrivere come somma delle funzioni di partizione per diversi numeri di particelle in 1 ed in 2:

$$Q_N(V, T) = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1!h^{3N_1}} \int dp_1 dq_1 e^{-\beta\mathcal{H}_1(p_1, q_1)} \frac{1}{N_2!h^{3N_2}} \int dp_2 dq_2 e^{-\beta\mathcal{H}_2(p_2, q_2)}$$

La probabilita' che ci siano N_1 particelle in p_1, q_1 in V_1 e' data da

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{1}{N_1!h^{3N_1}} e^{-\beta\mathcal{H}_1(p_1, q_1)} \frac{1}{N_2!h^{3N_2}} \int dp_2 dq_2 e^{-\beta\mathcal{H}_2(p_2, q_2)}$$

dove abbiamo inserito Q_N al denominatore per normalizzare la probabilita'. La probabilita' $\rho(p_1, q_1, N_1)$ puo' anche essere scritta come

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{1}{N_1!h^{3N_1}} e^{-\beta\mathcal{H}_1(p_1, q_1)} Q_{N_2}(V_2, T) \quad (1)$$

Ma

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = \frac{e^{-\beta A(V_2, T, N_2)}}{e^{-\beta A(V, T, N)}} = \frac{e^{-\beta A(V - V_1, T, N - N_1)}}{e^{-\beta A(V, T, N)}}$$

e se espandiamo

$$A(V - V_1, T, N - N_1) = A(V, T, N) - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) V_1 - \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right) N_1$$

e definendo

$$\mu = \left(\frac{\partial A(V, T, N)}{\partial N} \right)_V$$

e

$$P = - \left(\frac{\partial A(V, T, N)}{\partial V} \right)_N$$

(derivate parziali calcolate per $V_1 = 0$ e $N_1 = 0$, cioe' per $V_2 = V$ e $N_2 = N$) possiamo scrivere

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta(-\mu N_1 + PV_1)}$$

che possiamo sostituire in Eq. 1 definendo $z = e^{\beta\mu}$ ed eliminando il comune pedice ₁ (essendo ormai le proprieta' del sistema 2 contenute nei parametri z e P)

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

Ricordando che $\sum_{i=0}^N \int dp dq \rho(p, q, N) = 1$, troviamo che

$$\sum_{i=0}^N \int dp dq \frac{1}{N!h^{3N}} e^{-\beta\mathcal{H}(p,q)} z^N e^{-\beta PV} = e^{-\beta PV} \sum_{N=0}^{\infty} Q_N z^N = 1$$

per cui possiamo scrivere una probabilita' normalizzata sfruttando il fatto che $e^{-\beta PV} = \frac{1}{\sum_{N=0}^{\infty} Q_N z^N}$ come

$$\rho(p, q, N) = \frac{1}{\sum_{N=0}^{\infty} Q_N z^N} \frac{1}{N!h^{3N}} e^{-\beta\mathcal{H}(p,q)} z^N$$

Per ottenere una ricetta formale e conveniente da cui derivare tutte le grandezze termodinamiche definiamo la funzione di partizione nel gran canonico come

$$\mathcal{Q}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = e^{\beta PV}$$

L' ultima eguaglianza mostra che la pressione in funzione di z e' calcolabile direttamente da $\ln \mathcal{Q}(z, V, T)$. Per quel che riguarda il numero medio di molecole, e dunque la densita', possiamo sfruttare la seguente relazione

$$z \frac{\partial \ln \mathcal{Q}(z, V, T)}{\partial z} = z \frac{1}{\mathcal{Q}(z, V, T)} \frac{\partial}{\partial z} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = z \frac{1}{\mathcal{Q}(z, V, T)} \sum_{N=0}^{\infty} N z^{N-1} Q_N(V, T) = \langle N \rangle$$

che consente di calcolare ρ in funzione di z . Insieme a $P(z)$, fornisce l' equazione di stato $P(\rho, T)$ del sistema.

