

Meccanica Statistica

5.1 Distribuzioni statistiche

Si daranno preliminarmente alcune definizioni.

Sistema statistico: Si tratta del sistema in studio, costituito da un numero elevato di elementi, detti *componenti del sistema*, tutti uguali tra loro. Le componenti sono caratterizzate unicamente dalla loro energia, che si supponrà (quasi) sempre quantizzata.

Stato di equilibrio: si definisce come lo stato del sistema in cui i numeri di occupazione di ogni livello d'energia, cioè il numero di componenti che hanno una determinata energia, siano indipendenti dal tempo, o al limite fluttuanti intorno a dei valori medi costanti nel tempo.

Microstato: stato del sistema descritto specificando lo stato, in particolare il livello energetico, di ogni componente.

Stato macroscopico o macrostato: stato descritto specificando due grandezze macroscopiche, come ad esempio l'energia totale e il numero di particelle.

Ipotesi di debole interazione: si suppone che le componenti del sistema interagiscano debolmente tra loro, in modo da poter approssimare l'energia totale del sistema con la somma delle energie delle componenti. Si noti che questa interazione deve comunque esistere perché se non ci fosse interazione tra le componenti e il sistema è isolato (come si supponrà spesso), l'energia delle varie componenti non potrebbe mai variare.

Funzione di distribuzione all'equilibrio: descrive i numeri di occupazione dei vari stati del sistema in funzione dell'energia degli stati. Se ogni livello energetico contiene un solo stato, questa definizione risulta corretta. Se invece, più in generale, esistono più stati che hanno la stessa energia, bisogna precisare che la distribuzione all'equilibrio non esprime il numero di componenti che (all'equilibrio, appunto) possiedono una certa energia, piuttosto il numero di componenti che all'equilibrio si trovano in ognuno degli stati che hanno una certa energia.

Nota sulla degenerazione e la densità in energia

Il fatto che lo stato delle componenti sia caratterizzato solo dalla loro energia è una semplificazione. Anche se per questo primo approccio si può considerare buona, bisogna tenere presente che in generale ogni componente del sistema può avere diversi stati tutti con la stessa energia. Un esempio di questa situazione si può vedere già nella trattazione del gas perfetto (§5.2). Nel caso in cui le energie delle componenti formino un continuo, bisogna passare dal concetto di *degenerazione del livello energetico* al concetto di *densità degli stati in energia*. In altre parole, invece di dire che per ogni livello energetico possono esistere più stati, si dice che nell'intervallo di energia $[E, E + dE]$ può esistere un numero di stati variabile dipendente da E .

5.1.1 Distribuzioni Classiche: Maxwell–Boltzmann

Nella teoria di Maxwell, l'interazione è schematizzata come un urto tra le varie componenti del sistema. Queste interazioni sono la causa del cambiamento dei numeri di occupazione, quindi della variazione della popolazione dei livelli energetici.

Il numero di processi di interazione che nell'unità di tempo portano due componenti dagli stati i e j agli stati k e l si definisce *velocità di transizione per interazione elementare*. Questa velocità di transizione risulta proporzionale:

- alla velocità relativa delle componenti, detta v_{ij} ,
- al numero di componenti nello stato i e nello stato j per unità di volume, detti rispettivamente N_i e N_j ,
- ad una sorta di sezione d'urto relativa al processo di interazione $ij \rightarrow kl$, detta $\sigma_{ij \rightarrow kl}$

avrà pertanto la forma:¹

$$R_{ij \rightarrow kl} = v_{ij} N_i N_j \sigma_{ij \rightarrow kl}$$

La velocità relativa e la sezione d'urto possono essere accorpate in quella che si definisce *velocità di transizione per singola componente*, scrivendo quindi:

$$R_{ij \rightarrow kl} = N_i N_j T_{ij \rightarrow kl}$$

In modo analogo si possono definire le velocità di uscita (velocità con cui diminuisce il numero di occupazione dello stato i -simo) e di ingresso (velocità con cui aumenta il numero di occupazione dello stato i -simo):

$$R_{i\text{USC.}} = N_i \sum_{j,k,l} N_j T_{ij \rightarrow kl}$$

$$R_{i\text{ING.}} = \sum_{j,k,l} N_k N_l T_{kl \rightarrow ij}$$

Supponendo che i processi di interazione siano invarianti per inversione temporale, cosa vera per tutti i tipi di interazione in studio, deve risultare $T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$.

Essendo interessati allo stato di equilibrio, si impone che per tutti gli stati siano uguali le velocità di transizione in ingresso ed in uscita:

$$R_{i\text{USC.}} = R_{i\text{ING.}} \quad \rightarrow \quad N_i \sum_{j,k,l} N_j T_{ij \rightarrow kl} = \sum_{j,k,l} N_k N_l T_{kl \rightarrow ij} \quad \forall i$$

Introducendo l'ipotesi semplificativa che, presa una coppia di stati di partenza ij e una coppia di stati di arrivo kl , valga anche:

$$N_i N_j T_{ij \rightarrow kl} = N_k N_l T_{kl \rightarrow ij}$$

ovvero che l'uguaglianza fra sommatorie sia valida perché le somme sono uguali termine a termine (*ipotesi del bilancio dettagliato*), si ricava che all'equilibrio vale la relazione:

$$N_i N_j = N_k N_l$$

ovvero: *date due componenti interagenti, il prodotto tra i numeri di occupazione dei due stati di partenza (prima dell'interazione) è uguale al prodotto tra i numeri di occupazione dei due stati di arrivo (dopo l'interazione).*² Passando ai logaritmi si trova:

$$N_i N_j = N_k N_l \rightarrow \ln N_i + \ln N_j = \ln N_k + \ln N_l \quad (5.1)$$

¹Questa velocità di transizione dipende dai numeri di occupazione dei livelli di partenza e non, per esempio, dai numeri di occupazione dei livelli di arrivo o altro, perché a seconda di quante componenti si trovano in quei due stati (con quelle due energie), è più o meno probabile, e quindi frequente, un processo di interazione $ij \rightarrow kl$.

²Si sta supponendo che il tipo di interazione sia a due componenti. Per quello che occorre qui, va bene anche un'ipotesi di interazione a tre o più componenti.

Se si suppone che l'energia si conservi in ogni interazione (urto perfettamente elastico) deve valere anche:

$$E_i + E_j = E_k + E_l \quad (5.2)$$

Si può quindi trovare una relazione tra l'energia e il numero di occupazione di ogni stato, imponendo che valgano la (5.1) e (5.2). La relazione più semplice è una relazione di proporzionalità tra l'energia e il logaritmo del numero di occupazione di ogni stato:

$$C \ln N_i = \beta E_i \quad \forall i$$

che una volta preso l'esponenziale fornisce:

$$N_i = e^{-c} e^{\beta E_i} \equiv \alpha e^{\beta E_i}$$

infine, includendo in α il volume, si passa dal numero di occupazione per unità di volume N_i al numero di occupazione n_i :³

$$n_i = \alpha e^{\beta E_i}$$

che è la *funzione di distribuzione all'equilibrio per sistemi classici*, o *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*.

Questa relazione esprime la distribuzione delle componenti nei vari stati del sistema e afferma che questa distribuzione dipende dall'energia dei vari stati. *Occorre fare attenzione alla distinzione tra stato del sistema e livello energetico del sistema: infatti possono esserci in generale più stati con la stessa energia.*

Questa relazione è molto importante. Il modo di ricavarla utilizzato qui è un "metodo veloce", in seguito si vedrà un altro metodo, più rigoroso, che consiste concettualmente nel considerare le varie distribuzioni, i vari stati microscopici corrispondenti ad una certa energia E totale, e quindi di prendere per quello di equilibrio quello più probabile.

Questa funzione di distribuzione, che per sistemi classici è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, descrive lo stato microscopico (in particolare lo stato di equilibrio) del sistema, qualora siano specificati i due parametri α e β . Lo stato macroscopico è descritto fissando il numero totale di particelle N e l'energia totale del sistema E .

È utile quindi ricercare una relazione fra parametri macroscopici e microscopici del sistema. Per fare questo si utilizzano le due relazioni che rappresentano la conservazione della massa e dell'energia, e detto \mathcal{N} il numero di stati:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} N_i & = N \\ \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} E_i N_i & = E \end{cases}$$

ovvero:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \alpha e^{\beta E_i} & = N \\ \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \alpha E_i e^{\beta E_i} & = E \end{cases}$$

Dalla prima relazione, che è una sorta di condizione di normalizzazione, si ottiene la seguente espressione di α , che può quindi essere vista come una costante di normalizzazione:

$$\alpha \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e^{\beta E_i} = N \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{N}{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e^{\beta E_i}}$$

La sommatoria che compare al denominatore prende il nome di *funzione di partizione*.

³ $N_i \cdot V = \alpha \cdot V e^{\beta E_i}$

Per ricavare β occorre fare l'ipotesi che i livelli energetici delle singole componenti (si è ipotizzato che l'energia sia quantizzata) siano equispaziati e molto fitti. Si noti che se i livelli non fossero equispaziati si dovrebbe aggiungere una densità di stati, funzione dell'energia. Questa considerazione è analoga a quella fatta sulla degenerazione nella nota a pagina 241.⁴

Fatte queste precisazioni, si possono esprimere le due leggi di conservazione tramite degli integrali:

$$\begin{cases} \int_0^{+\infty} \alpha e^{\beta E_i} dE_i & = N \\ \int_0^{+\infty} \alpha E_i e^{\beta E_i} dE_i & = E \end{cases}$$

Si noti che l'intervallo di integrazione deve comprendere tutte le energie.⁵

Nota sul segno di β : se l'energia del sistema non è limitata, affinché gli integrali siano finiti la costante β deve essere negativa, in modo che l'esponenziale si annulli a $+\infty$. Se l'energia del sistema fosse invece limitata superiormente, nulla si potrebbe dire sul segno di β .

Questi integrali sono validi nell'ipotesi che ogni livello energetico contenga un solo stato, cioè che ogni stato abbia una differente energia. Questo non è in generale vero, come contro-esempio si veda ancora il caso del gas perfetto, per trattare il quale occorre anche calcolare la degenerazione, ossia quanti stati hanno un'energia compresa tra E e $E + dE$.

Il primo integrale vale:

$$\int_0^{+\infty} \alpha e^{\beta E_i} dE_i = \left[\frac{\alpha}{\beta} e^{\beta E_i} \right]_0^{+\infty} = \frac{\alpha}{\beta} (0 - 1) = -\frac{\alpha}{\beta}$$

Per il secondo integrale invece:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \alpha E_i e^{\beta E_i} dE_i &= \alpha \left\{ \left[E_i \frac{e^{\beta E_i}}{\beta} \right]_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} \frac{e^{\beta E_i}}{\beta} dE_i \right\} = \\ &= \alpha \left\{ (0 - 0) - \left[\frac{1}{\beta} e^{\beta E_i} \right]_0^{+\infty} \right\} = \\ &= -\alpha \left(0 - \frac{1}{\beta^2} \right) = \frac{\alpha}{\beta^2} \end{aligned}$$

quindi le due equazioni che rappresentano il legame fra i parametri macroscopici e microscopici sono:

$$\begin{cases} N & = -\frac{\alpha}{\beta} \\ E & = \frac{\alpha}{\beta^2} \end{cases}$$

Significato fisico di β

Utilizzando la prima relazione nella seconda si ha:

$$E = \frac{1}{\beta} \alpha = -\frac{N}{\beta}$$

da cui $\beta = -N/E$. Da questa relazione segue che:

$$-\frac{1}{\beta} = \frac{E}{N} = \langle E_i \rangle$$

⁴Un esempio di sistema in cui i livelli non sono equispaziati e quindi bisogna tenere conto della densità degli stati è il gas perfetto (§5.2).

⁵Non compaiono energie negative perché lo zero dell'energia corrisponde allo zero assoluto, in analogia al confronto dell'energia media per particella di un gas perfetto con il calore specifico a volume costante in §5.2.

si può allora fare la posizione:

$$\boxed{-\frac{1}{\beta} \equiv k_B T}$$

Questa posizione ha senso, perché questa quantità soddisfa il principio zero della termodinamica.

Si possono quindi utilizzare le espressioni trovate in precedenza per α e β (inverso della temperatura) per riscrivere la distribuzione di Maxwell–Boltzmann. Si ottiene così una formula che in un certo senso è un po' ibrida, perché contiene sia quantità macroscopiche (l'energia di singolo stato) che macroscopiche (temperatura), ma che è sicuramente più espressiva.

sostituendo nella:

$$N_i = \alpha e^{\beta E_i}$$

si ricava:

$$N_i = \frac{N e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$

se si divide per il numero totale di componenti del sistema N , si ottiene la distribuzione che esprime la frazione di componenti in ogni stato, ovvero l'espressione definitiva della *distribuzione di Maxwell–Boltzmann*:

$$\boxed{n_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}}$$

5.1.2 Distribuzioni quantistiche: Fermi–Dirac e Bose–Einstein

Se invece si considera un sistema quantistico, si devono apportare alcune modifiche al ragionamento precedente. In questo caso, infatti, non è più possibile supporre che la velocità di transizione dipenda solo dal numero di occupazione degli stati di provenienza.

È immediato convincersi di questo fatto nel caso dei fermioni, poiché se lo stato di arrivo è occupato, non ci può essere transizione a causa del principio di Pauli. Quindi i numeri di occupazione saranno solo 0 o 1. Da notare però che in realtà i numeri di occupazione sono valori medi sul volume e nel tempo e questo produce numeri di occupazione non interi. Per i fermioni i numeri di occupazione avranno quindi un valore compreso tra 0 e 1.

Se un certo stato di arrivo ha un certo numero di occupazione n ($0 < n < 1$), la probabilità che il processo avvenga è il complemento ad 1 di questa quantità e quindi la velocità di transizione per i *fermioni* è data da:

$$R_{ij \rightarrow kl} = T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 - n_k)(1 - n_l)$$

mentre quella per *bosoni* è data da:⁶

$$R_{ij \rightarrow kl} = T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 + n_k)(1 + n_l)$$

questo ha delle conseguenze sulla condizione di equilibrio. Ripercorrendo i calcoli fatti in precedenza, la velocità di transizione in uscita e in ingresso da un certo stato i è data da:

$$R_{i\text{USC.}} = n_i \sum_{j,k,l} T_{ij \rightarrow kl} n_j (1 \mp n_k)(1 \mp n_l)$$

$$R_{i\text{ING.}} = (1 \mp n_i) \sum_{j,k,l} T_{kl \rightarrow ij} n_k n_l (1 \mp n_j)$$

Siccome qui interessa lo stato di equilibrio, occorre imporre che per tutti gli stati siano uguali le velocità di transizione in ingresso ed in uscita:

$$\forall i \quad R_{i\text{USC.}} = R_{i\text{ING.}}$$

$$\forall i \quad n_i \sum_{j,k,l} T_{ij \rightarrow kl} n_j (1 \mp n_k)(1 \mp n_l) = (1 \mp n_i) \sum_{j,k,l} T_{kl \rightarrow ij} n_k n_l (1 \mp n_j)$$

⁶Riferirsi al §2.6

Introducendo l'ipotesi del bilancio dettagliato l'uguaglianza diventa un'uguaglianza termine a termine:

$$T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 \mp n_k)(1 \mp n_l) = T_{kl \rightarrow ij} (1 \mp n_i)(1 \mp n_j) n_k n_l$$

Se si suppone infine l'invarianza per inversione temporale, si ha $T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$ per cui all'equilibrio si ha:

$$\begin{aligned} n_i n_j (1 \mp n_k)(1 \mp n_l) &= (1 \mp n_i)(1 \mp n_j) n_k n_l \rightarrow \\ \frac{n_i}{(1 \mp n_i)} \frac{n_j}{(1 \mp n_j)} &= \frac{n_k}{(1 \mp n_k)} \frac{n_l}{(1 \mp n_l)} \end{aligned}$$

e prendendo i logaritmi naturali:

$$\ln \frac{n_i}{(1 \mp n_i)} + \ln \frac{n_j}{(1 \mp n_j)} = \ln \frac{n_k}{(1 \mp n_k)} + \ln \frac{n_l}{(1 \mp n_l)}$$

Occorre quindi trovare una relazione tra numero di occupazione e energia dello stato che soddisfi quest'ultima equazione, insieme alla conservazione dell'energia per ogni singola interazione, che è espressa da:

$$E_i + E_j = E_k + E_l$$

La relazione più semplice ipotizzabile è ancora quella di proporzionalità termine a termine:

$$C \ln \frac{n_i}{1 \mp n_i} = \beta E_i$$

che passando agli esponenziali fornisce:

$$\begin{aligned} \frac{n_i}{1 \mp n_i} &= \alpha e^{\beta E_i} \rightarrow \\ n_i &= \alpha e^{\beta E_i} \mp n_i \alpha e^{\beta E_i} \rightarrow \\ n_i (1 \pm \alpha e^{\beta E_i}) &= \alpha e^{\beta E_i} \rightarrow \\ n_i &= \frac{\alpha e^{\beta E_i}}{1 \pm \alpha e^{\beta E_i}} \end{aligned}$$

posto $\alpha = e^{-\mu\beta}$ si ricava:

$$n_i = \frac{e^{-\mu\beta} e^{\beta E_i}}{1 \pm e^{-\mu\beta} e^{\beta E_i}} = \frac{\alpha e^{\beta(E_i - \mu)}}{1 \pm \alpha e^{\beta(E_i - \mu)}} = \frac{\alpha e^{\beta(\mu - E_i)} e^{\beta(E_i - \mu)}}{e^{\beta(\mu - E_i)} \pm e^{\beta(\mu - E_i)} \alpha e^{\beta(E_i - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\mu - E_i)} \pm 1}$$

ovvero la forma definitiva per la *distribuzione all'equilibrio per sistemi quantistici*:

$$\boxed{n_i = \frac{1}{e^{\frac{(E_i - \mu)}{k_B T}} \pm 1}} \quad (5.3)$$

Questa formula descrive dunque la distribuzione all'equilibrio per sistemi quantistici. Il + vale per i fermioni e fornisce la cosiddetta *distribuzione di Fermi-Dirac*, mentre il segno - vale per i bosoni e fornisce la cosiddetta *distribuzione di Bose-Einstein*.

Per i fermioni μ rappresenta l'energia di Fermi, ovvero la massima energia occupata dai fermioni quando il sistema si trova allo zero assoluto. Infatti effettuando il limite per $T \rightarrow 0$, al di sopra di μ l'esponenziale è negativo e n tende a zero. Per tutti gli stati con energia minore di μ l'occupazione è 1, per gli altri è 0.

5.1.3 Distribuzioni di particelle classiche: calcolo standard

Si è detto in precedenza che il modo con cui si sono ricavate le distribuzioni all'equilibrio era il più diretto, ma non l'unico. Si vedrà ora un modo alternativo di ricavare le distribuzioni all'equilibrio.

Si consideri un sistema classico, ovvero un sistema di particelle identiche ma distinguibili. Uno stato macroscopico è caratterizzato dal numero totale di particelle e dall'energia totale: se si ha a che

fare con particelle classiche, che sono distinguibili, ad uno stato macroscopico corrispondono quindi diversi microstati.

Si postula che la distribuzione all'equilibrio è quella con la massima probabilità.

Si deve dunque attribuire a ciascun microstato una certa probabilità. Per fare questo si deve introdurre l'ipotesi che tutti i microstati corrispondenti alla stessa energia totale sono equiprobabili.

In realtà questa ipotesi non è corretta.

Non è vero infatti che l'equilibrio sia caratterizzato dalla sola specificazione dell'energia. Esistono degli ulteriori vincoli (altre leggi di conservazione) che fanno sì che alcuni microstati con la stessa energia totale non siano permessi, o comunque siano meno probabili.

Per esempio, volendo tenere conto della conservazione della quantità di moto, non si può considerare sullo stesso piano, cioè equiprobabili, degli stati in cui il centro di massa è in quiete o è in moto. Si pensi per esempio ad un gas perfetto all'equilibrio termodinamico. Sebbene l'energia totale sia la stessa, è molto improbabile che tutte le molecole si spostino nella stessa direzione, spostando così il centro di massa del sistema.⁷

Tuttavia, questi stati non probabili sono in numero così ridotto che se si considerano equiprobabili agli altri l'errore commesso è trascurabile. Inoltre c'è un altro aspetto: i vari valori delle probabilità dei vari stati sono molto piccati attorno al valore massimo. Quindi, se si considerano solo gli stati con il massimo valore della probabilità, gli stati non presi in considerazione sono molto pochi.

Si deve dunque definire la probabilità di ciascun microstato.⁸ Ogni microstato è specificato dal numero di componenti componenti (particelle) per ciascun livello energetico.

Per ottenere la probabilità di un microstato, nell'ipotesi di equiprobabilità, è sufficiente contare il numero di modi in cui si può realizzare il microstato. Per passare dal numero di modi alla probabilità, basta aggiungere una costante moltiplicativa che normalizza all'unità la somma di tutte le probabilità.⁹

Si supponga quindi che il numero totale delle componenti sia N e che ci sia un certo numero n di livelli occupati con certi numeri di occupazione: N_1, N_2, \dots, N_n .

Si immagini ora il processo di riempimento degli stati.

Primo livello.

Esistono N modi per scegliere la prima componente nel primo livello, $(N - 1)$ modi per scegliere la seconda e $(N - N_1 + 1)$ modi per scegliere l' N_1 -esima e ultima componente del primo livello. In totale, i modi per riempire il primo livello sembrerebbero essere:

$$N(N - 1)(N - 2) \cdot \dots \cdot (N - N_1 + 1) = \frac{N(N - 1)(N - 2) \cdot \dots \cdot 1}{(N - N_1)(N - N_1 - 1) \cdot \dots \cdot 1} = \frac{N!}{(N - N_1)!}$$

Questa uguaglianza dice solamente che il prodotto degli ultimi $N_1 + 1$ numeri – da quello subito dopo $N - N_1$ fino a N –, si può scrivere come il rapporto tra il prodotto di tutti i numeri da 1 a N fratto il prodotto tra i primi (e quindi i termini estranei si semplificano).

Le particelle classiche sono però identiche ma *distinguibili*. Dunque nel contare i modi possibili di costruire il microstato si è contato come due diversi modi il caso in cui si mette prima la particella 'a' e poi la particella 'b' e il caso in cui si mette prima la particella 'b' e poi la particella 'a'. In realtà non devono essere considerati come due modi distinti perché ai fini dell'energia conta solo che le due particelle si trovino nel primo livello. Si è quindi sovrastimata la probabilità: si deve dividere ancora per il numero di modi in cui si possono ordinare le N_1 particelle. Tale numero¹⁰ è $N_1!$. La probabilità è quindi data da:

$$\mathcal{P}_1 = \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \equiv \binom{N}{N_1}$$

⁷Questo perché la conservazione della quantità di moto implica che ad ogni urto le particelle si muovano in direzioni opposte e comunque diverse.

⁸Questa probabilità, all'equilibrio, coincide con l'entropia

⁹Questo naturalmente perché la probabilità di avere uno qualunque degli stati deve essere 1.

¹⁰Si tratta del numero di permutazioni di N_1 oggetti.

che poi è il coefficiente binomiale di N su N_1 che esprime il numero di combinazioni semplici di N oggetti di classe N_1 ,

Secondo livello.

