

Lezioni di Fisica Statistica

Enore Guadagnini

1 Richiami di fisica statistica classica

La fisica statistica si propone di descrivere il comportamento macroscopico dei sistemi termodinamici all'equilibrio. Per questo scopo è utile introdurre i cosiddetti potenziali termodinamici, ovvero opportune funzioni di stato che dipendono da variabili macroscopiche che caratterizzano il sistema quali la pressione P , il volume V , la temperatura T e il numero N di costituenti elementari, denotati col nome di molecole o, genericamente, di particelle. Lo stato di equilibrio di ogni sistema termodinamico tende a rendere stazionario —ovvero tende a massimizzare o minimizzare— un appropriato potenziale termodinamico, che varia a seconda delle condizioni imposte al sistema.

1.1 Potenziali termodinamici

Un sistema termicamente isolato tende a massimizzare l'entropia S , il cui differenziale vale

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (1.1)$$

dove U rappresenta l'energia interna del sistema e μ denota il potenziale chimico. Il rapporto S/k , dove k denota la costante di Boltzmann, è una quantità adimensionale. Un sistema costituito da un fluido omogeneo a temperatura e volume fissati tende a minimizzare l'energia libera F , definita da

$$F = U - TS, \quad (1.2)$$

ed il cui differenziale vale

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN. \quad (1.3)$$

Un sistema omogeneo per il quale temperatura e pressione non possono cambiare tende a minimizzare il potenziale di Gibbs Φ definito da

$$\Phi = F + PV = U - TS + PV, \quad (1.4)$$

e il cui differenziale è dato da

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN. \quad (1.5)$$

Entrambi i potenziali F e Φ hanno dimensione di un'energia. Il valore del potenziale chimico μ coincide con il valore del potenziale di Gibbs per costituente elementare,

ovvero $\mu = \Phi/N$. Per quei sistemi in cui è possibile fissare il valore del potenziale chimico μ in maniera indipendente e disgiunta dal valore delle altre variabili termodinamiche, è possibile utilizzare μ come variabile indipendente per caratterizzare gli stati di equilibrio. Risulta allora conveniente introdurre un nuovo potenziale termodinamico, denominato granpotenziale Ω , che è definito dalla relazione

$$\Omega = F - N\mu = U - TS - N\mu, \quad (1.6)$$

il cui differenziale soddisfa

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (1.7)$$

Siccome $N\mu = \Phi = U - TS + PV$, dalla definizione (1.6) segue

$$\Omega(T, V, \mu) = -P(T, \mu)V. \quad (1.8)$$

Gli stati macroscopici dei sistemi termodinamici, denominati macrostati, sono caratterizzati da un insieme di variabili macroscopiche e corrispondono a classi di equivalenza di microstati. Ciascuna classe di equivalenza coincide con l'insieme degli stati microscopici per i quali le variabili macroscopiche assumono precisamente i valori che caratterizzano il macrostato che si sta considerando. Per quanto riguarda le proprietà termodinamiche dei sistemi, la variabile fondamentale associata a ciascun macrostato è il suo peso statistico, che coincide col numero di microstati corrispondenti allo stesso macrostato. Come mostrato da Boltzmann [3], l'entropia $S(U, V, N)$ dello stato di equilibrio caratterizzato da particolari valori delle variabili (U, V, N) vale

$$S(U, V, N) = k \ln \{ \text{peso statistico del macrostato } (U, V, N) \}. \quad (1.9)$$

I potenziali termodinamici si possono calcolare —nel limite termodinamico— conoscendo l'hamiltoniana del sistema. Si consideri un sistema classico costituito da N molecole monoatomiche dello stesso tipo con spin nullo; siano \mathbf{p}_a e \mathbf{q}_a l'impulso e la posizione di singola molecola, in cui l'indice a può assumere i valori $a = 1, 2, \dots, N$. Il peso statistico si ottiene tramite il seguente integrale nello spazio delle fasi del sistema

$$\text{peso statistico del macrostato } (U, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{U \leq H \leq U + \Delta U} \prod_{a=1}^N d^3 p_a d^3 q_a, \quad (1.10)$$

dove h denota la costante di Planck, l'hamiltoniana del sistema è indicata con $H = H(\mathbf{p}_a, \mathbf{q}_b)$, in cui $a, b = 1, 2, \dots, N$, e vale $\Delta U \ll U$.

1.2 Statistica di Boltzmann o statistica classica

Trascurando eventuali gradi di libertà interni e di spin, lo spazio degli “stati” di una particella classica si può approssimare con lo spazio delle fasi Γ_1 di un punto materiale. La misura invariante $d\sigma$ in Γ_1 è data da

$$d\sigma = \frac{d^3p d^3q}{h^3}, \quad (1.11)$$

dove p_i e q_i , con $i = 1, 2, 3$, sono variabili canoniche coniugate, quali il vettore impulso e il vettore posizione. L'espressione (1.11), che è invariante per trasformazioni canoniche, si utilizza per determinare il peso statistico di una qualunque regione di Γ_1 ; tale peso statistico rappresenta una quantità adimensionata che corrisponde —nel limite semiclassico— al numero di stati quantici.

Sia $\varepsilon(p_i, q_j)$ la funzione hamiltoniana per una singola particella. I valori che la funzione $\varepsilon(p_i, q_j)$ —definita in Γ_1 — può assumere sono i possibili valori dell'energia di una singola particella. Verrà considerato il caso —realisticamente interessante— in cui i valori ε dell'energia soddisfano la disuguaglianza $\varepsilon \geq 0$ e non sono limitati superiormente.

Spazio delle fasi ■ Lo spazio delle fasi Γ_N di N particelle classiche è isomorfo al prodotto cartesiano di N spazi Γ_1 , $\Gamma_N \simeq (\Gamma_1)^N$. Nel caso di N particelle identiche —ovvero, tra loro indistinguibili— la misura invariante $d\sigma_N$ in Γ_N è data da

$$d\sigma_N = \frac{1}{N!} \prod_{a=1}^N \frac{d^3p_a d^3q_a}{h^3} = \frac{1}{N!} (d\sigma)^{\wedge N}. \quad (1.12)$$

La misura (1.12) —denotata anche col nome di conteggio di Boltzmann corretto— contiene il fattore di Gibbs, ovvero il termine moltiplicativo $1/N!$, la cui presenza è necessaria per ottenere, attraverso il formalismo della meccanica statistica, risultati consistenti per i potenziali termodinamici. Per esempio, in assenza del fattore di Gibbs, il calcolo dell'energia libera e dell'entropia produrrebbe come risultato espressioni che, nel limite termodinamico, non risulterebbero quantità estensive, in totale disaccordo coi dati sperimentali.

Per il sistema contenente un numero arbitrario di particelle identiche classiche, lo spazio delle fasi Γ è dato dalla somma diretta

$$\Gamma = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \Gamma_N. \quad (1.13)$$

Quando il sistema può contenere un numero arbitrario di particelle identiche, debolmente interagenti tra loro, i possibili valori dell'energia coincidono con i possibili valori che può assumere l'hamiltoniana H ,

$$H = \sum_{\text{particelle}} \varepsilon + \text{piccole correzioni}. \quad (1.14)$$

Questo equivale a supporre che, a parte deboli interazioni necessarie per raggiungere e mantenere l'equilibrio termodinamico, l'energia totale del sistema sia la somma delle energie delle singole particelle.

Granpotenziale ■ Nel caso in cui la parentesi di Poisson $\{H, N\}$ tra l'hamiltoniana H ed il numero N di particelle si annulli,

$$\{H, N\} = 0, \quad (1.15)$$

la dinamica conserva il numero N di particelle —ovvero N è una costante del moto— e per calcolare i potenziali termodinamici si può usare la distribuzione statistica gran canonica. La funzione di granpartizione $\mathcal{Q}(T, V, \mu)$ è data da

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(T, V, \mu) &= \sum_N \int_{\Gamma_N} d\sigma_N e^{(N\mu - H)/kT} = \sum_N \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_1^N} (d\sigma)^{\wedge N} e^{(N\mu - H)/kT} \\ &= \sum_N \frac{1}{N!} \left(\int_{\Gamma_1} d\sigma e^{(\mu - \varepsilon)/kT} \right)^N = \exp \left\{ \int_{\Gamma_1} d\sigma e^{(\mu - \varepsilon)/kT} \right\}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Il granpotenziale Ω risulta quindi

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \int_{\Gamma_1} d\sigma e^{(\mu - \varepsilon)/kT}. \quad (1.17)$$

Numero di particelle e densità di particelle ■ Il numero N di particelle del sistema termodinamico si ottiene dalla relazione $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{TV}$ e vale perciò

$$N = \int_{\Gamma_1} d\sigma e^{(\mu - \varepsilon)/kT}. \quad (1.18)$$

Combinando le equazioni (1.17) e (1.18) si ottiene

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT N(T, V, \mu), \quad (1.19)$$

da cui segue l'equazione di stato

$$P(T, \mu)V = kT N(T, V, \mu) . \quad (1.20)$$

D'altra parte, N si può anche esprimere come integrale della funzione di distribuzione che, siccome rappresenta la densità di particelle nello spazio delle fasi Γ_1 , verrà indicata con $\langle n \rangle$,

$$N = \int_{\Gamma_1} d\sigma \langle n \rangle . \quad (1.21)$$

Distribuzione di Boltzmann ■ Dall'equazione (1.18) e dalla definizione (1.21) segue che la statistica di Boltzmann è specificata, all'equilibrio termodinamico, dalla seguente funzione di distribuzione

$$\langle n \rangle = e^{(\mu - \varepsilon)/kT} , \quad (1.22)$$

che coincide con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann e specifica come sono distribuite le molecole nello spazio delle fasi di singola particella.

1.3 Gas perfetto classico nonrelativistico

Si consideri il caso interessante in cui l'energia di singola particella vale

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} , \quad (1.23)$$

dove m denota la massa della particella. Allora dalla equazione (1.17) si ottiene

$$\Omega(T, V, \mu) = -kTV e^{\mu/kT} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} , \quad (1.24)$$

e l'energia libera $F = \Omega - \mu(\partial\Omega/\partial\mu)$ risulta

$$F(T, V, N) = -NkT \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - NkT . \quad (1.25)$$

Potenziale chimico nullo ■ Per completezza, si consideri ora il caso in cui la parentesi di Poisson tra H ed N non sia nulla,

$$\{H, N\} \neq 0 ; \quad (1.26)$$

ovvero la dinamica non conserva il numero di particelle. In questo caso N non è una variabile indipendente, ma dipende dal valore delle altre variabili termodinamiche quali, per esempio, la temperatura e il volume.

All'equilibrio termodinamico, il valore assunto da N deve essere tale da minimizzare i potenziali termodinamici. Per esempio, per T e V fissati, si dovrà avere $(\partial F/\partial N)_{T,V} = 0$, che implica l'annullarsi del potenziale chimico. Quindi, quando vale l'equazione (1.26), il potenziale chimico deve essere nullo e per calcolare i potenziali termodinamici si può utilizzare l'insieme canonico, che coincide formalmente con l'insieme statistico grancanonico con la condizione $\mu = 0$. L'energia libera $F(T, V)$ si può ottenere direttamente dall'espressione (1.17) ponendo $\mu = 0$,

$$F(T, V) = -kT \int_{\Gamma_1} d\sigma e^{-\varepsilon/kT} . \quad (1.27)$$

Nel caso in cui, per esempio, si abbia $\varepsilon(p) = up$, dove p denota il modulo dell'impulso e u rappresenta una costante con le dimensioni di una velocità, dalla equazione (1.27) si ottiene

$$F(T, V) = -\frac{(kT)^4 V}{\pi^2 u^3 \hbar^3} . \quad (1.28)$$

1.4 Entropia e funzione di distribuzione

Il cosiddetto funzionale- H di Boltzmann fornisce un legame tra l'entropia e la funzione di distribuzione $\langle n \rangle$ per le molecole,

$$S = -k \int_{\Gamma_1} \langle n \rangle (\ln \langle n \rangle - 1) . \quad (1.29)$$

L'equazione (1.29) risulta valida anche quando $\langle n \rangle$ non necessariamente coincide con la distribuzione di equilibrio, ma descrive stati di quasi equilibrio. Questi stati del sistema approssimano stati di equilibrio solamente a piccole distanze, ovvero in regioni di spazio sufficientemente piccole; tipicamente, le variabili di stato —come per esempio la temperatura e la pressione— variano molto lentamente nello spazio così che, in regioni spaziali limitate, si possono considerare costanti. L'espressione (1.29) ammette una utile generalizzazione nel caso delle statistiche quantistiche.

2 Statistiche quantistiche

Si consideri un sistema termodinamico composto da particelle identiche la cui dinamica è descritta dalla meccanica quantistica.

Spin e statistica ■ Tutti i dati sperimentali sono in completo accordo con l'ipotesi che le funzioni d'onda di un qualunque sistema contenente particelle identiche di spin $1/2$ debbano essere completamente antisimmetriche per lo scambio delle variabili di due particelle identiche. Questo implica che, in generale, dato un generico sistema contenente particelle identiche di spin s , per scambio delle variabili di due particelle identiche, la funzione d'onda deve essere necessariamente simmetrica se s assume un valore intero o nullo ($s = 0, 1, 2, \dots$), oppure la funzione d'onda deve essere necessariamente antisimmetrica se s assume un valore semintero ($s = 1/2, 3/2, \dots$). Questa proprietà viene sovente denotata col nome di Teorema di Spin e Statistica, e si esprime affermando che particelle con spin semintero seguono la statistica di Fermi-Dirac, mentre particelle con spin intero o nullo seguono la statistica di Bose-Einstein.

Spazio degli stati ■ Avendo fissato il tipo di particelle di cui è composto il sistema, sia $\mathcal{H}_{(1)}$ lo spazio degli stati di singola particella. Una base completa in $\mathcal{H}_{(1)}$ è rappresentata dai vettori ortonormali $\{|\alpha\rangle\}$ in cui l'indice α assume i valori interi $\alpha = 1, 2, 3, \dots$

Lo spazio degli stati di due particelle $\mathcal{H}_{(2)}$ è contenuto nel prodotto tensoriale $\mathcal{H}_{(1)} \otimes \mathcal{H}_{(1)}$. Più precisamente, se le particelle hanno spin nullo o spin intero, $\mathcal{H}_{(2)}$ coincide con lo spazio dei vettori di $\mathcal{H}_{(1)} \otimes \mathcal{H}_{(1)}$ che sono simmetrici per scambio delle variabili relative alle due particelle. Mentre, se le particelle hanno spin semintero, $\mathcal{H}_{(2)}$ coincide con lo spazio dei vettori di $\mathcal{H}_{(1)} \otimes \mathcal{H}_{(1)}$ che sono antisimmetrici per scambio delle variabili delle due particelle.

In maniera analoga si può procedere a identificare lo spazio $\mathcal{H}_{(N)}$ relativo agli stati di N particelle identiche. Le particelle che hanno spin nullo o spin intero seguono la statistica di Bose-Einstein; conseguentemente, i corrispondenti vettori di stato devono essere completamente simmetrici per scambio delle variabili relative a due particelle qualunque. Le particelle che hanno spin semintero seguono invece la statistica di Fermi-Dirac ed i corrispondenti vettori di stato devono essere completamente antisimmetrici per scambio delle variabili di due particelle qualsiasi.

$$\text{Bose-Einstein : } \quad \mathcal{H}_{(N)} = \overbrace{\mathcal{H}_{(1)} \otimes \mathcal{H}_{(1)} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_{(1)}}^N \Big|_{\text{simm.}}$$

$$\text{Fermi-Dirac : } \quad \mathcal{H}_{(N)} = \overbrace{\mathcal{H}_{(1)} \otimes \mathcal{H}_{(1)} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_{(1)}}^N \Big|_{\text{antisimm.}}$$

Lo spazio \mathcal{H} degli stati del sistema, che può contenere un numero arbitrario di particelle di tipo fissato, è dato dalla somma diretta

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N . \quad (2.1)$$

Si noti che è possibile definire una base completa —nello spazio degli stati— costituita da vettori in cui si specifica, per ogni valore di α , il numero n_α di particelle che si trovano nello stato $|\alpha\rangle$. Per particelle che seguono la statistica di Bose-Einstein, n_α può assumere i valori interi $n_\alpha = 0, 1, 2, 3, \dots$. Mentre per particelle che seguono la statistica di Fermi-Dirac, n_α può assumere solamente due valori: $n_\alpha = 0$ oppure $n_\alpha = 1$.