Infine, possiamo calcolare U come

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Q}(z, V, T)$$

1.1 Potenziale chimico del gas ideale

Abbiamo visto che l' energia di Helmholtz per un gas ideale e'

$$A(V, T, N) = -k_B T N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right] + 1 \right\}$$

Il potenziale chimico

$$\mu = \left(\frac{\partial A(V, T, N)}{\partial N} \right)_V = -k_B T \left\{ \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right] + 1 \right\} - k_B T N \frac{-1}{N} = -k_B T \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right]$$

da cui

$$\beta \mu = \ln \left[\frac{N \lambda^3}{V} \right] = \ln [\rho \lambda^3] \quad \rightarrow \quad z = \rho \lambda^3$$

Lavorando nel gran canonico avremmo scritto che la funzione di partizione del gas ideale e'

$$\mathcal{Q}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = e^{\frac{zV}{\lambda^3}}$$

da cui

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln \mathcal{Q}(z, V, T)}{\partial z} = z \frac{V}{\lambda^3}$$

1.2 Fluttuazioni della densita' e significato della compressibilita' isoterma

Nell' insieme Gran Canonico, il volume e' fissato ma il numero di particelle e dunque la densita' fluttua. Per calcolare le fluttuazioni tipiche della densita' guardiamo

$$z \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial \ln \mathcal{Q}(z, V, T)}{\partial z} \right) =$$

$$\begin{aligned}
& z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{\mathcal{Q}(z, V, T)} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Q_N(V, T) = \\
& = z \frac{\mathcal{Q}(z, V, T) \sum_{N=0}^{\infty} N^2 z^{N-1} Q_N(V, T) - \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{Q}(z, V, T) \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Q_N(V, T)}{\mathcal{Q}(z, V, T)^2} = \\
& \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N^2 z^N Q_N(V, T)}{\mathcal{Q}(z, V, T)} - \langle N \rangle z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Q}(z, V, T) \\
& \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2
\end{aligned}$$

Poiche' $z \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial \ln z} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu}$ si trova che (sfruttando il fatto che $\ln \mathcal{Q}(z, V, T) = \beta PV$)

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} (\beta PV) = \frac{V}{\beta} \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$$

Per trovare il significato di $\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$ dobbiamo fare un po' di passaggi. Partiamo con lo scrivere l' energia libera di Helmholtz, una quantita' estensiva come (tralasciando di scrivere la dipenda dalla T)

$$A(N, V, T) = N a(v) \quad v = \frac{V}{N} \quad \frac{\partial v}{\partial N} = -\frac{V}{N^2} \quad \frac{\partial v}{\partial V} = \frac{1}{N}$$

Notiamo passando che $a(N, V, T)$ deve per forza contenere variabili intensive e l' unica possibile e' N/V . Dalla equazione precedente consegue che

$$\mu \equiv \frac{\partial A}{\partial N} = a(v) + N \frac{\partial a}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial N} = a(v) - v \frac{\partial a}{\partial v}$$

e

$$P \equiv -\frac{\partial A}{\partial V} = -N \frac{\partial a}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial V} = -\frac{\partial a}{\partial v}$$

Ora, dato che sia P che μ sono funzioni di v , derivando le espressioni trovate rispetto a v

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = \cancel{\frac{\partial a}{\partial v}} - \cancel{\frac{\partial a}{\partial v}} - v \frac{\partial^2 a}{\partial v^2}$$

e

$$\frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial P}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \mu} = -\cancel{\frac{\partial^2 a}{\partial v^2}} \frac{1}{\cancel{-v \frac{\partial^2 a}{\partial v^2}}} = \frac{1}{v}$$

e per finire

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{v} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{1}{v^2} \frac{1}{-v \frac{\partial^2 a}{\partial v^2}} = -\frac{1}{v^2} \frac{1}{v \frac{\partial P}{\partial v}} = \frac{K_T}{v^2}$$

dove abbiamo definito la compressibilita' isoterma come

$$K_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

Troviamo cosi' dunque

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T V \frac{K_T}{V^2} = N k_B T K_T \frac{N}{V}$$

e dunque

$$\frac{\Delta N^2}{\langle N \rangle} = k_B T K_T \rho \quad \rightarrow \quad \sqrt{\Delta N^2} \sim \sqrt{N} \quad \rightarrow \quad \frac{\sqrt{\Delta N^2}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Le fluttuazioni della densita' sono dunque trascurabili (se K_T e' una quantita' finita) e vanno a zero con \sqrt{N} .

Inoltre apprendiamo che la compressibilita' e' una misura delle fluttuazioni in numero

$$K_T \rho k_B T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

Nel caso del gas ideale, $PV = N k_B T$, e dunque

$$K_{T_{ig}}^{-1} = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{N k_B T}{V^2} = \rho k_B T$$

per cui

$$\frac{K_T}{K_{T_{ig}}} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

il che vuol anche dire che la distribuzione di particelle in un volume fissato in un gas ideale segue la statistica Poissoniana, poche' questa distribuzione e' quella per cui la varianza e' uguale alla media e dunque $\frac{K_T}{K_{T_{ig}}} = 1$.

