

Calori specifici (metalli)

• Gas di elettroni (metallo)

Vogliamo studiare un gas di elettroni, e cioè un sistema di *fermioni* non interagenti.

Vedremo che questo sistema può essere usato come modello per descrivere (almeno in parte) un metallo.

In particolare utilizzeremo questo modello per calcolare ‘una parte’ del comportamento del calore specifico dei metalli.

Innanzitutto definiamo il numero di occupazione come il rapporto tra il numero n_i di particelle che sta nel livello i e la degenerazione g_i del livello i .

(Questa definizione sottende il fatto che si considera ‘pieno’, cioè con numero di occupazione 1, il livello energetico tale che c’è una particella in ognuno degli stati degeneri (cerdo)).

Stiamo considerando dei fermioni, per cui il numero di particelle nel livello i è espresso dalla distribuzione di Fermi-Dirac, che quando i livelli energetici sono degeneri, è espressa da

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(i-\mu)/KT} + 1}$$

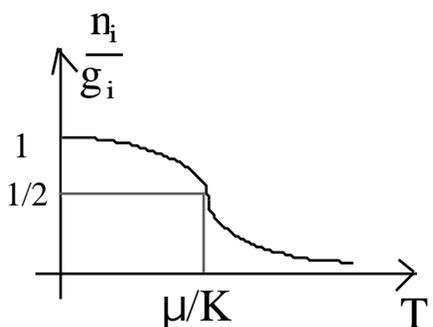
quindi il numero di occupazione è

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(i-\mu)/KT} + 1}$$

Avendo a che fare con fermioni, il numero di occupazione non può essere maggiore di 1 (per il principio di Pauli).

Per conoscere l’andamento del numero di occupazione in funzione della temperatura dovremmo conoscere la $\mu(T)$, che è una funzione della 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 il numero di occupazione vale esattamente $1/2$



Il significato di μ è di costante di normalizzazione, la cui espressione è quindi ottenuta imponendo la condizione di normalizzazione

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{(E_i - \mu)/kT} + 1} = N.$$

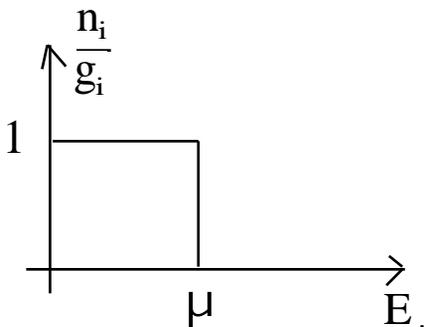
Comportamento allo zero assoluto

Studiamo che succede allo zero assoluto, studiamo cioè il limite per $T \rightarrow 0$.

Per $T \rightarrow 0$ l'argomento dell'esponenziale al denominatore va all'infinito, ma il segno di quest'infinito, e quindi il fatto se l'esponenziale tende all'infinito o a zero dipende da se $E_i > \mu$ oppure $E_i < \mu$.

Nel primo caso il numero di occupazione allo zero assoluto vale 0, mentre nel secondo vale 1.

Allora, se facciamo un grafico del numero di occupazione dei livelli allo zero assoluto in funzione dell'energia degli stessi, abbiamo una funzione a gradino, col 'salto' in corrispondenza dell'energia pari a μ



μ è il potenziale chimico, ma allo zero assoluto assume il nome di energia di Fermi, e a volte conserva questo nome anche a temperatura qualsiasi (il prof dice «le due definizioni si confondono»).

Questa definizione di energia di Fermi è coerente con quella che abbiamo incontrato nel modello di Thomas-Fermi, quando l'abbiamo definita come l'energia del livello occupato più alto.

E infatti qui stiamo dicendo che i livelli con un'energia più bassa hanno numero di occupazione 1, mentre quelli con energia più alta hanno numero di occupazione zero.

Questo fatto è una diretta conseguenza del principio di esclusione di Pauli.

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

Commenti sul modello

Il modello che stiamo usando per descrivere un metallo è quello di un sistema di particelle fermioniche (elettroni) non interagenti.

Potremmo chiederci se questa è un'approssimazione ragionevole.

Vedremo che molte delle 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, saranno descritte da un potenziale costante, che approssima il potenziale centrale medio

autoconsistente.

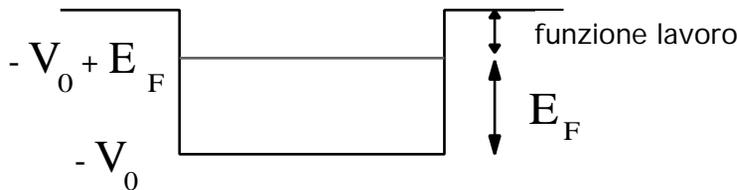
Nel modello di Krönig e Penney abbiamo già trattato un'approssimazione che era migliore, perchè approssimava il potenziale medio con un potenziale periodico.