2.1 Spazio di Fock

Risulta conveniente introdurre una descrizione alternativa dello spazio degli stati — per il sistema che può contenere un numero arbitrario di particelle di tipo fissato— in cui si immagina di quantizzare il numero di particelle.

Per ogni valore di α fissato, si introduca un nuovo spazio di Hilbert \mathcal{F}_α per il quale una base ortonormale completa di vettori è rappresentata dall'insieme $\{|n_\alpha\rangle\}$ al variare di n_α . L'interpretazione fisica di questi vettori è basata sulla seguente identificazione: $|n_\alpha\rangle$ rappresenta lo stato in cui n_α particelle identiche si trovano nello stato $|\alpha\rangle$. Sia \hat{N}_α l'operatore numero di particelle nello stato $|\alpha\rangle$; questo operatore è definito in \mathcal{F}_α , e $\{|n_\alpha\rangle\}$ sono i suoi autovettori

$$\hat{N}_\alpha |n_\alpha\rangle = n_\alpha |n_\alpha\rangle . \quad (2.2)$$

Nel caso di particelle che seguono la statistica di Bose-Einstein, n_α può assumere i valori interi $n_\alpha = 0, 1, 2, 3, \dots$. Mentre nel caso di particelle che seguono la statistica di Fermi-Dirac, n_α può assumere solamente i due valori $n_\alpha = 0$ oppure $n_\alpha = 1$.

Lo spazio di Fock \mathcal{F} è definito essere il prodotto tensoriale degli spazi \mathcal{F}_α al variare di α

$$\mathcal{F} = \bigotimes_{\alpha=1}^{\infty} \mathcal{F}_\alpha . \quad (2.3)$$

Lo spazio degli stati \mathcal{H} è isomorfo allo spazio di Fock \mathcal{F} ,

$$\mathcal{H} \simeq \mathcal{F} . \quad (2.4)$$

Nota 2.1 ■ In realtà, per definire in maniera più precisa lo spazio degli stati, occorrerebbe considerare il sottospazio di \mathcal{F} delle combinazioni lineari finite di vettori con un numero arbitrario ma finito di particelle. La chiusura in \mathcal{F} di questo sottospazio coincide con lo spazio degli stati. In pratica, per quanto riguarda il calcolo dei potenziali termodinamici, l'utilizzo di \mathcal{F} o dello spazio degli stati conduce a risultati tra loro equivalenti ed in accordo coi dati sperimentali. Pertanto, per semplificare le notazioni, lo spazio \mathcal{F} verrà identificato con lo spazio degli stati.

Per calcolare i potenziali termodinamici in meccanica quantistica si procede in maniera simile al caso classico. Occorre sostituire lo spazio delle fasi con lo spazio degli stati del sistema. Gli integrali delle distribuzioni statistiche $e^{-H/kT}$ oppure $e^{(N\mu-H)/kT}$ —effettuati con la misura invariante nello spazio delle fasi— vanno sostituiti per mezzo delle tracce dei corrispondenti operatori $e^{-\hat{H}/kT}$ oppure $e^{(\mu\hat{N}-\hat{H})/kT}$ nello spazio degli stati. L'operatore numero di particelle \hat{N} , che è definito nello spazio degli stati, è dato da

$$\hat{N} = \sum_{\alpha} \hat{N}_{\alpha} . \quad (2.5)$$

Valori dell'energia ■ Risulta conveniente scegliere i numeri quantici che labellano gli stati di singola particella $|\alpha\rangle$ in modo tale da diagonalizzare l'hamiltoniana $\hat{\varepsilon}$ di singola particella

$$\hat{\varepsilon}|\alpha\rangle = \varepsilon_{\alpha}|\alpha\rangle \quad , \quad \varepsilon_{\alpha} \in \mathbb{R} . \quad (2.6)$$

Allora, per un gas di particelle identiche quantistiche debolmente interagenti, l'operatore hamiltoniana \hat{H} del sistema con un numero arbitrario di particelle assume la forma

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \hat{N}_{\alpha} + \text{piccole correzioni} . \quad (2.7)$$

Prodotto delle tracce ■ Uno dei motivi per cui è conveniente introdurre lo spazio di Fock è il seguente. In base all'isomorfismo (2.4), l'operazione di traccia nello spazio \mathcal{H} —eseguita su un qualsiasi operatore A — può essere interpretata come l'operazione di traccia eseguita in \mathcal{F} . Siccome \mathcal{F} è uno spazio prodotto tensoriale, l'operazione di traccia coincide col prodotto delle operazioni di traccia nei singoli spazi fattori,

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\mathcal{H}}(A) &= \text{Tr}_{\mathcal{F}}(A) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \left(\langle n_1 | \langle n_2 | \cdots | A | \cdots | n_2 \rangle | n_1 \rangle \right) \\ &= \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} \left(\cdots \langle n_{\alpha} | \cdots | A | \cdots | n_{\alpha} \rangle \cdots \right) = \prod_{\alpha} \text{Tr}_{\mathcal{F}_{\alpha}}(A) . \end{aligned} \quad (2.8)$$

2.1.1 Operatori di creazione e annichilazione

L'operatore numero di particelle \hat{N}_{α} si può scrivere come

$$\hat{N}_{\alpha} = \begin{cases} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} & \text{per bosoni ;} \\ b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} & \text{per fermioni ;} \end{cases} \quad (2.9)$$

dove gli operatori di creazione e di annichilazione a_{α}^{\dagger} e a_{α} —oppure b_{α}^{\dagger} e b_{α} — soddisfano le relazioni

$$[a_{\alpha}, a_{\beta}^{\dagger}] = a_{\alpha} a_{\beta}^{\dagger} - a_{\beta}^{\dagger} a_{\alpha} = \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad [a_{\alpha}, a_{\beta}] = 0 = [a_{\alpha}^{\dagger}, a_{\beta}^{\dagger}] , \quad (2.10)$$

oppure

$$\{b_{\alpha}, b_{\alpha}^{\dagger}\} = b_{\alpha} b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} = 1 \quad , \quad \{b_{\alpha}, b_{\alpha}\} = 0 = \{b_{\alpha}^{\dagger}, b_{\alpha}^{\dagger}\} . \quad (2.11)$$

Gli stati a molte particelle si ottengono applicando prodotti degli operatori di creazione allo stato di vuoto che è rappresentato dal vettore normalizzato $|0\rangle$.

Nel caso di statistica di Bose-Einstein, uno stato che contiene, per esempio, n_{α} particelle nello stato $|\alpha\rangle$, n_{β} particelle nello stato $|\beta\rangle$ ed n_{γ} particelle nello stato $|\gamma\rangle$ è rappresentato da

$$|n_{\alpha}, n_{\beta}, n_{\gamma}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\alpha}! n_{\beta}! n_{\gamma}!}} (a_{\alpha}^{\dagger})^{n_{\alpha}} (a_{\beta}^{\dagger})^{n_{\beta}} (a_{\gamma}^{\dagger})^{n_{\gamma}} |0\rangle . \quad (2.12)$$

Il vettore (2.12) è completamente simmetrico per scambio delle variabili di due particelle qualunque poiché gli operatori di creazione commutano tra loro, $[a_{\alpha}^{\dagger}, a_{\beta}^{\dagger}] = 0$.

Nel caso di statistica di Fermi-Dirac, lo stato che contiene per esempio una particella nello stato $|\alpha\rangle$, una particella nello stato $|\beta\rangle$ ed una particella nello stato $|\gamma\rangle$ è rappresentato dal vettore

$$|\alpha, \beta, \gamma\rangle = b_{\alpha}^{\dagger} b_{\beta}^{\dagger} b_{\gamma}^{\dagger} |0\rangle . \quad (2.13)$$

Il vettore (2.13) è antisimmetrico per lo scambio $\alpha \leftrightarrow \beta$, come pure per lo scambio $\alpha \leftrightarrow \gamma$ oppure $\beta \leftrightarrow \gamma$, perché gli operatori di creazione anticommutano tra loro, $\{b_{\alpha}^{\dagger}, b_{\beta}^{\dagger}\} = 0$.

2.2 Statistiche quantistiche

Quando la dinamica conserva il numero di particelle, ovvero il commutatore tra \hat{H} e \hat{N} si annulla,

$$[\hat{H}, \hat{N}] = 0 , \quad (2.14)$$

il numero N di particelle, dove N è un autovalore dell'operatore \hat{N} , è una costante del moto e rappresenta una variabile indipendente. In questo caso, per calcolare i potenziali termodinamici si può usare la distribuzione statistica grancanonica. La funzione di granpartizione $\mathcal{Q}(T, V, \mu)$ vale

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(T, V, \mu) &= \text{Tr}_{\mathcal{H}} \left[e^{(\mu\hat{N} - \hat{H})/kT} \right] = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} \left(\dots \langle n_{\alpha} | \dots e^{(\mu\hat{N} - \hat{H})/kT} | \dots \langle n_{\alpha} | \dots \right) \\ &= \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} \langle n_{\alpha} | e^{(\mu n_{\alpha} - \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha})/kT} | n_{\alpha} \rangle . \end{aligned} \quad (2.15)$$

Nel caso di statistica di Fermi-Dirac, ogni somma su n_{α} comprende due soli termini in cui $n_{\alpha} = 0$ e $n_{\alpha} = 1$, pertanto

$$\sum_{n_{\alpha}=0}^1 e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha}) n_{\alpha} / kT} = 1 + e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha}) / kT} . \quad (2.16)$$

Mentre nel caso della statistica di Bose-Einstein, ogni somma sugli interi n_{α} conduce al risultato

$$\sum_{n_{\alpha}=0}^{\infty} e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha}) n_{\alpha} / kT} = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha}) / kT}} , \quad (2.17)$$

purché la ragione della serie geometrica sia minore dell'unità

$$e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha}) / kT} < 1 . \quad (2.18)$$

La condizione (2.18) deve valere per ogni stato di singola particella affinché la somma (2.17) converga per ogni α . Siccome l'energia di singola particella è limitata inferiormente, è sufficiente richiedere che la condizione (2.18) sia soddisfatta per il valor minimo dell'energia che, senza perdita di generalità, si può assumere nullo (in caso contrario, occorre semplicemente traslare il valore del potenziale chimico). Pertanto, il vincolo (2.18) risulta equivalente a

$$e^{\mu/kT} < 1 . \quad (2.19)$$

La funzione di granpartizione vale quindi

$$\mathcal{Q}(T, V, \mu) = \begin{cases} \prod_{\alpha} (1 + e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha}) / kT}) & \text{per fermioni (F);} \\ \prod_{\alpha} (1 - e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha}) / kT})^{-1} & \text{per bosoni (B);} \end{cases} \quad (2.20)$$

ed il corrispondente granpotenziale è dato da

$$\Omega(T, V, \mu) = \mp kT \sum_{\alpha} \ln \left(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha}) / kT} \right) , \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.21)$$

dove la scelta dei segni (superiori per fermioni od inferiori per bosoni) si riferisce ai due tipi di statistiche quantistiche.

Numero di particelle ■ Il numero N di particelle è una variabile termodinamica il cui valore è dato dalla derivata parziale di Ω rispetto a μ

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\alpha} - \mu) / kT} \pm 1} . \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.22)$$

Siccome N coincide con la somma su α dei numeri di occupazione $\langle n_{\alpha} \rangle$ per gli stati di singola particella,

$$N = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle , \quad (2.23)$$

confrontando le espressioni (2.22) e (2.23) si ottengono i numeri medi di occupazione che identificano le due distribuzioni statistiche quantistiche.

Distribuzione di Fermi-Dirac ■ La distribuzione di Fermi-Dirac è specificata dai numeri di occupazione statistici

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\alpha} - \mu) / kT} + 1} , \quad (2.24)$$

in cui il potenziale chimico μ non è soggetto ad alcun vincolo.

Distribuzione di Bose-Einstein ■ La distribuzione di Bose-Einstein è specificata dai numeri di occupazione statistici

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\alpha} - \mu) / kT} - 1} , \quad (2.25)$$

in cui il potenziale chimico μ è soggetto al vincolo (2.19), ovvero $z = e^{\mu/kT} < 1$.

Potenziale chimico nullo ■ Quando la dinamica non conserva il numero di particelle, ossia vale la relazione

$$[\hat{H}, \hat{N}] \neq 0 , \quad (2.26)$$

il numero N di particelle non rappresenta una costante del moto e quindi non corrisponde ad una variabile indipendente. In questo caso, il potenziale chimico deve essere nullo. Per calcolare i potenziali termodinamici si può utilizzare l'insieme canonico, che si ottiene formalmente dall'insieme grancanonico imponendo $\mu = 0$. L'energia libera $F(T, V)$ si può ricavare direttamente dall'espressione (2.21) inserendo $\mu = 0$,

$$F(T, V) = \mp kT \sum_{\alpha} \ln \left(1 \pm e^{-\varepsilon_{\alpha}/kT} \right). \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.27)$$

Numeri quantici di singola particella ■ Gli stati di singola particella possono venir labellati dai valori dell'impulso \mathbf{p} e della terza componente dello spin s_3 (espresso in unità di \hbar). Per una particella in una scatola cubica di lato L , con condizioni periodiche al contorno, i possibili autovalori valori dell'impulso sono dati da

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3) = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_1, n_2, n_3), \quad (2.28)$$

in cui n_i assumono valori interi, $n_i \in \mathbb{Z}$. Dall'espressione (2.28) segue che, nel limite termodinamico, la somma adimensionale \sum_{α} sugli stati di singola particella assume la forma

$$\sum_{\alpha} \equiv \sum_{s_3} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \rightarrow \frac{V}{h^3} \sum_{s_3} \int d^3p. \quad (2.29)$$

2.3 Gas perfetti quantistici non relativistici

Per un gas di particelle non relativistiche, l'energia di singola particella si può approssimare con

$$\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}, \quad (2.30)$$

dove m rappresenta la massa. In questo caso, effettuando un cambio di variabili nell'espressione (2.29), si ricava la forma della somma sugli stati di singola particella nel limite continuo

$$\sum_{\alpha} \rightarrow \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \sum_{s_3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.31)$$

Il granpotenziale (2.21) assume al forma [1]

$$\Omega(T, V, \mu) = \mp \frac{kTgVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \ln \left(1 \pm e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \right), \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.32)$$

dove si è indicato con g la degenerazione di spin, $g = 2s+1$, che si ottiene sommando sui possibili valori di s_3 . Integrando per parti nei valori ε dell'energia, si ottiene

$$\Omega(T, V, \mu) = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.33)$$

Similmente, dalla relazione (2.22) si ricava

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}, \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.34)$$

quindi la densità di particelle assume la forma

$$dN_{\varepsilon} = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1} d\varepsilon. \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.35)$$

Pertanto l'energia interna risulta essere

$$U = \int dN_{\varepsilon} \varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.36)$$

Utilizzando la relazione $\Omega = -PV$ e confrontando le equazioni (2.33) e (2.36), si ottiene

$$PV = \frac{2}{3} U; \quad (2.37)$$

si noti che il fattore $2/3$ in equazione (2.37) discende dalla particolare dipendenza (2.30) di $\varepsilon(\mathbf{p})$ da \mathbf{p} .

Adiabatiche ■ Risulta conveniente introdurre la variabile adimensionale $y = \varepsilon/kT$. Le espressioni (2.33) e (2.34) si possono riscrivere come

$$\Omega(T, V, \mu) = -\frac{2}{3} kT \frac{2gV}{\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{3/2}}{e^{y-\mu/kT} \pm 1}, \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.38)$$

$$N = \frac{2gV}{\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{1/2}}{e^{y-\mu/kT} \pm 1}, \quad \begin{matrix} \text{(F)} \\ \text{(B)} \end{matrix} \quad (2.39)$$

dove λ_T denota la lunghezza d'onda termica

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k T}}. \quad (2.40)$$

L'equazione (2.38) mostra che Ω/V è una funzione omogenea di grado $5/2$ in μ e T , ovvero

$$\Omega(T, V, \mu) = V T^{5/2} f(\mu/T). \quad (2.41)$$

Dalle relazioni

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V}, \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad (2.42)$$

segue che l'entropia e il numero di particelle sono funzioni omogenee di grado $3/2$ in μ e T . Conseguentemente, S/N è omogenea di grado zero in μ e T , ovvero

$$S = N g(\mu/T). \quad (2.43)$$

Durante un processo adiabatico si ha $S = \text{costante}$ e quindi, per la relazione (2.43), vale anche l'uguaglianza $\mu/T = \text{costante}$.