1.3 Notarelle finali

Quello che abbiamo imparato dal gran canonico ci consente anche di affermare che se due fasi sono in equilibrio tra loro e possono dunque scambiare particelle, la temperatura, la pressione ed il potenziale chimico sono identici.

Abbiamo anche visto che

$$\mu = \frac{\partial A}{\partial N}$$

che dimostra che

$$dA = -PdV - SdT + \mu dN$$

Visto che $G = A + PV$,

$$dG = dA + PdV + VdP = VdP - SdT + \mu dN$$

consistente con il fatto che G e' funzione di P, T, N . Essendo funzione di queste tre variabili, G gode del fatto che, essendo estensiva, la dipendenza da N si fattorizza

$$G = Nf(P, T)$$

non potendoci essere quantita' estensive dentro f . Ne consegue che

$$\frac{\partial G}{\partial N} = f(P, T) = \frac{G}{N}$$

per cui

$$\mu = \frac{G}{N}$$

1.4 Coesistenza tra fasi

Abbiamo visto come la possibilita' di scambiare particelle richieda uguaglianza del potenziale chimico. La condizione di equilibrio termodinamico quindi richiede stessa T , stessa P e stesso μ (o equivalentemente stessa G/N). In quel che segue non indicheremo la dipendenza da T essendo per ipotesi fissata.

Graficamente, se rappresentiamo $A(V)/N$ a T fissata in funzione di V/N la possibilita' di una coesistenza appare come una regione di V per la quale $d^2A/dV^2 < 0$. Infatti $dA/dV = -P$, un punto critico $dP/dV = 0$ ed una regione di coesistenza $dP/dV > 0$.

Due fasi con la stessa T e P sono dunque due punti con volume diverso individuati dalla stessa pendenza $P = -dA/dV$. Tra tutte le coppie di punti con la stessa pendenza, una e' tangente alla stessa retta. Questi due punti sono dunque identificati dall'essere tangenti ad una retta con la stessa intercetta a $V = 0$. Chiamiamo $\frac{A^{coex}(0)}{N}$ il valore dell'intercetta. Allora possiamo scrivere per i due punti sulla stessa tangente

$$\frac{A(V_1)}{N} = \frac{A^{coex}(0)}{N} - P \frac{V_1}{N} \quad \frac{A(V_2)}{N} = \frac{A^{coex}(0)}{N} - P \frac{V_2}{N}$$

che mostra che i due volumi V_1 e V_2 hanno lo stesso valore di G per particella (oltre ad avere la stessa P).

Torniamo adesso alla equazione di stato $P(V, T)$ per mostrare come individuare i due volumi a coesistenza. Poiche'

$$A(V_2) = A(V_1) - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

possiamo scrivere

$$\mu_1 = A(V_1) + P(V_1)V_1 \quad \mu_2 = A(V_2) + P(V_2)V_2 = A(V_1) - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV + P(V_2)V_2$$

La condizione di uguaglianza di μ e P impone

$$A(V_1) + P_{coex} V_1 = A(V_2) - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV + P_{coex} V_2$$

da cui

$$\int_{V_1}^{V_2} P(V) dV + P_{coex} V_1 - P_{coex} V_2 = 0 \rightarrow \int_{V_1}^{V_2} (P(V) - P_{coex}) dV = 0$$

che prende il nome di costruzione di Maxwell.

1.5 Applicazioni del Gran-Canonico: Assorbimento su superficie

Come esempio del grand canonico consideriamo un sistema composto da N_s siti accessibili agli atomi di un gas. Ogni sito puo' legare un atomo, con una energia attrattiva $-\epsilon$. Possiamo considerare ogni sito in modo indipendente, e considerarlo come un sistema aperto, definito da due stati. Lo stato vuoto e lo stato legato. Poiche' al massimo si puo' legare una particella la funzione grand canonica del sito e'

$$Q(z, V, T) = \sum_{N=0}^1 z^N Q_N(V, T) = 1 + z \exp \beta \epsilon$$

L' occupazione media del sito e'

$$\langle N \rangle = \frac{z \exp \beta \epsilon}{1 + z \exp \beta \epsilon} = \frac{1}{1 + z^{-1} \exp -\beta \epsilon}$$

Equivalentemente possiamo scrivere che la frazione f di siti occupati e'

$$f(z, \beta) = \langle N \rangle$$

e che l' energia del sistema e' $-\epsilon \langle N \rangle$ per sito.