In questo caso invece lo approssimiamo con una buca di potenziale 'grossa' quanto tutto il metallo, in cui gli elettroni si muovono come particelle indipendenti.

Un metallo 'esiste' se il livello di Fermi è più basso della profondità della buca di potenziale con la quale stiamo descrivendo il metallo.

Infatti affinché il metallo esista (sia stabile) tutti gli elettroni, compresi quelli più energetici (con energia pari all'energia di Fermi, almeno allo zero assoluto) devono avere energia minore dell'energia che li lega al metallo (barriera di potenziale della 'scatola').

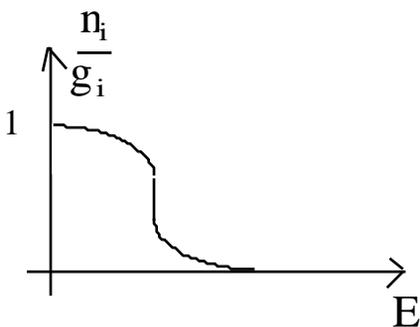
Se mettiamo a zero l'energia all'esterno del metallo, gli elettroni hanno tutte le energie che vanno da $-V_0$ (con V_0 quantità positiva) a $-V_0 + E_F$:



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

Prima abbiamo visto il grafico a gradino della distribuzione del numero di occupazione dei livelli in funzione dell'energia dei livelli, allo zero assoluto.

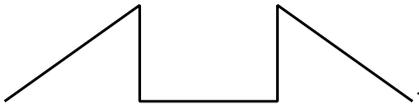
Se scaldiamo il metallo, il gradino si deforma, e comincia a comparire una coda ad energie superiori all'energia di Fermi :



Questo vuol dire che riscaldando il metallo, alcuni elettroni possono anche 'sfuggire al metallo', o comunque arrivare allo 'zero' dell'energia, cioè diventare particelle libere.

A quel punto, se applichiamo una differenza di potenziale al metallo, possiamo 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 così



La corrente che otteniamo dipende dalla temperatura, e dalla ddp che applichiamo. In pratica gli elettroni attraversano la ‘barriera triangolare’ per effetto tunnel.

Calcolo del livello di Fermi

Per calcolare il livello di Fermi usiamo la condizione che, allo zero assoluto, se integriamo sull’energia il numero di occupazione dei livelli da zero all’energia di Fermi dobbiamo ottenere il numero totale di particelle. Tuttavia in questo integrale dobbiamo considerare la distribuzione degli stati (livelli energetici) rispetto all’energia.

Per calcolare questa distribuzione, seguendo gli stessi conti fatti per il modello di Thomas-Fermi (vedi), consideriamo gli elettroni come particelle libere (in una scatola), e quindi usiamo i livelli energetici di particella libera. Questi livelli dipendono da tre numeri quantici n_x , n_y , e n_z (uno per dimensione), cioè fissati questi tre numeri quantici è fissata l’energia. Allora consideriamo uno spazio tridimensionale sui tre assi del quale rappresentiamo questi tre numeri quantici.

Per trovare la densità di stati in energia, cioè il numero di stati che hanno energia compresa tra e e $e + d$ è possibile calcolare il volume di uno strato sferico.

Si ottiene la densità

$$D(e) de = \frac{1}{2} \left(\frac{2m L^2}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e} de$$

(densità degli stati in energia).

Questa è una densità di ‘stati’.

Come accennato prima, moltiplicando questa densità di stati per la distribuzione di Fermi-Dirac (numeri di occupazione degli stati) e poi moltiplicando sull’energia da zero all’energia di Fermi, otteniamo il numero totale di particelle.

Tuttavia allo zero assoluto, per il principio di esclusione di Pauli, i livelli sono riempiti ‘ordinatamente’, e in ogni stato disponibile c’è una particella.

Dunque questa si può considerare come densità di particelle allo zero assoluto.

In altre parole stiamo dicendo che i numeri di occupazione degli stati, allo zero assoluto, sono tutti pari a 1 fino all’energia di fermi, e poi sono tutti zero.

Allora, per trovare l’energia di Fermi, imponiamo che l’integrale della sola densità (che dipende dall’energia) integrata da zero all’energia di Fermi (incognita) dia il numero totale di particelle :

$$\int_0^{E_f} D(e) de = \frac{1}{2} V \left(\frac{2m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_f} \sqrt{e} de = N.$$

Calcolando l’integrale, si ha

$$4 \frac{m \sqrt{2m}}{\hbar^3} \frac{2}{3} (E_F)^{3/2} = N$$

e quindi la densità di elettroni (numero per unità di volume) è

$$\frac{N}{V} = n = C (E_F)^{3/2}$$

avendo posto :

$$C \equiv \frac{8}{3} \frac{m \sqrt{2m}}{\hbar^3}.$$

Finalmente possiamo esplicitare l'energia di Fermi :

$$E_F = \left(\frac{n}{C} \right)^{2/3} = \left(\frac{N}{V} \frac{3}{8} \frac{\hbar^3}{m \sqrt{2m}} \right)^{2/3} \text{ (energia di Fermi)}$$

che è lo stesso risultato ottenuto sviluppando il modello di Thomas-Fermi.