Ripetendo il ragionamento fatto per il primo livello, si trova che esistono $(N - N_1)$ modi per scegliere la prima componente nel secondo livello, $(N - N_1 - 1)$ modi per scegliere la seconda e $(N - N_1 - N_2 + 1)$ modi per scegliere l' N_2 -esima e ultima componente del secondo livello. In totale, i modi per riempire il secondo livello sono:

$$\begin{aligned} & (N - N_1)(N - N_1 - 1)(N - N_1 - 2) \cdots (N - N_1 - N_2 + 1) = \\ & = \frac{(N - N_1)(N - N_1 - 1)(N - N_1 - 2) \cdots 1}{(N - N_1 - N_2)(N - N_1 - N_2 - 1) \cdots 1} = \\ & = \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)!} \end{aligned}$$

il numero di modi con cui si possono ordinare le N_2 particelle è allora:

$$\mathcal{P}_2 = \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)!N_2!}$$

Terzo livello.

In maniera analoga:

$$\mathcal{P}_3 = \frac{(N - N_1 - N_2)!}{(N - N_1 - N_2 - N_3)!N_3!}$$

k-simo livello.

$$\mathcal{P}_k = \frac{(N - \sum_{i=1}^{k-1} N_i)!}{(N - \sum_{i=1}^k N_i)!N_k!}$$

n-simo livello.

Si tratta dell'ultimo livello occupato. Ricordando che $0! = 1$:

$$\mathcal{P}_n = \frac{(N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i)!}{(N - \sum_{i=1}^n N_i)!N_n!} = \frac{(N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i)!}{(N - N)!N_n!} = \frac{(N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i)!}{N_n!}$$

Livelli successivi.

Se si scrive questa espressione per i livelli successivi, poiché i numeri di occupazione sono tutti nulli e poiché $0! = 1$, si ottiene 1.

Concludendo, il numero complessivo di modi di riempimento di tutti i livelli (che è proporzionale alla probabilità di un certo microstato) è il prodotto di questi modi di riempimento dei vari livelli:

$$\begin{aligned} & \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \cdot \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)!N_2!} \cdot \frac{(N - N_1 - N_2)!}{(N - N_1 - N_2 - N_3)!N_3!} \cdots \times \\ & \times \frac{(N - \sum_{i=1}^{k-1} N_i)!}{(N - \sum_{i=1}^k N_i)!N_k!} \cdots \frac{(N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i)!}{N_n!} \cdot 1 \cdot 1 \cdots \end{aligned}$$

Ora, il numeratore della seconda frazione si semplifica con il primo fattore del denominatore della prima frazione, e così via. Rimane quindi:

$$\mathcal{W} = \frac{N!}{N_1!N_2! \cdots N_n!} = N! \prod_{\text{occupati } i} \frac{1}{N_i!}$$

Notare che questa quantità è pari al numero di permutazioni con ripetizione di N oggetti tra cui N_1 sono uguali tra loro, N_2 sono uguali tra loro, \dots N_n sono uguali fra loro.

Questa quantità è proporzionale alla probabilità a meno di una costante di normalizzazione. Come detto, la normalizzazione consiste nel richiedere che la probabilità che si abbia uno qualunque di tutti i possibili microstati sia l'unità. Con il termine "tutti i possibili microstati" si intende tutti i possibili microstati che si ottengono facendo variare i numeri di occupazione, ferme restando le due costanti che caratterizzano l'equilibrio, ovvero il numero totale di particelle e l'energia totale.

Attualmente, senza normalizzare, questa probabilità complessiva non è pari all'unità. Infatti è la somma delle probabilità di ciascun microstato sommate su tutte le possibili scelte dei numeri di occupazione, con il vincolo che $\sum_{i=1}^N N_i E_i = E$ e la sua espressione è:

$$\sum_{\{N_1, N_2, \dots, N_n\}} \mathcal{W} = \sum_{\{N_1, N_2, \dots, N_n\}} N! \prod_i \frac{1}{N_i!}$$

La costante di normalizzazione è dunque il numero di modi in cui si può ottenere l'energia totale del sistema, cioè quanti sono i modi in cui si possono suddividere le N particelle nei vari livelli energetici, ottenendo la stessa energia totale. In altre parole, poiché l'energia totale del sistema è $E = \sum_{i=1}^N N_i E_i$ ci si deve chiedere in quanti modi si possono scegliere i numeri N_1, N_2, \dots in modo che sia verificata questa relazione.

In realtà si lavorerà direttamente con \mathcal{W} , rinunciando alla normalizzazione, perché si ricerca solo la massima probabilità.

Calcolare il massimo di questa espressione non è comunque semplice, perché nella formula intervengono dei fattoriali. Per semplificare il compito, si può notare che il massimo di una funzione coincide con il massimo del logaritmo della funzione. Infatti, la condizione di massimo della funzione è data dall'annullarsi della derivata prima:

$$\frac{df(x)}{dx} = 0$$

mentre la derivata del logaritmo della funzione fornisce:

$$\frac{d}{dx} \ln f(x) = \frac{1}{f(x)} \frac{df(x)}{dx}$$

che si annulla o quando la derivata prima è nulla o quando la funzione diverge. Poiché in questo caso \mathcal{W} è una quantità finita (se tale è il numero di particelle), le due cose coincidono.

La funzione da massimizzare è quindi il logaritmo di \mathcal{W} :

$$\ln \mathcal{W} = \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} = \ln N! - \ln(N_1! N_2! \dots N_n!) = \ln N! - \sum_{i=1}^n \ln N_i!$$

ovvero imporre che la sua variazione sia nulla:

$$\delta(\ln \mathcal{W}) = \sum_{i=1}^n \delta(\ln N_i!) = 0$$

Visto che si tratta abitualmente con un numero elevato di particelle, questa relazione può essere messa in una forma più semplice utilizzando la formula di Stirling:¹¹

$$\sum_{i=1}^n \delta(\ln N_i!) = \sum_{i=1}^n \delta(N_i \ln N_i - N_i) = \sum_{i=1}^n (\ln N_i) \delta N_i = 0$$

¹¹Nella forma $\ln n! \simeq n \ln n - n$.

Tenendo ora conto che si tratta di un problema di massimo condizionato (le due condizioni essendo la conservazione del numero di particelle e conservazione dell'energia):

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \delta N_i = 0 \\ \sum_{i=1}^n E_i \delta N_i = 0 \\ \sum_{i=1}^n (\ln N_i) \delta N_i = 0 \end{cases}$$

si può applicare il metodo dei moltiplicatori di Lagrange introducendo i coefficienti α e β , assegnandoli, ad esempio, in modo che siano nulli i primi due termini δN_1 e δN_2 dell'equazione:

$$\sum_{i=1}^n (\alpha + \beta E_i + \ln N_i) \delta N_i = 0$$

il che si traduce nel dire che la somma dei termini in δN_i di questa equazione per $i > 2$ sia nulla, ovvero nell'imporre la condizione generale:¹²

$$\alpha + \beta E_i + \ln N_i = 0$$

ovvero in definitiva:

$$N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}$$

che è proprio la forma della distribuzione di Maxwell–Boltzmann.

5.2 Gas perfetto

Come applicazione delle distribuzioni statistiche, si riotterranno ora le proprietà del gas perfetto.

Si utilizzerà una descrizione quantistica, rifacendo successivamente una parte dei conti anche in formalismo classico. Il modello utilizzato è quello di un sistema di particelle identiche non interagenti confinate in una scatola di volume V . Questo modello è noto per essere stato discusso già più volte (ad esempio per il modello di Thomas–Fermi di atomo in §1.5, oppure per il modello di Einstein della radiazione in §2.6), e quindi già sono noti i livelli e la densità degli stati. Se il volume è abbastanza grande, questo sistema ha un continuo di livelli energetici che va da 0 a infinito, e quindi una certa densità degli stati.

Si vedrà che bisogna calcolare proprio questa densità degli stati per poter esprimere le due condizioni sul numero totale di particelle e sull'energia totale. Infatti nel caso di un sistema con livelli discreti queste due condizioni si scrivono come:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n N_i &= \sum_{i=1}^n e^{\alpha + \beta E_i} = N \\ \sum_{i=1}^n N_i E_i &= \sum_{i=1}^n E_i e^{\alpha + \beta E_i} = E \end{aligned}$$

nel caso i livelli possano considerarsi come un continuo, le sommatorie si trasformano in integrali.

Tuttavia, integrando sull'energia, si deve tenere conto della densità degli stati. Si deve cioè tenere conto del fatto che, sebbene il numero di componenti che si trova in ognuno degli stati del sistema sia espresso dalla distribuzione di Maxwell–Boltzmann, in questo caso il numero di stati contenuti nell'intervallo di energia $[E, E + dE]$ varia con E . Questa variazione è appunto espressa dalla densità degli stati in energia e dunque prima di integrare sull'energia si deve moltiplicare la distribuzione di Maxwell–Boltzmann per questa densità di stati.

Da queste due condizioni si ricava l'espressione di α e β in funzione di N e E . D'altronde questo è lo scopo ultimo della meccanica statistica: scrivere le grandezze macroscopiche in termini di grandezze microscopiche.

¹²I δN_i sono indipendenti fra loro, quindi i termini della somma devono essere nulli termine a termine.

5.2.1 Approccio Quantistico

Si vuole esprimere il numero totale degli stati e l'energia totale, sommando tutti i numeri di occupazione di tutti i livelli energetici e sommando tutti i numeri di occupazione di tutti i livelli energetici moltiplicati per l'energia di ogni stato rispettivamente.

Come detto precedentemente, se il volume della scatola è sufficientemente grande, si può supporre che i livelli energetici siano talmente fitti da variare con continuità, e dunque si può passare dalle somme agli integrali.

Nel fare questo, si deve tenere però presente che, sebbene la distribuzione di Maxwell-Boltzmann esprima il numero di componenti del sistema (molecole) che si trovano in un certo stato caratterizzato dall'energia E , il numero di stati che hanno energia compresa tra E e $E + dE$ non è costante, ma è espresso da una certa *densità degli stati in energia*. Come detto, quindi, prima di integrare sull'energia la distribuzione di Maxwell-Boltzmann deve essere moltiplicata per questa distribuzione degli stati in energia.

5.2.1.1 Densità degli stati in energia

Si deve quindi calcolare il numero di stati di ogni componente del sistema che hanno un'energia compresa tra E e $E + dE$.

Per arrivare a questa quantità si calcolerà per semplicità prima il numero di stati che hanno momento lineare compreso tra p e $p + dp$. Siccome infatti si tratta di particelle libere, la loro energia è solo energia cinetica e si può quindi esprimere in termini di momento lineare. Da questo si arriva facilmente alla densità degli stati in funzione dell'energia.

Nello spazio dei momenti, in cui ogni punto rappresenta uno stato del sistema con un certo momento, una sfera di raggio p contiene tutti gli stati con momento minore o uguale a p , mentre un guscio sferico di raggio p e spessore dp contiene evidentemente tutti gli stati con momento compreso tra p e $p + dp$. Nello spazio dei momenti il volume di questo strato sferico è $4\pi p^2 dp$. Se si stabilisce che in questo spazio delle p uno stato è rappresentato non da un punto, ma da un volumetto h^3 (si può pensare agli errori di misura, o al principio di indeterminazione stesso), allora il rapporto tra il volume dello strato sferico appena calcolato e questo volumetto fornisce il numero di stati con momento compreso tra p e $p + dp$.

Infine, si deve considerare che tutte le quantità adoperate sono da considerarsi per unità di volume, nel senso di volume dello spazio fisico. Dunque per avere il numero di stati con momento compreso tra p e $p + dp$ contenuti in una scatola di volume V si deve ancora moltiplicare per V :

$$dn = \frac{4\pi p^2}{h^3} V dp$$

Esprimendo il momento in funzione dell'energia $p^2 = 2mE$, si arriva alla densità degli stati rispetto alla variazione di energia:

$$p = \sqrt{2mE} \quad \rightarrow \quad dp = \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{E}}$$

da cui il numero di stati compreso fra E e $E + dE$:

$$dn = \frac{4\pi p^2}{h^3} V dp \quad \rightarrow \quad dn = \frac{4\pi \sqrt{2mE}}{h^3} V \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{E}}$$

ovvero:

$$\boxed{dn = C\sqrt{E} dE \quad \left(C \equiv \frac{4\pi}{h^3} V m \sqrt{2m} \right)}$$

5.2.1.2 Significato fisico di β e α

Per ottenere un'espressione di β in funzione di parametri macroscopici, si adotta la seguente strategia. Si calcola l'energia media per particella in due modi diversi: la prima volta utilizzando la meccanica statistica, e dunque in termini dei parametri microscopici α e β , la seconda volta usando

l'approccio termodinamico partendo dal calore specifico, e dunque in termini di parametri macroscopici. Confrontando le due espressioni ottenute per l'energia media si può quindi stabilire una relazione tra parametri microscopici e macroscopici.

Il ponte tra modello microscopico e modello macroscopico è costituito quindi dal calore specifico.

Grazie all'espressione della densità di stati appena trovata, è ora possibile esprimere il numero totale di particelle e l'energia totale in forma integrale:

$$e^{\alpha} C \int_0^{+\infty} \sqrt{E} e^{\beta E} dE = N$$

$$e^{\alpha} C \int_0^{+\infty} E \sqrt{E} e^{\beta E} dE = E_{\text{TOT.}}$$

Queste due espressioni integrali esprimono esattamente la relazione tra i parametri α e β (parametri microscopici) ed il numero totale di stati e l'energia totale (parametri macroscopici).

Si noti che β deve essere una costante negativa altrimenti gli integrali non convergono). Si pone allora $\beta = -k$, con k costante positiva, cambiando poi di variabile: $E \rightarrow y^2$. Tralasciando le costanti e concentrandosi solo sui due integrali si ha:

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{E} e^{\beta E} dE = 2 \int_0^{+\infty} y e^{-k^2 y} y dy$$

$$\int_0^{+\infty} E \sqrt{E} e^{\beta E} dE = 2 \int_0^{+\infty} y^{6/2} e^{-k^2 y} y dy$$

che sono entrambi integrali di tipo gaussiano:

$$2 \int_0^{+\infty} y e^{-k^2 y} y dy = \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-k^2 y} dy = \frac{1}{2} \frac{\pi}{k^3}$$

$$2 \int_0^{+\infty} y^{6/2} e^{-k^2 y} y dy = \int_{-\infty}^{+\infty} y^4 e^{-k^2 y} dy = -\frac{\partial^2}{\partial k^2} \sqrt{\frac{\pi}{k}} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{k^5}}$$

Mettendo il risultato di questi integrali nelle due espressioni di N e E scritte prima, si ricava la relazione di α e β con N e E :

$$\frac{C\sqrt{\pi}}{2} e^{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-\beta^3}} = N$$

$$\frac{C\sqrt{\pi}}{4} e^{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-\beta^5}} = E_{\text{TOT.}}$$

Il rapporto tra queste due quantità rappresenta evidentemente l'energia media per particella:

$$\frac{E_{\text{TOT.}}}{N} = \frac{3C\sqrt{\pi} e^{\alpha}}{2} \frac{1}{C\sqrt{\pi} \sqrt{-\beta^5}} \sqrt{-\beta^3} = -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$$

Dal punto di vista termodinamico, il calore specifico a volume costante per una mole di gas perfetto monoatomico è:

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

D'altra parte, per definizione il calore specifico è il fattore di proporzionalità tra una certa variazione di temperatura e la quantità di calore (energia) legata a quella variazione di temperatura. Ponendo

allora lo zero dell'energia alla temperatura dello zero assoluto, l'energia totale (il calore) di una mole di gas perfetto monoatomico a volume costante è data dal prodotto del calore specifico per la temperatura assoluta:¹³

$$E_{\text{TOT.}} = \frac{3}{2}RT$$

Poiché la costante dei gas perfetti R è uguale alla costante di Boltzmann k_B per il numero di Avogadro \mathcal{N} , si ha che l'energia media per particella di una mole di gas perfetto è:

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{TOT.}}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B T$$

Confrontando ora le due espressioni dell'energia media, ottenute la prima con la meccanica statistica e la seconda con la termodinamica, si riottiene per β il significato di inverso della temperatura:

$$\beta \equiv -\frac{1}{k_B T}$$

Quando si è introdotto per la prima volta il parametro β , gli si è attribuito il significato di inverso della temperatura. Tuttavia in quel caso lo si è fatto ponendo l'ipotesi di livelli energetici equispaziati e integrando sull'energia. In questo caso, poiché la distribuzione degli stati in energia non è uniforme, ma va come la radice dell'energia, non si poteva giungere subito alla stessa conclusione sul significato di β .

La conseguenza è che l'energia media per particella in questo caso non è $k_B T$ come nel caso astratto con livelli equispaziati trattato nel caso delle distribuzioni statistiche, ma $\frac{3}{2}k_B T$.

Da questo risultato può essere ricavato anche il valore di α . In effetti, il termine e^α può essere riscritto nella forma:

$$e^\alpha \equiv e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{N}{V} \sqrt{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^3}$$

dove μ rappresenta il cosiddetto *potenziale chimico*. Questa è quindi l'espressione del potenziale chimico μ per un gas perfetto, descritto come delle particelle chiuse in una scatola. Questo potenziale chimico è quindi assegnato dando il numero delle particelle N e la temperatura T .

Da notare che \hbar interviene nel momento in cui si fissa il numero degli stati compresi tra E e $E + dE$, in quanto trattazione quantistica.

5.2.2 Approccio Classico

Il calcolo appena visto è stato fatto partendo dai livelli energetici e quindi è un approccio quantistico.

Un approccio classico partirebbe invece descrivendo lo stato del sistema come un punto dello spazio delle fasi, descritto quindi da una coppia di valori p e q .

La probabilità che una componente del sistema si trovi in un certo punto dello spazio delle fasi è pari all'esponenziale dell'energia associata a quel punto diviso per $k_B T$, l'energia è infatti una funzione delle p e delle q .

Si noti che ora si utilizza una differente rappresentazione dello stato del sistema: non è individuato dall'energia, ma da p e q , di cui l'energia è funzione. Si deve dunque calcolare l'energia media per particella lavorando nello spazio delle fasi e usando come fattore peso $e^{-E/k_B T}$ dove E è l'energia del punto dello spazio delle fasi in questione. Trattandosi di particelle libere, l'energia è solo energia cinetica.

In queste ipotesi, l'energia media per particella è:

$$\langle E \rangle = \iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz$$

¹³In realtà, più in generale, il calore specifico potrebbe essere una funzione della temperatura. Più correttamente, deve allora essere definito come l'integrale sulla temperatura dell'energia totale. In questo caso, quindi, più che di moltiplicazione del calore specifico per la temperatura, si dovrebbe parlare di integrazione.

che normalizzata fornisce:

$$\langle E \rangle = \frac{\iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}$$

L'integrazione sulle variabili di posizione x , y e z fa comparire il volume V della scatola in quanto gli integrandi dipendono solo dal momento. Questo volume compare sia al numeratore che al denominatore e quindi si semplifica.¹⁴ Inoltre si possono separare gli integrali, in quanto $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, ottenendo:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\iiint_0^{+\infty} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z}{\iiint_0^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z} = \\ &= \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_y^2}{2m} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_z^2}{2m} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z} \end{aligned}$$

e anche in questo caso si tratta di integrali gaussiani, ciascuno dei quali apporta un contributo di $\frac{1}{2}k_B T$, per cui l'energia media per particella è:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

ottenendo lo stesso risultato già ottenuto con il metodo quantistico.

5.2.3 Teorema di Equipartizione di energia

Nel calcolo precedente, ogni particella libera aveva tre gradi di libertà. Il risultato ottenuto si può quindi leggere dicendo che *ogni grado di libertà è caratterizzato da una stessa energia media, pari a $\frac{1}{2}k_B T$* . Generalizziamo questo importante concetto.

Si consideri ora un modello di gas perfetto formato da tanti oscillatori armonici tridimensionali. Per ognuno di essi l'Hamiltoniana è:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$$

i cui livelli energetici sono:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

In analogia a quanto fatto sopra, l'energia media è data da:¹⁵

$$\langle E \rangle = \frac{\iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r^2}{2} \right) e^{-\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r^2}{2} \right) \frac{1}{k_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} e^{-\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r^2}{2} \right) \frac{1}{k_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}$$

¹⁴C'è una certa logica interna in questo, in quanto l'energia media per particella non può dipendere dal volume V della scatola considerata.

¹⁵Per alleggerire la notazione, qui si è posto $r^2 \equiv x^2 + y^2 + z^2$

ovvero:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_y^2}{2m} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_z^2}{2m} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z} +$$

$$+ \frac{\int_0^{+\infty} \frac{m\omega^2 x^2}{2} e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}} dx}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}} dx} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{m\omega^2 y^2}{2} e^{-\frac{m\omega^2 y^2}{2k_B T}} dy}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{m\omega^2 y^2}{2k_B T}} dy} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{m\omega^2 z^2}{2} e^{-\frac{m\omega^2 z^2}{2k_B T}} dz}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{m\omega^2 z^2}{2k_B T}} dz}$$

si tratta ancora una volta di sei integrali gaussiani che forniscono ciascuno $\frac{1}{2}k_B T$, per un totale di:

$$\langle E \rangle = 3k_B T$$

Se invece di considerare oscillatori armonici si considerassero rotatori rigidi, si avrebbe per ogni componente un termine dell'Hamiltoniana del tipo:

$$H = \frac{l^2}{2I}$$

Una volta considerati gli angoli come variabili dinamiche, si può riproporre lo stesso calcolo di sopra separando un termine per ogni dimensione e, utilizzando sempre gli integrali gaussiani, ottenere un contributo all'energia media pari a $\frac{1}{2}k_B T$ per ogni componente, ovvero in totale:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

Questi risultati, che in effetti sono dovuti alla forma della distribuzione di Maxwell-Boltzmann, portano ad enunciare il seguente teorema:

Teorema di equipartizione dell'Energia: *Ad ogni termine dell'Hamiltoniana di singola componente quadratico rispetto alle coordinate generalizzate compete un'energia media pari a $\frac{1}{2}k_B T$.*

Lo stesso discorso può essere fatto con le distribuzioni quantistiche, ottenendo lo stesso risultato nel limite di alte energie.

5.3 Calori specifici: isolanti

Si discuteranno ora due modelli per descrivere l'andamento del calore specifico degli isolanti.

5.3.1 Modello di Einstein

Descrizione del modello: *Il modello consiste nel considerare l'insieme di atomi (ioni uguali) come un insieme di molti oscillatori armonici unidimensionali trattati quantisticamente. I livelli energetici di ogni componente sono dunque quelli di oscillatore armonico:*

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

L'energia media per componente è data dalla formula:

$$\frac{E}{N} = \langle E \rangle = \frac{\sum_n \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

In questa formula si è usata la distribuzione di Maxwell-Boltzmann normalizzata, che fornisce il numero di occupazione di ogni stato:

$$N_n = \frac{N e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}$$

e l'espressione dell'energia totale $E = \sum_n N_n E_n$, che esprime semplicemente il fatto che l'energia totale è uguale alla somma delle energie di ogni singolo stato moltiplicata per il numero di occupazione (numero di componenti in quello stato).