2.4 Limite semiclassico

La statistica di Boltzmann coincide col limite semiclassico delle statistiche quantistiche. Infatti, la distribuzione (1.22) si può formalmente ottenere dalle distribuzioni quantistiche (2.24) e (2.25) nel limite in cui $z = e^{\mu/kT}$ tende a zero,

$$\lim_{e^{\mu/kT} \rightarrow 0} \frac{1}{e^{(\varepsilon_\alpha - \mu)/kT} \pm 1} = e^{(\mu - \varepsilon_\alpha)/kT}. \quad (2.44)$$

D'altra parte, per una particella non relativistica in cui $\varepsilon = |\mathbf{p}|^2/2m$, dalla relazione (1.18) segue

$$N = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\mu/kT}. \quad (2.45)$$

Il valore di λ_T coincide con la tipica lunghezza d'onda associata ad una particella quantistica che possiede energia dell'ordine di kT . Utilizzando l'equazione (2.45), la condizione di applicabilità della statistica di Boltzmann, $e^{\mu/kT} \ll 1$, risulta equivalente a

$$1 \gg e^{\mu/kT} = \lambda_T^3 \frac{N}{V}, \quad (2.46)$$

ovvero

$$\lambda_T \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (2.47)$$

Siccome $(V/N)^{1/3}$ rappresenta l'ordine di grandezza della distanza media tra le particelle, la relazione (2.47) mostra che il limite $z \rightarrow 0$ (ovvero, $e^{\mu/kT} \ll 1$) rappresenta effettivamente il limite semiclassico, in cui la tipica lunghezza d'onda quantistica è molto minore della distanza media tra le particelle, che possono quindi essere approssimate con particelle classiche poiché l'interferenza tra le funzioni d'onda è trascurabile. D'altra parte, la condizione (2.46) rende evidente che il limite semiclassico si raggiunge per alte temperature —ovvero piccola lunghezza d'onda termica— oppure per basse densità di particelle.

3 Gas di fermioni

In questo capitolo si considerano gli aspetti principali della fisica di un gas perfetto di particelle quantistiche non relativistiche che soddisfano la statistica di Fermi-Dirac. Dopo aver calcolato le correzioni ai potenziali termodinamici dovute alla statistica quantistica nel limite semiclassico, si studiano le proprietà di un gas di fermioni nel caso di densità elevate o di basse temperature. Si introduce l'energia di Fermi e si determinano i potenziali termodinamici per un gas di fermioni degeneri.

3.1 Granpotenziale

Per un gas di fermioni non relativistici, le espressioni basilari per i potenziali termodinamici si ricavano dalle equazioni (2.38) e (2.39),

$$\Omega(T, V, \mu) = -\frac{2}{3} kT \frac{2gV}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{e^{y-\mu/kT} + 1}, \quad (3.1)$$

$$N = \frac{2gV}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{e^{y-\mu/kT} + 1}, \quad (3.2)$$

dove $\lambda_T = [2\pi\hbar^2/mkT]^{1/2}$ rappresenta la lunghezza d'onda termica e $g = 2s + 1$ indica la degenerazione di spin. Le equazioni (3.1) e (3.2) si possono riscrivere come

$$\Omega(T, V, z) = -\frac{gkTV}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z), \quad (3.3)$$

$$N = \frac{gV}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z), \quad (3.4)$$

in cui $z = \exp(\mu/kT)$ denota la fugacità e le funzioni

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{z^{-1}e^y + 1}, \quad (3.5)$$

$$f_{3/2}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{z^{-1}e^y + 1}, \quad (3.6)$$

soddisfano la relazione $z[df_{5/2}(z)/dz] = f_{3/2}(z)$.

È facile verificare che la funzione $f_{3/2}(z)$ è monotona crescente; inoltre, $f_{3/2}(z) \rightarrow 0$ per $z \rightarrow 0$ mentre si ha $f_{3/2}(z) \rightarrow \infty$ per $z \rightarrow \infty$. Quindi, comunque vengano fissati i valori di T , V e N , l'equazione (3.4) ammette una e una

sola soluzione in z . Ovvero esiste un unico valore $z = z_0(T, V, N)$ che soddisfa la relazione (3.4). Inserendo il valore $z = z_0(T, V, N)$ in equazione (3.3) si può ottenere direttamente il valore della pressione in funzione di (T, V, N) .

3.2 Limite semiclassico

Per determinare il comportamento delle funzioni $f_{5/2}(z)$ e $f_{3/2}(z)$ in un intorno di $z = 0$, è conveniente utilizzare la relazione (valida per $|z| < 1$)

$$\frac{1}{z^{-1}e^y + 1} = \frac{ze^{-y}}{1 + ze^{-y}} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n z^{n+1} e^{-(n+1)y}, \quad (3.7)$$

che inserita nell'espressione (3.5) produce il risultato

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &\simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n z^{n+1} \int_0^\infty dy y^{3/2} e^{-(n+1)y} \\ &\simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{z^{n+1}}{(n+1)^{5/2}} \int_0^\infty dt t^{3/2} e^{-t}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Come mostrato in Appendice Matematica, vale

$$\int_0^\infty dt t^{3/2} e^{-t} = \Gamma(5/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}, \quad (3.9)$$

e quindi si ottiene

$$f_{5/2}(z) \simeq \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} = z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \quad (3.10)$$

Similmente, inserendo la relazione (3.7) nell'espressione (3.6) si ricava

$$\begin{aligned} f_{3/2}(z) &\simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n z^{n+1} \int_0^\infty dy y^{1/2} e^{-(n+1)y} \\ &\simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{z^{n+1}}{(n+1)^{3/2}} \int_0^\infty dt t^{1/2} e^{-t}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

L'identità

$$\int_0^\infty dt t^{1/2} e^{-t} = \Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (3.12)$$

implica

$$f_{3/2}(z) \simeq \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{3/2}} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \quad (3.13)$$

In un intorno di $z = 0$, le equazioni (3.3) e (3.4) assumono quindi la forma

$$\Omega(T, V, \mu) \simeq -\frac{gkTV}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right), \quad (3.14)$$

$$N \simeq \frac{gV}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right). \quad (3.15)$$

La relazione (3.15) determina il valore di z al secondo ordine in potenze della densità N/V ,

$$z \simeq \frac{N\lambda_T^3}{gV} + \frac{1}{2^{3/2}} \left[\frac{N\lambda_T^3}{gV} \right]^2 + \dots, \quad (3.16)$$

che inserito in equazione (3.14) conduce al risultato

$$-PV = \Omega(T, V, N) \simeq -NkT - \frac{NkT}{4\sqrt{2}} \left[\frac{N\lambda_T^3}{gV} \right] + \dots \quad (3.17)$$

Pertanto, il contributo —dovuto unicamente alla statistica di Fermi-Dirac— al secondo coefficiente del viriale risulta essere

$$B(T) \Big|_{FD} \simeq \frac{[2\pi\hbar^2/mkT]^{3/2}}{4\sqrt{2}g}. \quad (3.18)$$

Nel limite semiclassico $z \rightarrow 0$, l'energia libera risulta essere $F = F_0 + \delta F|_{FD}$, in cui F_0 denota l'espressione classica dell'energia libera,

$$F_0(T, V, N) = -NkT \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - NkT, \quad (3.19)$$

mentre

$$\delta F(T, V, N) \Big|_{FD} \simeq \frac{NkT}{4\sqrt{2}g} \left(\frac{N}{V} \right) [2\pi\hbar^2/mkT]^{3/2}. \quad (3.20)$$

3.3 Basse temperature o alte densità

Gli effetti quantistici giocano un ruolo fondamentale nel limite $z \rightarrow \infty$; si consideri il comportamento delle funzioni $f_{5/2}(z)$ e $f_{3/2}(z)$ in questo limite. Dall'espressione (3.5) si ricava

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{3/2}}{e^{y-\ln z} + 1}. \quad (3.21)$$

Ponendo $y = x \ln z$ e utilizzando x come variabile indipendente, si ha

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{5/2} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{3/2}}{e^{(x-1)\ln z} + 1}. \quad (3.22)$$

Nel limite $z \rightarrow \infty$ si ottiene

$$\frac{1}{e^{(x-1)\ln z} + 1} \rightarrow \begin{cases} e^{-(x-1)\ln z} & \text{per } x > 1; \\ 1 & \text{per } 0 \leq x < 1. \end{cases} \quad (3.23)$$

Risulta conveniente esprimere l'integrale, che appare in equazione (3.22), come somma di due parti: l'integrale nell'intervallo $0 \leq x \leq 1$ e l'integrale per $x > 1$. Il primo termine fornisce il valore $(2/5)$ mentre il secondo termine si annulla. Pertanto, nel limite $z \rightarrow \infty$, si trova

$$f_{5/2}(z) \simeq \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln z)^{5/2}. \quad (3.24)$$

La relazione $z[df_{5/2}(z)/dz] = f_{3/2}(z)$ conduce al risultato (per $z \rightarrow \infty$)

$$f_{3/2}(z) \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2}. \quad (3.25)$$

Siccome $\ln z = \mu/kT$, la relazione (3.25) inserita nell'equazione (3.4) implica

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3}, \quad (3.26)$$

e utilizzando l'espressione (3.24) in equazione (3.3) si ricava

$$P = \frac{1}{5} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (3.27)$$

Il valore (3.26) —assunto dal potenziale chimico nel limite $z \rightarrow \infty$ — è chiamato energia di Fermi, e il valore (3.27) della pressione —nello stesso limite— è sovente indicato come pressione di Fermi.

3.4 Sfera di Fermi

Nel limite $T \rightarrow 0$ la distribuzione di Fermi-Dirac ha il seguente comportamento

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\alpha - \mu)/kT} + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{per } \varepsilon_\alpha < \mu ; \\ 0 & \text{per } \varepsilon_\alpha > \mu . \end{cases} \quad (3.28)$$

Quindi, per $T \rightarrow 0$, tutti gli stati di singola particella con energia inferiore al valore limite definito da μ sono occupati, mentre i rimanenti stati di singola particella — con energia maggiore di μ — non sono occupati. Come mostrato in Figura 3.1, la distribuzione assume la forma a scalino.

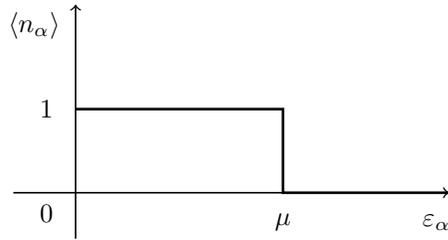


Figura 3.1. Funzione di distribuzione per $T = 0$.

Quando la temperatura assoluta tende a zero, le particelle di un gas di fermioni tendono a distribuirsi in modo tale da occupare tutti gli stati di energia più bassa compatibilmente col principio di esclusione di Pauli, in base al quale ogni stato può essere occupato al più da una sola particella. Il valore superiore ε_F per l'energia degli stati occupati — detta energia di Fermi — coincide proprio con $\mu(T = 0)$.

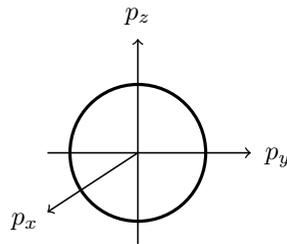


Figura 3.2. Sfera di Fermi nello spazio degli stati.

Gli stati di singola particella possono essere labellati, per esempio, dal valore dell'impulso e dal valore di una componente dello spin. Siccome per particelle libere l'energia non dipende dallo spin ed è una funzione crescente del modulo dell'impulso, gli stati occupati a $T = 0$ sono quelli caratterizzati da un impulso appartenente ad una sfera tridimensionale, detta sfera di Fermi, rappresentata in Figura 3.2. Il raggio p_F di questa sfera — nello spazio degli impulsi — è detto impulso di Fermi.

Il valore dell'energia di Fermi $\varepsilon_F = p_F^2/2m$ è fissato dalla densità di particelle. Infatti, quando $T = 0$, il numero totale N di particelle coincide col numero degli stati di singola particella occupati,

$$N = g \frac{V}{h^3} \int d^3p = \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \left(\frac{g}{6\pi^2} \right) V \frac{p_F^3}{h^3}, \quad (3.29)$$

da cui segue

$$p_F = \hbar \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{1/3}, \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_F = p_F^2/2m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3}. \quad (3.31)$$

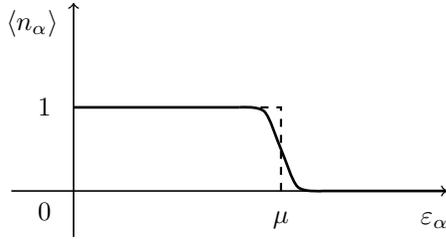
3.5 Gas degenere

Allo zero assoluto, la distribuzione di Fermi-Dirac assume la forma a gradino (3.28) ed il gas di fermioni è detto completamente degenere. Per basse temperature quando $kT/\varepsilon_F < 1$, ovvero

$$kT < \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3}, \quad (3.32)$$

la distribuzione di Fermi-Dirac assume una forma lievemente smussata rispetto alla distribuzione (3.28) ed il gas è detto degenere.

Come schematizzato in Figure 3.3, all'aumentare della temperatura, gli stati di singola particella con energia ε maggiore dell'energia di Fermi ε_F tendono ad essere parzialmente occupati, essenzialmente entro l'intervallo $\varepsilon_F < \varepsilon < \varepsilon_F + kT$, mentre gli stati con energia immediatamente inferiore all'energia di Fermi tendono gradatamente a spopolarsi, essenzialmente nell'intervallo $\varepsilon_F - kT < \varepsilon < \varepsilon_F$. Per determinare l'espressione dei potenziali termodinamici di un gas di fermioni degenere, risulta conveniente effettuare uno sviluppo in potenze di kT (ovvero uno sviluppo in $kT/\mu \simeq kT/\varepsilon_F < 1$) delle varie quantità di interesse.

Figura 3.3. Funzione di distribuzione per $kT/\varepsilon_F < 1$.

Proprietà 3.1. Quando $kT/\mu \ll 1$, lo sviluppo in potenze di kT del seguente integrale $I(T)$,

$$I(T) = \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}, \quad (3.33)$$

in cui la funzione $f(\varepsilon)$ cresce al più come una potenza di ε nel limite $\varepsilon \rightarrow \infty$, è dato da (Sommerfeld expansion)

$$I(T) \simeq \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(kT)^4 f'''(\mu) + \dots \quad (3.34)$$

Dimostrazione [1]. Ponendo $\varepsilon - \mu = kTx$ ed utilizzando x come variabile di integrazione, dall'espressione (3.33) si ricava

$$\begin{aligned} I(T)/kT &= \int_{-\mu/kT}^\infty \frac{f(\mu + kTx)}{e^x + 1} dx \\ &= \int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTx)}{e^{-x} + 1} dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + kTx)}{e^x + 1} dx. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Siccome $1/(e^{-x} + 1) = 1 - 1/(e^x + 1)$, si ha

$$\int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTx)}{e^{-x} + 1} dx = \int_0^{\mu/kT} f(\mu - kTx) dx - \int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx \quad (3.36)$$

in cui il primo integrale —al secondo membro dell'equazione— vale

$$\int_0^{\mu/kT} f(\mu - kTx) dx = \frac{1}{kT} \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.37)$$

Mentre per $kT/\mu \ll 1$, nel secondo integrale si può sostituire il valore μ/kT del limite superiore di integrazione con $+\infty$ poiché, quando $f(\varepsilon)$ ha un andamento al più polinomiale per grandi valori di ε , la differenza tra i due integrali —con differenti limiti superiori di integrazione— tende a zero per $kT/\mu \rightarrow 0$ più rapidamente di qualunque potenza di kT/μ ,

$$\int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx \simeq \int_0^\infty \frac{f(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx. \quad (3.38)$$

Si ottiene allora

$$I(T) \simeq \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + kT \int_0^\infty \frac{dx}{e^x + 1} [f(\mu + kTx) - f(\mu - kTx)]. \quad (3.39)$$

Sostituendo le funzioni $f(\mu + kTx)$ e $f(\mu - kTx)$ con i loro sviluppi di Taylor in potenze di kTx ed integrando nella variabile x , la relazione (3.39) riproduce tutti i termini dello sviluppo (3.34). \square

Utilizzando la formula (3.34) si ottiene

$$\int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \simeq \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (kT)^2 \mu^{1/2} + \dots \quad (3.40)$$

$$\int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \simeq \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (kT)^2 \mu^{-1/2} + \dots \quad (3.41)$$

Quindi, per un gas degenere in cui $kT/\mu \ll 1$, le equazioni (3.1) e (3.2) assumono la forma

$$\Omega(T, V, \mu) = -\frac{2}{5} \left(\frac{g}{6\pi^2} \right) \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} V \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right], \quad (3.42)$$

$$N = \left(\frac{g}{6\pi^2} \right) \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} V \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.43)$$

Dall'equazione (3.43) segue

$$\mu \simeq \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (3.44)$$

mentre dall'equazione (3.42) si ricava

$$P \simeq \frac{2}{5} \left(\frac{N}{V} \right) \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (3.45)$$

$$S \simeq Nk \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right). \quad (3.46)$$

L'energia libera $F = \Omega + N\mu$ risulta essere

$$F(T, V, N) \simeq \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (3.47)$$

e l'energia interna $U = F + TS$ vale

$$U \simeq \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.48)$$

Per un gas degenere, la capacità termica $C_V = (\partial U / \partial T)_{VN}$ è data da

$$C_V \simeq Nk \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right). \quad (3.49)$$

3.6 Gas fortemente degenere e quasi-particelle

Nel caso di un gas di fermioni fortemente degenere, le prime correzioni ai potenziali termodinamici in potenze della temperatura ammettono una interpretazione in termini quasi-particelle, i cui stati corrispondono ai primi livelli eccitati del sistema rispetto allo stato fondamentale, che coincide con lo stato termodinamico quando $T = 0$. In questa sezione viene introdotto il formalismo delle quasi-particelle di tipo fermionico, che verrà utilizzato anche nella discussione della superconduttività.