2 Statistica di Sistemi Quantistici

Il caso studiato precedentemente dell' assorbimento su superficie ci suggerisce un utile approccio alla meccanica statistica dei sistemi quantistici.

Infatti possiamo concettualmente pensare uno dei livelli energetici (l' i -esimo) come uno dei siti, caratterizzato da una energia di legame E_i popolato da N_i particelle, dove N_i e' una quantita che puo' fluttuare (sistema aperto)

La funzione di partizione per lo stato E_i (i include tutti i numeri quantici necessari per identificare univocamente lo stato) nel gran canonico sara' dunque scrivibile come

$$Q_i(z, V, T) = \sum_{N_i} z^{N_i} e^{-\beta E_i N_i}$$

e la funzione per tutti gli stati

$$\mathcal{Q}(z, V, T) = \prod_i \mathcal{Q}_i(z, V, T) = \prod_i \sum_{N_i} z^{N_i} e^{-\beta E_i N_i}$$

cioe' come un prodotto di funzioni di partizione. Naturalmente

$$E = \sum_i \langle N_i \rangle E_i \quad N = \sum_i \langle N_i \rangle$$

C'e' un altro notevole vantaggio nell' usare questa analogia. Che $\mathcal{Q}_i(z, V, T)$ e' al piu', quando N_i va da zero ad infinito, una serie geometrica che, se convergente, e di facile somma. Infatti

$$\mathcal{Q}_i(z, V, T) = \sum_{N_i} [z \exp(-\beta E_i)]^{N_i}$$

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

2.1 Fermioni

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

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

ed il potenziale gran canonico

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

Da cui

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

2.1.1 Gas ideale di Fermioni

Quando abbiamo studiato una particella in una buca infinita di potenziale di lato L , i possibili valori del momento soddisfano

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

e gli autovalori dell' energia sono

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m}$$

Questi risultati si estendono facilmente al caso di 3 dimensioni, essendo direzioni indipendenti. Se ci riferiamo al caso di un gas contenuto in una scatola di volume V , per $V \rightarrow \infty$ i livelli $E_i = p_i^2/2m$ 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").

Passando da energia a momento, dunque

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

Nel gran canonico diventa

$$P\mathcal{V} = k_B T \frac{4\pi\mathcal{V}}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln [1 + z \exp(-\beta p^2/2m)] dp$$

e

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

Queste due equazioni offrono una forma parametrica (in z) dell' equazione di stato.

Per completezza citiamo che queste due equazioni possono essere scritte, passando a $x = p/\sqrt{2mk_B T}$ e ricordando che $\lambda = \sqrt{h^2/2\pi mk_B T}$, nella forma

$$\beta P = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad \rho = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

dove

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \ln [1 + z \exp(-x^2)] dx \quad \text{a piccoli } z \quad f_{5/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{5/2}}$$

e

$$f_{3/2}(z) = z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) \quad \text{a piccoli } z \quad f_{3/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{3/2}}$$

2.2 Bosoni

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

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

ed il potenziale gran canonico

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

Da cui

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

Naturalmente affinche' i calcoli fatti abbiano un senso, occorre che $z \exp(-\beta E_i)$ sia minore di 1 per ogni E_i . Dunque, poiche' l'energia minore e' quella dello stato fondamentale $E_0 < 0$, $z \exp(\beta |E_0|) < 1$ indica che $z < \exp(-\beta |E_0|)$ o $\exp \beta \mu < \exp(-\beta |E_0|)$ per cui $\mu < -|E_0| = E_0$

Nel caso in cui $E_0 = 0$, come nel caso di un gas di particelle, ne consegue che $\mu < 0$ e dunque $z = e^{\beta \mu}$ e' compreso tra zero ed uno.