Esplicitando la forma dell'energia media si ottiene:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\sum_n \hbar\omega e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} + \frac{\hbar\omega \sum_n n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_n n e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{\sum_n n e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}\end{aligned}$$

ponendo ora $x \equiv e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$, la forma dell'energia diventa:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{\sum_n n x^n}{\sum_n x^n}$$

Tenendo presente che $|x| = 1$, questa si presenta come una serie geometrica, per cui:

$$\sum_n x^n = \frac{1}{1-x}$$

derivando membro a membro si ottiene poi l'altro termine:

$$\sum_n n x^{n-1} = \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} = \frac{1}{(1-x)^2} \Rightarrow \sum_n n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Sostituendo quindi nell'espressione dell'energia media si ricava:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{x}{(1-x)^2} \frac{(1-x)}{1-x} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

che, moltiplicando numeratore e denominatore per $e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$ fornisce la forma definitiva:

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}}$$

Si noti che si è ottenuto un risultato diverso da quello ottenuto col modello classico. Infatti nel caso classico tutte le energie sono possibili, per cui si ritrovavano degli integrali al posto delle sommatorie.

Per $T \rightarrow 0$, a basse temperature, l'esponenziale diverge e dunque rimane il termine:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad \text{energia media a basse temperature}$$

Per alte temperature, $T \rightarrow \infty$, l'esponenziale diventa piccolo e pertanto lo si può sviluppare in serie intorno all'origine, ottenendo:

$$\langle E \rangle \simeq \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T$$

poiché ci si trova nel limite ad alte temperature, il primo termine può essere senz'altro trascurato¹⁶ e scrivere:

$$\langle E \rangle = k_B T \quad \text{energia media ad alte temperature}$$

¹⁶Fra l'altro \hbar è una quantità molto piccola.

che è in accordo sia con il calcolo fatto classicamente che con il teorema di equipartizione dell'energia.

Essendo noto come varia l'energia media con la temperatura, si può facilmente calcolare il calore specifico molare a volume costante C_V . Infatti l'energia totale di una mole è pari all'energia media per particella moltiplicata per il numero di particelle, ovvero $E = \mathcal{N}\langle E \rangle$, con \mathcal{N} numero di Avogadro. D'altra parte, per definizione il calore specifico molare è la derivata rispetto alla temperatura proprio dell'energia totale (calore).

Nel limite ad alte temperature si ottiene quindi:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle E \rangle = k_B T \Rightarrow C_V = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \mathcal{N} k_B \equiv R \quad \text{limite per alte temperature}$$

Nel limite per basse temperature, se si tiene conto che $\langle E \rangle$ tende ad una costante, si ottiene 0. Per ricavare l'andamento di C_V a zero in maniera semplice, si può trascurare semplicemente l'1 a de nominatore, considerando che l'esponenziale cresce e diventa rapidamente molto maggiore di 1. Si ottiene così:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \simeq \langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

da cui, derivando:

$$C_V = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle \simeq \mathcal{N} \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

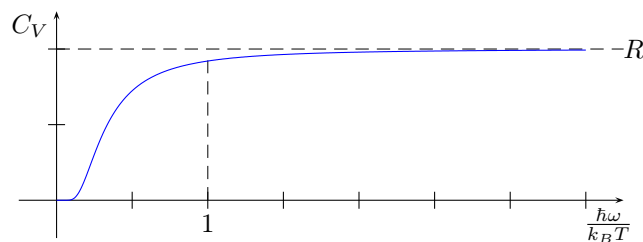
e si vede che nel limite $T \rightarrow 0$, il calore molare va a zero esponenzialmente.

A temperature generiche, il calore molare C_V è dato dall'espressione:

$$\begin{aligned} C_V &= \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) = \\ &= \mathcal{N} \hbar\omega \frac{d}{dT} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \\ &= -\mathcal{N} \hbar\omega \frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \right) = \\ &= \mathcal{N} K \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \end{aligned}$$

ovvero:

$$C_V = R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (5.4)$$



Si vuole ora utilizzare un modello simile a quello appena visto ma ulteriormente semplificato, in cui tutti gli atomi del solido oscillano con la stessa frequenza ω_0 . Tuttavia gli atomi saranno descritti da oscillatori armonici tridimensionali, quindi il moto deve essere separato nelle tre componenti.

Per ogni dimensione si ottiene per il calore specifico lo stesso risultato appena visto e quindi complessivamente il calore specifico di un isolante, calcolato con questo modello, è tre volte quello ottenuto col modello a oscillatori unidimensionali, ovvero:

$$C_V = 3R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Questo risultato rende ragione del risultato sperimentale secondo cui il calore specifico di un solido isolante tende a zero al tendere a zero della temperatura. Questo fatto non è spiegabile tramite una teoria classica.

Infatti con un modello classico, anche sofisticato, si descrive il solido isolante come un reticolo di atomi che oscillano, supponendo che le oscillazioni siano abbastanza piccole da essere descritte come moti armonici (con frequenza diversa, e anche diverse nelle tre direzioni per un singolo oscillatore).

Gli atomi interagiscono tra loro, quindi le equazioni del moto sono accoppiate. Passando tuttavia ad un sistema di coordinate normali, le equazioni si disaccoppiano e il moto è descritto usando i modi normali di oscillazione. Se si parla di una mole di sostanza ci sono $3N$ modi di oscillazione: nelle coordinate normali le equazioni del moto infatti si separano fornendo $3N$ oscillatori armonici.

Si può quindi applicare il teorema di equipartizione dell'energia al sistema descritto in coordinate normali. In termini di queste coordinate i contributi all'Hamiltoniana sono due contributi quadratici: il teorema dice quindi che l'energia media per componente è $k_B T$ per ogni grado di libertà. Poiché i gradi di libertà sono $3N$, in definitiva l'energia media per componente, anche usando un modello sofisticato, viene $\langle E \rangle = 3N k_B T$ che derivata rispetto alla temperatura, fornisce il calore specifico, che risulta quindi $C_V = 3R$ costante.

Spiegazione del fallimento del modello classico

Secondo il teorema di equipartizione dell'energia, il fatto che il calore specifico, e quindi l'energia media per componente, diminuisca al diminuire della temperatura suggerisce il fatto che il sistema, al diminuire della temperatura, perda gradi di libertà.

La spiegazione sta nel fatto che nella realtà i livelli energetici sono quantizzati, cioè sono discreti. Mano a mano che la temperatura diminuisce, i livelli più alti sono sempre meno accessibili al sistema. In altre parole, i livelli più alti tendono ad essere meno popolati e dunque, facendo una media pesata dell'energia per componente, il peso dei livelli più alti diventa sempre più piccolo. In un certo senso, è come se diminuissero i livelli disponibili, in quanto i più alti diventano effettivamente inaccessibili. Qualunque modello classico non può tenere conto di questo, in quanto con questo approccio i livelli variano con continuità.

Ad un certo punto la temperatura può diventare talmente piccola che diventa pressoché nulla la probabilità di avere un atomo nel primo stato eccitato, dunque tutti gli atomi si troveranno nello stato fondamentale. In questa situazione $k_B T$, cioè l'energia media scambiata, è molto più piccola della differenza di energia tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato. Dunque il numero medio di atomi che passano nel primo stato eccitato è praticamente nullo.

In questa situazione, il sistema non è più in grado di assorbire calore perché a questa temperatura la quantità di calore medio scambiato è insufficiente a far passare gli atomi dallo stato fondamentale al primo stato eccitato e quindi il calore specifico è nullo. Questa è la peculiarità introdotta dalla quantizzazione: *il fatto che se l'energia del sistema è abbastanza bassa, può diventare (quasi) impossibile salire di livello e quindi viene "perso" quel grado di libertà, mentre in un modello classico, potendo l'energia variare con continuità, è sempre possibile salire di livello per quanto bassa sia l'energia.*

In un certo senso, si può dire che l'andamento a zero del calore specifico è una dimostrazione della quantizzazione dei livelli energetici.

Il modello presentato è comunque troppo rozzo, infatti prevede un andamento a zero esponenziale del calore specifico, mentre sperimentalmente si osserva un andamento con legge di terza potenza. Prima di passare però ad un modello più accurato, si utilizzerà questo modello per trovare il calore specifico di un gas biatomico.

5.3.1.1 Un'applicazione del modello: il gas biatomico

Se la molecola del gas è biatomica, si deve tenere conto anche dell'energia rotazionale e questo introduce altri gradi di libertà interni al sistema.

Se si suppone che i vari tipi di energia siano di tipo additivo, data la forma esponenziale del peso statistico dei vari livelli¹⁷ è possibile fare separatamente i conti per l'energia media. Infatti,

¹⁷Seguono la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

in questo caso l'espressione dell'energia totale si può scrivere come la somma delle energie dei vari livelli moltiplicati per il peso statistico e opportunamente normalizzata:

$$E_{\text{TOT.}} = \frac{N \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

In questa formula si possono separare dunque i tre tipi di energia: cinetica di traslazione, cinetica di rotazione e potenziale di oscillatore armonico. Si può parlare in effetti di gradi di libertà, in quanto l'energia cinetica di traslazione corrisponde al grado di libertà traslatorio, quella cinetica di rotazione corrisponde al grado di libertà rotatorio e l'energia potenziale armonica corrisponde al grado di libertà oscillatorio.

In vista della separazione, la sommatoria può essere riscritta su tre indici.¹⁸ Indicando con 1, 2 e 3 i tre contributi all'energia totale:

$$E_{\text{TOT.}} = \frac{N \sum_{i,j,k} \left(E_i^{(1)} + E_j^{(2)} + E_k^{(3)} \right) e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_j^{(2)} + E_k^{(3)})}{k_B T}}}{\sum_{i,j,k} e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_j^{(2)} + E_k^{(3)})}{k_B T}}}$$

Tenendo presente che:

$$e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_j^{(2)} + E_k^{(3)})}{k_B T}} \equiv e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}$$

siccome gli indici di somma sono indipendenti, la sommatoria su tre indici si può spezzare in tre sommatorie indipendenti e si può quindi scrivere nella forma:

$$E_{\text{TOT.}} = N \left(\frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}} + \sum_j e^{-\frac{E_j^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j E_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}} + \sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k E_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}} + \frac{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k E_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}} \right)$$

ovvero facendo le posizioni:

$$\begin{cases} \mathcal{S}^{(1)} \equiv \sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \\ \mathcal{S}^{(2)} \equiv \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \\ \mathcal{S}^{(3)} \equiv \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}} \end{cases}$$

e spezzando le somme:

$$E_{\text{TOT.}} = N \left(\frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \mathcal{S}^{(1)} \cdot \mathcal{S}^{(2)} + \sum_j E_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \mathcal{S}^{(1)} \cdot \mathcal{S}^{(3)} + \sum_k E_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}} \cdot \mathcal{S}^{(1)} \cdot \mathcal{S}^{(2)}}{\mathcal{S}^{(1)} \cdot \mathcal{S}^{(2)} \cdot \mathcal{S}^{(3)}} \right)$$

¹⁸Sebbene possa risultare più intuitiva, la formula:

$$\frac{N \sum_i (E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + E_i^{(3)}) e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + E_i^{(3)})}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + E_i^{(3)})}{k_B T}}}$$

questa non è corretta, in quanto la somma è sui livelli energetici e occorre tenere conto di tutte le combinazioni possibili dei tre tipi di energia. Da qui la necessità di avere tre indici diversi per le forme di energia.

e quindi proprio:

$$E_{\text{TOT.}} = N \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}}} + N \frac{\sum_j E_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}}} + N \frac{\sum_k E_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}}{\sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}}$$

Visto che si è mostrata la completa separazione delle tre energie, si possono fare i calcoli in maniera indipendente e parlare di energia media di oscillazione (che comprenderà anche quella cinetica di traslazione, riproducendo così il modello di gas monoatomico in §5.2) ed energia media di rotazione.

Dall'energia media, derivando rispetto alla temperatura e moltiplicando per il numero di Avogadro, si otterranno i calori specifici molari a volume costante, che saranno naturalmente "vibrazionale" e "rotazionale".

Per il calore specifico vibrazionale, i calcoli sono identici a quelli sviluppati per il modello di Einstein per i solidi isolanti illustrato più sopra in (5.4), ovvero:

$$C_V^{\text{vib.}} = R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

Come si è visto, questo calore specifico tende alla costante dei Gas R per T tendente a infinito e a 0 per T tendente a 0. In particolare, dal grafico riportato a pag. 261 si vede come il ginocchio, cioè il discostamento dal valore asintotico R , compare quando $k_B T$ è dell'ordine di $\hbar \omega$. Praticamente, questo significa che, siccome le frequenze di vibrazione degli atomi sono tali che $\hbar \omega \approx 1/40$ eV, il ginocchio si trova per $k_B T \approx 300^\circ K$.

I livelli energetici di rotazione sono:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

che sono in effetti gli autovalori dell'energia dell'operatore modulo quadro del momento angolare. Si tratta di autovalori degeneri, con degenerazione $g_j = 2j + 1$.¹⁹ Nel calcolare l'energia totale, e quindi l'energia media per componente, bisogna tener conto di questa degenerazione. Posto $B = \frac{\hbar^2}{2I}$, si ha $E_j = B j(j+1)$, tenendo conto di questa espressione dei livelli energetici e della loro degenerazione, l'energia media è:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{\sum_j (2j+1) B j(j+1) e^{-\frac{B j(j+1)}{k_B T}}}{\sum_j (2j+1) e^{-\frac{B j(j+1)}{k_B T}}} \quad (5.5)$$

Queste sommatorie sono complesse da trattare, se ne studierà quindi il comportamento al limite.

Nel *limite per alte temperature*, ovvero per $k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$, per ogni incremento di un unità dell'indice j l'argomento dell'esponenziale cambia di pochissimo. È quindi lecito in questo caso sostituire le somme con degli integrali:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{\int_0^{+\infty} j^3 e^{-\frac{B j(j+1)}{k_B T}} dj}{\int_0^{+\infty} j e^{-\frac{B j(j+1)}{k_B T}} dj}$$

Questi sono integrali immediati che si possono calcolare facilmente:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-kx^2} dx &= \int_0^{+\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial k} x e^{-kx^2} \right) dx = -\frac{\partial}{\partial k} \left(\int_0^{+\infty} x e^{-kx^2} dx \right) = \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{1}{2k} \left[e^{-kx^2} \right]_0^{+\infty} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{1}{2k} (0 - 1) \right) = -\frac{\partial}{\partial k} \frac{1}{2k} = \frac{1}{2k^2} \\ \int_0^{+\infty} x e^{-kx^2} dx &= \left[-\frac{1}{2k} e^{-kx^2} \right]_0^{+\infty} = \frac{1}{2k} \end{aligned}$$

¹⁹È infatti la degenerazione dell'operatore \hat{j}^2

L'energia media per particella in questo limite è allora:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{B \int_0^{+\infty} j^3 e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} dj}{\int_0^{+\infty} j e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} dj} = \frac{B \frac{1}{2} k_B^2 T^2 \frac{2}{B^2} \frac{B}{k_B T}}{\frac{2}{B^2} \frac{B}{k_B T}} = k_B T$$

e quindi la componente rotazionale del calore specifico rotazionale è:

$$C_V^{\text{rot.}} = \mathcal{N} \frac{\partial E_{\text{rot.}}}{\partial T} = \mathcal{N} k_B = R$$

Dunque ad alte temperature si ritrova ancora il risultato classico. Infatti, essendo la molecola biatomica e quindi a simmetria cilindrica, si devono considerare solo i due termini di energia cinetica di rotazione (attorno a due assi perpendicolari all'asse molecolare). In questo caso quindi il teorema di equipartizione dell'energia prevede proprio un'energia media di $\frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} = k_B T$. Da notare che è stato determinante in questo calcolo tenere conto della molteplicità degli autostati del rotatore rigido. Come già detto in precedenza, la molteplicità (ovvero la degenerazione) dei livelli energetici è l'equivalente nei casi di spettro discreto della densità degli stati in energia, vista per esempio per il gas perfetto (§5.2).

Nel *limite per basse temperature*, ovvero per $k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2I}$, l'approssimazione con gli integrali non è invece corretta ed occorre utilizzare le sommatorie. Si considerino quindi i primi termini²⁰ delle due sommatorie della (5.5):

$$E_{\text{rot.}} = \frac{B \left(6e^{-\frac{2B}{k_B T}} + 30e^{-\frac{6B}{k_B T}} + \dots \right)}{1 + 3e^{-\frac{2B}{k_B T}} + 5e^{-\frac{6B}{k_B T}} + \dots}$$

e moltiplicando numeratore e denominatore per $e^{\frac{2B}{k_B T}}$:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{B \left(6 + 30e^{-\frac{4B}{k_B T}} + \dots \right)}{e^{\frac{2B}{k_B T}} + 3 + 5e^{-\frac{4B}{k_B T}} + \dots}$$

Tutti i termini susseguenti della serie sono degli esponenziali con argomento negativo. Per basse temperature, quindi, il primo termine è l'unico che cresce mentre gli esponenziali negativi tenderanno a zero. Trascurando il termine costante del denominatore per $T \rightarrow 0$, si ricava dunque:

$$E_{\text{rot.}} \simeq 6B e^{-\frac{2B}{k_B T}}$$

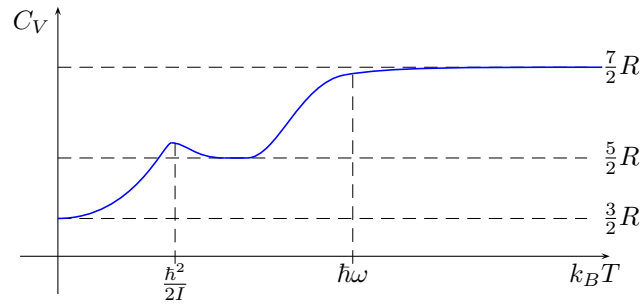
da cui il calore specifico molare a volume costante relativo all'energia rotazionale:

$$C_{\text{rot.}} = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} E_{\text{rot.}} = 6\mathcal{N} B e^{-\frac{2B}{k_B T}} \left(\frac{2B}{k_B T^2} \right) = 6\mathcal{N} \left(\frac{4B^2}{k_B^2 T^2} \right) e^{-\frac{2B}{k_B T}}$$

Con un ragionamento analogo a quello fatto per l'energia vibrazionale, si noti che il valore di $k_B T$ per il quale il calore specifico si comincia a discostare dal valore asintotico è circa $B = \frac{\hbar^2}{2I}$.

Per avere un quadro generale si dovrebbe valutare l'andamento a temperature intermedie tra i due limiti qui considerati. Sommerfeld ne dà una valutazione numerica: mettendo insieme i vari risultati, ricordando che si è supposto che le energie si sommano e ricordando che il ginocchio per il calore specifico di vibrazione si ha per valori più alti di $k_B T$, ovvero per $k_B T \approx \hbar\omega$, si ha il seguente andamento generale:

²⁰I termini per $j = 1$ e $j = 2$.



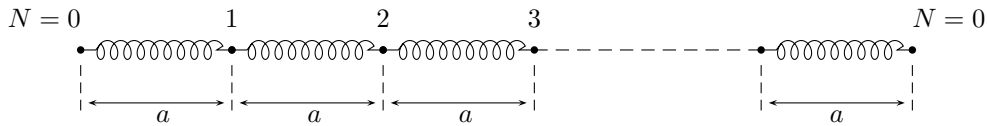
Notiamo che le due temperature a cui si hanno i ginocchi differiscono per un fattore 100, che è il fattore per cui differiscono le energie rotazionali e vibrazionali delle molecole. Il valore asintotico per basse temperature di $\frac{3}{2}R$ è quello dovuto all'energia cinetica traslazionale, che è lo stesso a qualunque temperatura.

Per giustificare questo valore basta pensare al teorema di equipartizione dell'energia: l'energia media per particella è $\frac{1}{2}k_B T$ per ogni grado di libertà e poiché quelli traslazionali sono tre, si ottiene $\frac{3}{2}k_B T$. Derivando rispetto a T e moltiplicando per il numero di Avogadro \mathcal{N} si ottiene il suddetto valore asintotico.

La descrizione di questo modello non deve tuttavia essere presa per buona a temperature troppo basse o troppo alte, infatti questo modello presuppone che il sistema si mantenga sempre allo stato gassoso, mentre in realtà non è mai così. Mandando a zero la temperatura, il gas diventa liquido e poi solido, e si è visto che il calore specifico dei solidi va a zero con la temperatura. Viceversa, per temperature molto alte l'energia scambiata diventa dell'ordine di grandezza dell'energia di legame degli elettroni e quindi il gas comincia ad ionizzarsi diventando un plasma, e il modello dovrebbe essere rettificato aggiungendo le interazioni elettrostatiche.

5.3.2 Modello di Debye

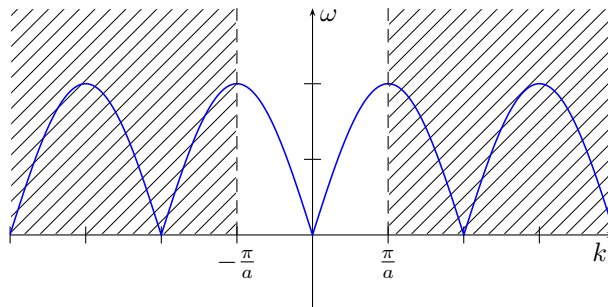
Descrizione del modello: Si tratta un modello più sofisticato per descrivere i solidi isolanti. Il modello consiste nel considerare l'insieme di atomi (ioni uguali) come un reticolo lineare (catena lineare), di passo costante pari ad a :²¹



Si comincerà con un modello unidimensionale, per poi estendere i risultati al caso tridimensionale.

Utilizzando l'apparato teorico dello studio dei solidi, si consideri la relazione di dispersione trovata a suo tempo:²²

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c_1}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$



²¹Si tratta, per inciso, dello stesso modello utilizzato per studiare le vibrazioni elastiche dei reticoli in §4.3.

²²Si veda §4.3, calcolo della relazione di dispersione.

e si usino per le autofunzioni la forma tipo Bloch:²³

$$u_s = u_0 e^{i(ksa - \omega t)}$$

con le condizioni al contorno di Born–Von Kármán: i possibili valori di k sono quindi $k_s = \frac{2\pi s}{Na}$, $-\frac{N}{2} < s < \frac{N}{2}$. Il numero di valori possibili corrisponde quindi al numero di atomi del reticolo.

Per applicare la meccanica statistica a questo modello si possono dunque descrivere le vibrazioni del reticolo in termini di *fononi*. Si è visto come i fononi si possano interpretare in determinate circostanze come particelle che si propagano nel reticolo con una certa velocità – la *velocità di gruppo* –, per le quali si può definire il quasi-momento come $\hbar k$, e che trasportano una certa energia $\hbar\omega(k)$.

Un gran numero di fenomeni fisici, in particolare riguardanti il comportamento dei solidi, possono essere descritti trattando i fononi come particelle. L'origine del nome viene dal fatto che essi possono essere considerati come i quanti delle vibrazioni, così come i fotoni sono i quanti del campo elettromagnetico.

I fononi devono essere trattati come bosoni, in quanto il loro spin è evidentemente nullo. Dunque per il teorema di spin-statistica, possono condividere lo stesso stato e quindi seguono la statistica di Bose-Einstein. Il modello di Einstein è facilmente recuperabile utilizzando i fononi, visti come quanti delle vibrazioni reticolari.

Occorre inoltre tenere conto del fatto che queste “quasi-particelle” possono essere create o distrutte.

Per calcolare il calore specifico con questo approccio si deve quindi calcolare l'energia media per particella tramite la distribuzione di Bose–Einstein, quindi derivare rispetto alla temperatura e moltiplicare per il numero di Avogadro, come al solito.