Si consideri un gas degenere di fermioni che, per semplicità, possiamo immaginare essere elettroni. Per caratterizzare gli stati di singolo elettrone, si utilizzino i valori di una componente dello spin e dell'impulso \mathbf{p} . Gli operatori di creazione $b_{\mathbf{p},s}^\dagger$ e di annichilazione $b_{\mathbf{p},s}$ per gli elettroni soddisfano le seguenti regole canoniche di anticommutazione

$$\{b_{\mathbf{p},s}, b_{\mathbf{q},r}^\dagger\} = \delta_{sr} \frac{\hbar^3}{V} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{q}), \quad \{b_{\mathbf{p},s}, b_{\mathbf{q},r}\} = 0 = \{b_{\mathbf{p},s}^\dagger, b_{\mathbf{q},r}^\dagger\}. \quad (3.50)$$

L'operatore numero di elettroni è dato da

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{p},s} b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} = \frac{V}{h^3} \int d^3p \sum_s b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s}. \quad (3.51)$$

e l'hamiltoniana \hat{H}_0 per un gas di elettroni liberi (ovvero debolmente interagenti tra loro) vale

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{p},s} \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} = \frac{V}{h^3} \int d^3p \sum_s \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s}. \quad (3.52)$$

Energia efficace ■ La funzione di *granpartizione* $\mathcal{Q}(T, V, \mu)$ per un gas di elettroni,

$$\mathcal{Q}(T, V, \mu) = \text{Tr} \left[e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/kT} \right] = \text{Tr} \left[e^{-\hat{H}_{eff}/kT} \right], \quad (3.53)$$

può essere interpretata come la funzione di *partizione* per un sistema la cui hamiltoniana efficace \hat{H}_{eff} è data dalla seguente espressione

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{\mathbf{p},s} \left(\frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \mu \right) b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} = \sum_{\mathbf{p},s} \eta(p) b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s}, \quad (3.54)$$

dove

$$\eta(p) = (|\mathbf{p}|^2/2m) - \mu \quad (3.55)$$

rappresenta l'*energia efficace* per singolo elettrone. Si noti che, per ogni valore di μ fissato, $\eta(p)$ si annulla quando il modulo dell'impulso vale $p = p_0$ dove

$$p_0 = \sqrt{2m\mu}. \quad (3.56)$$

Nel limite $T \rightarrow 0$ in cui $\mu = \varepsilon_F$, gli stati di singolo elettrone per i quali $|\mathbf{p}| = p_0$ appartengono alla superficie che rappresenta il bordo della sfera di Fermi. La funzione $\eta(p)$ assume valori negativi quando $p < p_0$, e assume valori positivi quando $p > p_0$; è conveniente distinguere queste due possibilità. Posto

$$w(p) = |\eta(p)| = \left| \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \mu \right|, \quad (3.57)$$

l'espressione (3.54) si può decomporre in due parti: la somma sugli stati per i quali $\eta(p)$ è negativo (per $|\mathbf{p}| = p < p_0$), e la somma sugli stati in cui $\eta(p)$ è positivo (quando $|\mathbf{p}| = p > p_0$),

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{\mathbf{p},s}^{p < p_0} (-)w(p) b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} + \sum_{\mathbf{p},s}^{p > p_0} w(p) b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s}. \quad (3.58)$$

Dalle regole canoniche di anticommutazione (3.50) segue che

$$b_{\mathbf{p}s} b_{\mathbf{p}s}^\dagger = -b_{\mathbf{p}s}^\dagger b_{\mathbf{p}s} + 1, \quad (3.59)$$

pertanto la formula (3.58) risulta equivalente a

$$\widehat{H}_{eff} = \sum_{\mathbf{p},s}^{p < p_0} w(p) b_{\mathbf{p},s} b_{\mathbf{p},s}^\dagger + \sum_{\mathbf{p},s}^{p > p_0} w(k) b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} - \sum_{\mathbf{p},s}^{p < k_0} w(p). \quad (3.60)$$

Nel limite $T \rightarrow 0$, il sistema tende a minimizzare il valore della energia efficace e si posiziona nello stato fondamentale $|\Omega_F\rangle$, in cui tutti gli stati di singolo elettrone con energia efficace $\eta(p)$ negativa sono occupati, mentre tutti gli stati con energia efficace positiva risultano liberi. Questo corrisponde precisamente alla disposizione degli elettroni nella sfera di Fermi. Essendo gli stati con $\eta(p) < 0$ occupati e gli stati con $\eta(p) > 0$ liberi, si ha

$$b_{\mathbf{p},s}^\dagger |\Omega_F\rangle = 0 \quad \text{quando } p < p_0, \quad b_{\mathbf{p},s} |\Omega_F\rangle = 0 \quad \text{quando } p > p_0. \quad (3.61)$$

Quindi l'energia efficace $E_F(0)$ dello stato fondamentale $|\Omega_F\rangle$, che si determina dall'equazione agli autovalori $\widehat{H}_e |\Omega_F\rangle = E_F(0) |\Omega_F\rangle$, vale

$$E_F(0) = - \sum_{\mathbf{p},s}^{p < p_0} w(p) = - \frac{gV(2m)^{3/2}}{15\pi^2 \hbar^3} \mu^{5/2}, \quad (3.62)$$

dove g denota la degenerazione di spin.

3.7 Gas di quasi-particelle

All'aumentare della temperatura a partire da $T = 0$, gli stati del sistema che maggiormente contribuiscono al calcolo dei potenziali termodinamici sono gli stati appartenenti ai primi livelli di energia efficace posti al di sopra dell'energia efficace $E_F(0)$ dello stato fondamentale $|\Omega_F\rangle$. Alcuni stati di singolo elettrone con energia efficace negativa si liberano, mentre alcuni stati con energia efficace positiva vengono occupati. Quando uno stato occupato per $T = 0$ nella sfera di Fermi si libera, si crea una "buca" nella disposizione elettronica corrispondente a $|\Omega_F\rangle$, e l'energia efficace di tutto il sistema aumenta di $w(p)$. Similmente, quando uno stato —che risulta libero per $T = 0$ — viene occupato, l'energia efficace per tutto il sistema aumenta di $w(p)$.

Definizione di quasi-particella ■ La creazione di una "buca" nella sfera di Fermi (con $p < p_0$) viene interpretata come la creazione di una *quasi-particella* di energia

$w(p)$ e, similmente, l'occupazione di uno stato al di fuori della sfera di Fermi (con $p > p_0$) viene interpretata come la creazione di una *quasi-particella* di energia $w(p)$.

Si noti che, per definizione, il numero di quasi-particelle non è conservato; in effetti, nel limite $T \rightarrow 0$ il numero di quasi-particelle tende a zero. Conseguentemente, il potenziale chimico per le quasi-particelle è nullo e quindi, per un gas di quasi-particelle, non si può calcolare il granpotenziale ma piuttosto l'energia libera.

Proprietà 3.2. Per temperatura non nulla, con $kT \ll \varepsilon_F$, i potenziali termodinamici di un gas di fermioni —per esempio, elettroni— si possono interpretare per mezzo dei potenziali termodinamici di un gas di quasi-particelle.

Dimostrazione. Lo stato fondamentale del sistema $|\Omega_F\rangle$ non rappresenta lo stato di vuoto per gli elettroni; ma $|\Omega_F\rangle$ rappresenta lo stato di vuoto per le quasi-particelle. Convienne allora introdurre degli operatori di creazione $d_{\mathbf{p},s}^\dagger$ e di annichilazione $d_{\mathbf{p},s}$ per le quasi-particelle di cui $|\Omega_F\rangle$ rappresenti lo stato di vuoto.

Dalle relazioni (3.61) segue che, per $p < p_0$, l'operatore $b_{\mathbf{p},s}^\dagger$ può essere interpretato come l'operatore di annichilazione di una "buca", mentre $b_{\mathbf{p},s}$ rappresenta l'operatore di creazione —rispetto allo stato $|\Omega_F\rangle$ — di una "buca". Quindi gli operatori di creazione $d_{\mathbf{p},s}^\dagger$ e di distruzione $d_{\mathbf{p},s}$ per una quasi-particella sono definiti da

$$d_{\mathbf{p},s}^\dagger = \begin{cases} b_{-\mathbf{p},-s} & \text{per } p < p_0; \\ b_{\mathbf{p},s}^\dagger & \text{per } p > p_0; \end{cases}, \quad d_{\mathbf{p},s} = \begin{cases} b_{-\mathbf{p},-s} & \text{per } p < p_0; \\ b_{\mathbf{p},s} & \text{per } p > p_0; \end{cases} \quad (3.63)$$

e, per costruzione, essi verificano le regole di anticommutazione canoniche

$$\{d_{\mathbf{p},s}, d_{\mathbf{q},r}^\dagger\} = \delta_{sr} \frac{\hbar^3}{V} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{q}), \quad \{d_{\mathbf{p},s}, d_{\mathbf{q},r}\} = 0 = \{d_{\mathbf{p},s}^\dagger, d_{\mathbf{q},r}^\dagger\}. \quad (3.64)$$

Quando $p < p_0$, la creazione di una buca con impulso $-\mathbf{p}$ e componente dello spin $-s$ aumenta l'impulso totale del sistema della quantità \mathbf{p} e aumenta la componente dello spin totale di $+s$. Per questo motivo, quando $p < p_0$ i valori dei numeri quantici \mathbf{p} ed s per gli operatori d e d^\dagger sono opposti a quelli degli operatori b e b^\dagger . Lo stato di vuoto per le quasi-particelle è rappresentato da $|\Omega_F\rangle$ che soddisfa

$$d_{\mathbf{p},s} |\Omega_F\rangle = 0, \quad \text{per ogni } \mathbf{p} \text{ e } s.$$

L'operatore numero di quasi-particelle \widehat{N}_q , ovvero numero di "buche" più numero di nuovi stati occupati, vale

$$\widehat{N}_q = \sum_{\mathbf{p},s} d_{\mathbf{p},s}^\dagger d_{\mathbf{p},s}, \quad (3.65)$$

e l'hamiltoniana efficace (3.60) si può riscrivere come

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{\mathbf{p},s} w(\mathbf{p}) d_{\mathbf{p},s}^\dagger d_{\mathbf{p},s} + E_F(0) = \hat{H}_q + E_F(0). \quad (3.66)$$

L'operatore (3.66) si compone di due parti. Il primo termine

$$\hat{H}_q = \sum_{\mathbf{p},s} w(\mathbf{p}) d_{\mathbf{p},s}^\dagger d_{\mathbf{p},s}, \quad (3.67)$$

fornisce l'espressione della hamiltoniana per un insieme con un numero arbitrario di quasi-particelle, che non interagiscono tra loro, ciascuna delle quali ha una "energia efficace" sempre positiva (o nulla) data da $w(\mathbf{p})$. Il secondo termine $E_F(0)$ è un numero che può essere interpretato come la "energia dello stato di vuoto" $|\Omega_F\rangle$ delle quasi-particelle.

Energia libera delle quasi-particelle ■ L'energia libera $F_q(T, V)$ per un gas di quasi-particelle, la cui hamiltoniana è mostrata in equazione (3.67), vale

$$F_q(T, V) = -kT \sum_{\mathbf{p},s} \ln \left[1 + e^{-w(\mathbf{p})/kT} \right]. \quad (3.68)$$

In un'intorno del punto di minimo $p = p_0 = \sqrt{2m\mu}$ della funzione $w(\mathbf{p})$, si ha

$$w(p_0 + \tilde{p}) \simeq \frac{p_0}{m} |\tilde{p}| = \frac{2\mu^{1/2}}{\sqrt{2m}} |\tilde{p}|. \quad (3.69)$$

Per basse temperature $kT \ll \varepsilon_F$, l'espressione (3.69) può essere interpretata come la legge di dispersione efficace per le quasi-particelle, che si può utilizzare nel calcolo dell'energia libera (3.68). A questo scopo, si utilizza la misura d'integrazione

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{p},s} &= \frac{gV}{(2\pi)^3 \hbar^3} \int d^3p \simeq \frac{gV}{(2\pi)^3 \hbar^3} 4\pi p_0^2 \int d\tilde{p} \\ &= \frac{gV(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\mu} \int_0^\infty dw. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Si ottiene quindi

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{p},s} \ln \left[1 + e^{-w(\mathbf{p})/kT} \right] &\simeq \frac{gV(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\mu} \int_0^\infty dw \ln \left[1 + e^{-w/kT} \right] \\ &= \frac{gVkT(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\mu} \int_0^\infty dx \ln \left[1 + e^{-x} \right]. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Siccome

$$\int_0^\infty dx \ln \left[1 + e^{-x} \right] = \frac{\pi^2}{12}, \quad (3.72)$$

si ricava

$$F_q(T, V) = -\frac{gV(kT)^2(2m)^{3/2}}{24\hbar^3} \sqrt{\mu}. \quad (3.73)$$

Granpotenziale per elettroni ■ Per quanto riguarda i potenziali termodinamici degli elettroni, occorre ricordare le equazioni (3.53), (3.66) e (3.67) dalle quali si ottiene

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(T, V, \mu) &= \text{Tr} \left[e^{-\hat{H}_{eff}/kT} \right] = e^{-E_F(0)/kT} \text{Tr} \left[e^{-\hat{H}_q/kT} \right] \\ &= e^{-E_F(0)/kT} e^{-F_q(T, V)/kT}. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Pertanto, nel limite $T \rightarrow 0$, si ha

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &\simeq E_F(0) + F_q(T, V) \\ &= -\frac{gV(2m)^{3/2}}{15\pi^2 \hbar^3} \mu^{5/2} - \frac{gV(kT)^2(2m)^{3/2}}{24\hbar^3} \sqrt{\mu}, \end{aligned} \quad (3.75)$$

che coincide con l'espressione (3.42), precedentemente calcolata mediante lo sviluppo di Sommerfeld. \square

Relativamente al gas di quasi-particelle, dall'energia libera (3.73) si ricava il valore dell'entropia

$$S_q = \frac{kgV(kT)(2m)^{3/2}}{12\hbar^3} \sqrt{\mu}, \quad (3.76)$$

che coincide anche con l'entropia del gas di elettroni, poiché lo stato fondamentale —rappresentato dalla sfera di Fermi— ha entropia nulla. Infine, l'energia U_q del gas di quasi-particelle vale

$$U_q = -F_q = \frac{gV(kT)^2(2m)^{3/2}}{24\hbar^3} \sqrt{\mu}, \quad (3.77)$$

da cui si deduce la capacità termica

$$C_q = \frac{kgV(kT)(2m)^{3/2}}{12\hbar^3} \sqrt{\mu}. \quad (3.78)$$

3.8 Appendice Matematica

I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzik
Table of integrals, series, and products
 Academic Press, INC. (New York, 1981)

3.8.1 Funzione Gamma

Funzione $\Gamma(x)$ (Integrale di Eulero del secondo tipo)