Notiamo che questo risultato è ottenuto nell'ipotesi che il sistema stia allo zero assoluto.

Energia media per particella

Se moltiplichiamo la densità di particelle in energia per l'energia e integriamo da zero all'energia di Fermi otteniamo l'energia totale :

$$\int_0^{E_F} D(\epsilon) \epsilon d\epsilon = E = \frac{1}{2} V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = C V \int_0^{E_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{2}{5} C V E_F^{5/2}.$$

D'altra parte, se consideriamo l'integrale della densità visto prima :

$$\int_0^{E_F} D(\epsilon) d\epsilon = N = \frac{1}{2} V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = C V \int_0^{E_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{2}{3} C V E_F^{3/2}.$$

Allora possiamo scrivere l'energia media :

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = \frac{2}{5} \frac{3}{2} \frac{CV}{CV} E_F^{5/2} E_F^{-3/2} = \frac{3}{5} E_F.$$

Ma da questa espressione dell'energia media per particella non possiamo calcolare il calore specifico, in quanto questa relazione è valida solo allo zero assoluto, mentre a noi interessa la derivata rispetto alla temperatura!

Calcolo del calore specifico (metallo)

Scriviamo un'espressione dell'energia totale utilizzando la distribuzione di Fermi-Dirac :

$$E = \int_0^{\infty} C V \sqrt{\epsilon} \frac{e^{\epsilon - \mu(T)/kT}}{e^{\epsilon - \mu(T)/kT} + 1} d\epsilon .$$

A temperatura qualsiasi la distribuzione non è più 'a gradino' e quindi dobbiamo integrare il prodotto della densità degli stati moltiplicata per la distribuzione di Fermi-Dirac.

Vediamo che, poiché ci interessa di studiare il sistema a temperatura qualsiasi, dobbiamo integrare su tutte le energie, perché in linea di principio tutti i livelli potrebbero essere occupati.

Inoltre abbiamo scritto esplicitamente che la 'costante di normalizzazione', ossia il potenziale chimico μ , dipende dalla temperatura.

Abbiamo utilizzato l'espressione della densità degli stati $\mathcal{D}(\epsilon) = C V \sqrt{\epsilon}^{1/2}$ (numero di stati con energia compresa tra ϵ e $\epsilon + d\epsilon$) trovata prima, condensando tutte le costanti nella costante C .

A questo punto, integrando e dividendo per il numero totale di particelle, potremmo ottenere un'espressione dell'energia media per particella.

Ma nemmeno questa strada è tanto semplice, perché a noi serve la dipendenza esplicita dalla temperatura, per poter derivare rispetto ad essa, e quindi dovremmo esplicitare $\mu(T)$. Per farlo possiamo 'imporre' la condizione 'di normalizzazione' :

$$N = \int_0^{\infty} C V \sqrt{\epsilon} \frac{1}{e^{\epsilon - \mu(T)/kT} + 1} d\epsilon .$$

Ma è un po' complicato ottenere da questa relazione un'espressione esplicita di $\mu(T)$.

Per facilitarci la vita mettiamo in gioco un po' di approssimazioni.

Approssimazioni

Innanzitutto consideriamo a quale temperatura ci sono delle sensibili variazioni di μ in funzione di T .

La cosa più semplice è vedere a quale temperatura $k T$ diventa dell'ordine di grandezza del livello di Fermi (potenziale chimico $\mu(T)$).

(Credo che il motivo di questo criterio sia che l'esponenziale, al cui argomento compare $\mu(T)$, varia sensibilmente a partire da quando il suo argomento diventa maggiore di 1. Comunque non sono sicuro)

Se io sto considerando un gas di Fermioni che hanno la densità degli elettroni nei metalli, l'energia di Fermi è dell'ordine di alcuni elettronvolt.

Se $k T$ è dell'ordine dell'elettronvolt, la temperatura T è di circa 10 000 °K.

Ma a quelle temperature il metallo è abbondantemente fuso!

Dunque possiamo 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 dunque di tutta la funzione).

Facendo un pò di conti si vede che la $\mu(T)$ si abbassa leggermente in funzione della temperatura. C'è una dipendenza da T che va come una costante negativa per $T + T_F^2$.