La statistica di Bose–Einstein è descritta dalla seguente distribuzione di numeri di occupazione (eq. (5.3)):

$$N = \frac{1}{\alpha e^{\beta E} - 1}$$

Come visto in §5.1, in generale imponendo le due condizioni sul numero totale di particelle e sull'energia totale, è possibile esprimere i due parametri α e β in termini di parametri macroscopici. In questo modo si arriva ad assegnare a β l'espressione $\beta = -1/k_B T$ e ad α l'espressione $\alpha = e^{-\mu}$, con μ potenziale chimico. La distribuzione di Bose–Einstein pertanto assume la forma:

$$N = \frac{1}{\alpha e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}} - 1}$$

In questo caso tuttavia la condizione sulla conservazione del numero totale di componenti del sistema non è valida, in quanto, come detto sopra, i fononi possono essere creati e distrutti e dunque il loro numero totale non è una costante. Questo implica che non si deve tenere conto del potenziale chimico μ e che la distribuzione dei fononi non è normalizzabile.

Si è visto che l'energia di un fonone è $\hbar\omega(k)$, esistono dunque dei cosiddetti *livelli di banda* permessi dalle condizioni al contorno, ovvero dei determinati valori che può assumere quest'energia, valori determinati da k_s e quindi di $\omega(k_s)$. In definitiva la distribuzione dei fononi nei livelli, cioè il peso statistico di ogni livello energetico $\hbar\omega(k_s)$ è:²⁴

$$N = \frac{1}{\alpha e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

L'energia totale non può ancora essere scritta, perché si deve ancora tenere conto di una sorta di degenerazione di questi livelli energetici. Infatti possono esistere più modi di oscillazione che hanno la stessa frequenza e quindi la stessa energia. Questo è una pura espressione del comportamento bosonico dei fononi.

Per fare questo, occorre considerare una certa funzione di distribuzione $\mathcal{D}(\omega)$ (*distribuzione dei fononi in frequenza*) che esprime il numero di modi di oscillazione (fononi) con frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$.

²³Alternativamente, si può dire che si assume l'ipotesi di piccole oscillazioni armoniche, da cui la forma delle autofunzioni.

²⁴Più avanti si parlerà di *numero medio per modo*.

Nota sulla funzione di distribuzione $\mathcal{D}(\omega)$

È importante notare che la funzione $\mathcal{D}(\omega)$ esprime la distribuzione di modi, mentre la distribuzione di Bose-Einstein esprime la popolazione dei livelli energetici.

Un modo di oscillazione è un “modo possibile”, mentre un fonone è una oscillazione effettiva del reticolo. Dunque la distribuzione di Bose-Einstein fornisce, per una temperatura data e un fissato livello energetico, il numero medio di oscillazioni (reali) del reticolo che hanno quella determinata energia.

La $\mathcal{D}(\omega)$ stabilisce invece che a questa energia ci sono diversi stati disponibili per il fonone. Questa osservazione è sostenuta anche dal fatto che non è possibile normalizzare i fononi, in quanto possono essere creati e distrutti, mentre il numero di modi di oscillazione è sempre pari al numero di atomi del reticolo.

Ciò posto, l'energia totale del sistema è espressa dalla forma:

$$E = \int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

con ω_{\max} massima frequenza possibile posseduta da un fonone. La questione è quindi ora trovare la forma della $\mathcal{D}(\omega)$. Poiché il numero totale di oscillazioni è uguale al numero N di atomi del reticolo, risulta:²⁵

$$\int_0^{+\infty} \mathcal{D}(\omega) d\omega = N$$

Nota sul modello di Einstein

In questo formalismo il modello più rozzo di Einstein visto prima²⁶ può essere recuperato semplicemente: basta infatti porre in questo caso la funzione distribuzione uguale ad una delta $\mathcal{D}(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$, in modo che tutti gli atomi vibrino alla stessa frequenza. Il fattore N davanti la delta garantisce che il numero totale di modi sia pari al numero di atomi del reticolo.

Usando il linguaggio dei fononi si può dire che ci sono N modi di oscillazione, tutti con la stessa frequenza.

L'energia totale è data quindi da:

$$E = N \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

che divisa per N fornisce l'energia media per particella. Derivando questa rispetto a T e moltiplicando per il numero di Avogadro, si ottiene il calore specifico molare previsto dal modello di Einstein, a parte l'energia di punto zero.

Per ottenere un'espressione della distribuzione dei modi in frequenza si deve preliminarmente calcolare il numero di modi di oscillazione presenti tra due valori consentiti di k . Per fare questo si deve considerare la distanza tra due valori consentiti di k , che è:

$$\Delta k = k_{s+1} - k_s = \frac{2\pi}{Na}$$

Supponendo poi continui sia n che k , si denoti con dn il numero di stati compresi tra k e $k + dk$. In questo modo si ottiene:

$$\frac{dn}{dk} = \frac{\Delta n}{\Delta k} = \frac{1}{k_{s+1} - k_s} = \frac{Na}{2\pi}$$

dove si è fatto uso del fatto che tra due valori consecutivi di k permessi c'è un solo stato ($\Delta n = 1$). Questa è la densità degli stati nello spazio k , ovvero la densità dei modi di oscillazione rispetto a k .

Per calcolare il numero di modi compresi tra ω e $\omega + d\omega$ si deve tenere conto del fatto che la relazione di dispersione è simmetrica e quindi in corrispondenza di un certo valore della ω ci sono due valori opposti di k . Si ha quindi che:

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = 2dn$$

²⁵Il limite di integrazione si estende all'infinito perché si intende $\mathcal{D}(\omega) = 0$, per $\omega > \omega_{\max}$.

²⁶Quello con gli oscillatori armonici tutti con la stessa frequenza.

In altri termini, il numero di stati compresi tra ω e $\omega + d\omega$ è il doppio degli stati compresi tra k e $k + dk$. D'altra parte vale:

$$dn = \frac{dn}{dk} \frac{dk}{d\omega} d\omega$$

per cui:

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{dk}{d\omega} d\omega \quad \rightarrow \quad \mathcal{D}(\omega) = \frac{Na}{\pi} \frac{dk}{d\omega}$$

passando quindi dalla densità nello spazio k alla densità nello spazio ω . Occorre ora calcolare l'inversa della funzione di dispersione, per poterne poi calcolare la derivata. La relazione di dispersione può essere messa nella forma:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| = \omega_{\max} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad \omega_{\max} \equiv 2\sqrt{\frac{c}{M}}$$

da cui:

$$\frac{\omega}{\omega_{\max}} = \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

Considerando ora solo i valori di k compresi tra 0 e π/a (i valori positivi della prima zona di Brillouin), il valore assoluto può essere omissso, ottenendo:

$$\arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}} = \frac{ka}{2} \quad \rightarrow \quad k(\omega) = \frac{2}{a} \arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}}$$

Derivando ora questa relazione si ottiene:²⁷

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a} \frac{1}{\omega_{\max}} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}}\right)^2}} = \frac{2}{a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$$

da cui la forma definitiva della distribuzione dei modi in frequenza:

$$\boxed{\mathcal{D}(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}}$$

Se si integra la funzione di distribuzione $\mathcal{D}(\omega)$ tra zero e ω_{\max} si ottiene N e quindi è rispettata la condizione che il numero totale di modi di oscillazione sia pari al numero di atomi nel reticolo. Infatti:

$$\int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{2N}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} d\omega = \frac{2N}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\omega_{\max} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}}\right)^2}}$$

osservando che questa è proprio la derivata di un arcoseno (in effetti la funzione è stata ottenuta proprio derivando l'arcoseno), integrando si ottiene:

$$\int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{2N}{\pi} \left[\arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}} \right]_0^{\omega_{\max}} = \frac{2N}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - 0 \right) = N$$

Si noti comunque che esiste un punto di discontinuità in $\omega = \omega_{\max}$. Questa discontinuità è evidentemente integrabile e compare ogni volta che la velocità di gruppo va a zero. Nella fisica dei solidi, essa prende il nome di *singularità di van Hove*.

Essendo finalmente nota la forma della funzione $\mathcal{D}(\omega)$, si può calcolare esplicitamente l'energia media per particella utilizzando la formula:

$$E = \int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{2N}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

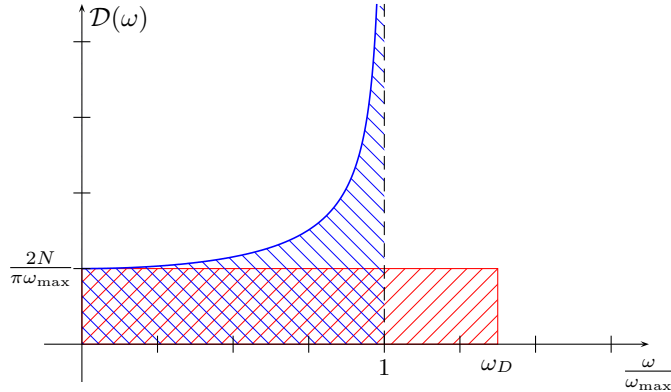
²⁷Si ricordi che vale:

$$\frac{d}{dx} \arcsin x = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

questo integrale è abbastanza difficile da risolvere, quindi conviene utilizzare un'approssimazione. Si noti che la $\mathcal{D}(\omega)$ per $\omega = 0$ assume il valore $\frac{2N}{\pi\omega_{\max}}$.

La $\mathcal{D}(\omega)$ si può approssimare allora con il suo valore nell'origine a patto di utilizzare come estremo superiore dell'integrazione non ω_{\max} , ma un valore più alto, detto ω_D (ω di Debye), tale che sia comunque rispettata la normalizzazione, cioè il fatto che il numero totale di modi sia pari al numero di atomi nel reticolo.

Questa richiesta può essere resa graficamente:



e la condizione di normalizzazione equivale alla richiesta che l'area sottesa dalla curva sia uguale all'area del rettangolo. Da questa condizione può essere ricavato il valore ω_D facilmente:

$$\int_0^{\omega_D} \frac{2N}{\pi\omega_{\max}} d\omega = N = \frac{2N}{\pi\omega_{\max}} \omega_D$$

da cui evidentemente discende $\omega_D = \frac{\pi}{2} \omega_{\max}$. L'energia totale può dunque essere approssimata dalla formula:

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{2N}{\pi\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

da cui l'energia media per componente:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = \int_0^{\omega_D} \frac{2}{\pi\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

A questo punto non resta che calcolare quest'integrale, ricordando le espressioni di ω_{\max} e di ω_D , e poi derivare rispetto alla temperatura e moltiplicare per il numero di Avogadro, per ottenere il calore specifico.

Si cercherà ora di generalizzare questo risultato a tre dimensioni. I calcoli sono analoghi, quello che è molto più complesso è la relazione di dispersione. Infatti in tre dimensioni k è un vettore tridimensionale e la prima zona di Brillouin è un poliedro. Inoltre la $E(k)$, e quindi la $\omega(k)$, è abbastanza più complessa decaso unidimensionale.

Una $\omega(k)$ più complicata comporta una $k(\omega)$ più complicata e di conseguenza una $\mathcal{D}(\omega)$ più complicata. Proprio a causa di questo, non si studierà effettivamente l'estensione a più dimensioni, ma ci si limiterà a studiare l'approssimazione di Debye a tre dimensioni.

Si calcherà quindi la $\mathcal{D}(\omega)$ solo nell'intorno di $\omega = 0$ e poi si faranno i calcoli estendendo questo valore per ogni ω . Occorre naturalmente trovare anche il valore di ω_D , ovvero l'estremo di integrazione modificato, che compensa quest'approssimazione garantendo che il numero totale di modi sia sempre pari a tre volte il numero di atomi nel reticolo (numero di gradi di libertà).

In primo luogo, occorre calcolare il numero dn di stati il cui $|\vec{k}|$ è compreso tra $|\vec{k}|$ e $|\vec{k}| + d|\vec{k}|$. Per fare questo, si considera un guscio sferico di spessore $d|\vec{k}|$ nello spazio dei k , il cui volume è $4\pi k^2 dk$ (misurato in unità k).

Il numero di stati contenuti in questo volume è $8\pi^3/V$. Questo si ottiene generalizzando il fatto che in una dimensione si ha uno stato in un intervallo di k pari a $2\pi/a$, e quindi a tre dimensioni si

ha uno stato in un volume di $8\pi^3/a$, mentre al posto di Na , che in una dimensione rappresentava la lunghezza del reticolo, si usa il volume V del reticolo tridimensionale. Si ottiene dunque:

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{dn}{dk}dk = \frac{Vk^2}{2\pi^2}dk$$

che è ancora espressa in termini di k e non di ω . Per avere l'espressione in ω occorre la relazione di dispersione per invertirla. Nell'approssimazione di Debye, si estende a tutti i valori di k la relazione che esiste per $k \simeq 0$ e siccome le onde elastiche per $k \rightarrow 0$ si comportano come onde nel continuo, si utilizza una relazione di dispersione lineare, ovvero $\omega = vk$, dove v rappresenta la velocità di propagazione delle onde elastiche nel mezzo.²⁸ Ne segue:

$$k = \frac{1}{v}\omega \quad \rightarrow \quad dk = \frac{1}{v}d\omega \quad \Rightarrow \quad \mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}d\omega$$

Si noti che nonostante l'approssimazione di Debye di usare il valore nell'origine, non si ottiene ora un valore costante per $\mathcal{D}(\omega)$, ma una funzione di ω .

Si deve ora imporre la condizione di normalizzazione (numero totale di modi pari a tre volte il numero di atomi) per ricavare il valore della frequenza di Debye ω_D . Si deve prendere in conto il fatto che le onde elastiche tridimensionali possono avere per ogni frequenza tre polarizzazioni, due trasverse e una longitudinale (nell'ipotesi di reticolo omogeneo). Quindi:²⁹

$$3 \int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}d\omega = \frac{3V\omega_D^3}{6\pi^2v^3} = 3N$$

da cui:

$$\omega_D = v\sqrt[3]{6\pi\frac{N}{V}}$$

A questo punto è possibile ricavare un'espressione per l'energia totale, da cui calcolare l'energia media per particella e quindi il calore specifico:

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v^3} \frac{\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{9\hbar N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

facendo il cambio di variabile $x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \rightarrow d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$, e posto $T_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ (*Temperatura di Debye*), il limite superiore diventa:

$$\omega \rightarrow \omega_D \quad \rightarrow \quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{T_D}{T}$$

e quindi l'integrale assume la forma:

$$E = \frac{9\hbar N}{\omega_D^3} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^4} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9Nk_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Siccome questo integrale è complesso, si studierà l'andamento per temperature molto maggiori o molto minori di quella di Debye.

Per $T \gg T_D$ si può sviluppare in serie l'esponenziale al denominatore e quindi si ha:

$$\begin{aligned} E &= 9Nk_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \simeq 9Nk_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{1 + x - 1} dx = \\ &= 9Nk_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \frac{1}{3} [x^3]_0^{T_D/T} = \cancel{9}k_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^{\cancel{3}} \frac{1}{\cancel{3}} \left(\frac{T}{T_D}\right)^{\cancel{3}} = \\ &= 3Nk_B T \end{aligned}$$

²⁸In pratica, la velocità del suono nel mezzo.

²⁹Si noti che questa è la stessa formula che si ottiene per il numero di modi di oscillazione della radiazione elettromagnetica in una cavità a pareti riflettenti.

ovvero, l'energia media per componente risulta:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = 3k_B T$$

ed il calore specifico molare a volume costante risulta:

$$C_V = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = 3R$$

che è proprio la nota *Legge di Dulong-Petit*.

Per $T \ll T_D$ invece, il limite superiore dell'integrale può essere approssimato con infinito. Allora:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = 9k_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \simeq 9k_B T \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

per risolvere il difficile integrale si può ora sfruttare il fatto che:

$$\sum_{s=1}^{+\infty} e^{-sx} = \frac{1}{e^x - 1}$$

e quindi:³⁰

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{+\infty} x^3 \sum_{s=1}^{+\infty} e^{-sx} dx = \sum_{s=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-sx} dx$$

l'inversione della serie con l'integrale è lecita, in quanto la serie converge uniformemente.³¹ Questo permette di ottenere, integrando ripetutamente per parti:

$$\sum_{s=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-sx} dx = \sum_{s=1}^{+\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

da cui in definitiva:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = 9k_B T_D \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \frac{\pi^4}{15}$$

per cui in questo modello:

$$C_V = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = 234k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

si vede quindi che *con questo modello più sofisticato si ottiene un andamento a zero del calore specifico a basse temperature che va come la terza potenza della temperatura, che è in buon accordo con i dati sperimentali*.

5.4 Calori specifici: metalli

5.4.1 Il modello del gas di fermioni

Il calore specifico dei metalli verrà studiato *assimilando il metallo ad un gas di fermioni (elettroni) non interagenti*. Questo modello può essere utilizzato per descrivere almeno in parte un metallo, in particolare questo modello sarà utilizzato per dare una spiegazione parziale del comportamento del calore specifico dei metalli.

Si definisca innanzitutto il *numero di occupazione* come il rapporto fra il numero n_i di particelle che si trovano nel livello i e la degenerazione g_i dello stesso livello.³²

³⁰Occorre notare che questa posizione è possibile solo perché si è spostato l'estremo di integrazione a infinito.

³¹Si tratta di una serie geometrica, che è uniformemente convergente quando il modulo della ragione è inferiore a 1, il che è vero nel caso presente per $T \ll T_D$.

³²Questa definizione sottende il fatto che si considera pieno, cioè con numero di occupazione 1, un livello energetico tale che in ognuno degli stati degeneri si trovi una particella.

Siccome si considerano dei fermioni, il numero di particelle nel livello i è espresso dalla distribuzione di Fermi-Dirac, che nel caso di livelli energetici degeneri è espressa da:

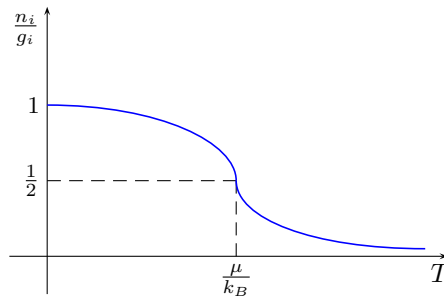
$$n_i = \frac{g_i}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1}$$

e quindi il numero di occupazione risulta banalmente essere:

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1}$$

Trattandosi di fermioni, il numero di occupazione non può mai essere maggiore di 1 a causa del principio di Pauli.

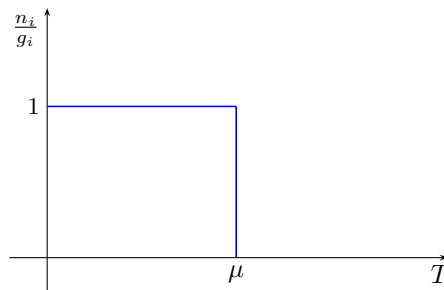
Per conoscere l'andamento del numero di occupazione in funzione della temperatura si dovrebbe conoscere la $\mu(T)$, che contiene appunto la dipendenza dalla temperatura. Uno studio in tal senso mostra che l'andamento del numero di occupazione rispetto alla temperatura è tale che quando la temperatura vale μ/k_B il numero di occupazione vale esattamente $1/2$.



Come già visto ripetutamente, μ è una costante di normalizzazione la cui espressione è quindi ottenuta imponendo la condizione di normalizzazione:

$$\sum_i^{+\infty} \frac{g_i}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1} = N$$

Si consideri ora il comportamento allo zero assoluto, cioè per $T \rightarrow 0$. In questo caso l'argomento dell'esponenziale al denominatore va all'infinito, ma se $E_i > \mu$ l'esponenziale diverge anche lui, se invece $E_i < \mu$ l'esponenziale va a zero. Nel primo caso il numero di occupazione allo zero assoluto vale 0, mentre nel secondo vale 1. Se si fa un grafico del numero di occupazione dei livelli allo zero assoluto in funzione dell'energia degli stessi, si ottiene una funzione a gradino, con il salto in corrispondenza dell'energia pari a μ .



Il potenziale chimico μ è allo zero assoluto esso assume il nome di *energia di Fermi*, e a volte conserva questo nome anche a temperature più elevate. Questa definizione di energia di Fermi è coerente con quella che incontra nel modello di Thomas-Fermi (§1.5), quando la si è definita come l'energia del livello occupato più alto. Infatti nel contesto attuale si dice che i livelli con un'energia più bassa

hanno numero di occupazione 1, mentre quelli con energia più alta hanno numero di occupazione zero.

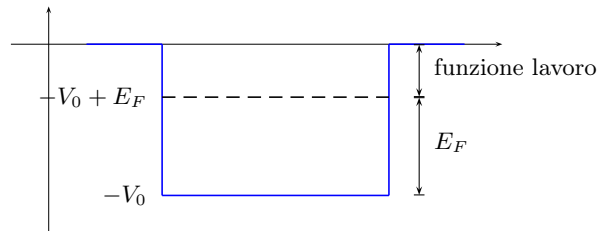
La relazione di normalizzazione determina pertanto una relazione tra l'energia di Fermi e il numero totale di particelle.

Ci si può chiedere a questo punto se l'approssimazione del gas di fermioni di questo modello sia ragionevole o meno. In effetti, si può vedere che molte proprietà dei metalli (ad esempio il coefficiente di compressibilità) possono essere facilmente descritte da questo modello. Il modello descrive gli elettroni del metallo come particelle in una scatola e le interazioni, sia con gli altri elettroni che con i nuclei, sono descritte da un potenziale costante che approssima il potenziale centrale medio autoconsistente.

Mentre nel modello di Kronig e Penney si è sviluppata un'approssimazione migliore, approssimando il potenziale medio con un potenziale periodico, in questo caso lo si approssima con una buca di potenziale grossa quanto tutto il metallo, nella quale gli elettroni si muovono come particelle indipendenti.

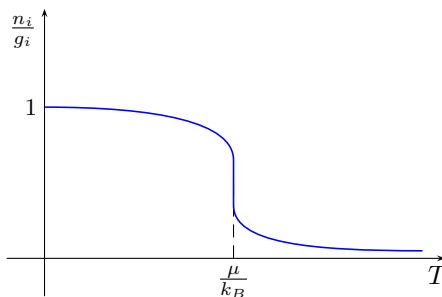
In questo modello, *un metallo esiste se il livello di Fermi è più basso della profondità della buca di potenziale con la quale si descrive il metallo*. Infatti affinché il metallo esista (sia stabile) tutti gli elettroni, compresi quelli più energetici³³ devono avere energia minore dell'energia che li lega al metallo (barriera di potenziale della scatola).

Se si mette a zero l'energia all'esterno del metallo, gli elettroni hanno tutti energia compresa fra $-V_0$ (con V_0 quantità positiva) e $-V_0 + E_F$:



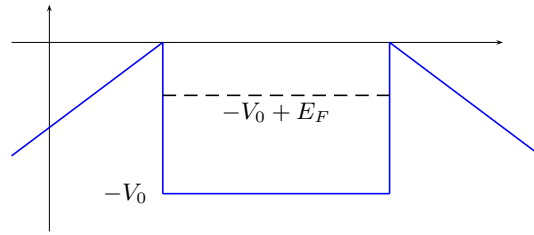
La funzione lavoro rappresenta il lavoro che bisogna compiere per estrarre l'elettrone dal metallo (*lavoro di estrazione*).