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt .$$

$\Gamma(x)$ è analitica in x con poli semplici nei punti $x_\ell = -\ell$ (per $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$) a cui corrispondono i residui $(-1)^\ell / \ell!$.

$$\Gamma(x+1) = x \Gamma(x) \quad , \quad \Gamma(2x) = \frac{2^{2x-1}}{\sqrt{\pi}} \Gamma(x) \Gamma(x + \frac{1}{2})$$

$$\Gamma(x) \Gamma(1-x) = \frac{\pi}{\sin \pi x} \quad , \quad \Gamma(\frac{1}{2} + x) \Gamma(\frac{1}{2} - x) = \frac{\pi}{\cos \pi x}$$

$$\Gamma(1) = \Gamma(2) = 1 \quad , \quad \Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi} \quad , \quad \Gamma(-\frac{1}{2}) = -2\sqrt{\pi}$$

Sia n un numero naturale, $n \in \mathbb{N}$; si ha $\Gamma(n) = (n-1)!$, inoltre

$$\Gamma(n + \frac{1}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^n} (2n-1)!! \quad , \quad \Gamma(\frac{1}{2} - n) = (-1)^n \frac{2^n \sqrt{\pi}}{(2n-1)!!}$$

3.8.2 Funzione zeta

Funzione zeta $\zeta(x)$ di Riemann

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad [\operatorname{Re} x > 1]$$

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{x-1}}{e^t + 1} dt = (1 - 2^{1-x}) \Gamma(x) \zeta(x) \quad , \quad \int_0^{\infty} \frac{t^{x-1}}{e^t - 1} dt = \Gamma(x) \zeta(x)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{dt}{e^t + 1} = \ln 2 \quad , \quad 2^x \int_0^{\infty} \frac{t^{x-1} e^t}{e^{2t} - 1} dt = (2^x - 1) \Gamma(x) \zeta(x)$$

Per n numero naturale, $n \in \mathbb{N}$, si ha

$$\zeta(2n) = \frac{2^{2n-1} \pi^{2n} |B_{2n}|}{(2n)!} \quad , \quad \zeta(1-2n) = -\frac{B_{2n}}{2n}$$

3.8.3 Numeri di Bernoulli

Numeri di Bernoulli B_n

$$\text{funzionale generatore:} \quad \frac{t}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{t^n}{n!}$$

$$B_0 = 1 \quad , \quad B_1 = -\frac{1}{2} \quad , \quad B_{2n+1} = 0 \quad [n \in \mathbb{N}]$$

$$B_2 = 1/6 \quad , \quad B_4 = -1/30 \quad , \quad B_6 = 1/42 \quad , \quad B_8 = -1/30$$

$$B_{10} = 5/66 \quad , \quad B_{12} = -691/2730 \quad , \quad B_{14} = 7/6 \quad , \quad B_{16} = -3617/510$$

Relazioni integrali ($n \in \mathbb{N}$)

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{2n-1}}{e^t - 1} dt = (-1)^{n-1} (2\pi)^{2n} \frac{B_{2n}}{4n}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{2n-1}}{e^t + 1} dt = (1 - 2^{1-2n}) (2\pi)^{2n} \frac{|B_{2n}|}{4n}$$

4 Gas di bosoni

In questo capitolo si considerano gli aspetti principali della fisica di un gas perfetto costituito da particelle quantistiche non relativistiche che soddisfano la statistica di Bose-Einstein. Dopo aver calcolato le correzioni ai potenziali termodinamici dovute alla statistica quantistica nel limite semiclassico, si studiano le proprietà termodinamiche del gas nel caso di densità elevate o di basse temperature. Diminuendo la temperatura, un gas di bosoni effettua una transizione di fase denominata condensazione di Bose-Einstein, di cui si descrivono le proprietà termodinamiche più importanti.

4.1 Granpotenziale

Per un gas di bosoni non relativistici, le espressioni basilari per i potenziali termodinamici si ricavano dalle equazioni (2.38) e (2.39),

$$\Omega(T, V, \mu) = -\frac{2}{3} kT \frac{2gV}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{e^{y-\mu/kT} - 1}, \quad (4.1)$$

$$N = \frac{2gV}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{e^{y-\mu/kT} - 1}, \quad (4.2)$$

dove $\lambda_T = [2\pi\hbar^2/mkT]^{1/2}$ rappresenta la lunghezza d'onda termica e $g = 2s + 1$ indica la degenerazione di spin. Le equazioni (4.1) e (4.2) si possono riscrivere come

$$\Omega(T, V, z) = -\frac{gkTV}{\lambda_T^3} G_{5/2}(z), \quad (4.3)$$

$$N = \frac{gV}{\lambda_T^3} G_{3/2}(z), \quad (4.4)$$

in cui $z = \exp(\mu/kT)$ denota la fugacità. Le equazioni (4.1) e (4.2) — e quindi le equazioni (4.3) e (4.4) — sono valide quando la condizione $0 \leq z < 1$ è soddisfatta. Le funzioni

$$G_{5/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{z^{-1}e^y - 1}, \quad (4.5)$$

$$G_{3/2}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{z^{-1}e^y - 1}, \quad (4.6)$$

verificano la relazione $z[dG_{5/2}(z)/dz] = G_{3/2}(z)$. La funzione $G_{3/2}(z)$ è monotona crescente nell'intervallo $0 \leq z < 1$ e tende a zero per $z \rightarrow 0$. Quindi,

avendo fissato i valori di T , V ed N , quando l'equazione (4.4) ammette una soluzione $z = z_0(T, V, N)$ per $0 \leq z_0 < 1$, tale soluzione è unica. Inserendo il valore $z = z_0(T, V, N)$ in equazione (4.3), si può ottenere il valore della pressione in funzione di (T, V, N) .

4.2 Limite semiclassico

La seguente relazione (valida per $|z| < 1$) è utile per determinare il comportamento delle funzioni $G_{5/2}(z)$ e $G_{3/2}(z)$ in un intorno di $z = 0$,

$$\frac{1}{z^{-1}e^y - 1} = \frac{ze^{-y}}{1 - ze^{-y}} = \sum_{n=0}^{\infty} z^{n+1} e^{-(n+1)y}. \quad (4.7)$$

Dall'espressione (4.5) segue allora

$$\begin{aligned} G_{5/2}(z) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} z^{n+1} \int_0^\infty dy y^{3/2} e^{-(n+1)y} \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{n+1}}{(n+1)^{5/2}} \int_0^\infty dt t^{3/2} e^{-t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

che implica

$$G_{5/2}(z) \simeq z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \quad (4.9)$$

Similmente, si ricava

$$\begin{aligned} G_{3/2}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} z^{n+1} \int_0^\infty dy y^{1/2} e^{-(n+1)y} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{n+1}}{(n+1)^{3/2}} \int_0^\infty dt t^{1/2} e^{-t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

da cui segue

$$G_{3/2}(z) \simeq z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \quad (4.11)$$

In un intorno di $z = 0$, le equazioni (4.3) e (4.4) assumono la forma

$$\Omega(T, V, \mu) \simeq -\frac{gkTV}{\lambda_T^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right), \quad (4.12)$$

$$N \simeq \frac{gV}{\lambda_T^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right). \quad (4.13)$$

La relazione (4.13) determina il valore di z al secondo ordine in potenze della densità N/V ,

$$z \simeq \frac{N\lambda_T^3}{gV} - \frac{1}{2^{3/2}} \left[\frac{N\lambda_T^3}{gV} \right]^2 + \dots, \quad (4.14)$$

che inserito in equazione (4.12) conduce al risultato

$$-PV = \Omega(T, V, N) \simeq -NkT + \frac{NkT}{4\sqrt{2}} \left[\frac{N\lambda_T^3}{gV} \right] + \dots. \quad (4.15)$$

Pertanto, il contributo —dovuto unicamente alla statistica di Bose-Einstein— al secondo coefficiente del viriale risulta essere

$$B(T) \Big|_{BE} \simeq -\frac{[2\pi\hbar^2/mkT]^{3/2}}{4\sqrt{2}g}. \quad (4.16)$$

Nel limite semiclassico $z \rightarrow 0$, l'energia libera risulta essere $F = F_0 + \delta F|_{BE}$, in cui F_0 denota l'espressione classica dell'energia libera,

$$F_0(T, V, N) = -NkT \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - NkT,$$

mentre

$$\delta F(T, V, N) \Big|_{BE} \simeq -\frac{NkT}{4\sqrt{2}g} \left(\frac{N}{V} \right) [2\pi\hbar^2/mkT]^{3/2}. \quad (4.17)$$

4.3 Saturazione nel numero di bosoni

Mentre il limite semiclassico $z \rightarrow 0$ è rilevante nel caso di alte temperature o basse densità di particelle, il limite $z \rightarrow 1$ è interessante per descrivere il comportamento del sistema per basse temperature o alte densità, in cui gli effetti quantistici sono dominanti. Nel limite $z \rightarrow 1$, entrambe le funzioni (4.5) e (4.6) tendono ad un valore finito: $G_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1.341\dots$, mentre $G_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612\dots$. In Figura 4.1 è riportato il grafico della funzione $G_{3/2}(z)$ quando $0 \leq z \leq 1$; si noti che la derivata prima di $G_{3/2}(z)$ tende a $+\infty$ nel limite $z \rightarrow 1$.

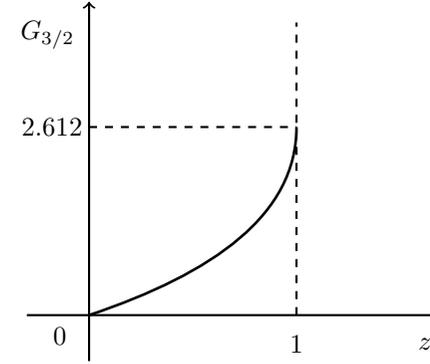


Figura 4.1. Funzione $G_{3/2}(z)$.

Siccome $G_{3/2}(z)$ è monotona crescente, nell'intervallo $0 \leq z \leq 1$ vale la relazione $0 \leq G_{3/2}(z) \leq G_{3/2}(1) = 2.612$. Pertanto l'equazione (4.4), che può essere riscritta come

$$G_{3/2}(z) = \lambda_T^3 (N/V) g^{-1},$$

presenta un problema poiché la quantità $\lambda_T^3 (N/V) g^{-1}$ può assumere un valore arbitrariamente elevato. Infatti, per $T \rightarrow 0$ tenendo fisso il rapporto (N/V) —oppure per $(N/V) \rightarrow \infty$ tenendo fissa la temperatura— vale $\lambda_T^3 (N/V) g^{-1} \rightarrow \infty$.

Si immagini di fissare la temperatura T e il volume V del sistema e di aumentare progressivamente il numero N di particelle partendo da un valore di N sufficientemente basso per cui la relazione (4.4), che assume la forma

$$N = \frac{gV}{\lambda_T^3} G_{3/2}(z), \quad (4.4)$$

risulti soddisfatta. Per bassi valori di N , esiste sempre un valore di z che soddisfa la relazione (4.4). In effetti, siccome $G_{3/2}(z)$ è monotona crescente, la corrispondenza tra i valori di N e di z è biunivoca. Per T e V fissati, aumentare il numero N di particelle risulta equivalente ad aumentare z . Nel limite $z \rightarrow 1$, il numero di particelle raggiunge il valore massimo, che può essere interpretato come il valore di saturazione per il numero di bosoni all'equilibrio termico. Una situazione simile vi verifica, per esempio, nel caso della coesistenza delle fasi liquido/vapore per le molecole di acqua. A volume e temperatura fissata, il numero di molecole nella fase di vapore raggiunge un valore massimo (vapore saturo), e se ulteriori molecole di acqua vengono introdotte nel sistema, esse non appaiono nella fase vapore ma condensano

formando goccioline di acqua. In maniera analoga, per V e T fissati, il numero di particelle in equilibrio termico secondo la distribuzione di Bose-Einstein raggiunge un valore di saturazione; se si introducono ulteriori particelle nel sistema, esse vanno ad occupare necessariamente il livello di energia minima disponibile. Questo fenomeno è chiamato condensazione di Bose-Einstein.

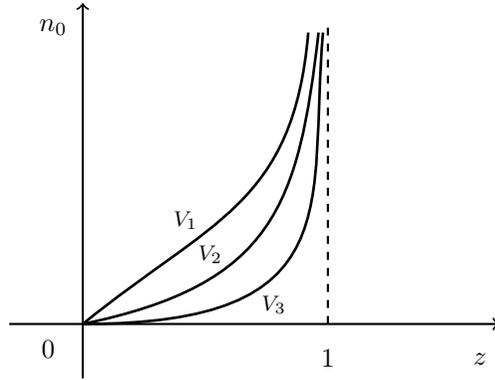


Figura 4.2. Densità di particelle nello stato fondamentale a volume finito con $V_1 < V_2 < V_3$.

4.4 Limite di fugacità unitaria

Per procedere nello studio della condensazione di Bose-Einstein, risulta utile considerare i due possibili ordinamenti temporali in cui il limite $z \rightarrow 1$ ed il limite termodinamico vengono effettuati. Infatti questi due limiti non commutano tra loro. Quando il sistema è vincolato entro una regione (per esempio cubica) dello spazio con volume V finito, —in base alla distribuzione di Bose-Einstein— la densità di particelle N/V risulta

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \frac{1}{z^{-1} e^{\varepsilon_{\alpha}/kT} - 1}, \quad (4.18)$$

dove la somma va effettuata sugli stati di singola particella. Utilizzando condizioni periodiche al contorno, lo stato fondamentale ha energia nulla. Risulta conveniente

esplicitare il contributo dello stato fondamentale alla densità N/V ,

$$\frac{N}{V} = \frac{z}{V(1-z)} + \frac{1}{V} \sum_{\alpha}^{\varepsilon_{\alpha} > 0} \frac{1}{z^{-1} e^{\varepsilon_{\alpha}/kT} - 1}, \quad (4.19)$$

dove la sommatoria al secondo membro dell'equazione (4.19) va effettuata sugli stati con energia non nulla. Il contributo dello stato fondamentale alla densità di particelle è rappresentato dal termine $n_0(z) = z/V(1-z)$, la cui dipendenza da z per alcuni valori finiti di V sono mostrati in Figura 4.2. All'aumentare del volume, la valore di $n_0(z)$ tende a zero per ogni $0 \leq z < 1$. Si hanno ora due possibilità:

- Imponendo la condizione $z < 1$ ed effettuando il limite termodinamico $V \rightarrow \infty$, il contributo dello stato fondamentale $n_0 = z/V(1-z)$ tende a zero, mentre il contributo degli stati ad energia non nulla riproduce il risultato (4.4).
- Se invece, tenendo V finito, si considera il limite $z \rightarrow 1$, si osserva che lo stato fondamentale contribuisce alla densità di particelle mediante un termine il cui valore numerico è formalmente divergente.

Questo significa che il problema illustrato in Figura 4.1 si risolve tenendo conto delle particelle nello stato fondamentale. A questo scopo, occorre modificare la funzione $G_{3/2}(z)$ prolungando la funzione stessa sull'asse verticale (verso $+\infty$) in corrispondenza del punto $z = 1$. Allora, come mostrato in Figura 4.3, qualunque sia il valore di $\lambda_T^3 N/gV$, resta comunque fissato un unico valore per z .

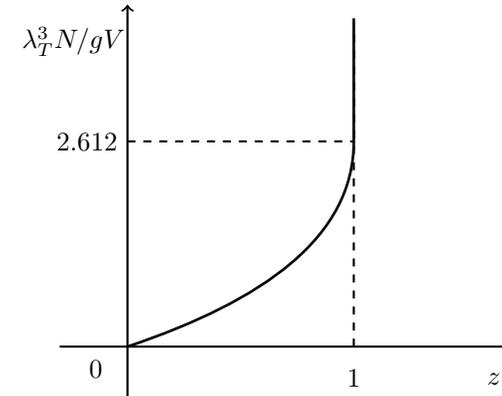


Figura 4.3. Prolungamento della funzione $G_{3/2}(z)$.

In particolare, nel caso in cui $\lambda_T^3(N/V)g^{-1} \leq 2.612$, il valore di z è determinato dall'equazione (4.4), mentre quando $\lambda_T^3(N/V)g^{-1} \geq 2.612$ necessariamente si ha $z = 1$ e la quantità mancante $[\lambda_T^3(N/V)g^{-1} - 2.612]$ in equazione (4.4) è fornita dalle particelle che si trovano nello stato con energia nulla.