2.2.1 Gas di Bosoni

Come abbiamo fatto per i fermioni, nel caso di particella libera possiamo scrivere delle espressioni integrando su tutti gli stati. Pero' nel caso dei bosoni, per $\mathbf{p} = 0$ il denominatore si annulla per $z = 1$. Per questo si preferisce isolare il termine corrispondente a $\mathbf{p} = 0$

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

e

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

e analogamente a quanto fatto per i fermioni

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

e

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

con

$$g_{5/2}(z) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) \quad \text{a piccoli } z \quad g_{5/2}(z) = z + \frac{z^2}{2^{5/2}}$$

e

$$g_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) \quad \text{a piccoli } z \quad g_{3/2}(z) = z + \frac{z^2}{2^{3/2}}$$

2.3 Il limite classico....

Nel caso in cui il numero di microstati (livelli energetici) accessibili e' molto minore 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

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

ed entrambe le distribuzioni tendono a

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

In questo limite

$$\ln Q_i(z, V, T) = \int_0^z dz \frac{1}{z} \langle N_i \rangle = z \exp(-\beta E_i)$$

e

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

che mostra chiaramente, essendo $\beta PV = \ln Q(z, V, T)$ che $\beta PV = \langle N \rangle$.

Indicando con $Q(1, V, T) = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ la funzione di partizione canonica di una singola particella

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

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

2.4 Come avremmo dovuto risolvere il problema nel canonico

Abbiamo visto quando abbiamo studiato l'indistinguibilita' delle particelle che la funzione d'onda del sistema si ottiene a partire da una funzione d'onda scritta per particelle distinguibili e applicando gli operatori di permutazione, distinti per fermioni e bosoni.

Nel caso dei bosoni, il numero di permutazioni corrispondente ad una data selezione di numeri di occupazione N_1, \dots, N_r , i cui valori non hanno limiti, e' uguale al coefficiente multinomiale

$$M = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_r!} = \frac{N!}{\prod_k N_k!}$$

Quindi, per un dato insieme di numeri di occupazione, la funzione di partizione Z^{BE} per N indistinti e non interagenti bosoni puo' essere scritta come una somma su tutti gli autostati del sistema (tutti i possibili indici quantici di un CSCO del sistema) che ogni particella puo' campionare ciascuno pesato dal fattore di Boltzmann corrispondente e diviso per il numero M di permutazioni distinte. Indicando con k_i l' autostato della particella i -esima

$$Z^{BE} = \sum_{k_1, k_2, k_3 \dots k_N} \frac{\prod_k N_k!}{N!} e^{\beta(\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots \epsilon_{k_N})}$$

La presenza del prefattore $\prod_k N_k!$ crea un grosso problema, perché per trovare i valori dei numeri di occupazione dobbiamo necessariamente esaminare uno ad uno ogni elemento della somma, valutando, per ciascuno di essi, il numero di particelle che sono in un dato stato k . In altre parole, questo prefattore dipende da tutti gli indici di somma: di conseguenza, non c'è modo di scrivere Z^{BE} come prodotto delle funzioni di partizione di particelle singole. I bosoni inaspettatamente sebbene non interagenti non sono realmente "indipendenti", solo perché non sono distinguibili.

Nel caso dei fermioni, il coefficiente multinomiale è semplicemente $N!$. Tuttavia, dobbiamo selezionare solo quelle liste in cui tutti i k_i sono diversi. Possiamo quindi scrivere formalmente

$$Z^{FD} = \sum_{k_1, k_2, k_3 \dots k_N} \frac{1}{N!} \prod_{\{k\}} \alpha(N_k) e^{\beta(\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots \epsilon_{k_N})}$$

dove abbiamo definito

$$\alpha(N_k) = 1 \quad \text{se} \quad N_k = 0, 1 \quad \text{o altrimenti} \quad \alpha(N_k) = 0$$

Qui, il prefattore $\alpha(N_k)$ svolge il ruolo di una "funzione di controllo", che elimina tutte e solo quelle liste contenenti due stati uguali. Purtroppo $\alpha(N_k)$ dipende ancora da tutti gli indici della sommatoria. Come per i bosoni, quindi, i fermioni non interagenti non sono "indipendenti", e l'indistinguibilità, questa volta in concomitanza con il principio di esclusione, genera correlazioni tra le particelle.

3 Gas debolmente degeneri: quando l' indistinguibilità attira o respinge

Quando gli effetti quantistici che originano dalla indistinguibilità delle particelle si iniziano a sentire, nonostante le particelle sono ancora non interagenti, si parla di gas debolmente

degeneri. Come abbiamo visto, il limite classico e' equivalente a

$$\frac{\exp \beta E_i}{z} \gg 1 \quad \text{o} \quad z \exp(-\beta E_i) \ll 1 \quad \text{for all } i$$

Possiamo quindi scrivere una espansione dell' energia libera in potenze di $z \exp(-\beta E_i)$ e fermarci al primo ordine dello sviluppo.