Si è visto più sopra il grafico a gradino della distribuzione del numero di occupazione dei livelli in funzione dell'energia dei livelli allo zero assoluto. Se si scalda il metallo, il gradino si deforma e comincia a comparire una coda ad energie superiori all'energia di Fermi:



Questo significa che riscaldando il metallo, alcuni elettroni possono riuscire a sfuggire al metallo, o comunque arrivare allo zero dell'energia, cioè diventare particelle libere. A quel punto, se si applica una differenza di potenziale al metallo, si può ottenere una corrente. In questo caso, infatti, il potenziale visto dall'elettrone nelle vicinanze della superficie del metallo, non è più una buca, ma è fatto come mostrato nella figura seguente:

³³Ovvero con energia pari all'energia di Fermi, almeno allo zero assoluto.



e quindi gli elettroni possono attraversare la barriera per effetto Tunnel. La corrente che si ottiene dipende evidentemente dalla temperatura e dalla differenza di potenziale applicata.

5.4.2 Calcolo del livello di Fermi

Per calcolare il livello di Fermi si impone la condizione che l'integrale sull'energia del numero di occupazione dei livelli da zero all'energia di Fermi, alla temperatura dello zero assoluto, deve fornire il numero totale di particelle. In questo integrale, si deve tenere conto della distribuzione degli stati rispetto all'energia.

Seguendo la stessa strada seguita per il modello di Thomas-Fermi (§1.5), per calcolare questa distribuzione si considerano gli elettroni come particelle libere in una scatola e quindi si utilizzeranno i livelli energetici della particella libera. Questi livelli dipendono dai tre numeri quantici n_x , n_y e n_z (uno per dimensione), in altri termini, fissati questi tre numeri quantici è fissata l'energia.

Si consideri uno spazio tridimensionale con i tre assi rappresentati da questi tre numeri quantici. Per trovare la densità di stati in energia, cioè il numero di stati che hanno energia compresa tra E e $E + dE$ si deve calcolare il volume di uno strato sferico. Si ottiene allora:

$$\mathcal{D}(E)dE = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE$$

Come detto in precedenza, moltiplicando questa densità di stati per il numero di occupazione degli stati (la distribuzione di Fermi-Dirac) e sommando sull'energia da zero all'energia di Fermi, si ottiene il numero totale di particelle.

Notare che allo zero assoluto, per il principio di esclusione di Pauli, i livelli sono riempiti ordinatamente, e in ogni stato disponibile c'è una particella, questa dunque si può considerare come la densità di particelle allo zero assoluto. In altri termini, i numeri di occupazione degli stati, allo zero assoluto, sono tutti pari a 1 fino all'energia di Fermi e poi sono tutti zero.

Per trovare allora l'energia di Fermi, si impone che l'integrale della sola densità (che dipende a sua volta dall'energia) da zero all'energia di Fermi (incognita) dia il numero totale di particelle:³⁴

$$\int_0^{E_F} \mathcal{D}(E)dE = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = N$$

che risolto fornisce:

$$\frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} E_F^{3/2} = N \quad (5.6)$$

da cui la densità di elettroni per unità di volume:

$$\frac{N}{V} = \frac{2m\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3} E_F^{3/2}$$

e l'espressione dell'energia di Fermi:

$$E_F^{3/2} = \frac{N}{V} \frac{3}{\pi} \left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \rightarrow E_F = \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}$$

³⁴Il fattore $(L^2)^{3/2}$ fornisce in effetti il volume V .

ovvero in definitiva:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad \text{Energia di Fermi a } T = 0 \text{ } ^\circ K$$

che è lo stesso risultato ottenuto sviluppando il modello di Thomas–Fermi. Si noti che questo risultato è ottenuto nell’ipotesi che il sistema si trovi allo zero assoluto.

Se si moltiplica la densità di particelle in energia per l’energia e si integra da zero all’energia di Fermi si ottiene naturalmente l’energia totale:

$$E_{\text{TOT}} = \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E) E dE = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E \sqrt{E} dE = \frac{\pi}{5} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} (E_F)^{5/2} \quad (5.7)$$

e tenendo conto del risultato dell’integrale della densità di stati, si ricava l’energia media tramite rapporto della (5.7) e della (5.6):

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

5.4.3 Calcolo dell’energia totale

Dalla relazione (5.7) non è però possibile calcolare il calore specifico perché occorre calcolare la sua derivata rispetto alla temperatura, mentre la (5.7) è valida solo allo zero assoluto. Per trovare il calore specifico si deve partire dunque dall’espressione generale dell’energia totale, utilizzando la distribuzione di Fermi–Dirac. A temperatura qualsiasi, infatti, la distribuzione non è più a gradino e quindi si deve integrare il prodotto della densità degli stati moltiplicata per la distribuzione di Fermi-Dirac:

$$E_{\text{TOT}} = \int_0^{+\infty} \mathcal{D}(E) \frac{E}{e^{\frac{E-\mu(T)}{k_B T}} + 1} dE = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{E} \frac{E}{e^{\frac{E-\mu(T)}{k_B T}} + 1} dE$$

L’integrazione è su tutte le energie perché a una temperatura generica in linea di principio tutti i livelli potrebbero essere occupati. Inoltre si è esplicitato il fatto che il potenziale chimico $\mu(T)$ dipende dalla temperatura.

Proseguendo su questa strada, integrando e dividendo per il numero totale di particelle si potrebbe ottenere un’espressione dell’energia media per particella. Questa non è una strada semplice, perché occorre la dipendenza esplicita dalla temperatura per poter derivare rispetto ad essa e quindi la forma esplicita di $\mu(T)$. Per farlo, si può imporre la solita condizione di normalizzazione:

$$\frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu(T)}{k_B T}} + 1} dE = N$$

Ricavare però la forma di $\mu(T)$ da questa relazione è alquanto complicato, pertanto si introdurranno un certo numero di approssimazioni.

La prima semplificazione consiste nel ricercare per quali valori della temperatura ci sono effettive variazioni di $\mu(T)$. Il sistema più semplice è vedere a quale temperatura $k_B T$ diventa dell’ordine di grandezza del livello di Fermi.³⁵ Ora, per un gas di fermioni con la densità degli elettroni nei metalli l’energia di Fermi è dell’ordine di alcuni elettronvolt. Per essere $k_B T$ dell’ordine dell’elettronvolt, la temperatura T deve essere di circa 10000°K, e a queste temperature il metallo è completamente fuso. Si può dunque concludere che per temperature di qualche centinaio di gradi Kelvin la $\mu(T)$ non varia apprezzabilmente, nel senso che una sua variazione provoca variazioni non apprezzabili dell’esponenziale e di conseguenza della funzione.

In realtà, effettuando opportuni calcoli si vede che la $\mu(T)$ si abbassa leggermente in funzione della temperatura, con una dipendenza da T che va come una costante negativa moltiplicata per $T + T_F^2$.

³⁵Il motivo di questo criterio è che l’esponenziale, al cui argomento compare $\mu(T)$, varia sensibilmente solo quando il suo argomento diventa maggiore di 1.

La prima approssimazione consiste quindi nell'approssimare la $\mu(T)$ con il suo valore allo zero assoluto, cioè con l'energia di Fermi:

$$E_{\text{TOT}} \simeq \frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{E} \frac{E}{e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} dE$$

Si deve quindi calcolare la derivata dell'energia media per particella (energia totale fratto numero di particelle) rispetto alla temperatura.

Si vuole invece seguire qui una strada alternativa al calcolo esplicito di quest'integrale e della derivata, ovvero considerare la *variazione dell'energia totale del sistema quando si passa dallo zero assoluto alla temperatura T*. Allo zero assoluto tutte le particelle hanno un'energia minore dell'energia di Fermi. Facendo aumentare la temperatura alcuni dei livelli con energia superiore a quella di Fermi si popolano, provocando così un aumento dell'energia totale del sistema, mentre (corrispondentemente) alcuni dei livelli con energia minore di quella di Fermi si spopolano, provocando una perdita di energia. La variazione di energia totale è espressa quindi con i due integrali:

$$\Delta E = \int_{E_F}^{+\infty} (E - E_F) \mathcal{D}(E) f(E, T) dE + \int_0^{E_F} (E_F - E) \mathcal{D}(E) [1 - f(E, T)] dE$$

Dove $f(E, T)$ è la distribuzione di Fermi-Dirac e $\mathcal{D}(E)$ è la distribuzione in energia degli stati di particella libera. Il primo integrale rappresenta l'energia guadagnata a causa del popolamento dei livelli più alti di E_F , il secondo l'energia persa per lo spopolamento di quelli più bassi.

Si noti che l'energia dei livelli è espressa come differenza da quella di Fermi, in questo modo il primo integrale è positivo e il secondo è negativo.³⁶

Notare anche che nel secondo integrale il peso statistico è espresso dal complemento a uno della distribuzione di Fermi-Dirac. Infatti nel secondo integrale deve comparire la probabilità (media) che un livello sia vuoto e siccome si ha a che fare con fermioni questa è proprio il complemento a uno della probabilità (media) che il livello sia occupato.

5.4.4 Calcolo del calore specifico

Si può ora calcolare il calore specifico derivando l'energia media per particella rispetto alla temperatura.

Si consideri l'espressione ΔE appena ricavata:

$$\Delta E = \int_{E_F}^{+\infty} (E - E_F) \mathcal{D}(E) f(E, T) dE + \int_0^{E_F} (E_F - E) \mathcal{D}(E) [1 - f(E, T)] dE$$

Poiché occorre la derivata rispetto alla temperatura, si può utilizzare l'espressione della variazione di energia totale al posto dell'energia vera e propria, perchè quello che cambia è solo lo zero dell'energia.³⁷ Per lo stesso motivo si può trascurare l'1 davanti alla distribuzione di Fermi-Dirac nel secondo integrale. Rimane un segno meno, che può essere assimilato cambiando di segno alla parentesi. In questo modo gli integrandi diventano uguali e quindi si può scrivere un solo integrale che va da 0 a infinito.

Per ottenere il calore specifico molare a volume costante si deve dividere – come ormai è noto – per il numero di particelle, in modo da avere l'energia media per particella, moltiplicare per il numero di Avogadro e derivare infine rispetto all'energia:

$$C_V = \frac{\mathcal{N}}{N} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{+\infty} (E - E_F) \mathcal{D}(E) f(E, T) dE$$

Poiché la derivata e l'integrale sono rispetto a variabili diverse, si può portare la derivata sotto il segno di integrale:

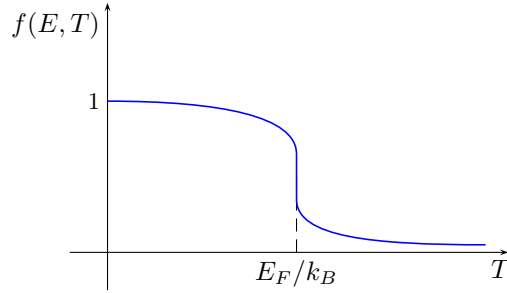
$$C_V = \frac{\mathcal{N}}{N} \int_0^{+\infty} (E - E_F) \mathcal{D}(E) \frac{\partial}{\partial T} f(E, T) dE$$

³⁶La scelta dello zero dell'energia a E_F è dovuta fra l'altro al fatto che si considerano le *differenze rispetto allo zero assoluto*, dove l'energia è proprio E_F .

³⁷In altri termini, variano solo per un fattore costante, che pertanto non influisce sulla derivata.

Inoltre, poiché si parla calore specifico molare, il numero di moli N/\mathcal{N} è uguale a 1.

Si noti ora che la distribuzione di Fermi–Dirac a una temperatura T ha una forma del tipo:³⁸



dove l'energia corrispondente al salto in $T = E_F/k_B$ è proprio l'energia di Fermi E_F . La derivata della distribuzione di Fermi–Dirac $f(E, T)$ è dunque molto piccata proprio intorno all'energia di Fermi: questo permette di approssimarla con una delta di Dirac, il che a sua volta permette di portare fuori dell'integrale la densità di stati in corrispondenza dell'energia di Fermi $\mathcal{D}(E_F)$, arrivando alla seguente espressione:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) \int_0^{+\infty} (E - E_F) \frac{\partial}{\partial T} f(E, T) dE$$

Si può quindi finalmente calcolare la derivata:

$$\frac{\partial}{\partial T} f(E, T) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} = - \frac{1}{\left[e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right]^2} e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} \left(- \frac{E - E_F}{k_B T^2} \right) = \frac{E - E_F}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right]^2}$$

da cui:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) \frac{1}{k_B T^2} \int_0^{+\infty} (E - E_F)^2 \frac{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right]^2} dE$$

Per risolvere l'integrale conviene effettuare il cambio di variabile $x \equiv \frac{E-E_F}{k_B T}$, da cui $dE = k_B T dx$. L'estremo inferiore di integrazione diventa allora $-\frac{E_F}{k_B T}$, mentre quello superiore rimane a infinito. L'espressione del calore specifico prende allora la forma:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) \frac{1}{k_B T^2} \int_{-\frac{E_F}{k_B T}}^{+\infty} (k_B T)^2 x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} k_B T dx = \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \int_{-\frac{E_F}{k_B T}}^{+\infty} x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} dx$$

Questa posizione permette di definire in maniera immediata la *temperatura di Fermi* come $T_F \equiv E_F/k_B$, da cui:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \int_{-\frac{T_F}{T}}^{+\infty} x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} dx$$

e siccome la temperatura di Fermi risulta molto maggiore delle temperature considerate (quelle alle quali il metallo è ancora solido), il limite inferiore si può approssimare con meno infinito:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} dx$$

questa approssimazione è tanto più lecita in rapporto al tipo di integrando, in quanto l'esponenziale che va a zero ha rapidamente il sopravvento sulla seconda potenza.

³⁸La distribuzione di Fermi–Dirac coincide praticamente con il numero di occupazione.

A questo punto, l'integrale fornisce un valore che non dipende più dalla temperatura e che vale $\pi^2/3$. In definitiva si ottiene:

$$C_V \simeq \frac{\pi^2}{3} \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T$$

se ne può concludere quindi che *il calore specifico molare a volume costante di un metallo è proporzionale alla temperatura.*

Dunque la differenza tra un metallo e un isolante la si può osservare sull'andamento a zero del calore specifico con la temperatura: per un metallo l'andamento è lineare, mentre per un isolante risulta andare come la terza potenza di T .

Occorre però dire che quando si considera un metallo, si deve tenere conto di entrambi i suoi aspetti: gli elettroni, descritti con il gas di fermioni appena visto, e il reticolo cristallino degli atomi che compongono il metallo. Questi danno origine a delle vibrazioni reticolari come nel modello di Debye visto in §5.3.2, il calore specifico di un metallo manifesta quindi entrambi i comportamenti, sia l'andamento lineare come T sia quello come T^3 , con due coefficienti:

$$C_V = \alpha T + \beta T^3$$

Nei metalli, quindi, indipendentemente dal valore dei coefficienti, per temperature abbastanza basse prevale il comportamento proporzionale a T , mentre invece ad alte temperature prevale il comportamento proporzionale a T^3 . Per gli isolanti, invece, non c'è il primo termine e quindi l'andamento è sempre come T^3 .

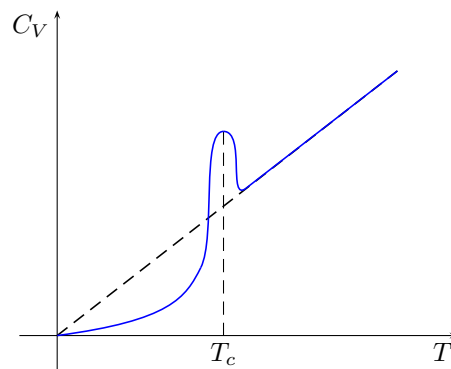
Per avere un'idea di qual è la temperatura al di sotto della quale prevale l'andamento lineare del calore specifico di un metallo, si nota che per il termine lineare si ha grosso modo:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_F} \approx 5R \frac{T}{T_F}$$

quindi questo termine diventa importante per temperature dell'ordine di quella di Fermi T_F . L'altro termine diventa importante invece per temperature dell'ordine di quella di Debye T_D . Numericamente, $T_D \simeq 100$ °K e $T_F \simeq 10$ °K.

All'interno di un metallo esistono poi anche altri tipi di eccitazioni di tipo collettivo, oltre alle vibrazioni reticolari e degli elettroni. Ogni tipo di eccitazione esistente all'interno di un solido corrisponde a un grado di libertà nel quale può essere immagazzinata dell'energia e quindi contribuisce al calore specifico.

È interessante in sé studiare i contributi che deviano rispetto a questi visti sopra. Tuttavia, qui si farà solo l'esempio del comportamento dei *superconduttori*, per i quali, al di sotto di una certa temperatura, la resistenza elettrica si annulla. Questo lo si vede anche sul calore specifico. Al di sopra di una certa temperatura critica il calore specifico di un superconduttore ha un andamento lineare con la temperatura. Alla temperatura critica il calore specifico mostra prima un picco poi va a zero esponenzialmente:



In effetti, il calore specifico è in generale una spia di cambiamenti di fase o altri passaggi critici.

5.4.5 Gas di bosoni non interagenti

La proprietà interessante di questo sistema è la *condensazione di Bose-Einstein*. Siccome si tratta di bosoni, se si giunge ad una certa temperatura molto bassa deve accadere che tutte le particelle si trovino nello stato fondamentale, formando quindi uno stato in cui tutti gli atomi condividono lo stesso stato quantistico. In questo caso, si hanno un numero di Avogadro di particelle nello stesso stato.

Questo permette ad alcune proprietà quantistiche degli stati microscopici di manifestarsi a livello macroscopico. Una di queste proprietà è la *superfluidità*, ovvero la proprietà di fluire a viscosità nulla, come accade nel caso dell'elio-4 liquido.

Si studierà quindi il potenziale chimico di un gas di bosoni non interagenti, quando la temperatura è molto piccola. Il numero di occupazione dello stato fondamentale deve avere una forma del tipo:

$$n_i = \frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu}{k_B T}} - 1}$$

Da questo si può dedurre che μ deve essere minore della minima energia del sistema. Infatti, se così non fosse, per quei livelli per cui l'energia è maggiore di μ , l'esponenziale al denominatore sarebbe minore di 1, e quindi ci sarebbero dei numeri di occupazione negativi. È quindi necessario che sia $\mu < E_0$.

Quando N è molto grande (si pensi al numero di Avogadro), se T va a zero l'occupazione dello stato fondamentale deve diventare un numero altrettanto grande. Se la temperatura è abbastanza piccola, il numero di occupazione è all'incirca uguale a N e quindi si parla di 10^{23} particelle per centimetro cubo.

Affinché il numero di occupazione sia così grande, deve succedere che l'esponenziale al denominatore sia poco più piccolo di 1, in modo che al denominatore ci sia un numero molto piccolo e di conseguenza il numero di occupazione sia molto grande. Dunque deve essere molto piccolo – ma positivo – l'argomento dell'esponenziale.

Una volta associato che per T molto piccolo l'argomento dell'esponenziale deve essere piccolo a sua volta, si può sviluppare in serie:

$$N = \frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu}{k_B T}} - 1} \simeq \frac{1}{\chi + \frac{E_0 - \mu}{k_B T} - \chi}$$

da cui discende:

$$\frac{k_B T}{E_0 - \mu} = N \quad \Rightarrow \quad \mu = E_0 - \frac{k_B T}{N}$$

Se N è molto grande e T è molto piccola, si vede che μ è quasi uguale a E_0 e appena più piccolo. In particolare allo zero assoluto deve accadere che $\mu = E_0$.

Quando questo accade, il numero di occupazione va all'infinito questo sembra inaccettabile. Tuttavia, in genere questa divergenza non sarà fonte di preoccupazione.

In realtà se $\mu = E_0$, per $T \rightarrow 0$ il numero di occupazione non diverge, ma è una forma indeterminata. Infatti, l'espressione esatta del numero di occupazione è data dalla densità di stati in energia moltiplicata per la distribuzione di Bose-Einstein, che esprime il peso statistico dei livelli energetici. E mentre che al tendere della temperatura a zero la seconda diverge, la densità degli stati di un gas tridimensionale, essendo proporzionale alla radice dell'energia, tende a zero quando l'energia tende allo stato fondamentale.³⁹ Inoltre, la temperatura dello zero assoluto non è fisicamente realizzabile.

5.4.6 Temperatura critica

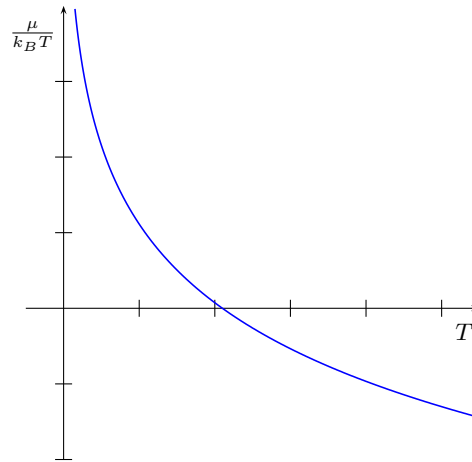
Deve dunque esistere una temperatura critica a partire dalla quale c'è un'occupazione macroscopica dello stato fondamentale, cosa che non accade per temperature superiori a questa temperatura critica.

³⁹Si considera infatti come spettro delle particelle quello che va dall'energia zero all'infinito e quindi l'energia dello stato fondamentale vale zero.

Per capire bene questo, occorre ricordarsi del risultato ottenuto studiando le proprietà del gas perfetto (§5.2), in particolare il calcolo dell'energia media che porta al calcolo di μ . Studiando il gas perfetto con un approccio semiclassico si è ottenuta la seguente espressione per il potenziale chimico classico μ_c :⁴⁰

$$e^{\frac{\mu_c}{k_B T}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \rightarrow \frac{\mu_c}{k_B T} = \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right] \quad (5.8)$$

che in grafico fornisce:



dunque per piccoli valori di T la quantità $\mu/k_B T$ diverge logicamente. Questo implica che, se μ_c tende ad un valore finito per T che tende a zero, $\mu_c/k_B T$ diverge come $1/T$. Invece, per $T \rightarrow +\infty$, la quantità $\mu_c/k_B T$ tende a $-\infty$.

Questo è l'andamento del potenziale chimico di un gas di particelle classiche.

Nel caso di sistemi fermionici e bosonici, lo spettro va da zero a infinito, con la densità degli stati che va come \sqrt{E} . In effetti i tre sistemi hanno uguale densità in energia degli stati e uguale spettro, l'unica differenza è il peso statistico, cioè le distribuzioni statistiche rispettivamente di Maxwell–Boltzmann, di Fermi–Dirac o di Bose–Einstein.

Se si vogliono confrontare questi tre sistemi, bisogna usare per ognuno di essi un potenziale chimico tale che i tre pesi statistici siano uguali.⁴¹ Se si vuole infatti paragonarli fra loro, si deve fare in modo che i tre sistemi si comportino alla stessa maniera e poiché i due sistemi hanno la stessa densità di stati e lo stesso spettro, si deve richiedere che i pesi statistici siano uguali. In questo modo le proprietà termodinamiche risultano uguali. Si può quindi studiare il tipo di potenziale chimico μ che ne consegue.

Denotando con μ_b , μ_c e μ_f rispettivamente il potenziale chimico bosonico, classico e fermionico, occorre dunque imporre:

$$\frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu_b}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu_c}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu_f}{k_B T}} + 1}$$

È immediatamente evidente che questo implica che μ_f deve essere sempre più grande di μ_c , mentre μ_b deve essere sempre più piccolo di μ_c . Infatti al denominatore della distribuzione fermionica compare un “+1”, mentre in quella delle particelle classiche è assente. Affinché le due funzioni siano uguali, l'esponentiale della distribuzione fermionica deve allora essere leggermente più piccolo di quello che compare nella distribuzione classica, quindi anche il suo argomento deve essere leggermente più piccolo di quello classico, pertanto μ_f deve essere maggiore di μ_c . Con ragionamento analogo si arriva a concludere che μ_b deve essere minore di μ_c .