4.5 Condensazione di Bose-Einstein

Per V ed N fissati, si immagini di variare la temperatura; al diminuire di T , la quantità $\lambda_T^3(N/V)g^{-1}$ aumenta e alla cosiddetta temperatura critica $T = T_0$ raggiunge il valore 2.612,

$$\lambda_0^3(N/V)g^{-1} = [2\pi\hbar^2/mkT_0]^{3/2}(N/V)g^{-1} = 2.612. \quad (4.20)$$

La relazione (4.20) implica

$$T_0 = \frac{3.312}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (4.21)$$

Per $T > T_0$, il valore di z —che è inferiore all'unità— è determinato dall'equazione (4.4) ed il sistema si comporta come un normale gas perfetto di bosoni. Quando $T = T_0$, il sistema subisce una transizione di fase e comincia a formarsi il cosiddetto condensato, ovvero, una frazione macroscopica di tutte le N particelle tende ad occupare lo stato di energia minima. Quando $T < T_0$, il valore di z è unitario ed una frazione macroscopica di particelle costituenti il fluido si trova nello stato fondamentale. Il numero totale N di particelle si può decomporre nella somma di due termini

$$N = N_0 + N_{\varepsilon>0}, \quad (4.22)$$

dove N_0 denota il numero di particelle nello stato con energia nulla mentre $N_{\varepsilon>0}$ rappresenta il numero di particelle con energia non nulla. Quando $T < T_0$, il contributo delle particelle con energia non nulla alla quantità $\lambda_T^3(N/V)g^{-1}$ raggiunge il valore di saturazione 2.612, ovvero vale la relazione

$$\lambda_T^3(N_{\varepsilon>0}/V)g^{-1} = 2.612. \quad (4.23)$$

Tenendo conto dell'equazione (4.20) che definisce la temperatura critica, si ottiene

$$\lambda_T^3(N_{\varepsilon>0}/V)g^{-1} = 2.612 = \lambda_0^3(N/V)g^{-1}, \quad (4.24)$$

da cui segue

$$N_{\varepsilon>0} = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (4.25)$$

Conseguentemente, il numero N_0 di particelle che si trovano nello stato fondamentale, ovvero il numero di particelle del condensato di Bose-Einstein, vale

$$N_0 = N - N_{\varepsilon>0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]. \quad (4.26)$$

Allo zero assoluto tutte le particelle si trovano nello stato fondamentale, ovvero fanno parte del condensato che possiede entropia nulla. Quando $T < T_0$ il gas di bosoni è degenere, si ha $z = 1$ e la forma dei potenziali termodinamici si semplifica notevolmente. Infatti, dall'equazione (4.3) si ricava

$$\Omega(T, V, z) = \Omega(T, V, z = 1) = -\frac{gkTV}{\lambda_T^3} \zeta(5/2), \quad (4.27)$$

da cui segue che il potenziale chimico si annulla e la pressione non dipende da V ,

$$P = \frac{gkT}{\lambda_T^3} \zeta(5/2). \quad (4.28)$$

Utilizzando la relazione $PV = \frac{2}{3}U$, si ottiene $U = -\frac{3}{2}\Omega$, ovvero

$$U(T, V) = \frac{3}{2}[mkT/2\pi\hbar^2]^{3/2}gkTV \zeta(5/2), \quad (4.29)$$

da cui segue

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{15}{4}[m/2\pi\hbar^2]^{3/2}gk^{5/2}T^{3/2}V \zeta(5/2). \quad (4.30)$$

4.6 Capacità termica al punto di transizione

La formazione del condensato di Bose-Einstein —per temperature inferiori alla temperatura critica— presenta alcune analogie col fenomeno del passaggio —da parte di un fluido— dalla fase gassosa alla fase liquida o condensata. Alla temperatura di transizione $T = T_0$, la capacità termica del sistema di bosoni ha una discontinuità nella sua derivata prima rispetto alla temperatura.

Quando $T < T_0$, la capacità termica a volume costante è mostrata in equazione (4.30). Tenendo conto delle relazioni (4.23) e (4.25), si ottiene

$$\frac{Vg}{\lambda_T^3} = \zeta^{-1}(3/2)N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad (4.31)$$

e quindi C_V si può riscrivere nella forma seguente

$$C_V = \frac{15 \zeta(5/2)}{4 \zeta(3/2)} Nk \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad (4.32)$$

da cui segue che

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T=T_0-0} = \frac{45 \zeta(5/2)}{8 \zeta(3/2)} \frac{Nk}{T_0} \simeq 2.88 \frac{Nk}{T_0}. \quad (4.33)$$

Si consideri ora il calcolo dei potenziali termodinamici—in funzione delle variabili (T, V, N) — quando $T > T_0$ nell'intorno del punto di transizione $T = T_0$. A questo scopo, occorre determinare il valore di z per mezzo dell'equazione (4.4) e inserirlo in equazione (4.3), nell'intorno di $z = 1$ con $z < 1$.

Posto $z = 1 - w$, con $w > 0$, i primi termini dello sviluppo di Taylor della funzione $G_{5/2}(1 - w)$ in potenze di w sono

$$G_{5/2}(1 - w) \simeq G_{5/2}(1) - w \left. \frac{\partial G_{5/2}(z)}{\partial z} \right|_{z=1} = \zeta(5/2) - w \zeta(3/2). \quad (4.34)$$

La funzione $G_{3/2}(1 - w)$ non ammette uno sviluppo in potenze di w nell'intorno di $w = 0$, poiché la derivata prima di $G_{3/2}(z)$ è divergente nel punto $z = 1$. Occorre quindi procedere ad un calcolo diretto. Si ha

$$G_{3/2}(1 - w) - G_{3/2}(1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy y^{1/2} \left[\frac{1}{e^y(1-w)^{-1} - 1} - \frac{1}{e^y - 1} \right]. \quad (4.35)$$

Essendo interessati al termine dominante di $G_{3/2}(1 - w) - G_{3/2}(1)$ nel limite $w \rightarrow 0$, si può porre

$$G_{3/2}(1 - w) - G_{3/2}(1) \simeq (-w) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy y^{1/2} \frac{e^y}{(e^y - 1)(e^y - 1 + e^y w)}. \quad (4.36)$$

L'integrale che appare in equazione (4.36) è divergente per $w \rightarrow 0$ poiché la funzione integranda sviluppa una singolarità nel punto $y = 0$. Risulta allora conveniente scrivere l'integrale come somma di due parti

$$\int_0^\infty dy (\dots) = \int_0^\delta dy (\dots) + \int_\delta^\infty dy (\dots), \quad (4.37)$$

dove δ è fissato piccolo a piacere. Il secondo integrale nel membro di destra dell'equazione (4.37) è finito nel limite $w \rightarrow 0$ ed è quindi trascurabile rispetto al primo integrale che diverge per $w \rightarrow 0$. Resta quindi da calcolare

$$\int_0^\delta dy y^{1/2} \frac{e^y}{(e^y - 1)(e^y - 1 + e^y w)} \simeq \int_0^\delta dy y^{1/2} \frac{1}{y(y + w)}, \quad (4.38)$$

dove l'uguaglianza in equazione (4.38) è assicurata dal fatto che il valore di δ può essere scelto arbitrariamente piccolo. Infine, nel limite $w \rightarrow 0$ si ottiene

$$\begin{aligned} \int_0^\delta dy y^{1/2} \frac{1}{y(y + w)} &= 2 \int_0^{\sqrt{\delta}} dt \frac{1}{(t^2 + w)} = \frac{2}{\sqrt{w}} \int_0^{\sqrt{(\delta/w)}} du \frac{1}{(1 + u^2)} \\ &= \frac{2}{\sqrt{w}} \int_0^\infty du \frac{1}{(1 + u^2)} = \frac{\pi}{\sqrt{w}}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Riassumendo, si ha

$$G_{3/2}(1 - w) \simeq \zeta(3/2) - 2\sqrt{\pi} \sqrt{w}. \quad (4.40)$$

Utilizzando l'espressione (4.40) e l'equazione (4.4), si ricava la seguente dipendenza di w da (T, V, N) in un intorno di T_0 (per $T \rightarrow T_0$)

$$w(T, V, N) \simeq \frac{9}{16\pi} \zeta^2(3/2) \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2. \quad (4.41)$$

D'altra parte, utilizzando la relazione $U = -\frac{3}{2}\Omega$ e l'equazione (4.34) si determina l'espressione dell'energia interna in funzione di (T, V, N) per $T > T_0$, in un intorno di T_0

$$U(T, V, N) \simeq \frac{3}{2} kT \frac{gV}{\lambda_T^3} \zeta(5/2) - \frac{3}{2} kT \frac{gV}{\lambda_T^3} w(T, V, N) \zeta(3/2). \quad (4.42)$$

A questo punto, effettuando due derivate nella variabile T dell'espressione (4.42) si ottiene

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T=T_0+0} = \left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T=T_0-0} - \frac{27 \zeta^2(3/2) Nk}{16\pi T_0}, \quad (4.43)$$

da cui segue

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T=T_0+0} - \left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T=T_0-0} = -3.664 \frac{Nk}{T_0}. \quad (4.44)$$

5 Gas di fotoni e quasi-particelle

Il sistema definito da radiazione elettromagnetica in equilibrio termodinamico con materia viene denominato gas di fotoni. Non si può fissare a priori il numero di fotoni del sistema poiché, sia nel processo di termalizzazione sia all'equilibrio termico, fotoni vengono continuamente assorbiti o emessi dalla materia. Per questo motivo il numero medio di fotoni del sistema non rappresenta una variabile indipendente ma dipende dalle altre variabili termodinamiche, quali la temperatura e il volume.

5.1 Onde elettromagnetiche

In una regione di spazio priva di materia, le equazioni di Maxwell assumono la forma

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} & , & \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} & , & \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

dove c indica la velocità della luce nel vuoto.

Le equazioni (5.1) sono lineari, pertanto la somma di due soluzioni è essa stessa una soluzione delle equazioni. I campi elettromagnetici si possono quindi scrivere come somma di due parti: una parte cosiddetta propagante o di radiazione a cui è associato un flusso non nullo di energia e di impulso, ed una parte non-propagante. La parte propagante si può sempre esprimere come sovrapposizione di onde elettromagnetiche piane monocromatiche; l'energia e l'impulso associati ad ogni onda elettromagnetica vengono trasportati attraverso lo spazio ed il tempo dal punto di emissione dell'onda al punto di assorbimento. Il campo elettrostatico responsabile della forza di Coulomb tra cariche elettriche è invece un esempio di componente non-propagante del campo elettromagnetico. In questo capitolo si considerano le proprietà termodinamiche della radiazione elettromagnetica in equilibrio termico.

Onde piane monocromatiche ■ Prendendo il rotore della prima equazione di Maxwell ed utilizzando la terza e la quarta equazione, si ottiene:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = c^2 \nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) , \quad (5.2)$$

che è l'equazione di d'Alembert per la propagazione delle onde. Si consideri una particolare soluzione dell'equazione (5.2), in cui la dipendenza del campo elettrico

dalle coordinate spaziali sia definita da un unico valore \mathbf{k} del vettore d'onda

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \Big|_{\mathbf{k}} \equiv \mathbf{E}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \mathbf{E}^*(\mathbf{k}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} , \quad (5.3)$$

dove $\mathbf{E}(\mathbf{k}, t)$ è un vettore complesso. L'equazione (5.2) è verificata quando

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{k}, t) = -c^2 |\mathbf{k}|^2 \mathbf{E}(\mathbf{k}, t) . \quad (5.4)$$

Ricordando l'equazione del moto per un oscillatore armonico $\ddot{q} = -\omega^2 q$, la relazione (5.4) mostra che ogni componente non nulla di $\mathbf{E}(\mathbf{k}, t)$ corrisponde ad un oscillatore di frequenza angolare (o pulsazione)

$$\omega = \omega(\mathbf{k}) = c|\mathbf{k}| . \quad (5.5)$$

Il campo elettrico di un'onda piana con fissato \mathbf{k} si può sempre scrivere nel modo seguente

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \Big|_{\mathbf{k}} = \mathcal{A} \boldsymbol{\pi}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + \text{compl. coniug.} , \quad (5.6)$$

dove \mathcal{A} determina l'ampiezza dell'onda ed il vettore unitario complesso $\boldsymbol{\pi}(\mathbf{k})$, che descrive lo stato di polarizzazione dell'onda, soddisfa

$$\boldsymbol{\pi}^*(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\pi}(\mathbf{k}) = 1 \quad , \quad \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}(\mathbf{k}) = 0 . \quad (5.7)$$

Per ogni fissato valore di \mathbf{k} , vi sono due soli vettori di polarizzazione $\{\boldsymbol{\pi}_1, \boldsymbol{\pi}_2\}$ linearmente indipendenti fra loro, che possono essere scelti come mostrato in Figura 5.1.

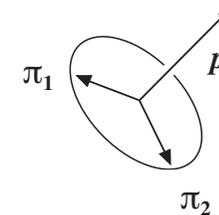


Figura 5.1. Polarizzazioni delle onde elettromagnetiche.

Per un'onda piana monocromatica si utilizzano le notazioni seguenti:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \text{vettore d'onda} = (2\pi/\lambda) \hat{\mathbf{a}}, & \lambda &= \text{lunghezza d'onda}, \\ \hat{\mathbf{a}} &= \text{versore di propagazione dell'onda}, & \omega &= \text{pulsazione} = 2\pi\nu, \\ \nu &= \text{frequenza} = (1/\tau), & \tau &= \text{periodo}, & \omega &= \text{pulsazione} = \lambda\nu. \end{aligned}$$

Il campo elettrico (5.6) caratterizza completamente un'onda piana monocromatica poiché il campo magnetico risulta essere semplicemente

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}, t) \Big|_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \wedge \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \Big|_{\mathbf{k}}. \quad (5.8)$$

La parte propagante del campo elettromagnetico, ovvero una generica onda elettromagnetica, si può sempre decomporre nelle sue componenti monocromatiche e scrivere, utilizzando la serie o integrale di Fourier, come somma o integrale di onde piane; per il campo elettrico si ottiene

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\text{polariz}} \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \Big|_{\mathbf{k}}. \quad (5.9)$$

5.2 Modi di oscillazione

Ogni componente monocromatica del campo elettrico, con vettore d'onda \mathbf{k} e polarizzazione $\boldsymbol{\pi}(\mathbf{k})$ fissati, è anche denotata col nome di *modo di oscillazione* del campo. Come indicato dall'equazione (5.4), ad ogni modo di oscillazione del campo corrisponde un oscillatore armonico di pulsazione $\omega = c|\mathbf{k}|$.

Si consideri radiazione elettromagnetica entro una regione spaziale cubica di lato L e volume $V = L^3$. Imponendo condizioni periodiche al bordo per i campi elettromagnetici, i possibili valori del vettore d'onda sono

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L} (n_1, n_2, n_3), \quad (5.10)$$

in cui n_i , al variare di $i = 1, 2, 3$, assume valori interi, $n_i \in \mathbb{Z}$. Ad ogni valore di \mathbf{k} fissato, ovvero ad ogni tripla di numeri interi (n_1, n_2, n_3) , corrispondono due modi di oscillazione, un modo per ogni polarizzazione indipendente. Nel limite in cui il volume della regione tende all'infinito, ovvero $L \rightarrow \infty$, i possibili valori del vettore d'onda si possono approssimare con variabili continue ed il conteggio dei modi di oscillazione si determina immaginando di dover sommare una certa funzione

$g(\mathbf{k}, \boldsymbol{\pi})$ su tutti i modi di oscillazione

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \sum_{\text{polariz}} g(\mathbf{k}, \boldsymbol{\pi}) \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\text{polariz}} g(\mathbf{k}, \boldsymbol{\pi}). \quad (5.11)$$

Nel caso in cui si debba sommare una funzione che non dipende dagli stati di polarizzazione, ovvero $g(\mathbf{k}, \boldsymbol{\pi}) = g(\mathbf{k})$, la misura che appare nell'integrale (5.11) determina la cosiddetta densità dei modi di oscillazione del campo elettromagnetico

$$\text{densità dei modi} = \frac{2V}{(2\pi)^3} d^3k, \quad (5.12)$$

in cui il fattore 2 al numeratore tiene conto della somma sulle polarizzazioni. Qualora si debba integrare una funzione che dipende solamente dal modulo del vettore d'onda, si può porre

$$\text{densità dei modi} = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}| = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (5.13)$$

Se invece della periodicità si richiede, come condizione al bordo, l'annullarsi dei campi elettromagnetici al bordo del volume, i passaggi intermedi nella successiva discussione sono diversi da quelli esposti, ma il risultato finale per la densità dei modi di oscillazione del campo coincide con l'espressione (5.12) o (5.13).