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

$$E = \int_0^{\infty} C V \sqrt{\epsilon} \frac{e^{[-E_F]/KT} + 1}{\epsilon} d\epsilon .$$

Ricordiamo che il nostro scopo è ottenere il calore specifico, ossia la derivata dell'energia media per particella (energia totale fratto numero di particelle) rispetto alla temperatura.

Ma vogliamo seguire una strada alternativa al calcolo esplicito di quest'integrale e della derivata.

Variazione dell'energia totale

Procediamo dunque scrivendo la variazione dell'energia totale del sistema quando la temperatura passa dallo zero assoluto ad un certo valore 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.

Quindi possiamo esprimere questa *variazione di energia* con i due seguenti integrali :

$$\int_{E_F}^{\infty} (-E_F) \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{E_F} (E_F - \epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) [1 - f(\epsilon)] d\epsilon .$$

Dove $f(\epsilon)$ è la distribuzione di Fermi-Dirac, e $\mathcal{D}(\epsilon)$ è la distribuzione in energia degli stati di particella libera.

Il primo integrale rappresenta l'energia persa a causa del popolamento dei livelli più alti di E_F , e l'altro l'energia persa per lo spopolamento di quelli più bassi.

Notare che l'energia dei livelli è espressa come differenza da quella di Fermi, in questo modo 'automaticamente' il primo integrale è positivo e il secondo è negativo (non sono sicuro che il motivo di questa scelta dello zero dell'energia sia questo).

Notare anche che nel secondo integrale il peso statistico è espresso dal complemento a 1 della distribuzione di Fermi-Dirac. Infatti nel secondo integrale abbiamo bisogno della probabilità (media) che un livello sia vuoto, e siccome abbiamo a che fare con fermioni, questa è il complemento a uno della probabilità (media) che il livello sia occupato.

Adesso utilizziamo l'espressione che abbiamo trovato in precedenza dell'energia totale del sistema allo zero assoluto :

$$E_0 = \frac{2}{5} N E_F$$

da cui la differenza di energia del sistema tra quando sta allo zero assoluto e quando sta a temperatura T qualsiasi è

$$E - \frac{2}{5} N E_F = \int_0^{E_F} C V \sqrt{\epsilon} \frac{d\epsilon}{e^{(-E_F)/KT} + 1} + \int_{E_F}^{\infty} C V \sqrt{\epsilon} d\epsilon - \frac{2}{5} N E_F.$$

Calore specifico

A questo punto possiamo calcolare il calore specifico.

Si tratta di calcolare la derivata rispetto alla temperatura dell'energia media per particella.

Partiamo dall'espressione della differenza di energia trovata prima :

$$E = \int_{E_F}^{\infty} (-E_F) \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{E_F} (E_F - \epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) [1 - f(\epsilon)] d\epsilon.$$

Poiché ci interessa la derivata rispetto alla temperatura, possiamo utilizzare questa espressione della variazione di energia totale al posto dell'energia vera e propria (cambia solo lo zero dell'energia).

Per lo stesso motivo possiamo trascurare l'1 davanti alla distribuzione di Fermi-Dirac nel secondo integrale.

Rimane un segno meno, che possiamo togliere cambiando di segno la parentesi.

In questo modo gli integrandi diventano uguali, e quindi possiamo scrivere un solo integrale.

Per ottenere il calore specifico dobbiamo dividere per il numero di particelle, in modo da avere l'energia media per particella, moltiplicare per il n° di Avogadro, e derivare rispetto all'energia :

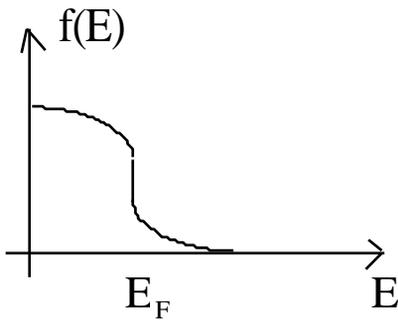
$$C_V = \frac{\mathcal{N}}{N} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{E_F} (-E_F) \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon.$$

Poiché derivata e integrale sono rispetto a variabili diverse, portiamo la derivata sotto il segno d'integrale :

$$C_V = \frac{1}{n} \int_0^{E_F} (-E_F) \mathcal{D}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon.$$

Poiché stiamo calcolando il calore specifico molare, il numero di moli che compare nell'espressione è uguale a 1.

Ora osserviamo che la distribuzione di Fermi-Dirac, a temperatura T , è del tipo



e dunque la sua derivata è una funzione molto piccata attorno al valore E_F (qua stiamo confondendo la derivata rispetto all'energia con la derivata rispetto alla temperatura, ma ci troviamo ballando... a meno che non consideri il grafico del numero di occupazione in funzione della temperatura che abbiamo visto all'inizio, che pure è 'a gradino', col salto in corrispondenza di E_F/K).