Abbiamo visto che

$$\ln \mathcal{Q}^{BE}(\beta, V, z) = - \sum_i \ln [1 - z \exp(-\beta E_i)]$$

$$\ln \mathcal{Q}^{FD}(\beta, V, z) = \sum_i \ln [1 + z \exp(-\beta E_i)]$$

Le due espressioni possono essere condensate in

$$\ln \mathcal{Q}^{BE,FD}(\beta, V, z) = \mp \sum_i \ln [1 \pm z \exp(-\beta E_i)]$$

che espanse in serie divengono ($\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{x^2}{2} \pm \frac{x^3}{3} + \dots$)

$$\ln \mathcal{Q}^{BE,FD}(\beta, V, z) \approx \mp k_B T \sum_i \left[\pm z \exp(-\beta E_i) - \frac{1}{2} (z \exp(-\beta E_i))^2 \right]$$

$$\ln \mathcal{Q}^{BE,FD} = -k_B T z \sum_i \exp(-\beta E_i) \pm \frac{k_B T}{2} z^2 \sum_i \exp(-\beta E_i)^2$$

Calcoliamo adesso gli integrali sui livelli energetici

$$\begin{aligned} \sum_i \exp(-\beta E_i) &= \frac{V}{h^3} \int 4\pi p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp = \frac{4\pi V}{h^3} (\sqrt{\beta/2m})^{-3} \int_0^\infty p'^2 e^{-p'^2} dp' = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{4\pi V}{h^3} (\sqrt{\beta/2m})^{-3} = \frac{V}{\lambda^3} \end{aligned}$$

Per quel che riguarda $\sum_i \exp(-2\beta E_i)$ il risultato e' simile a parte un $2^{-3/2}$ e dunque

$$\sum_i \exp(-2\beta E_i) = 2^{-3/2} \frac{V}{\lambda^3}$$

e dunque

$$\ln \mathcal{Q}^{BE,FD} = \frac{V}{\lambda^3} \left(z \pm \frac{1}{2^{5/2}} z^2 \right) =$$

Poiche' $\ln \mathcal{Q} = \beta PV$ troviamo

$$\beta P^{FD,BE} \lambda^3 = \left(z \pm \frac{1}{2^{5/2}} z^2 \right)$$

e derivando $\ln Q$ rispetto a z e rimoltiplicando per z

$$\langle N \rangle \frac{\lambda^3}{V} = \left(z \pm \frac{1}{2^{3/2}} z^2 \right)$$

che coincidono con le espansioni di delle funzioni $f(z)$ e $g(z)$ precedentemente introdotte.

Risolvendo la equazione per $\langle N \rangle$, indicando con $\rho \lambda^3$ la densita' in unita' di λ e scegliendo la soluzione con z piccolo

$$z = \frac{1 - \sqrt{1 \pm 4\rho \lambda^3 \frac{1}{2^{3/2}}}}{\pm \frac{2}{2^{3/2}}}$$

e sviluppando in serie di Taylor il termine sotto radice ($\sqrt{1 \mp y} \approx 1 \mp y/2 - y^2/8$)

$$z = \frac{\pm 2\rho \lambda^3 \frac{1}{2^{3/2}} + (4\rho \lambda^3 \frac{1}{2^{3/2}})^2/8}{\pm \frac{2}{2^{3/2}}} =$$

$$z = \rho \lambda^3 \left(1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} \rho \lambda^3 \right)$$

e sostituendo nella espressione per la pressione e mantenendo solo l' ordine piu' basso in $\rho \lambda^3$

$$P^{FD,BE} = \rho k_B T \left(1 \pm \frac{\rho \lambda^3}{4\sqrt{2}} \right)$$

L' equazione di stato e' mostrata in figura 1. 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".

4 Condensazione di Bose-Einstein

Abbiamo precedentemente visto che per BE ,

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

dove $\frac{z}{1-z} = \langle N_0 \rangle$ (dalla formala di N_j per BE). Abbiamo anche visto che $0 \leq z \leq 1$.