5.3 La formula di Planck

Ciascun modo di oscillazione del campo può essere caratterizzato dal valore del vettore d'onda \mathbf{k} e dalla polarizzazione $\boldsymbol{\pi}(\mathbf{k})$, una base completa nello spazio delle polarizzazioni contiene solo due vettori indipendenti. A ciascun modo $(\mathbf{k}, \boldsymbol{\pi})$ corrisponde un oscillatore armonico quantistico; sia $\mathcal{F}_{(\mathbf{k}, \boldsymbol{\pi})}$ lo spazio degli stati di tale oscillatore. Il prodotto tensore di tutti gli spazi $\mathcal{F}_{(\mathbf{k}, \boldsymbol{\pi})}$ rappresenta lo spazio di Fock per il sistema dei fotoni. L'energia di ciascun fotone vale

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar\omega. \quad (5.14)$$

Poiché i fotoni sono particelle di spin unitario —con elicità ± 1 —, essi seguono la statistica di Bose-Einstein. Siccome il numero di fotoni non rappresenta una variabile indipendente, il potenziale chimico di un gas di fotoni deve essere nullo. Quindi la funzione di distribuzione vale

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (5.15)$$

L'energia totale del gas di fotoni si ottiene moltiplicando l'energia di singolo fotone (5.14) per la distribuzione (5.15) del numero di fotoni e sommando su tutti gli oscillatori associati ai modi del campo la cui densità è mostrata in equazione (5.13),

$$U(T, V) = \int \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \quad (5.16)$$

La densità spaziale di energia $\mathcal{U}(T, \omega)$ di frequenza ω fissata vale [4]

$$\mathcal{U}(T, \omega) = \left(\frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \right) \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \quad (5.17)$$

L'espressione (5.17) è chiamata la formula di Planck ed è in ottimo accordo coi dati sperimentali.

Nell'espressione (5.17), il valore della temperatura fissa la scala di energia termica kT rispetto alla quale occorre confrontare la distanza $\hbar \omega$ tra due livelli contigui di energia degli oscillatori del campo, ovvero l'energia di singolo fotone. Per basse frequenze, $\hbar \omega \ll kT$, la formula (5.17) si può approssimare come

$$\mathcal{U}(T, \omega) \Big|_{\omega \ll kT/\hbar} \simeq \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2, \quad (5.18)$$

che rappresenta la formula di Rayleigh-Jeans. Quando invece $\hbar \omega \gg kT$, la formula (5.17) possiede l'andamento asintotico

$$\mathcal{U}(T, \omega) \Big|_{\omega \gg kT/\hbar} \simeq \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar \omega / kT} \omega^3, \quad (5.19)$$

che riproduce fedelmente i dati sperimentali per grandi frequenze.

La funzione (5.17) soddisfa la legge di scala

$$\mathcal{U}(T_2, \omega) = \alpha^3 \mathcal{U}(T_1, \alpha \omega) \quad , \quad \text{dove } \alpha = \frac{T_1}{T_2}. \quad (5.20)$$

Sia $\omega_{\max}(T)$ il punto di massimo della funzione (5.17) al variare della frequenza ω con temperatura T fissata. Dalla relazione (5.20) segue

$$\frac{\omega_{\max}(T_1)}{T_1} = \frac{\omega_{\max}(T_2)}{T_2}, \quad (5.21)$$

chiamata legge dello spostamento di Wien.

5.4 Potenziali termodinamici

L'energia libera $F(T, V)$ si ottiene utilizzando la formula (2.27) in cui la densità di stati di singola particella —ovvero la densità di modi del campo— è mostrata in equazione (5.13),

$$F(T, V) = \frac{VkT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\hbar \omega / kT} \right). \quad (5.22)$$

Introducendo il cambio di variabili $y = \hbar \omega / kT$ ed integrando per parti, l'espressione (5.22) si può scrivere come

$$F(T, V) = -\frac{V(kT)^4}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{y^3 dy}{e^y - 1}. \quad (5.23)$$

Siccome

$$\int_0^\infty \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (5.24)$$

l'energia libera del gas di fotoni vale

$$F(T, V) = -\frac{\pi^2 V (kT)^4}{45 (\hbar c)^3}. \quad (5.25)$$

Dall'espressione (5.25) si ricava

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4\pi^2 V k^4 T^3}{45 (\hbar c)^3}, \quad (5.26)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (\hbar c)^3}. \quad (5.27)$$

Dalla uguaglianza $U = F + TS$, o equivalentemente dall'espressione (5.16), segue

$$U(T, V) = \frac{\pi^2 V (kT)^4}{15 (\hbar c)^3}. \quad (5.28)$$

Confrontando le formule (5.27) e (5.28) si ottiene l'equazione di stato per un gas di fotoni

$$PV = \frac{1}{3} U, \quad (5.29)$$

in cui il fattore $1/3$ discende dalla particolare dipendenza dell'energia di ciascun fotone dal valore dell'impulso. La capacità termica risulta

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{4\pi^2 V k^4 T^3}{15(\hbar c)^3}. \quad (5.30)$$

Infine, dalla relazione

$$\frac{cU}{4V} = \sigma_{SB} T^4, \quad (5.31)$$

si determina l'espressione per la costante di Stefan-Boltzmann

$$\sigma_{SB} = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2}. \quad (5.32)$$

5.5 Gas di fononi

Le piccole fluttuazioni di densità —rispetto ad uno stato di equilibrio per esempio di un fluido omogeneo— possono essere descritte da variabili locali di campo $\varrho(t, \mathbf{x})$ di piccola intensità. Lo sviluppo della lagrangiana del sistema al secondo ordine in potenze di $\varrho(t, \mathbf{x})$ corrisponde alla lagrangiana di un insieme di oscillatori armonici che, a livello classico, descrivono la propagazione di onde di tipo sonoro. Siccome una traslazione spaziale finita di tutti i costituenti (atomi o molecole) del materiale non modifica l'energia di tutto il sistema, le variabili di campo che descrivono le onde sonore entrano nella espressione della lagrangiana solamente attraverso le loro derivate spaziali e, per piccole ampiezze dell'onda sonora e per grandi lunghezze d'onda, l'equazione del moto assume approssimativamente la forma

$$\frac{\partial^2 \varrho(t, \mathbf{x})}{\partial t^2} - u^2 \nabla^2 \varrho(t, \mathbf{x}) = 0, \quad (5.33)$$

dove u denota la velocità di propagazione del suono nel mezzo considerato. A livello quantistico, lo spazio degli stati di questi oscillatori ha la struttura di uno spazio di Fock per particelle chiamate fononi. In accordo con l'equazione (5.33), l'energia $\varepsilon(\mathbf{k})$ di singolo fonone —nel sistema di riposo del fluido— è data da

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = u|\mathbf{p}| = \hbar u|\mathbf{k}|. \quad (5.34)$$

dove \mathbf{p} rappresenta l'impulso del fonone e \mathbf{k} denota il vettore d'onda. La dipendenza dell'energia di singola particella dal vettore d'onda o dall'impulso, ovvero la legge di dispersione, dipende dal materiale nel quale si propagano le onde sonore. Nel limite

$|\mathbf{k}| \rightarrow 0$, la legge di dispersione ha un andamento lineare in $|\mathbf{k}|$ e, per questo motivo, la relazione (5.34) è piuttosto generale.

Nell'intervallo di applicabilità della relazione (5.34), i potenziali termodinamici di un gas di fononi si possono ottenere dai potenziali termodinamici di un gas di fotoni modificando la velocità di propagazione e il numero di polarizzazioni. Nei reticoli cristallini, le fluttuazioni corrispondenti ad onde sonore possono avere tre possibili polarizzazioni: una polarizzazione longitudinale e due polarizzazioni trasverse, spesso corrispondenti a diverse leggi di dispersione.

Nel caso di un fluido omogeneo in cui si propagano solamente onde sonore longitudinali, l'energia libera di un gas di fononi vale

$$F(T, V) = -\frac{\pi^2 V (kT)^4}{90(\hbar u)^3}, \quad (5.35)$$

e la capacità termica assume la forma

$$C_V = \frac{2\pi^2 V k^4 T^3}{15(\hbar u)^3}. \quad (5.36)$$

5.6 Gas di quasi-particelle

Nel limite di basse temperatura, il comportamento termodinamico di ogni sistema macroscopico è determinato dalla struttura dei livelli energetici del sistema che appartengono ad un intorno dell'energia dello stato fondamentale. I dati sperimentali mostrano che, generalmente, questi livelli energetici sono strutturati in modo tale che —per quanto riguarda le loro proprietà termodinamiche— essi possono essere descritti per mezzo di un gas di quasi-particelle. Lo spettro in energia di una singola quasi-particella è specificato dalla cosiddetta relazione di dispersione, che è determinata dalla natura delle interazioni tra gli “atomi” o i “costituenti elementari” del sistema.

Consideriamo lo schema in cui il gas di quasi-particelle descrive le fluttuazioni termiche del sistema rispetto al suo stato fondamentale. In questo formalismo, il numero di quasi-particelle non è conservato —ed infatti tende a zero nel limite di temperatura assoluta nulla— e quindi il potenziale chimico delle quasi-particelle è nullo. Anche se il sistema è composto da “atomi” fortemente interagenti tra loro, come in un liquido quantistico, le quasi-particelle sono debolmente interagenti tra loro, ed è possibile determinare, con buona approssimazione, i potenziali termodinamici del sistema. Infatti, nel limite di bassa temperatura, la densità delle quasi-particelle assume valori sufficientemente bassi per cui le loro mutue interazioni producono effetti trascurabili.

Pertanto, le proprietà termiche dell'intero sistema sono essenzialmente determinate dalla forma della relazione di dispersione di una singola quasi-particella.

Sia $\varepsilon(\mathbf{p})$ l'energia di una quasi-particella nello stato labellato dal valore \mathbf{p} dell'impulso. La funzione $\varepsilon(\mathbf{p})$ può essere una funzione piuttosto complicata dell'impulso, che può essere ricavata dai dati sperimentali, oppure può essere dedotta—in qualche forma approssimata—dalla hamiltoniana relativa ai costituenti elementari del sistema. Siccome le proprietà delle quasi-particelle si riferiscono a caratteristiche efficaci dei moti collettivi dei costituenti, si può verificare il caso in cui l'energia $\varepsilon(\mathbf{p})$ dipenda in maniera non banale dalla temperatura, $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p}, T)$. Quando la relazione di dispersione $\varepsilon(\mathbf{p}, T)$ dipende in maniera non banale dalla temperatura, le usuali espressioni dei potenziali termodinamici—come sono derivati in fisica statistica—per un gas quasi-particelle debolmente interagenti non soddisfano le relazioni termodinamiche (o relazioni di Maxwell).

Più precisamente, se A rappresenta un potenziale termodinamico standard che viene calcolato in meccanica statistica quando l'energia $\varepsilon_0(\mathbf{p})$ di un singolo atomo non dipende dalla temperatura, si denoti con A_q il corrispondente potenziale termodinamico per un gas di quasi-particelle libere che è ottenuto da A per mezzo della sostituzione $\varepsilon_0(\mathbf{p}) \rightarrow \varepsilon(\mathbf{p}, T)$. Per esempio, l'energia libera F_q e l'energia interna U_q per un gas di quasi-particelle non interagenti con energia $\varepsilon(\mathbf{p}, T)$, che seguono la statistica di Fermi-Dirac, sono date da

$$F_q(T, V) = -\frac{kTVg}{h^3} \int d^3p \ln \left(1 + e^{-\varepsilon(\mathbf{p}, T)/kT} \right), \quad (5.37)$$

e

$$U_q(T, V) = \frac{Vg}{h^3} \int d^3p \frac{\varepsilon(\mathbf{p}, T)}{e^{\varepsilon(\mathbf{p}, T)/kT} + 1}, \quad (5.38)$$

dove g denota il fattore di degenerazione di spin. Quando le relazioni termodinamiche sono soddisfatte, l'entropia S è data da $S = -\partial F(T, V)/\partial T$; e poiché $F = U - TS$, si ricava $U = F - T(\partial F/\partial T)$. Tuttavia, se $[\partial \varepsilon(\mathbf{p}, T)/\partial T] \neq 0$, risulta

$$U_q \neq F_q - T \left(\frac{\partial F_q}{\partial T} \right)_V, \quad (5.39)$$

e pertanto le espressioni (5.37) and (5.38) non soddisfano le relazioni termodinamiche.

Oltre al loro accordo coi dati sperimentali, le relazioni termodinamiche codificano in qualche modo le leggi della termodinamica e sono necessarie dal punto di vista logico. La richiesta di validità delle relazioni termodinamiche è chiamata la consistenza

termodinamica. La consistenza termodinamica implica che, in generale, i potenziali termodinamici dei sistemi macroscopici non possono essere esattamente uguali ai potenziali A_q delle quasi-particelle. La presenza di termini aggiuntivi δA_q è necessaria per migliorare le espressioni A_q e garantire la correttezza delle combinazioni complete $A_q + \delta A_q$. Tipicamente, δA_q è specificata dal valore dell'energia di vuoto delle quasi-particelle. Un esempio di calcolo dell'energia di vuoto delle quasi-particelle verrà presentato nel caso degli elettroni di superconduzione.

La descrizione della fisica di bassa temperatura che è fornita dalle quasi-particelle rappresenta uno schema di calcolo fenomenologico in cui la relazione di dispersione di una singola quasi-particella può dipendere in maniera non banale dalle variabili macroscopiche del materiale $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon(\mathbf{p}, T, \mu, \dots)$. Quindi la non validità della consistenza termodinamica riguarda in realtà, oltre alla temperatura, anche altre variabili termodinamiche. In alcune circostanze, la dipendenza di ε da queste variabili è sufficientemente debole così che, in un limitato intervallo di variabilità, si può assumere che ε approssimativamente dipenda solamente dall'impulso. Ma in generale—ed in particolare in presenza di una transizione di fase—la dipendenza di ε dalle variabili macroscopiche non può essere trascurata; questa dipendenza sarà denotata semplicemente da $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p}, T)$.

Un possibile modo per connettere i potenziali termodinamici del sistema con le funzioni per le quasi-particelle è stato proposto da Landau, ed è basato sulla distribuzione delle quasi-particelle. L'unico potenziale termodinamico il cui valore assoluto è fissato, e non può venir modificato da costanti additive, è l'entropia S ,

$$S = k \ln \{ \text{numero di microstati per condizioni macroscopiche fissate} \}. \quad (5.40)$$

Siccome, nel limite di bassa temperatura, gli stati quantici del sistema sono descritti precisamente dal gas di quasi-particelle, l'entropia del sistema deve essere uguale all'entropia del gas di quasi-particelle. Per quasi-particelle non interagenti, il numero di microstati corrispondenti ad un macrostato fissato può essere determinato per mezzo della funzione di distribuzione $n_{\mathbf{p}}$ delle quasi-particelle. Infatti, nel caso della statistica di Fermi-Dirac, l'analogo del funzionale- H di Boltzmann (1.29) è dato da

$$S = -\frac{Vgk}{h^3} \int d^3p [n_{\mathbf{p}} \ln n_{\mathbf{p}} + (1 - n_{\mathbf{p}}) \ln(1 - n_{\mathbf{p}})]. \quad (5.41)$$

Nel caso di particelle con potenziale chimico nullo, l'entropia rappresenta il potenziale termodinamico per le variabili (U, V) . Questo significa che, per energia e volume (U, V) fissati, lo stato termico di equilibrio per il sistema corrisponde ad un massimo di S . Perciò, la distribuzione $n_{\mathbf{p}}$ può essere determinata dalla richiesta che, per variabili (U, V) fissate, la variazione di S rispetto ad un generica fluttuazione $\delta n_{\mathbf{p}}$ debba

annullarsi. Il principio variazionale condizionato corrispondente assume la forma

$$\frac{\delta S}{\delta n_{\mathbf{p}}} - \lambda \frac{\delta U}{\delta n_{\mathbf{p}}} = 0, \quad (5.42)$$

dove il valore del moltiplicatore di Lagrange λ è dato da $\lambda = 1/T$ come conseguenza della relazione di Maxwell $TdS - dU - PdV = 0$. A causa della dipendenza esplicita (5.41) di S da V , non è necessario introdurre un moltiplicatore di Lagrange per il volume. Siccome una variazione di $n_{\mathbf{p}}$ origina la seguente modifica del valore dell'energia

$$\delta U = \frac{Vg}{h^3} \int d^3p \varepsilon(\mathbf{p}, T) \delta n_{\mathbf{p}}, \quad (5.43)$$

la soluzione dell'equazione (5.42) è data precisamente dalla distribuzione di Fermi-Dirac

$$n_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p}, T)/kT} + 1}, \quad (\text{per fermioni}). \quad (5.44)$$

Usando l'equazione (5.44) si possono calcolare alcune variabili macroscopiche. Tuttavia, la sola conoscenza della distribuzione (5.44) —o unicamente dell'entropia $S(T, V)$ — non è sufficiente per determinare tutti i potenziali termodinamici del sistema; per esempio, le espressioni complete dell'energia libera F e della energia interna U non si possono derivare dall'equazione (5.44). Come menzionato in precedenza, per questo scopo è necessario conoscere l'energia di vuoto delle quasi-particelle.