Allora possiamo considerarla come una delta di Dirac, e quindi 'tiriamo fuori dall'integrale' la 'densità in corrispondenza del livello di Fermi' :

$$C_V \approx \mathcal{D}(E_F) \int_0^{\infty} (-E_F) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

A questo punto calcoliamo la derivata :

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

e quindi

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

Adesso, per svolgere l'integrale, conviene fare un cambio di variabile :

$$x \equiv \frac{-E_F}{KT} \quad dE = KT dx$$

$$= 0 \quad \rightarrow \quad x = -\frac{E_F}{KT}$$

$$= \quad \rightarrow \quad x =$$

quindi l'integrale diventa

$$C_V \approx \mathcal{D}(E_F) \frac{1}{K T^2} \int_0^{\infty} (K T)^2 x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} K T dx$$

$$= \mathcal{D}(E_F) K^2 T \int_{-E_F/KT}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} dx.$$

Riguardo al limite inferiore di integrazione, possiamo definire la temperatura di Fermi

$$T_F \equiv E_F / K \quad (\text{temperatura di Fermi})$$

e quindi otteniamo

$$= \mathcal{D}(E_F) K^2 T \int_{-T_F/T}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} dx.$$

Ora, considerando che la temperatura di Fermi è molto maggiore delle temperature che stiamo considerando (cioè delle temperature a cui il metallo è solido), possiamo approssimare il limite inferiore con - :

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

Questa approssimazione è lecita soprattutto considerando il tipo di integrando.

Infatti il comportamento dell'esponenziale (che va molto rapidamente a zero) ha il sopravvento sul comportamento della (seconda) potenza.

A questo punto siamo sicuri che questo integrale fornisce una quantità che in buona approssimazione non dipende dalla temperatura.

Per calcolare questo integrale posso utilizzare la stessa tecnica usata per l'approssimazione di Debye a basse temperature (vedi), facendo comparire la derivata rispetto a T di una serie.

[...]

Alla fine del conto otteniamo :

$$C_V = \mathcal{D}(E_F) K^2 T \frac{2}{3}.$$

Concludiamo che il calore specifico molare a volume costante di un metallo è proporzionale alla temperatura.

Dunque la profonda 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 abbiamo visto che è come la terza potenza di T (modello delle vibrazioni reticolari).

Quando consideriamo un metallo, dobbiamo però considerare entrambi i suoi aspetti : gli elettroni li descriviamo con il gas di fermioni che abbiamo appena visto, mentre poi dobbiamo considerare anche il reticolo cristallino degli atomi (ioni) che compongono il metallo. Questi daranno luogo a delle vibrazioni reticolari.

Quindi il calore specifico di un metallo manifesta entrambi i comportamenti, e cioè l'andamento con la temperatura sia come T che come T^3 , con due coefficienti :

$$C_V = T + T^3.$$

Ora, 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 con la temperatura del calore specifico di un metallo, vediamo che grosso modo si ha

$$C_V = \frac{2}{2} R \frac{T}{T_F} \quad 5 R \frac{T}{T_F}$$

per quanto riguarda il termine lineare (gas di elettroni).

Vediamo dunque che questo termine comincia a diventare rilevante per temperature dell'ordine di quella di Fermi. Abbiamo invece visto che l'altro termine, dovuto alle vibrazioni reticolari descritte con il modello di Debye, diventa rilevante per temperature dell'ordine di quella di Debye.

Ebbene la temperatura di Debye è dell'ordine di 100 °K, mentre la temperatura di Fermi è dell'ordine di 10 °k.

Superconduttività

All'interno di un metallo ci sono poi, oltre alle vibrazioni reticolari e degli elettroni, anche altri tipi di 'eccitazioni', di tipo collettivo.

Ogni tipo di eccitazione che esiste all'interno di un solido corrisponde a un grado di libertà nel quale può essere immagazzinata dell'energia, e quindi contribuisce al calore specifico.

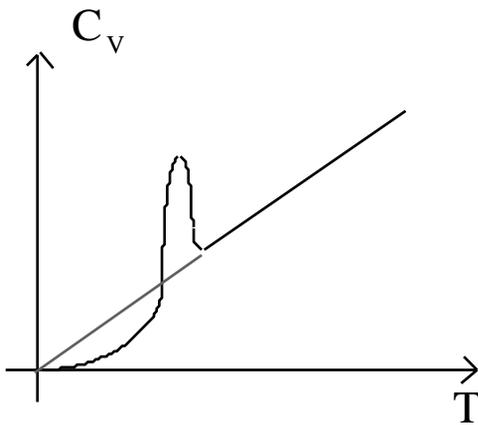
La cosa interessante è quindi studiare i contributi che 'deviano' rispetto a questi che abbiamo visto.