In maniera pittoresca, si può descrivere questo comportamento dicendo che i fermioni tendono a stare di meno negli stati rispetto alle particelle classiche, e quindi occorre compensare questo utilizzando un potenziale chimico più grande, e viceversa per i bosoni.

⁴⁰Ovvero per un sistema di particelle classiche che seguono la statistica di Maxwell–Boltzmann.

⁴¹Questo è un modo per stimare l'andamento del potenziale chimico di un gas di bosoni, paragonandolo con quello noto del gas di particelle classiche.

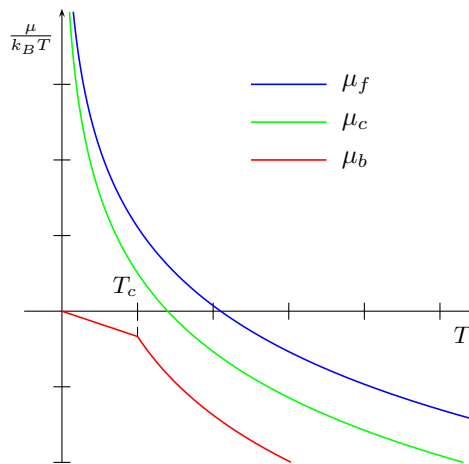
È utile osservare anche che per grandi Energie le funzioni si confondono, perché il valore grande dell'esponenziale rende trascurabile il "+1" o il "-1".

Tuttavia, man mano che la temperatura diminuisce e quando μ_c da negativo diventa positivo, cominciano le complicazioni.⁴²

Per μ_f non sussiste alcun problema, perché questo significa che μ_f diventa anch'esso positivo. Dunque il potenziale chimico fermionico può coincidere con un certo livello energetico E ,⁴³ ma questo non crea problema perché l'esponenziale vale 1, al denominatore compare 2 e quindi per quel livello il numero di occupazione è $1/2$.

Diverso è il caso di μ_b : un valore positivo è un problema, perché se μ_b è uguale all'energia di un certo livello energetico, l'esponenziale vale 1, il denominatore si annulla e pertanto il numero di occupazione di quel livello diverge. Questo naturalmente non è possibile: *quindi μ_b deve rimanere sempre negativo*. Riassumendo, l'andamento di μ_b deve somigliare a quello di μ_c , per $T \rightarrow 0$ deve assumere un valore molto piccolo (nullo solo al limite per $T = 0$) e infine deve essere sempre negativo.

L'andamento dei tre potenziali deve pertanto essere il seguente:



Si vede quindi che deve esistere una temperatura critica T_c alla quale succede qualcosa di drammatico, che fa cambiare drasticamente l'andamento di μ_b . Quello che accade in realtà è che alla temperatura critica inizia un'occupazione *macroscopica* dello stato fondamentale. Il numero di occupazione del livello fondamentale cresce sempre più al diminuire della temperatura, per tendere poi a coincidere col numero totale di particelle per $T \rightarrow 0$.

Si vuole quindi studiare il numero di occupazione dello stato fondamentale, al fine di trovare la temperatura critica T_c , alla quale questo aumenta bruscamente.

In questo calcolo, si può certamente utilizzare la formula esatta del numero di occupazione, ovvero la densità degli stati in energia moltiplicata per la distribuzione di Bose-Einstein, usando per μ_b l'espressione trovata prima ($\mu_b = E_0 - \frac{kT}{N}$), ma è una strada difficile. Facendo invece l'approssimazione di ritenere la μ_b uguale a zero a partire dalla temperatura critica, si ottiene facilmente una legge semplice per il numero di occupazione macroscopico dello stato fondamentale.

D'altra parte, facendo questa approssimazione non si può usare l'espressione del numero di occupazione perché risulta una forma indeterminata. Infatti (come visto in precedenza) il numero di occupazione è pari alla densità di stati, che essendo proporzionale alla radice dell'energia va a zero, mentre abbiamo visto che il peso statistico (distribuzione di Bose-Einstein) diverge. Per uscire dall'impasse, si calcola il numero di particelle che si trovano in tutti i livelli al di sopra di quello fondamentale, in modo che per differenza con il numero totale di particelle si possa stimare il numero di occupazione dello stato fondamentale.

⁴²Si noti che in base alla (5.8) la temperatura alla quale μ_c si annulla è data da:

$$T = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

⁴³Infatti si è visto che gli spettri dei tre sistemi vanno da zero a infinito.

Questo calcolo può essere fatto considerando un integrale esteso da poco sopra lo zero all'infinito. Poiché, nell'approssimazione fatta di $\mu \approx 0$, in zero il numero di occupazione vale zero (lo si può vedere risolvendo la forma indeterminata), l'integrale si può in effetti calcolare includendo lo zero come limite inferiore.⁴⁴ In definitiva:

$$N_{E>0} = \int_0^{+\infty} \mathcal{D}(E) \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE = \frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} N^{3/2} \sqrt{2V} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{E}}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE$$

che con il solito cambio di variabile $x \equiv \frac{E}{k_B T}$ diventa:

$$\frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} N^{3/2} (k_B T)^{3/2} \sqrt{2V} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx$$

si noti che la N che compare nell'espressione esplicita della densità degli stati rappresenta il numero totale di particelle, mentre il risultato del conto è $N_{E>0}$ che rappresenta il numero di particelle negli stati a energia maggiore di zero.

L'integrale si risolve facendo ricorso alle funzioni speciali (in particolare la funzione Γ) e il risultato è:

$$\frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} N^{3/2} (k_B T)^{3/2} \sqrt{2V} \cdot 1.306\sqrt{\pi}$$

Si può quindi definire la temperatura critica come quella temperatura alla quale il numero di componenti con energia maggiore di zero sia uguale al numero totale di particelle, in modo che non ci sia occupazione macroscopica dello stato fondamentale. Si scrive cioè:

$$N = \frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} N^{3/2} (k_B \bar{T})^{3/2} \sqrt{2} V \cdot 1.306\sqrt{\pi}$$

e la si considera come un'equazione in \bar{T} , la cui soluzione sarà appunto la temperatura critica T_c . In questo modo si trova:

$$T_c = 0.837 \cdot \pi \sqrt[3]{2} \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{N^{1/3} k_B V^{2/3}}$$

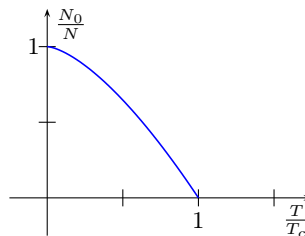
Quello che deve succedere è che man mano che la temperatura diminuisce al di sotto di T_c lo stato fondamentale comincia a popolarsi macroscopicamente, e il suo numero di occupazione è dato da:

$$N_0 = N - N_{E>0}$$

Se si utilizza l'espressione di T_c appena trovata sopra, l'espressione di $N - N_{E>0}$ diventa molto semplice, ovvero:

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

ovvero in grafico:



⁴⁴Si noti qui una sottigliezza concettuale: potrebbe sembrare infatti che prima si cerca il numero di occupazione per $E > 0$ e poi lo si approssimi calcolando da $E = 0$, come se si prendesse di nuovo il numero di occupazione di tutti i livelli. In realtà, la forma di questo integrale contiene in sé l'approssimazione fatta ed il porre qui $E = 0$ è un mero artificio matematico. Il numero che si otterrà da questo integrale non sarà N , ma un valore diverso che dovrà, appunto, essere uguagliato a N .

5.5 Magnetismo

Si vuole ora impostare una descrizione semplice delle proprietà magnetiche dei solidi.

5.5.1 Paramagnetismo

Alcuni atomi hanno un momento magnetico intrinseco. Tuttavia, in assenza di campo magnetico e nell'ipotesi che questi momenti magnetici dei singoli atomi siano trascurabili (supponendo quindi che non ci sia interazione tra i momenti magnetici), l'orientazione del momento magnetico degli atomi è casuale, quindi il valore medio è nullo e la sostanza non è magnetica.

Se invece si applica un campo magnetico, ad esempio diretto lungo z , la popolazione dei livelli energetici (che corrispondono ai vari possibili valori di L_z e quindi della proiezione del momento magnetico dell'atomo nella direzione del campo magnetico) dipende dalla temperatura, ed è descritta da una distribuzione statistica.

Questi atomi saranno trattati come particelle classiche, quindi si userà la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Siccome l'occupazione dei vari livelli è diversa a seconda della loro energia, il valore medio del momento magnetico sarà diverso da zero e dunque la sostanza acquisisce proprietà magnetiche.⁴⁵

In pratica, si vuole studiare come varia la magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato, utilizzando la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Il momento magnetico medio sarà quindi espresso da:

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} e^{\frac{\mu m H}{j k_B T}}}{\sum_{m=-j}^j e^{\frac{\mu m H}{j k_B T}}}$$

Alcune considerazioni su questa formula.

Si vede che questa quantità è proporzionale al momento angolare totale dell'atomo J tramite il fattore di Landé g (rapporto giromagnetico), in modo che $\langle m \rangle = gJ$. Il momento magnetico medio è pertanto descritto da $\langle \mu \rangle$, che è proporzionale a J proprio attraverso il rapporto giromagnetico.⁴⁶ Inoltre, m è la proiezione di J lungo una direzione generica (z) e H è il campo magnetico applicato.

Si sta inoltre dicendo che i livelli energetici, che erano degeneri in assenza di campo magnetico, si splittano a seconda del valore di m , che varia da $-j$ a j . Quindi le energie sono individuate da m . Le energie dei livelli dei singoli atomi, che sono:

$$E_m = -\frac{\mu m H}{j}$$

variano da $-\mu H$, che è l'energia di interazione minima del momento magnetico col campo magnetico, a μH , esistono pertanto $2j + 1$ livelli.

Per esplicitare il momento magnetico medio $\langle \mu \rangle$ occorre ora calcolare le sommatorie, e per semplificare il compito si porrà $x \equiv \frac{\mu H}{k_B T}$. Per cui il momento magnetico medio si riscrive nella forma:

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} e^{\frac{m}{j} x}}{\sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j} x}}$$

⁴⁵In genere si considerano dei sali paramagnetici.

Un'applicazione dei sali paramagnetici è un dispositivo che sfruttando il fenomeno della demagnetizzazione adiabatica, consente di ottenere temperature dell'ordine del millesimo di grado Kelvin. Sono stati i primi dispositivi che hanno consentito di scendere al di sotto del centesimo di grado Kelvin.

Si può realizzare sinteticamente un sale paramagnetico utilizzando un isolante e sostituendo ad alcuni atomi del reticolo degli ioni che posseggono un momento magnetico intrinseco. Lo si può fare in maniera tale che gli atomi sono così lontani l'uno dall'altro che l'ipotesi che i singoli momenti magnetici non sono accoppiati tra loro sia giustificata.

Se i momenti magnetici si accoppiano – come nel caso del cobalto, del ferro, del nickel e dei loro composti – si manifesta un momento magnetico intrinseco indotto dal campo magnetico esterno, cioè il cosiddetto ferromagnetismo.

⁴⁶Se ne è calcolato il valore quando si è studiato l'accoppiamento $l - s$ e $j - j$ in §1.9

Si faccia ancora la posizione:

$$f_j(x) \equiv \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} \quad \text{Funzione di partizione} \quad (5.9)$$

$f_j(x)$ è la funzione di partizione di questo sistema, che come si sa racchiude tutta l'informazione necessaria per calcolare i vari parametri macroscopici del sistema.

$$f_j(x) = \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} = \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} \cdot e^x \cdot e^{-x} = e^{-x} \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m+j}{j}x} = e^{-x} \sum_{n=0}^{2j} e^{\frac{n}{j}x}$$

avendo ridefinito $m+j$ (con $-j \leq m \leq j$) in n , $0 \leq n \leq 2j$. Nell'ultimo termine si riconosce la serie geometrica di ragione $e^{x/j}$ e dunque:

$$\begin{aligned} f_j(x) &= e^{-x} \frac{1 - \left(e^{\frac{x}{j}}\right)^{2j+1}}{1 - e^{\frac{x}{j}}} = e^{-x} \frac{1 - e^{2x + \frac{x}{j}}}{e^{\frac{x}{2j}} \left(e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}}\right)} = \\ &= e^{-x} \frac{e^{x + \frac{x}{2j}} \left[e^{-(1 + \frac{1}{2j})x} - e^{(1 + \frac{1}{2j})x}\right]}{e^{\frac{x}{2j}} \left(e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}}\right)} = \cancel{e^{-x}} \frac{\left[e^{-(1 + \frac{1}{2j})x} - e^{(1 + \frac{1}{2j})x}\right]}{e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}}} = \\ &= \frac{\sinh\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}{\sinh\frac{x}{2j}} \end{aligned}$$

ovvero:

$$f_j(x) = \frac{\sinh\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}{\sinh\frac{x}{2j}}$$

Si osservi ora che dalla definizione (5.9) si ha:

$$\frac{d}{dx} \ln[f_j(x)] = \frac{d}{dx} \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} = \frac{1}{\sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x}} \sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} e^{\frac{m}{j}x}$$

per cui si può scrivere:

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{d}{dx} \ln[f_j(x)]$$

che divisa per μ fornisce la *Funzione di Langevin*:

$$L_j(x) \equiv \frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \frac{d}{dx} \ln[f_j(x)]$$

Esplicitando la forma di $f_j(x)$ trovata e derivando si ottiene:

$$L_j(x) = \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x - \frac{1}{2j} \coth\frac{x}{2j}$$

Comportamento della funzione di Langevin al variare di j

La funzione di Langevin, così come la funzione di partizione, dipendono evidentemente da j . È interessante pertanto studiarne il comportamento in termini di j , iniziando con due casi particolari.

Comportamento per $j \rightarrow \infty$.

Gli argomenti delle cotangenti iperboliche in questo caso vanno a zero, si possono pertanto sviluppare in serie:⁴⁷

$$\lim_{x \rightarrow 0} \coth x = \frac{1}{x} + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2^{2n} B_{2n} x^{2n-1}}{(2n)!} \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

la funzione di Langevin è dunque in questo caso:

$$L_{\infty}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

Comportamento per $j = \frac{1}{2}$.

Si ha:

$$L_{1/2}(x) = 2 \coth 2x - \coth x$$

e utilizzando la formula di duplicazione della cotangente iperbolica:⁴⁸

$$L_{1/2}(x) = \coth x + \tanh x - \coth x = \tanh x$$

Comportamento per j generico.

Si consideri ora l'andamento per j generico nei due casi in cui $x \rightarrow \infty$ e $x \rightarrow 0$.

Caso I: $x \rightarrow \infty$

In questo caso la funzione di Langevin tende a 1. infatti:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} L_j(x) &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth \left(1 + \frac{1}{2j}\right)x - \frac{1}{2j} \coth \frac{1}{2j}x \right] = \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{2j}\right) \frac{e^{(1+\frac{1}{2j})x} + e^{-(1+\frac{1}{2j})x}}{e^{(1+\frac{1}{2j})x} - e^{-(1+\frac{1}{2j})x}} - \frac{1}{2j} \frac{e^{\frac{1}{2j}x} + e^{-\frac{1}{2j}x}}{e^{\frac{1}{2j}x} - e^{-\frac{1}{2j}x}} \right] = 1 \end{aligned}$$

infatti per x tendente ad infinito gli esponenziali con argomento negativo vanno a zero, quindi le due frazioni tendono ad 1 e il risultato del limite è 1.

Caso II: $x \rightarrow 0$

In questo caso si utilizza ancora una volta lo sviluppo in serie della cotangente iperbolica, grazie al quale si ottiene:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} L_j(x) &= \left[\frac{2j+1}{2j} \coth \left(\frac{2j+1}{2j} \right) x - \frac{1}{2j} \coth \frac{1}{2j} x \right] \simeq \\ &\simeq \frac{2j+1}{2j} \left[\frac{2j}{(2j+1)x} + \frac{1}{3} \frac{(2j+1)x}{2j} \right] - \frac{1}{2j} \left[\frac{2j}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{2j} \right] = \\ &= \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{3} \frac{(2j+1)^2 x}{4j^2} \right] - \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{4j^2} \right] = \\ &= \frac{x(2j+1)^2 - 1}{3 \cdot 4j^2} = \frac{x j^2 + 1}{3 j^2} = \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \end{aligned}$$

Il comportamento della funzione di Langevin per $x \rightarrow 0$ dipende dunque da j :

$$\lim_{x \rightarrow 0} L_j(x) = \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right)$$

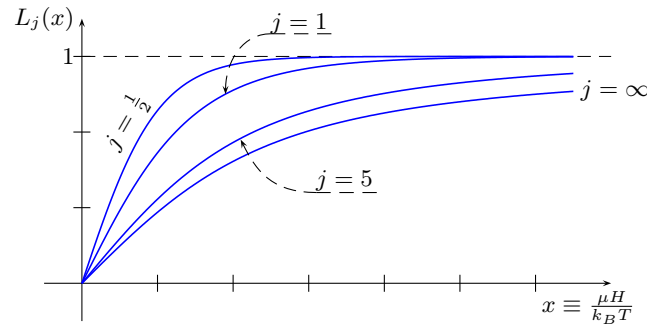
Essa va a zero linearmente, con una pendenza che dipende da j : se j tende a infinito, la pendenza tende a $\frac{1}{3}$, mentre se $j = \frac{1}{2}$ la pendenza vale 1.⁴⁹

Graficamente, al variare di j si ottengono una serie di curve, tutte contenute tra quella con $j = \infty$ e $j = \frac{1}{2}$:

⁴⁷Qui B_n è l' n -simo numero di Bernouilli $\sum_{k=0}^n \binom{n-1}{k} B_k$, $B_0 = 1$.

⁴⁸ $\coth 2x = \frac{1}{2} \coth x + \tanh x$

⁴⁹Si giunge alle stesse conclusioni se si mandano a zero le due espressioni per la funzione di Langevin con $j = \infty$ e $j = \frac{1}{2}$ trovate sopra.



È possibile ora scrivere il valor medio di μ come il prodotto di μ per la funzione di Langevin (e sostituendo x con la sua espressione originaria):

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \frac{\mu^2 H}{k_B T}$$

Si noti che questa è l'espressione della funzione di Langevin per piccoli x e quindi questa formula è valida per piccoli valori del campo magnetico o per valori della temperatura abbastanza grandi.

Se si moltiplica questo momento magnetico medio degli atomi per il numero di atomi N contenuti nel campione di sostanza in esame, si ottiene il momento magnetico M della sostanza. Se poi si divide per il campo magnetico esterno H , si ottiene la *suscettività paramagnetica*, ovvero il rapporto tra la magnetizzazione del sistema (momento magnetico totale) e il campo magnetico esterno:

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \frac{N \mu^2}{k_B T} \quad \text{Legge di Curie}$$

Per campi magnetici forti, o per temperature molto basse, si ottiene una saturazione, cioè il momento magnetico di ogni atomo coincide con quello medio. Infatti la funzione di Langevin tende a 1 e quindi si ha:

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{H} = \frac{N \mu}{H}$$

$N\mu$ è la massima magnetizzazione che può avere il sistema, infatti descrive il momento magnetico che si ottiene quando i momenti magnetici di tutte le N componenti del sistema sono orientati nella stessa direzione e quindi si sommano.

Per il calcolo del calore specifico, ci si limiterà al caso più semplice in cui $j = \frac{1}{2}$.⁵⁰ In questo caso, la funzione di Langevin è:

$$L_{1/2} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) = \tanh \frac{\mu H}{k_B T}$$

Per calcolare il calore specifico occorre l'energia media per componente. In questo modello, l'energia consiste nella sola energia magnetica e l'energia magnetica è data in generale dal prodotto del momento magnetico per il campo magnetico applicato. Allora l'energia media è data da:

$$\langle E \rangle = \langle \mu \rangle H = \mu L_{1/2} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) H = \mu H \tanh \frac{\mu H}{k_B T}$$

derivando quindi rispetto alla temperatura⁵¹ e moltiplicando per il numero di Avogadro \mathcal{N} :

$$C_V = \mathcal{N} \frac{\mu^2 H^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu H}{k_B T}}$$

⁵⁰In pratica, il caso di spin $\frac{1}{2}$.

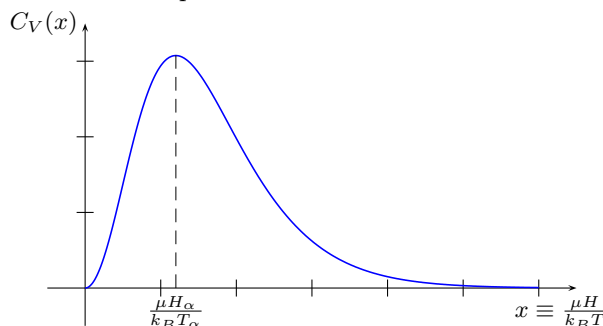
⁵¹Si ricordi che:

$$\frac{d}{dx} \tanh x = \frac{1}{\cosh^2 x}$$

Siccome si parla sempre di calore molare, $N/\mathcal{N} = 1$, da cui:

$$C_V = N \frac{\mu^2 H^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu H}{k_B T}}$$

il cui andamento in funzione della temperatura è:



Tutta la fisica dei sali paramagnetici è contenuta in questo andamento.

Comportamento a alte temperature. Per $T \rightarrow \infty$ l'argomento del coseno iperbolico va a zero e quindi il coseno tende a 1. In questo caso si ha quindi:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V(T) = \frac{\mu^2 H^2}{k_B T^2}$$

Comportamento a basse temperature. Per $T \rightarrow 0$ l'argomento del coseno iperbolico diverge e tende quindi ad un esponenziale.⁵² Per cui:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = \frac{\mu^2 H^2}{k_B T^2} N e^{-2 \frac{\mu H}{k_B T}}$$

Si può ora comprendere da un punto di vista fisico perché il calore specifico va a zero per basse temperature.

Si consideri l'espressione dell'entropia:

$$S = K \ln W$$

con W numero di configurazioni possibili. Allo zero assoluto $W = 1$ perché esiste un solo modo di realizzare lo stato microscopico.⁵³ Ne segue che allo zero assoluto l'entropia è nulla per tutti i sistemi.

Nota sull'entropia

In maniera più rigorosa: poiché l'entropia è nota a meno di una costante, si dovrebbe dire che l'entropia allo zero assoluto è uguale per tutti i sistemi. Se si utilizza l'espressione appena vista per l'entropia, si sceglie implicitamente come zero dell'entropia questo valore allo zero assoluto, comune a tutti i sistemi. Questa è la cosiddetta *terza legge della termodinamica*.

Questo fatto ha come conseguenza il fatto che il calore specifico deve andare a zero per tutti i sistemi. Infatti dalla definizione di entropia (integrale di Clausius), si ha:

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_V(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T}$$

⁵²Si ricordi la formula di Eulero:

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

⁵³Tra l'altro, questo è vero per qualunque sistema: un sistema di bosoni allo zero assoluto è tale che tutte le componenti si trovano nello stato fondamentale. Invece, un sistema di fermioni allo zero assoluto è tale che (per il principio di Pauli) tutti i livelli disponibili sono riempiti con una componente per livello, quindi per entrambi il modo di realizzare il microstato è 1.

Poiché nel limite inferiore ($T \rightarrow 0$) il denominatore tende a far divergere l'integrando, il calore specifico deve andare a zero più velocemente di T per garantire che l'integrale, e quindi la differenza di entropia, sia finita.