L' espansione a piccoli z di $g_{3/2}(z)$ e'

$$g_{3/2}(z) = z + \frac{z}{2^{3/2}} + \frac{z^2}{3^{3/2}} + \dots$$

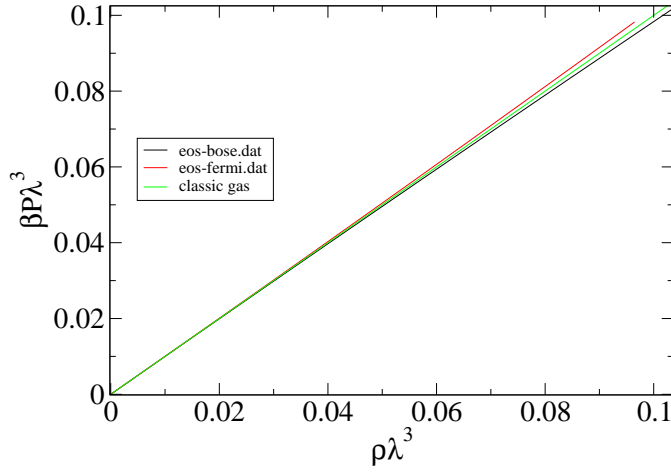


Figure 1: Equazione di stato del gas ideale (Bose, Fermi e Classico)

A $z = 1$ la derivata diverge mentre $g_{3/2}(1) = \zeta(\frac{3}{2}) = 2.612$, dove ζ e' la funzione zeta di Riemann. La funzione $g_{3/2}(z)$ e' mostrata in figura.

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. In altre parole

$$\lambda^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \quad \rightarrow \quad \langle N_0 \rangle > 0$$

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' $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T}$ esiste una temperatura a cui questa condizione viene raggiunta

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

Una analoga relazione puo' essere trovata fissando T al variare di ρ , individuando cosi' ρ_c . Riassumendo,

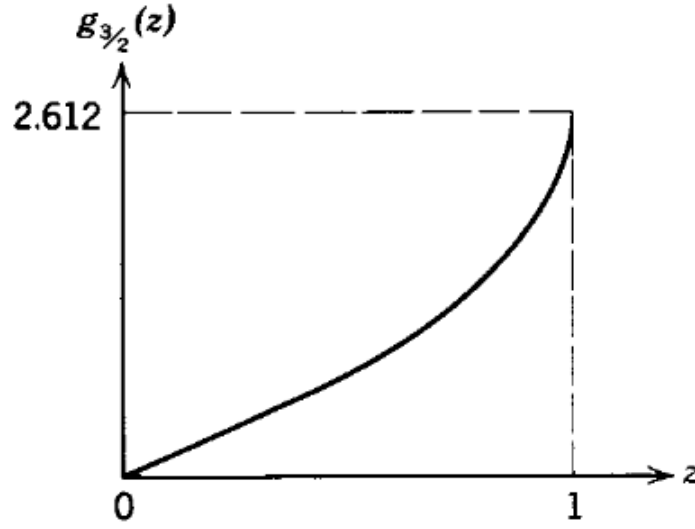


Figure 2: Grafico della funzione $g_{3/2}(z)$

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

Ci sono alcune cose interessanti riguardo al condensato BE . Nella fase condensata, la pressione non cambia con la densità, come nella regione di coesistenza gas-liquido. Inoltre, il volume per particella nella fase condensata è nullo. Il calore specifico mostra una discontinuità della derivata a T_c . La transizione λ dell' He^4 (un bosone) è interpretabile come effetto di una condensazione BE . Non è infatti presente in He^3 (un fermione).

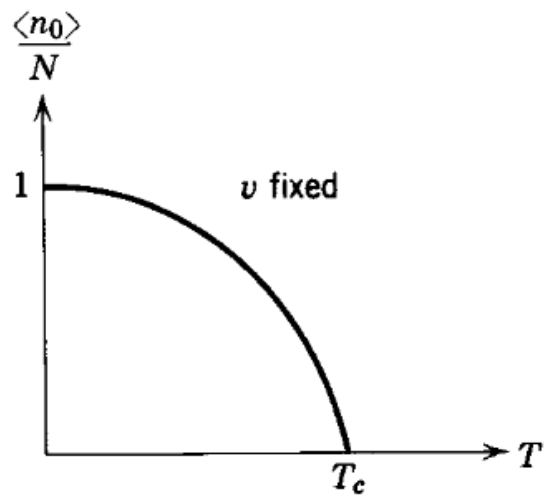


Figure 3: Andamento della frazione di particelle nel condensato di Bose al variare di T