Come (unico) esempio vediamo i 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 questa 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, e poi va a zero esponenzialmente :



(linea piena : superconduttore
linea tratteggiata : metallo 'normale').

Questo andamento del calore specifico mostra che 'è successo qualcosa'.
Il calore specifico è in generale una 'spia' di cambiamenti di fase, o altri passaggi critici.

• Gas di bosoni non interagenti

La proprietà interessante di questo sistema è la condensazione di Bose-Einstein.

Siccome abbiamo a che fare con bosoni, diminuendo la temperatura, ad una certa temperatura molto bassa deve accadere che tutte le particelle stanno nello stato fondamentale, formando uno stato in cui tutti gli atomi condividono lo stesso stato quantistico.

Allora ho un numero di Avogadro di particelle che stanno tutte nello stesso stato.

Questo fatto fa sì che le proprietà quantistiche degli stati microscopici si manifestano a livello microscopico.

Dunque esistono sistemi fisici di bosoni (ad esempio l'elio 4) che manifestano proprietà particolari a temperature sufficientemente basse.

Ad esempio si manifesta la cosiddetta 'superfluidità', e cioè la proprietà di fluire con viscosità nulla (l'elio si mantiene liquido anche a bassissime temperature).

Studiamo 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

$$N \propto \frac{1}{e^{(\epsilon_0 - \mu)/kT} - 1}$$

Allora concludiamo 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'esponentiale al denominatore sarebbe minore di 1, e quindi ci sarebbero dei numeri di occupazione negativi.

Quindi è necessario che $\mu < \epsilon_0$

Studiamo adesso μ quando la temperatura va a zero.

In particolare vogliamo sapere come si comporta rispetto a N e a ϵ_0

Quando N è molto grande (pensiamo al numero di Avogadro), e se T sta andando a zero, l'occupazione dello stato fondamentale deve diventare un numero altrettanto grande.

Se la temperatura è abbastanza grande il numero di occupazione è all'incirca uguale a N , e quindi si parla di 10^{23} per ogni centimetro cubo.

Per avere un numero grande, deve succedere che l'esponentiale al denominatore sia poco più piccolo di 1, in modo che al denominatore ci sia un numero molto piccolo, e quindi il numero di occupazione sia molto grande.

Dunque deve essere molto piccolo (ma positivo) l'argomento dell'esponentiale.

Se l'argomento dell'esponentiale è piccolo, possiamo sviluppare in serie l'esponentiale, per valutare μ :

$$\frac{1}{1 + \frac{e^{-\mu}}{kT} - 1} = N$$

da cui

$$e^{-\mu} = \frac{kT}{N}$$

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{kT}{N} \right)$$

Se N è molto grande e T è molto piccola, vediamo infatti che μ è quasi uguale a $-kT$ e un po' più piccola.

In particolare allo zero assoluto deve succedere che $\mu = -kT$.

Ma se questo succede, il numero di occupazione va all'infinito, e sembrerebbe una cosa inaccettabile.

Tuttavia in genere questa divergenza non ci preoccuperà.

In realtà se $\mu = -kT$ 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 da la densità di stati in energia, moltiplicata per la distribuzione di Bose-Einstein (che esprime il peso statistico dei livelli energetici).

E mentre abbiamo visto 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.

Infatti considereremo come spettro delle particelle quello che va dall'energia zero all'infinito, e quindi l'energia dello stato fondamentale vale zero.

Per tagliare la testa al toro possiamo ricordare che una temperatura 'zero assoluto' non è fisicamente realizzabile.

Temperatura critica

Deve 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.

Per capirlo, ricordiamoci del risultato che abbiamo studiato le proprietà del gas perfetto.

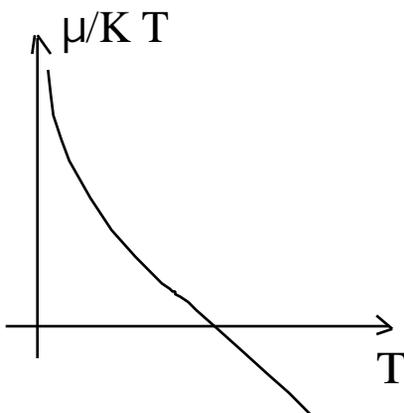
In particolare il calcolo dell'energia media porta anche al calcolo di μ .

Infatti, quando abbiamo studiato il gas perfetto usando un approccio semiclassico (vedi) abbiamo ottenuto la seguente espressione per il potenziale chimico 'classico' (ossia per un sistema di particelle classiche, che seguono la statistica di Maxwell-Boltzmann) :

$$e^{\frac{\mu_c}{K_B T}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2 \pi \hbar^2}{m K_B T} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{\mu_c}{K_B T} = \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2 \pi \hbar^2}{m K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Andiamo a graficare questa funzione rispetto alla temperatura :



Abbiamo dunque che per piccoli valori di T la quantità $\mu/K T$ diverge (logaritmicamente).