Avendo la forma esplicita del calore specifico in funzione della temperatura, si può calcolare la variazione di entropia dallo zero assoluto fino a una temperatura qualunque per il sistema in studio. In particolare, la variazione di entropia dallo zero assoluto a temperatura infinita:

$$\Delta S = S(\infty) - S(0) = \int_0^{+\infty} \frac{C_V(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T}$$

che integrata⁵⁴ fornisce:

$$\Delta S = k_B N \ln 2 - 0 = k_B \ln 2^N = S(\infty)$$

che confrontato con la formula generale dell'entropia riportata più sopra, si trova che:

$$W = 2^N$$

il che è coerente con i principi della meccanica statistica. Se si considera infatti che gli atomi hanno spin $1/2$, ciascuno degli atomi si può mettere in due possibili stati, indipendentemente l'uno dall'altro, dando luogo ad un numero di configurazioni possibili pari a 2^N .

In quest'ottica, si può anche dare una giustificazione del perché il calore specifico tende a zero per $T \rightarrow \infty$. Infatti il calore specifico descrive la capacità del sistema di assorbire energia. A temperatura infinita, tutti i livelli sono ugualmente popolati, e infatti il peso statistico è lo stesso per tutti i livelli. Allora il sistema non ha modo di guadagnare energia e quindi il calore specifico tende a zero.

Viceversa, tende a zero anche per $T \rightarrow 0$ perché per temperature abbastanza piccole, il $k_B T$ è talmente piccolo, che nessuna componente è in grado di passare dallo stato fondamentale in cui si trova, nei pressi dello zero assoluto, al primo stato eccitato.

Il massimo valore del calore specifico dipende invece dalla temperatura e dal campo magnetico esterno. In altre parole il massimo del calore specifico si ha per un particolare valore α :

$$\alpha = \frac{k_B T_\alpha}{\mu H_\alpha}$$

Si noti che a causa della relazione trovata tra la variazione di entropia e l'integrale del calore specifico e a causa di questa forma piccata del calore specifico, *si può concludere che il grosso della variazione di entropia avviene, fissato il campo magnetico, attorno alla temperatura T_α corrispondente al massimo.*

Dispositivi criogenici di demagnetizzazione adiabatica

Sfruttando questa caratteristica si possono usare i sali paramagnetici per costruire dei dispositivi criogenici molto efficienti. Si supponga infatti di applicare un certo campo magnetico e di aspettare che il sistema raggiunga l'equilibrio. A quel punto, impedendo scambi di calore del sistema con l'esterno (cioè adiabaticamente), si elimina il campo magnetico.

Se il sistema è isolato, l'entropia non può cambiare e quindi nemmeno la posizione del massimo. Affinché il massimo (e quindi il valore di α) non cambi una volta portato a zero il campo magnetico, deve andare a zero anche la temperatura.

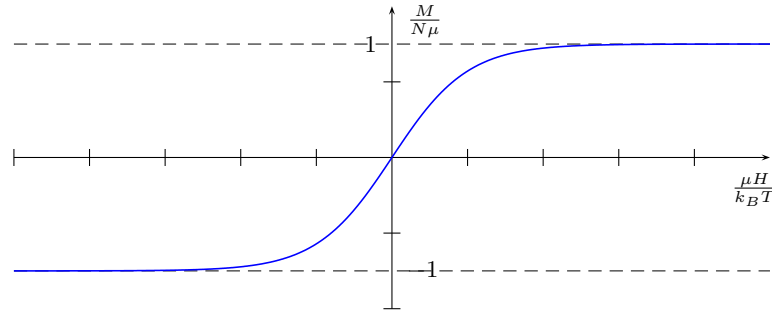
Fisicamente, quando il campo magnetico diminuisce i domini magnetici assumono un'orientazione casuale rispetto al campo magnetico a causa della temperatura. Se il materiale è isolato in modo che non possa scambiare energia con l'esterno, la temperatura diminuisce perché i domini magnetici assorbono energia termica per riorientarsi.

⁵⁴Si integra per parti considerando che l'inverso del quadrato del coseno iperbolico è la derivata della tangente iperbolica e cambiando variabile come al solito.

5.5.2 Ferromagnetismo

Si è visto il comportamento dei materiali paramagnetici tramite un modello fatto da diversi momenti magnetici indipendenti. Applicando un campo magnetico si produce un ordinamento all'interno del solido e quindi una certa magnetizzazione, il cui è regolato dalla temperatura oltre che dal campo magnetico applicato dall'esterno. Infatti diverse distribuzioni dei vari stati di energia in presenza di un campo magnetico comportano un diverso valore della componente del momento magnetico medio nella direzione del campo magnetico applicato.

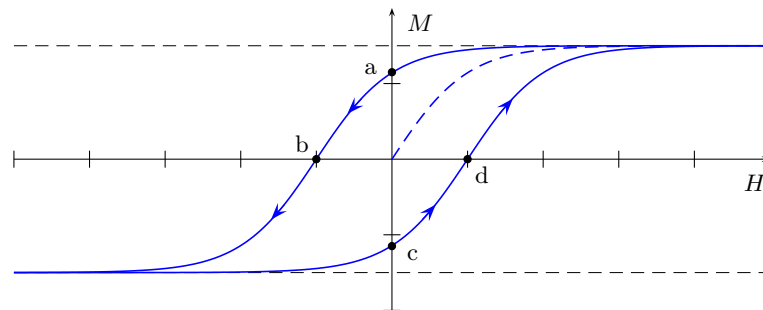
La rappresentazione completa della funzione di Langevin per $j = \frac{1}{2}$ (per campi positivi e negativi) è:



Si vede come sia un campo magnetico sufficientemente elevato, sia una temperatura abbastanza bassa producano un fenomeno di saturazione.

Questo effetto di ordinamento introdotto dall'applicazione del campo magnetico è più complesso in alcuni tipi di materiali (cobalto, nickel, ferro e loro composti) che presentano il fenomeno del *ferromagnetismo*.

La particolare caratteristica dei materiali ferromagnetici è descritta dal seguente grafico, che mostra l'andamento del momento magnetico totale M in funzione del campo magnetico H applicato dall'esterno:



La curva tratteggiata è chiamata *curva di prima magnetizzazione* e descrive il comportamento del momento magnetico della sostanza quando le si applica un campo magnetico per la prima volta.

Una volta raggiunta la saturazione (condizione in cui il momento magnetico totale non aumenta, pur aumentando il campo magnetico esterno), se si comincia a diminuire il campo il sistema percorre la parte superiore del grafico: si può notare che riportando a zero il campo, il sistema conserva una certa *magnetizzazione residua* (punto *a*). Se in questo punto del grafico si applica un campo magnetico nell'altra direzione (negativo) si può riportare a zero la magnetizzazione del sistema (punto *b*). Il valore del campo necessario a questa operazione è detto *campo coercitivo*. Se si aumenta ulteriormente il campo nella direzione negativa, si ottiene infine una saturazione negativa.

Se poi questo campo viene riportato a zero, il sistema percorre la parte inferiore del grafico e di nuovo conserva una certa magnetizzazione residua, questa volta negativa (punto *c*). Per riportare a zero la magnetizzazione si deve applicare ancora un campo coercitivo, questa volta positivo (punto *d*).

Aumentando ancora il campo si ottiene di nuovo una saturazione positiva, completando così il cosiddetto *ciclo di isteresi*.

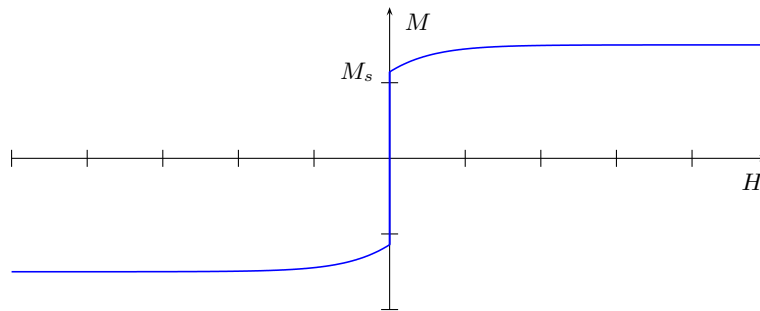
Alla base di questo comportamento, e a differenza del paramagnetismo, c'è il fatto che tra i momenti magnetici degli atomi che formano questo tipo di sostanze esiste una certa interazione, dunque il fenomeno della magnetizzazione assume un *carattere cooperativo*. Questo fenomeno è complesso, perché non è né un fenomeno di equilibrio, né conservativo.

Il fenomeno non è di equilibrio perché, muovendosi lungo il ciclo di isteresi, in corrispondenza di un certo valore del campo magnetico ci sono due valori possibili della magnetizzazione che corrispondono ai due diversi modi in cui si raggiunge quello stato (venendo dalla saturazione, o venendo da valori opposti del campo magnetico). A questo riguardo, occorre dire che per i sistemi magnetici lo stato termodinamico deve essere descritto oltre che dai soliti parametri di temperatura, pressione, volume e numero di particelle, anche dal momento magnetico. In questo caso dunque non è definita una delle variabili che assegnano l'equilibrio.

Il fenomeno non è neanche conservativo, infatti siccome il prodotto scalare tra momento magnetico e campo magnetico fornisce l'energia magnetica, nel momento in cui si ha un ciclo di isteresi l'area racchiusa dal ciclo rappresenta l'energia dissipata (sotto forma di calore). Dunque percorrere il ciclo di isteresi è una trasformazione non reversibile.

5.5.2.1 Domini di Weiss

Un modello microscopico che dia conto di questo fenomeno è dovuto a Weiss. Questi suppose che il sistema fosse costituito da tante regioni, dette *domini di Weiss*, che presentano una certa magnetizzazione spontanea M_s , ma che per il resto hanno un andamento simile a quello dei sistemi paramagnetici, cioè con un fenomeno di saturazione ma con un comportamento conservativo⁵⁵ e di equilibrio (per ogni valore di H esiste un unico valore di M):



All'interno del solido ci sono molte di queste regioni (domini), la cui dimensione, e quindi il numero, varia al variare del campo magnetico. Creare una parete tra due domini magnetizzati diversamente comporta un certo dispendio di energia, l'irreversibilità nasce allora dalla modifica della configurazione dei domini al variare del campo magnetico. Questo descrive anche una certa relazione tra i domini. Infatti non si può ridurre a zero un dominio senza farne crescere contemporaneamente un altro, e non si può modificare il numero di domini senza modificare il numero di pareti tra di essi. È questo tipo di meccanismi che rende il ciclo di isteresi di tutto il sistema irreversibile.

Descrivere in maniera dettagliata come questo modello microscopico riesca a dare conto dell'andamento macroscopico del sistema è una questione complessa. Si studierà quindi più approfonditamente il comportamento dei singoli domini di Weiss.

Il fenomeno del ferromagnetismo presenta una temperatura critica, detta *temperatura di Curie*,⁵⁶ dell'ordine di grandezza di 1000°K al di sopra della quale spariscono il ciclo di isteresi e i domini e il sistema esibisce quindi un comportamento paramagnetico. In particolare sparisce la magnetizzazione spontanea, quindi portando a zero il campo magnetico va a zero anche il momento magnetico. Questo fatto comporta che la suscettibilità (il rapporto tra momento magnetico del sistema e campo magnetico esterno) presenta una discontinuità.

La suscettività di un sistema paramagnetico, come visto, tende a un valore finito quando il campo magnetico va a zero. Si consideri per esempio il caso $j = \frac{1}{2}$, ad alte temperature (o a campi bassi)

⁵⁵L'area racchiusa da ciclo di isteresi è nulla, ovvero il ciclo non esiste.

⁵⁶Pierre, il marito di Marie.

la suscettività tende al valore $N\mu^2/k_B T$. Invece, come si vedrà più avanti, a temperature al di sotto della temperatura critica di Curie, per i domini ferromagnetici la suscettività magnetica va a zero.

L'ipotesi di Weiss consiste dunque nel supporre che il comportamento ferromagnetico nasca dall'interazione tra i momenti magnetici degli atomi.

In elettromagnetismo si descrive l'interazione tra i momenti magnetici introducendo un campo interno.⁵⁷ Per descrivere ad esempio l'effetto di un campo elettrico, non si può tenere conto solo dell'effetto del campo sul singolo momento di dipolo, ma si deve tenere conto anche di un campo interno. Infatti, il campo elettrico esterno agisce anche sugli altri atomi, facendo comparire su di essi dei momenti di dipolo che a loro volta creano un campo – il campo interno appunto – che agisce sul dipolo dell'atomo in esame.

L'ipotesi di Weiss è simile, cioè che l'effetto dell'accoppiamento tra i momenti magnetici possa essere descritto attraverso un campo interno. L'ipotesi più semplice è che questo campo interno sia proporzionale alla magnetizzazione.

Si supponga allora che la relazione tra il momento magnetico e il campo magnetico sia ancora quella utilizzata per le sostanze paramagnetiche, solo che ora quello che determina la magnetizzazione non è il solo campo esterno, ma anche un campo interno che è proporzionale a sua volta alla magnetizzazione:

$$H_i = \alpha M$$

Per semplicità ci si limita a trattare il caso in cui il momento angolare è $j = \frac{1}{2}$, in modo che la curva di magnetizzazione del sistema in funzione del campo magnetico sia la tangente iperbolica. Quindi la relazione che governa il ferromagnetismo e dalla quale si vuole ricavare il ciclo di isteresi è:

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu(H + \alpha M)}{k_B T} \quad (5.10)$$

Si ricordi che per le sostanze paramagnetiche si era ricavata una formula analoga a questa in base a considerazioni statistiche. Per le sostanze ferromagnetiche si suppone quindi un'analogia, ma al campo magnetico esterno si somma il campo interno αM , dove α è una costante che descrive l'interazione tra i momenti magnetici delle componenti del sistema (atomi). Mentre nel caso delle sostanze paramagnetiche l'analogia di questa formula forniva esplicitamente il momento magnetico in funzione del campo magnetico e della temperatura, ora si tratta di un'equazione in M .

Si osservi che esistono dei valori di M che soddisfano questa equazione anche se il campo magnetico H è nullo. Questo rende conto del fenomeno della *magnetizzazione spontanea*, del fatto cioè che le sostanze ferromagnetiche manifestano un momento magnetico anche in assenza di campo magnetico.

Per studiare la caratteristica fondamentale di questa curva si deve quindi vedere quando è possibile risolvere quest'equazione ponendo $H = 0$, cioè studiare la magnetizzazione spontanea. Si noti che posto $H = 0$, non a tutte le temperature l'equazione in M ha soluzione non nulla. Esiste una temperatura critica al di sopra della quale solo il valore nullo di M soddisfa l'equazione e quindi non c'è più magnetizzazione spontanea.

Infatti, esplicitando $k_B T$ dall'equazione per $H = 0$ si ha:

$$\frac{M}{N\mu} = \tanh \frac{\mu\alpha M}{k_B T} \rightarrow \text{setttanh} \frac{M}{N\mu} = \frac{\mu\alpha M}{k_B T} \rightarrow k_B T = \frac{\mu\alpha M}{\text{setttanh} \frac{M}{N\mu}}$$

Ma il settore tangente iperbolica (l'inversa della tangente iperbolica) è sempre maggiore del suo argomento, come è facile vedere da un grafico.⁵⁸ Si può allora scrivere:

$$k_B T = \frac{\mu\alpha M}{\text{setttanh} \frac{M}{N\mu}} < \frac{\mu\alpha M}{\frac{M}{N\mu}} \quad k_B T < \alpha\mu^2 N$$

Questa è dunque una condizione affinché l'equazione abbia soluzione, dalla quale può essere pertanto ricavata la temperatura critica:

$$T_c \equiv \frac{\alpha\mu^2 N}{k_B}$$

⁵⁷Per riferimento, si veda la teoria della costante dielettrica.

⁵⁸Basta capovolgere il grafico della tangente iperbolica, tenendo inoltre presente che per l'argomento che tende a zero la tangente iperbolica si può approssimare col suo argomento (basta fare uno sviluppo in serie)

Al di sopra di questa temperatura l'equazione per M ad $H = 0$ non può avere soluzione, se non la soluzione nulla.⁵⁹ Fisicamente, questo significa che per temperature superiori alla temperatura di Curie non si osserva più magnetizzazione spontanea.

Si può calcolare un'espressione della magnetizzazione spontanea, cioè risolvere l'equazione per M_s con $H = 0$. Nello scrivere l'equazione, si utilizza l'espressione della temperatura di Curie appena ricavata:

$$\frac{M_s}{N\mu} = \tanh\left(\frac{\mu\alpha M_s}{k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{M_s T_c}{N\mu T}\right)$$

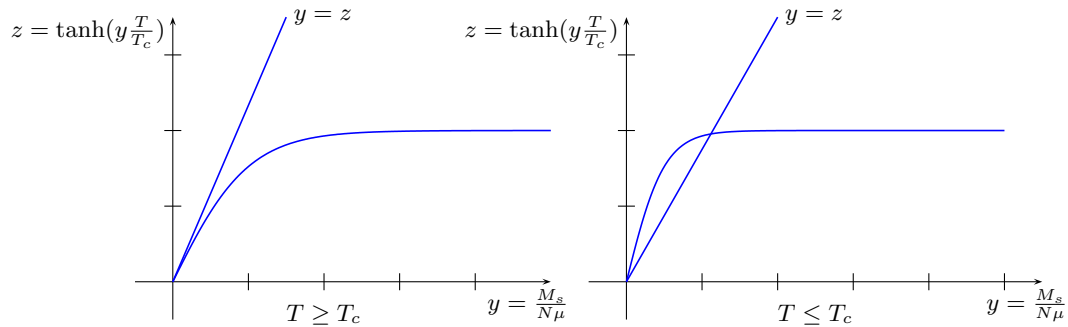
posto per comodità di notazione $y \equiv \frac{M_s}{N\mu}$, si trova:

$$y = \tanh y k_B T = \tanh\left(\frac{M_s T_c}{N\mu T}\right)$$

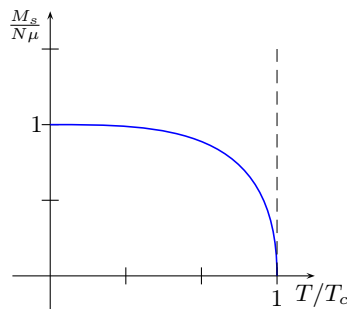
Si faccia attenzione al fatto che questa equazione riguarda un singolo dominio, fornisce quindi la magnetizzazione spontanea di un singolo dominio. Sebbene questo risultato sia alla base della magnetizzazione spontanea di tutto il sistema, è alquanto complicato ricavarla nel suo complesso. Ad esempio, si noti che per un singolo dominio si sono potute applicare le leggi della meccanica statistica, che si applicano a stati di equilibrio, perché un singolo dominio passa per stati di equilibrio. Invece il sistema totale, come visto, non assume stati di equilibrio.

Tornando all'equazione, si vede che si tratta di un'equazione trascendente,⁶⁰ quindi la si affronterà per via grafica. Si ricordi che la funzione $\tanh x$ va a zero con al stessa velocità del suo argomento, ossia "si appoggia" alla bisettrice del primo e del terzo quadrante

In questo, tutto dipende dal rapporto T_c/T . Se questo rapporto è minore o uguale a 1, cioè per temperature maggiori o uguali alla temperatura critica di Curie, si ha solo la soluzione nulla, mentre solo se $T < T_c$ si può avere una soluzione non nulla:



Mano a mano che la temperatura (minore di T_c) cresce, la soluzione diventa sempre più piccola, fino ad annullarsi per $T = T_c$. Quindi un grafico della magnetizzazione spontanea deve essere del tipo:



Allo zero assoluto la magnetizzazione spontanea coincide con la magnetizzazione massima: tutti i momenti magnetici sono tutti paralleli. Aumentando la temperatura la magnetizzazione spontanea tende a diminuire, fino a scomparire alla temperatura critica.

⁵⁹In effetti, per $M = 0$ si ha una forma indeterminata che può soddisfare la disuguaglianza per $k_B T$.

⁶⁰L'incognita compare anche sotto tangente iperbolica.

Confrontando questo grafico con i valori sperimentali della magnetizzazione spontanea di ferro, nickel e cobalto, si vede che l'accordo è completo, quindi la teoria di Weiss è fundamentalmente corretta.

A scanso di equivoci, si ricordi che i dati sperimentali sono relativi a tutto il sistema, mentre questi risultati teorici sono relativi al singolo dominio di Weiss. Tuttavia la magnetizzazione spontanea è la stessa per tutti i singoli domini ed è quindi uguale a quella di tutto il sistema. Nel sistema totale compare tuttavia il ciclo di isteresi, il quale nasce dalla particolare distribuzione dei domini e delle pareti tra di essi.⁶¹

Andamento della magnetizzazione spontanea per $T \rightarrow T_c$

Si noti come il grafico della magnetizzazione spontanea presenti una tangente verticale quando la temperatura tende alla temperatura di Curie. È utile ricavare la legge con cui questa si annulla per $T \rightarrow T_c$. Si consideri la forma della magnetizzazione spontanea M_s :

$$k_B T = \frac{\mu \alpha M_s}{\text{setttanh} \frac{M_s}{N \mu}}$$

poiché si sta considerando il caso in cui M_s tende a zero, l'arcotangente iperbolico si può sviluppare in serie:

$$k_B T \simeq \frac{\mu \alpha M_s}{\frac{M_s}{N \mu} + \frac{1}{3} \left(\frac{M_s}{N \mu} \right)^3}$$

dalla definizione di Temperatura di Curie $T_c \equiv \frac{\alpha N \mu^2}{k_B}$ si ricava $\alpha = \frac{k_B T_c}{N \mu^2}$, per cui:

$$k_B T \simeq \frac{\frac{k_B M_s T_c}{N \mu}}{\frac{M_s}{N \mu} + \frac{1}{3} \frac{M_s}{N \mu}} \Rightarrow \frac{T}{T_c} = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{M_s}{N \mu} \right)^2}$$

ovvero:

$$\frac{M_s}{N \mu} = 3 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1}$$

che dice che la magnetizzazione spontanea va a zero come la radice quadrata della temperatura, quando questa tende alla temperatura di Curie.

Esiste tutta una classe di fenomeni di cui quello che studiato qui può essere considerato un paradigma. La magnetizzazione è un parametro termodinamico che descrive l'ordine degli spin. Possono esistere altri parametri che descrivono "l'ordine" di qualche altra cosa.

Si può formulare una teoria termodinamica delle transizioni di fase in termini di questo parametro, che viene detto *parametro d'ordine*⁶². Quella descritta qui è una teoria di campo medio, infatti la cooperazione tra gli spin è stata descritta con il campo interno, proporzionale al parametro d'ordine. La legge di radice con cui va a zero questo parametro d'ordine quando ci si avvicina allo stato critico, è caratteristica delle teorie di campo medio.⁶³

Andamento della magnetizzazione al di sopra di T_c

Si vuole studiare ora il comportamento della magnetizzazione al di sopra della temperatura critica. Poiché si sa che per $H = 0$ al di sopra della temperatura critica la magnetizzazione è zero, si utilizzerà l'equazione più generale (5.10) in cui compare anche H .

Si tratta di un'equazione trascendente. Per semplificare le cose, si supponga che la temperatura sia abbastanza alta (o il campo abbastanza basso) da rendere piccolo l'argomento della tangente iperbolica, in modo da poterla sviluppare in serie⁶⁴.

⁶¹La teoria che spiega come a partire dai singoli domini si possa ricostruire il ciclo di isteresi è dovuta a Landau. Si accenna solo al fatto che il momento magnetico di ogni dominio non è lo stesso, perché dipende dal volume e quindi dal numero di atomi. Ogni dominio avrà inoltre un momento magnetico orientato diversamente.

⁶²Questa teoria è dovuta a Landau.

⁶³Un altro esempio di parametro d'ordine si ha nel caso delle leghe, nelle quali alcuni atomi possono sostituirne degli altri, oppure ci possono essere strutture reticolari (classi cristalline) diverse. Per esempio un atomo può avere una certa probabilità di trovarsi in una posizione piuttosto che in un'altra. Si può in questo caso definire un ordine utilizzando la probabilità che un atomo si trovi in una certa posizione piuttosto che in un'altra.

⁶⁴Questa approssimazione è valida anche per campi magnetici abbastanza grandi, perché la temperatura critica è molto grande, in genere dell'ordine di 1000 °K.

Arrestando lo sviluppo in serie al primo ordine, in pratica sostituiamo la tangente iperbolica col suo argomento:

$$M \simeq N\mu \frac{\mu(H + \alpha M)}{k_B T} = \frac{N\mu^2 H}{k_B T} + \frac{N\mu^2 \alpha M}{k_B T}$$

ed essendo $\alpha = \frac{k_B T_c}{N\mu^2}$ si ricava:

$$M \simeq \frac{N\mu^2 H}{k_B T} + \frac{T}{T_c} M \Rightarrow M \left(\frac{T - T_c}{T} \right) \simeq \frac{N\mu^2 H}{k_B T}$$

da cui:

$$M \simeq \frac{N\mu^2 H}{k_B (T - T_c)}$$

da cui, tramite derivazione rispetto al campo magnetico, la suscettività ferromagnetica:

$$\chi_f = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{k_B (T - T_c)} \quad \text{Legge di Curie-Weiss}$$

Si ha dunque un'andamento molto simile alla suscettività paramagnetica (legge di Curie), ma con la temperatura riscalata di T_c . Si riesce dunque a spiegare il fatto che le sostanze ferromagnetiche si comportano, a temperature superiori alla temperatura di Curie, come le sostanze paramagnetiche.

Notare che la suscettività diverge per $T \rightarrow T_c$. Questo è coerente col comportamento che si ha a temperature minori della temperatura di Curie. Infatti al di sotto di T_c la curva di M in funzione di H ha pendenza verticale in zero.

La teoria costruita fin qui è una teoria *fenomenologica*. Infatti, l'interazione tra i momenti magnetici è descritta con un campo interno, ottenendo dei risultati qualitativamente in accordo con l'esperienza.

A priori però non si sa quantificare questo campo interno, cioè non si conosce il valore della costante α . Questo valore deve essere aggiustato sui dati sperimentali, in particolare si può ricavare il valore di α a partire da una misura sperimentale della temperatura critica T_c e conoscendo il momento magnetico μ degli atomi che compongono la sostanza. Si ottengono in questo modo dei valori molto elevati: T_c è dell'ordine di grandezza delle migliaia di °K e quindi si ottiene per α un ordine di grandezza di $\alpha \approx 10^4$.

Su basi classiche non è possibile spiegare questo ordine di grandezza così alto.

Infatti il campo interno deve descrivere l'interazione tra i momenti magnetici degli atomi. Ma se si calcola l'energia associata all'interazione tra i momenti magnetici atomici, considerando i valori tipici dei momenti magnetici atomici e delle distanze atomiche, non si ottengono mai ordini di grandezza di 10^4 , ma da 6 a 8 ordini di grandezza in meno.

La teoria, tuttavia, qualitativamente funziona. La spiegazione è che l'accoppiamento non è tra i momenti magnetici degli atomi (dipoli magnetici), ma tra qualcos'altro.

Heisenberg formulò una teoria, prettamente quantistica, che suggeriva che l'accoppiamento fosse dovuto all'energia di scambio. Studiando la struttura atomica si è visto che, poiché la funzione d'onda degli elettroni deve essere antisimmetrica (determinante di Slater), l'elemento di matrice dell'interazione coulombiana tra gli elettroni è formato da due termini, chiamato *termine diretto* e *termine di scambio* (§1.8). Nel termine di scambio compaiono gli spin degli elettroni, si può addirittura descrivere come una costante moltiplicata per il prodotto scalare degli spin degli elettroni.

Si può dire infatti che se lo stato è di singoletto, e gli spin sono quindi antiparalleli, il contributo all'energia elettrostatica di interazione fra gli elettroni ha un determinato segno; se invece lo stato è di tripletto, e gli spin sono paralleli, il contributo cambia segno.⁶⁵ Le energie in gioco sono dell'ordine di grandezza dell'energia coulombiana.

⁶⁵Questa tra l'altro è la ragione della regola di Hund negli atomi, per cui gli stati ad energia più bassa (abbassamento dovuto all'energia elettrostatica residua) sono quelli con molteplicità di spin maggiore e cambiando molteplicità di spin cambia l'energia.

Dunque non si tratta tanto dell'interazione tra i momenti magnetici degli atomi, ma di interazione elettrone-elettrone, che è molto più forte, e il cui ordine di grandezza è in accordo con l'ordine di grandezza sperimentale di α .⁶⁶

Dunque il ferromagnetismo trova il suo fondamento in una descrizione prettamente quantistica, che consiste nell'*estensione al caso dei solidi del termine di scambio*. In altri termini, *il termine di scambio dell'interazione coulombiana tra gli elettroni del metallo, per alcuni metalli è così grande che dà origine ai fenomeni del ferromagnetismo*.

5.5.2.2 Modello di Ising

In base alle ipotesi di Heisenberg, si può sviluppare un modello microscopico che dia spiegazione del ferromagnetismo. Non si descriverà il modello nei dettagli, ma si mostrerà solo come a partire da questo modello si può ricavare l'approssimazione di campo medio, introdotta prima in maniera intuitiva.

Si vuole dunque costruire la relazione tra magnetizzazione e campo magnetico, su basi microscopiche, attraverso una Hamiltoniana. Questa sarà una Hamiltoniana che tiene conto solo dell'interazione tra gli spin e che quindi riguarda solo alcuni gradi di libertà del sistema.

Il termine di scambio tra ogni coppia di componenti microscopiche (interazione tra gli spin) si può scrivere come una costante J che moltiplica il prodotto scalare tra i momenti (magnetici) di spin $J\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$. Si consideri come Hamiltoniana del sistema la forma semplificata (*Hamiltoniana di Ising*):⁶⁷

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,k \rangle} \sigma_i \sigma_k - \mu H \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

nella quale l'interazione tra gli spin è descritta solo dalla proiezione degli spin nella direzione del campo magnetico. Nel caso degli elettroni lo spin è $1/2$ e supponendo che il campo magnetico sia lungo z , nell'Hamiltoniana comparirà solo S_z .

Questa forma approssimata non tiene conto di alcune cose di cui si parlerà in seguito. Brevemente, in realtà il prodotto tra gli spin nel primo termine dovrebbe essere un prodotto scalare tra vettori. È vero che se si scrivesse $s_{1x}s_{2x} + s_{1y}s_{2y} + s_{1z}s_{2z}$ il valore di aspettazione sarebbe nullo, tuttavia questa approssimazione non tiene conto di certe eccitazioni del sistema. Ad esempio, per i sistemi di spin esistono delle eccitazioni in cui gli spin formano delle onde, nel senso che ciascuno spin, considerato come un vettore classico, può precedere attorno alla direzione di un asse prefissato. Seguendo questa precessione e passando da un sito all'altro, esso crea un'onda che si propaga all'interno del reticolo. Queste si chiamano *onde di spin*, che possono essere quantizzate e danno origine a delle eccitazioni elementari dei sistemi magnetici che si chiamano *magnoni*. Inoltre si fa l'ipotesi di interazione limitata ai primi vicini. Il significato delle parentesi angolari $\langle i, k \rangle$ attorno agli indici della prima sommatoria è appunto quello di sommare solo sugli indici dei siti contigui del reticolo cristallino.

Il secondo termine dell'Hamiltoniana rappresenta l'accoppiamento degli spin con il campo magnetico.

Nonostante si tratti di una Hamiltoniana semplificata, il suo studio risulta molto complesso. Invece di seguire la strada standard, cioè di calcolare la funzione di partizione in base all'Hamiltoniana e da questa funzione, passando ai logaritmi e facendo le derivate parziali, ottenere i vari parametri macroscopici, si seguirà una strada alternativa. Questa strada consiste nell'introdurre le seguenti due probabilità:

- la probabilità C_+ che l'atomo in un certo sito si trovi con lo spin up,
- la probabilità C_- che l'atomo in un certo sito si trovi con lo spin down

Queste due probabilità sono date dal rapporto tra il numero di atomi con lo spin up o down rispettivamente e il numero totale di atomi (oppure il numero per unità di volume con lo spin up o down

⁶⁶Si ricordi che quando si è studiata l'interazione spin-orbita, si è trascurato, perché appunto trascurabile, l'interazione tra i momenti magnetici degli elettroni nello stesso atomo. Weiss pensava addirittura di considerare l'interazione tra il momento magnetico degli atomi di due atomi diversi, che è ancora più piccola.

⁶⁷Si usa qui la lettera \mathcal{H} per l'Hamiltoniana per non creare confusione con il campo magnetico H .

e il numero di atomi per unità di volume):

$$\begin{cases} C_+ = \frac{N_+}{N} \\ C_- = \frac{N_-}{N} \\ C_+ + C_- = \frac{N_+ + N_-}{N} = \frac{N}{N} = 1 \end{cases}$$

Si può scrivere l'entropia in funzione di queste due probabilità. In questo caso è data da:

$$S = -k_B N (C_+ \ln C_+ + C_- \ln C_-)$$

dove N è il numero di atomi per unità di volume. Inoltre, l'energia totale è:

$$U = -\frac{1}{2} \gamma N J (C_+^2 + C_-^2 - 2C_+ C_-) - N \mu H (C_+ - C_-)$$

dove γ è il numero di primi vicini di ogni sito.

Il significato del primo termine di questa espressione è l'interazione spin-spin, infatti ogni coppia di componenti con entrambi gli spin up (la cui probabilità è C_+^2) contribuisce con $J/2$, così come ogni coppia di componenti con entrambi gli spin down (la cui probabilità è C_-^2); mentre invece le coppie con spin antiparalleli ha energia di interazione uguale ed opposta e occorre un fattore 2 perché si devono contare sia le coppie in cui il primo spin è up e il secondo è down, sia quelle in cui il primo è down e il secondo è up.

Il secondo termine rappresenta l'interazione di ogni componente col campo magnetico. L'energia magnetica è il prodotto del momento magnetico per il campo magnetico. Il momento magnetico delle componenti con spin up è dato dal prodotto del momento magnetico massimo $N\mu$, moltiplicato per la probabilità di spin up C_+ , e a questa si sottrae l'energia delle componenti con spin down.

Queste espressioni dipendono dalla temperatura in modo implicito, in quanto sia C_+ che C_- dipendono dalla temperatura. Per esplicitare la dipendenza dell'entropia e dell'energia dalla temperatura, invece di esplicitare direttamente la dipendenza di C_+ e C_- dalla temperatura lo si fa in maniera indiretta, esprimendo C_+ e C_- in funzione del momento magnetico totale (per unità di volume) M , il quale a sua volta dipende dalla temperatura. La dipendenza di C_+ e C_- da M è:

$$C_+ = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \quad C_- = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right)$$

Ci si può convincere di queste relazioni notando che se tutte le componenti hanno spin up, il momento magnetico totale (per unità di volume) è quello massimo, ovvero $N\mu$, e in tal caso si ha $C_+ = 1$ e $C_- = 0$. Viceversa se tutte le componenti hanno con spin down.

Dunque sostituendo, si ottengono le espressioni di entropia e energia totale in funzione del momento magnetico totale (per unità di volume):

$$\begin{aligned} S &= -k_B N \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] = \\ &= -k_B N \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \left[\ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \ln 2 \right] + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \left[\ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) - \ln 2 \right] \right\} = \\ &= k_B N \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln 2 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln 2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left[1 - \frac{M}{N\mu} \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] \right\} = \\ &= k_B N \left\{ \frac{1}{2} \ln 2 \left[\left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) + \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right\} \end{aligned}$$

ovvero:

$$S = k_B N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right]$$

analogamente, per l'energia totale si ricava:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{1}{2} \gamma N J \left[\frac{1}{4} \left(1 + \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2 \mu^2} \right) + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2 \mu^2} \right) - \cancel{2} \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} + \frac{M}{N\mu} - \frac{M^2}{N^2 \mu^2} \right) \right] - \\ &\quad - N\mu H \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] = \\ &= -\frac{1}{8} \gamma N J \left(\cancel{\chi} + \frac{2\cancel{M}}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2 \mu^2} + \cancel{\chi} - \frac{2\cancel{M}}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2 \mu^2} - \cancel{2} + \frac{2M^2}{N^2 \mu^2} \right) - \frac{1}{2} N\mu H \frac{2M}{N\mu} = \\ &= -\frac{1}{8} \gamma N J \frac{4M^2}{N^2 \mu^2} - HM \end{aligned}$$

ovvero:

$$U = -\frac{1}{2} \gamma J \frac{M^2}{N\mu^2} - HM$$

Si può quindi esplicitare M . A partire dalle espressioni di entropia e energia totale appena ottenute, si scrive l'energia libera Helmholtz in funzione di M . Poiché ci si trova all'equilibrio, si impone che l'energia libera sia minima e quindi si ricava l'espressione di M che soddisfa tale condizione.

L'energia libera Helmholtz è data da:

$$F = U - TS =$$

$$= -\frac{1}{2} \gamma J \frac{M^2}{N\mu^2} - HM - T k_B N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right]$$

da cui, imponendo che la derivata si annulli:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial M} &= -\gamma J \frac{M}{N\mu^2} - H - T k_B N \left[-\frac{1}{2N\mu} \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{1}{2} + \frac{M}{2N\mu} \right) \frac{1}{1 + \frac{M}{N\mu}} \frac{1}{N\mu} + \frac{1}{2N\mu} \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{M}{2N\mu} \right) \frac{1}{1 - \frac{M}{N\mu}} \frac{1}{N\mu} \right] = \\ &= -\gamma J \frac{M}{N\mu^2} - H - T k_B N \frac{1}{2N\mu} \left[\ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \cancel{\chi} + \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \cancel{\chi} \right] = \\ &= -\gamma J \frac{M}{N\mu^2} - H - T k_B N \frac{1}{\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu} \frac{N\mu}{N\mu - M} = \\ &= -\gamma J \frac{M}{N\mu^2} - H - T k_B N \frac{1}{2\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} \end{aligned}$$

da cui:

$$T k_B N \frac{1}{2\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \gamma J \frac{M}{N\mu^2} + H \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \frac{2\mu}{k_B T} \left(\frac{\gamma J M}{N\mu^2} + H \right)$$

e prendendo l'esponenziale:

$$\frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \exp \left[\frac{2\mu}{k_B T} \left(\frac{\gamma J M}{N\mu^2} + H \right) \right]$$

da cui:

$$\frac{M}{N\mu} = \tanh \frac{\mu}{k_B T} \left(H + \frac{\gamma J M}{N\mu^2} \right)$$

che è la stessa equazione (5.10) per M ottenuta con la teoria fenomenologica di Weiss, a patto di porre:

$$\alpha = \frac{\gamma}{N\mu^2}$$

Si è dunque ottenuta un'equazione per la magnetizzazione, in cui compaiono solo quantità microscopiche, ovvero il numero di primi vicini γ e la grandezza dell'energia di interazione tra spin J . Questa è dunque una vera teoria microscopica per il ferromagnetismo. Si ricordi che questa teoria dice che ciò che sta alla base dell'interazione (o cooperazione) tra le componenti del sistema magnetico, cioè tra i momenti magnetici microscopici, è il termine di scambio dell'interazione coulombiana. Dunque, si tratta di una teoria prettamente quantistica basata su un fenomeno cooperativo, fenomeno inspiegabile classicamente.

Si indagheranno ora le conseguenze dell'avere utilizzato una Hamiltoniana molto semplificata.

Questa teoria non tiene conto della dimensione, prevede cioè una temperatura critica anche per sistemi unidimensionali, mentre invece è facile dimostrare che un sistema fisico (fatto da tanti spin) a una dimensione non ha temperatura critica, o meglio ha una temperatura critica piccola quanto si vuole e di conseguenza un tale sistema non mostra il fenomeno della *transizione di fase*. Esiste un modo semplice per dimostrarlo.

Finora si sono considerati sistemi infiniti, tanto che N è stato definito come il numero di componenti per unità di volume. Si consideri adesso una catena (sistema unidimensionale) con un numero N di atomi. Per verificare se esiste una temperatura critica, si deve verificare se esiste una temperatura al di sotto della quale il sistema è ordinato, al di sopra no. Lo si può fare cercando qual è la variazione di energia libera che consegue ad un rovesciamento di spin. Se c'è una temperatura finita alla quale si guadagna energia rovesciando degli spin, allora questa è la temperatura critica, perché si è trovata la temperatura a partire dalla quale lo stato ordinato è meno vantaggioso energeticamente. La temperatura critica si può definire infatti come quella temperatura a partire dalla quale, disordinando il sistema, l'energia libera si abbassa. È quello che succede nei ferromagneti, dove al di sopra di T_c è vantaggioso disordinare.

Il modo più semplice di disordinare è di mettere tutti gli spin up fino ad un certo sito, e da quello in poi tutti down. In questo modo si crea il primo dominio: c'è un punto in cui una parete separa due regioni ordinate. Si calcolerà ora la variazione di energia interna del sistema.

La variazione di energia U è $2J$, infatti a partire dalla configurazione tutti up (o tutti down), cambia solo l'energia di interazione tra i due spin al di qua e al di là della separazione.⁶⁸ La variazione di entropia è $k_B \ln N$, infatti il punto di inversione lo si può scegliere in tutti i siti della catena e dunque il numero configurazioni che hanno questa energia libera è $k_B \ln N$. La variazione di energia libera è:

$$\Delta F = 2J - T k_B \ln N$$

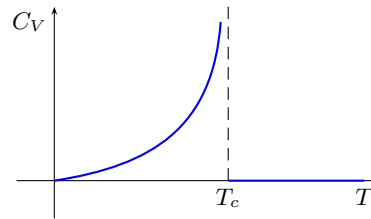
Si noti che se il numero N di siti è finito, è possibile definire una temperatura al di sopra della quale ΔS è zero e quindi si guadagna energia a disordinare il sistema. Se invece N tende a infinito, la condizione $\Delta S = 0$ è ottenibile solo a temperatura nulla. Se si considera allora una catena infinitamente lunga di atomi, non esiste temperatura critica perché non si riesce mai a guadagnare energia libera rovesciando gli spin. Tale temperatura critica esiste solo per catene finite, ma nel limite termodinamico si deve considerare una catena infinita.

La teoria di campo medio sviluppata non riesce a tenere conto di questo effetto di dimensionalità, ovvero tiene conto di quello che accade a tre dimensioni, ma non a una.

Visto che ora il momento magnetico totale in funzione della temperatura è noto (sebbene per calcolarlo si debba risolvere un'equazione trascendente), si può ottenere anche l'energia in funzione della temperatura. Da questa si potrà poi calcolare il calore specifico derivando rispetto alla temperatura.

Effettuando i calcoli, si ottiene il seguente andamento:

⁶⁸Si è infatti nell'ipotesi di interazione con i soli vicini.



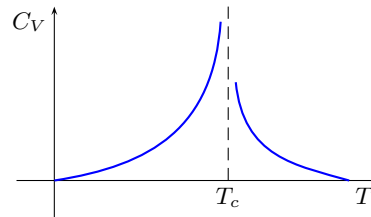
Questo grafico è ottenuto prendendo l'espressione di U in funzione di M . Conoscendo come varia M in funzione di T si può scrivere la derivata:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial T}$$

Si noti che questo calcolo è effettuato per $H = 0$. Come visto, per temperature superiori a T_c e con $H = 0$ la magnetizzazione (spontanea) è costantemente nulla e quindi è nulla la $\frac{\partial M}{\partial T}$ e di conseguenza il calore specifico $\frac{\partial U}{\partial T}$. Invece, al di sotto della temperatura critica compare la magnetizzazione spontanea anche in assenza di campo magnetico e quindi il calore specifico è non nullo.

Il calore specifico deve dunque avere un salto per $T = T_c$. Questo è il segno di una transizione di fase. La discontinuità è di seconda specie e dunque si parla di transizione di seconda specie.

Questo succede, ad esempio, con l'elio, dove si hanno nel calore specifico delle divergenze di tipo logaritmico quando si passa dall'elio liquido normale all'elio superfluido. Si chiama *transizione lambda*, perché la forma che assume il calore specifico in funzione della temperatura, nei pressi della temperatura critica di passaggio dall'elio normale all'elio superfluido, ha la forma di una lambda:



Si tratta di una divergenza logaritmica, quindi una discontinuità di seconda specie.

Cenni sul caso $j \neq \frac{1}{2}$

Tutti i calcoli eseguiti fin qui sono stati fatti nell'ipotesi che il momento angolare totale fosse $j = 1/2$. Per valori maggiori le conclusioni sono qualitativamente identiche, ma i calcoli sono notevolmente più complessi. Per la funzione di Langevin non si può più usare la forma approssimata con la tangente iperbolica, ma occorre usare la forma completa con la differenza di due cotangenti iperboliche. Inoltre, esistono più di due livelli energetici e quindi invece di C_+ e C_- si devono considerare altrettante probabilità C_1, C_2, \dots, C_n . Le Hamiltoniane che si ottengono si chiamano *Hamiltoniane di Potz*. In questi casi, nei pressi della discontinuità si ha in genere un andamento di potenza come $|T - T_c|^{-\alpha}$, dove gli α sono detti *esponenti critici*, che risultano legati alla capacità termica. È importante notare il fatto che le transizioni di fase presenti in sistemi differenti posseggono lo stesso set di esponenti critici. Questo fenomeno è noto come *universalità*. Ad esempio, gli esponenti critici al punto critico liquido-gas sono indipendenti dalla composizione chimica del fluido. Ancor più interessante: essi risultano una stima esatta per gli esponenti critici della transizione ferromagnetica nei magneti monoassiali. Tali sistemi sono detti *classi di universalità*.

5.5.3 Cenni sul diamagnetismo

Il diamagnetismo è una forma di magnetismo che alcune sostanze mostrano solo in presenza di campi magnetici e che si manifesta con una magnetizzazione avente stessa direzione, ma verso opposto a quella associata al campo esterno applicato al materiale diamagnetico stesso.

I materiali diamagnetici sono dunque sostanze che vengono debolmente respinte da un campo magnetico. Tutti i materiali mostrano un comportamento diamagnetico se sottoposti ad un campo

magnetico, tuttavia quando questi materiali hanno altre proprietà magnetiche, come ferromagnetismo o paramagnetismo, l'effetto è trascurabile. Le sostanze che hanno comportamento diamagnetico sono, nell'esperienza comune, non magnetiche come l'acqua, la maggior parte delle sostanze organiche (DNA, oli, plastiche) e alcuni metalli come il mercurio, l'oro, il rame, l'argento ed il bismuto.

In particolare il diamagnetismo si osserva in quei materiali le cui molecole non posseggono un momento di dipolo magnetico proprio, ma la magnetizzazione si realizza solo per il fenomeno della precessione di Larmor.