Ma questo significa che se μ_c , per T che tende a zero, tende a un limite finito, $\mu_c/K T$ diverge come $1/T$.

Invece, per $T \rightarrow \infty$, la quantità $\mu_c/K T$ tende a - ∞ .

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

Vediamo uinvece qual'è l'andamento del potenziale chimico di un gas di fermioni e di un gas di bosoni.

Si tratta di sistemi il cui spettro va da zero a $+\infty$, con la densità degli stati che va come $(E)^{1/2}$.

In effetti i tre sistemi hanno uguale densità in energia degli stati e eguale spettro; L'unica cosa che cambia è il 'peso statistico', cioè le distribuzioni statistiche rispettivamente di Maxwell-Boltzmann, di Fermi-Dirac, o di Bose-Einstein.

Se vogliamo confrontare questi tre sistemi, dobbiamo usare per ognuno di essi un potenziale chimico tale che i tre pesi statistici siano uguali.

Più avanti il prof chiarisce che questo è un modo per stimare l'andamento del potenziale chimico di un gas di bosoni, paragonandolo con quello (noto) del gas di particelle classiche.

Se vogliamo paragonarli, devo fare in modo che i tre sistemi 'si comportino alla stessa maniera', e poichè i due sistemi hanno la stessa densità di stati e lo stesso spettro, devo richiedere che i pesi statistici siano uguali.

In questo modo le proprietà termodinamiche sono uguali.

A quel punto studiamo che tipo di μ escono fuori da questa richiesta.

Dunque imponiamo :

$$\frac{1}{e^{(-\mu_B)/KT} - 1} = \frac{1}{e^{(-\mu_C)/KT}} = \frac{1}{e^{(-\mu_F)/KT} + 1}.$$

E' evidente che questo comporta che μ_F deve essere sempre più grande di μ_C , mentre μ_B deve essere sempre più grande di μ_C .

Infatti la distribuzione dei fermioni al denominatore ha '+1', mentre quella delle particelle classiche no.

Allora affinché le due funzioni siano uguali, l'esponenziale della distribuzione fermionica deve essere leggermente più piccolo di quello che compare nella distribuzione classica, quindi il suo argomento deve essere leggermente più piccolo di quello 'classico', e allora μ_F deve essere maggiore di μ_C .

Con ragionamento analogo arriviamo a dire che μ_B deve essere sempre minore di μ_C .

Possiamo descrivere in maniera 'evocativa' questo comportamento dicendo che i fermioni 'tendono a stare di meno negli stati' rispetto alle particelle classiche, e quindi devo compensare questo mettendoci un μ_F più grande, e viceversa per i bosoni.

D'altra parte osserviamo anche che per grandi temperature le funzioni si confondono, perchè il valore (piccolissimo) dell'esponenziale rende trascurabile il '+1' o il '-1'.

Tuttavia, man mano che la temperatura diminuisce, quando μ_C da negativo diventa positivo, cominciano dei problemi.

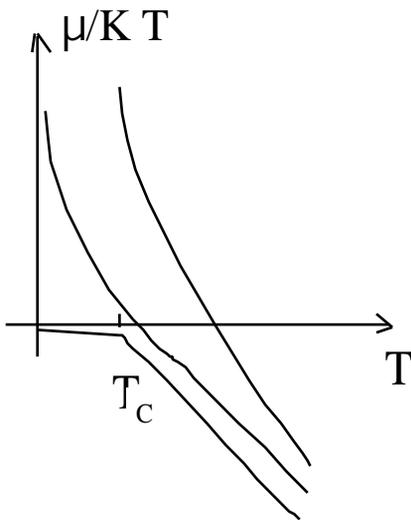
I problemi non si hanno per μ_F , perchè questo significa che μ_F diventa anch'esso positivo. Dunque il potenziale chimico fermionico può coincidere con un certo livello energetico (infatti abbiamo detto che gli spettri dei tre sistemi vanno da zero a +), ma questo non crea problema, perché l'esponenziale fa 1, e al denominatore abbiamo 2, cioè per quel livello il numero di occupazione è 1/2.

Invece, prevedere un μ_B positivo è una cosa 'grave', perché se μ_B è uguale all'energia di un certo livello energetico, l'esponenziale fa 1, il denominatore si annulla, e questo significa prevedere che il numero di occupazione di quel livello diverge.

Questo non è possibile.

Questo significa che l'andamento di μ_B è tale da mantenersi sempre negativo.

Riassumendo il suo andamento deve somigliare a quello di μ_C , e inoltre abbiamo anche visto che per $T \rightarrow 0$ deve assumere un valore molto piccolo, ma nullo solo (al limite) per $T=0$, e infine deve essere sempre negativo, l'andamento deve essere questo :



dove abbiamo in alto μ_F/KT , in mezzo μ_C/KT , e in basso μ_B/KT .

Vediamo che deve quindi esserci (come predetto) una temperatura critica alla quale succede qualcosa di ‘drammatico’, che fa cambiare drasticamente l’andamento di μ_B .

Quello che succede è che a quella temperatura 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 $T \rightarrow 0$.

Calcolo della temperatura critica

A partire dalla temperatura critica T_C , e continuando a diminuire la temperatura, nello stato fondamentale si viene a trovare un numero consistente di particelle, cioè una frazione consistente del numero totale.

Vogliamo dunque studiare il numero di occupazione dello stato fondamentale, al fine di trovare la temperatura critica, alla quale questo aumenta bruscamente.

Potremmo utilizzare la ‘formula esatta’ del numero di occupazione (densità degli stati in energia moltiplicata per la distribuzione di Bose-Einstein, che esprime il peso statistico), usando per μ l’espressione che abbiamo trovato prima ($\mu = 0 - (KT/N)$), ma è una strada difficile.

Adotteremo quindi una strada ‘approssimata’, che sia capace di fornire una legge ‘semplice’ che descrive il numero di occupazione (macroscopico) dello stato fondamentale.

L’approssimazione che utilizziamo è quella di dire che a partire da T_C la μ coincide con l’energia di stato fondamentale, e cioè è zero.

Notiamo che in effetti quando abbiamo fatto i conti per i fononi, o per i fotoni, abbiamo già usato questa forma della distribuzione di Bose-Einstein con $\mu=0$ ma in quei casi l’abbiamo usata solo per calcolare energie medie, e non numeri di occupazione, e quindi non ci creava problemi.

Facendo questa approssimazione, non possiamo usare l’espressione del numero di occupazione, perché è una forma indeterminata.

Infatti (come abbiamo visto anche 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.

((?) qui c'è qualcosa che non va, perché mi sembra che confonda energia e temperatura. Ma sebbene siano collegate, nell'argomento dell'esponentiale c'è proprio il loro rapporto, e quindi se entrambe vanno a zero c'è una forma indeterminata. Forse questo non è un problema, ma vorrei chiarire).

Allora quello che possiamo fare è calcolare il numero di particelle che stanno in tutti i livelli al di sopra di quello fondamentale, in modo che per differenza con il numero totale di particelle possiamo stimare il numero di occupazione dello stato fondamentale.

Questo conto lo possiamo fare calcolando un integrale esteso da poco sopra lo zero, all' ϵ_0 .

Ma poiché, nell'approssimazione fatta di $\mu = 0$, in zero il numero di occupazione vale zero (lo si può vedere 'sciogliendo' la forma indeterminata), l'integrale lo possiamo tranquillamente calcolare includendo lo zero come limite inferiore.

((?) A me non mi convince 'sta cosa : prima dice che nello stato fondamentale ci stanno tutte le particelle, e poi estende l'integrale anche allo stato fondamentale, dicendo che non dà contributo. Dipende dal fatto che sta usando la forma approssimata con $\mu = 0$ Chiarire!)

In definitiva

$$N_{>0} = \int_0^{\infty} \mathcal{D}(\epsilon) \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon = \frac{4}{(2\pi\hbar)^3} N_t^{3/2} \sqrt{2} V \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon =$$

e facendo il solito cambio di variabile $x = \epsilon/kT$ si ha

$$= \frac{4}{(2\pi\hbar)^3} N_t^{3/2} (kT)^{3/2} \sqrt{2} V \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx.$$

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

L'integrale si risolve facendo ricorso a 'funzioni speciali' (in particolare la funzione gamma) (parola del prof!) e il risultato è :

$$N_{>0} = \frac{4}{(2\pi\hbar)^3} N_t^{3/2} (kT)^{3/2} \sqrt{2} V (1.306)^{1/2}.$$

A questo punto possiamo 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 c'è occupazione (macroscopica) dello stato fondamentale).

Cioè scriviamo

$$N_t = \frac{4}{(2\pi\hbar)^3} N_t^{3/2} (kT)^{3/2} \sqrt{2} V (1.306)^{1/2}$$

e la consideriamo un'equazione in T la cui soluzione è T_C .

In questo modo ci siamo procurati T_C .

Studiamo adesso l'andamento del numero di occupazione del livello fondamentale quando la temperatura scende al di sotto di T_C .

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

$$N_0 = N_t - N_{>0}$$

Se utilizziamo l'espressione di T_C , l'espressione di $N_t - N_{>0}$ diventa molto semplice, e si ha

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

Graficando