Quando le quasi-particelle seguono la statistica di Bose-Einstein, l'entropia dipende dalla funzione di distribuzione tramite la relazione

$$S = -\frac{Vgk}{h^3} \int d^3p [n_{\mathbf{p}} \ln n_{\mathbf{p}} - (1 + n_{\mathbf{p}}) \ln(1 + n_{\mathbf{p}})]. \quad (5.45)$$

In questo caso, il principio variazionale (5.42) ha come soluzione la distribuzione di Bose-Einstein

$$n_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p}, T)/kT} - 1}, \quad (\text{per bosoni}). \quad (5.46)$$

6 Transizioni di fase e fugacità

L'insieme statistico gran-canonical permette di descrivere le transizioni di fase dei fluidi costituiti da un tipo fissato di molecole in maniera piuttosto generale. In questo capitolo si considerano le transizioni di fase nel limite di grandi numeri quantici — ovvero nel contesto descritto dalla meccanica classica — e le loro connessioni con gli zeri della funzione di granpartizione nel piano complesso della fugacità.

Si consideri per semplicità un gas monatomico costituito da N molecole la cui hamiltoniana vale

$$H(N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} W(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|), \quad (6.1)$$

dove $W(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$ denota l'energia potenziale di interazione tra la i -esima e la j -esima molecola. La tipica dipendenza dalla distanza r del potenziale intermolecolare $W(r)$ è mostrato in Figura 6.1.

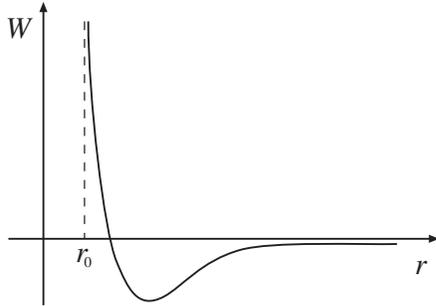


Figura 6.1. Potenziale intermolecolare.

In accordo coi dati sperimentali, si assuma che il potenziale intermolecolare determini una distanza minima r_0 di avvicinamento tra le molecole. Questo significa che per distanze $r < r_0 \neq 0$ l'energia potenziale tende formalmente a divergere, ovvero assume valori molto maggiori dell'energia disponibile per una molecola del sistema. La presenza di diverse fasi termodinamiche per il sistema si manifesta per esempio nelle proprietà di analiticità del potenziale di Gibbs e delle sue derivate rispetto alla fugacità.

Utilizzando l'insieme gran-canonical, risulta utile considerare le proprietà di analiticità della pressione in funzione della fugacità. Per temperature sufficientemente elevate, o per gas sufficientemente diluiti, gli effetti quantistici sono generalmente trascurabili, ma anche in approssimazione semiclassica il sistema può manifestare una transizione di fase. Verranno ora considerati alcuni aspetti della fisica classica, che sono collegati con le transizioni di fase, come sono descritti per esempio in [6,7].

6.1 Funzione di granpartizione

La funzione di partizione $Q_N(T, V)$ per un gas di N molecole vale

$$Q_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int (dp dq)^{3N} e^{-H(N)/kT} = \frac{1}{\lambda_T^{3N} N!} \int (dq)^{3N} e^{-H_I(N)/kT}, \quad (6.2)$$

dove λ_T denota la lunghezza d'onda termica

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}, \quad (6.3)$$

e

$$H_I(N) = \sum_{i<j} W(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|). \quad (6.4)$$

Si noti che $Q_N(T, V) \geq 0$. Inoltre, a causa del fatto che esiste una distanza minima r_0 di avvicinamento tra le molecole, il volume fissato V può contenere un numero di molecole non superiore ad un numero massimo \bar{N} di molecole. Questo significa che

$$Q_N(T, V) = 0 \quad \text{quando} \quad N > \bar{N}. \quad (6.5)$$

La funzione di granpartizione $\mathcal{Q}(T, V, z)$ è data da

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(T, V, z) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(T, V) = \sum_{N=0}^{\bar{N}} z^N Q_N(T, V) \\ &= 1 + zQ_1(T, V) + z^2Q_2(T, V) + \cdots + z^{\bar{N}}Q_{\bar{N}}(T, V), \end{aligned} \quad (6.6)$$

dove la variabile z indica la fugacità,

$$z = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right), \quad (6.7)$$

in cui μ denota il valore del potenziale chimico. Come mostrato in equazione (6.6), la funzione di granpartizione è un polinomio in z con coefficienti reali positivi. Quindi $\mathcal{Q}(T, V, z)$ è una funzione crescente di z sull'asse reale positivo di z . Mentre nel piano complesso z , gli \bar{N} zeri di $\mathcal{Q}(T, V, z)$ non giacciono sulla semiretta reale $z \geq 0$, poiché i coefficienti $Q_N(T, V)$ del polinomio in z sono tutti positivi.

Nel piano complesso z , gli zeri del polinomio $\mathcal{Q}(T, V, z)$ appaiono a coppie coniugate fuori dalla retta reale, oppure appartengono alla semiretta reale $z < 0$; come risulta dall'espressione (6.6), l'origine $z = 0$ non rappresenta una radice di $\mathcal{Q}(T, V, z)$.

Per V fissato, l'equazione di stato per il sistema si può esprimere in forma parametrica attraverso le due equazioni seguenti,

$$P = \frac{kT}{V} \ln \mathcal{Q}(T, V, z), \quad (6.8)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Q}(T, V, z). \quad (6.9)$$

La fugacità z rappresenta il parametro il cui valore, determinato attraverso l'equazione (6.9), va inserito nell'espressione (6.8). In realtà, le equazioni (6.8) e (6.9) sono valide solamente nel limite termodinamico, in cui $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ tenendo il rapporto N/V finito. Volendo per il momento considerare il caso in cui il valore di V è fissato e finito, occorre specificare che tale valore deve essere sufficientemente elevato in modo tale che le equazioni (6.8) e (6.9) siano approssimativamente valide, cioè siano valide a meno di piccole correzioni. In queste condizioni, la funzione $\ln \mathcal{Q}(T, V, z)$ approssima il rapporto $-\Omega(T, V, z)/kT$ dove Ω denota il granpotenziale. Siccome Ω rappresenta una quantità estensiva, mentre T e z sono variabili intensive, si ricava

$$\ln \mathcal{Q}(T, V, z) \cong V f(T, z). \quad (6.10)$$

Questa equazione significa che, per grandi valori del volume ovvero nel limite $V \rightarrow \infty$, il termine dominante dello sviluppo di $\ln \mathcal{Q}(T, V, z)$ in potenze di V è lineare in V , e tutti i termini rimanenti sono trascurabili rispetto al termine dominante. Allora dalla equazione (6.9) segue che z dipende dal volume V solo per mezzo della variabile $1/v = N/V$, ovvero $z = z(T, v)$. E l'equazione (6.8) mostra che il termine dominante della pressione P , a sua volta, dipende dal volume solamente attraverso la variabile z , ossia $P = P(z(T, v), T)$.

Esplicitando la dipendenza da z delle equazioni (6.8) e (6.9), si ha

$$P = \frac{kT}{V} \ln \left[1 + zQ_1(T, V) + z^2Q_2(T, V) + \dots + z^{\bar{N}}Q_{\bar{N}}(T, V) \right], \quad (6.11)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} \frac{zQ_1(T, V) + 2z^2Q_2(T, V) + \dots + \bar{N}z^{\bar{N}}Q_{\bar{N}}(T, V)}{1 + zQ_1(T, V) + z^2Q_2(T, V) + \dots + z^{\bar{N}}Q_{\bar{N}}(T, V)}. \quad (6.12)$$

La variabile $(N/V) = 1/v$ può assumere valori compresi tra il valore minimo 0 e il valore massimo $(\bar{N}/V) = 1/v_0$. Come mostrato nella sezione seguente, per ogni valore di $1/v$ compreso tra 0 e $1/v_0$, esiste un unico valore reale di z , appartenente al semiasse reale non-negativo $z \geq 0$, che verifica l'equazione (6.12).

Per V fissato, nel piano complesso z esiste un intorno D_∞ del semiasse reale non-negativo, $z \geq 0$, che non contiene radici del polinomio $\mathcal{Q}(T, V, z)$. Pertanto le equazioni (6.11) e (6.12) mostrano che, nella regione D_∞ , P e $1/v$ sono entrambe funzioni analitiche di z . Quindi sostituendo il parametro z nell'espressione della pressione, risulta che P è una funzione analitica di v nell'intervallo $0 \leq (1/v) \leq (1/v_0)$. Questa analiticità implica che il sistema si trova in una unica e ben definita fase termodinamica. In particolare, la pressione P assume un valore reale positivo, vedi equazione (6.11). Inoltre,

$$\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial P}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{kT}{vz} \frac{\partial z}{\partial v}; \quad (6.13)$$

e siccome, vedi equazione (6.19),

$$\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial z} > 0, \quad (6.14)$$

si ottiene

$$\frac{\partial P}{\partial v} < 0. \quad (6.15)$$

L'equazione (6.15) è in accordo con le disuguaglianze termodinamiche e, soprattutto, è in accordo con i dati sperimentali riguardanti un fluido omogeneo che si trova in una unica fase termodinamica.

6.1.1 Fugacità e densità

La funzione $1/v$ di z mostrata in equazione (6.12) si annulla quando $z = 0$ e tende al valore asintotico $1/v_0 = \bar{N}/V$ nel limite $z \rightarrow \infty$. Inoltre, $1/v$ è una funzione crescente di z nel semiasse reale $z \geq 0$; infatti la derivata prima vale

$$z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v}(z) = \frac{1}{V} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{V} [\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2], \quad (6.16)$$

in cui

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_N N z^N Q_N(T, V)}{\sum_N z^N Q_N(T, V)}, \quad (6.17)$$

e

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\sum_N N^2 z^N Q_N(T, V)}{\sum_N z^N Q_N(T, V)}, \quad (6.18)$$

Siccome $\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle > 0$, si ottiene

$$z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v}(z) > 0. \quad (6.19)$$

Questo significa che, per ogni fissato valore di $1/v$ compreso tra 0 e $1/v_0$, esiste un unico valore di z che soddisfa l'equazione (6.12).

6.2 Limite termodinamico

Il limite termodinamico delle equazioni (6.8) e (6.9) è definito dal limite $V \rightarrow \infty$ e $N \rightarrow \infty$ mantenendo il rapporto $N/V = 1/v = \text{costante}$ e finito. All'aumentare di V , il grado \overline{N} del polinomio $Q(T, V, z)$ aumenta; questo significa che, nel piano complesso z , oltre allo spostamento della posizione delle radici di $Q(T, V, z)$ si verifica anche un aumento del numero di radici.

Il comportamento analitico delle funzioni che appaiono nelle equazioni (6.8) e (6.9) è stato analizzato da Lee e Yang [8]. Il primo risultato di Lee-Yang afferma che il limite

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Q(T, V, z) \quad (6.20)$$

esiste per ogni z sull'asse reale positivo $z > 0$ e definisce una funzione reale continua e non decrescente di z . Pertanto il valore della pressione che soddisfa l'equazione (6.8) risulta ben definito nel limite termodinamico.

All'aumentare di V , nuove radici di $Q(T, V, z)$ appaiono nel piano complesso z e, eventualmente, si potrebbe verificare l'esistenza di un punto z_0 di accumulazione per le radici sull'asse reale non-negativo $z \geq 0$. In questo caso, come mostrato in Figura 6.2, l'asse reale $z \geq 0$ risulterebbe allora diviso in due parti: un segmento in cui z varia entro $0 \leq z < z_0$ e la semiretta in cui $z > z_0$. Nell'esempio considerato, si assuma che esistano due regioni D_1 e D_2 del piano complesso z —come indicato in Figura 6.2— ciascuna delle quali non contiene radici di $Q(T, V, z)$ al variare di V .

Il secondo risultato di Lee-Yang stabilisce che, per ogni z appartenente alla regione D_1 —oppure alla regione D_2 —, il limite (6.20) converge uniformemente ad una funzione analitica in D_1 (oppure D_2).

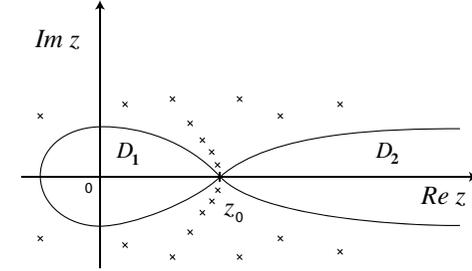


Figura 6.2. Punto di accumulazione per le radici di Q nel piano complesso z .

Separatamente in ciascuna di queste due regioni, valgono allora le proprietà discusse per V finito, ovvero il sistema si trova in una sola fase termodinamica. Queste due fasi non coincidono, altrimenti la pressione sarebbe descritta da una funzione analitica anche in z_0 . Il punto $z = z_0$ corrisponde ad uno stato in cui si ha coesistenza di due diverse fasi per il sistema e il passaggio di z attraverso il punto z_0 corrisponde ad una transizione di fase.

In effetti, la funzione $P(z)$ è continua al variare di z , ma può succedere che una derivata di ordine opportuno di $P(z)$ rispetto a z sia discontinua nel punto $z = z_0$. Secondo la classificazione di Ehrenfest, se la derivata prima di $P(z)$ è discontinua in $z = z_0$, allora la transizione di fase è di prima specie. Se la derivata prima è continua mentre la derivata seconda di $P(z)$ è discontinua in $z = z_0$, allora la transizione di fase è di seconda specie. E così di seguito.

6.3 Un esempio formale

Si assuma che, in opportune unità e a temperatura fissata, la funzione di granpartizione assuma [7] la forma

$$Q(V, z) = \frac{(1+z)^V (1-z^V)}{(1-z)}, \quad (6.21)$$

in cui, per semplificare la discussione, V possa assumere solo valori interi positivi $V \in \mathbb{N}$. Il valore $z = -1$ corrisponde ad una radice del polinomio (6.21) con molteplicità V . Le rimanenti radici di $Q(V, z)$ appartengono al cerchio unitario nel piano complesso z e coincidono con le radici V -esime dell'unità ad esclusione di $z = 1$,

$$z = e^{2i\pi n/V}, \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots, (V-1). \quad (6.22)$$

Nel limite termodinamico $V \rightarrow \infty$ l'insieme delle radici del polinomio (6.21) possiede un punto di accumulazione sull'asse reale positivo nel punto $z = 1$. Esistono due domini nel piano complesso z che non possiedono radici di $Q(V, z)$ e contengono al loro interno parti della retta reale positiva. In particolare, la retta reale $z > 0$ resta divisa in due parti: il segmento $0 < z < 1$ e la semiretta $z > 1$. Quindi il sistema descritto dalla funzione di granpartizione (6.21) possiede due distinte fasi termodinamiche.

Il valore della "pressione" è dato da

$$P = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \left[\frac{(1+z)^V (1-z^V)}{(1-z)} \right] = \begin{cases} \ln(1+z) & \text{per } z \leq 1; \\ \ln(1+z) + \ln z & \text{per } z \geq 1, \end{cases} \quad (6.23)$$

ed è una funzione continua anche in $z = 1$. D'altra parte, per la densità $1/v$ si ottiene

$$\frac{1}{v} = z \frac{\partial P}{\partial z} = \begin{cases} \frac{z}{1+z} & \text{per } z < 1; \\ \frac{z}{1+z} + 1 & \text{per } z > 1. \end{cases} \quad (6.24)$$

Siccome la derivata prima di P possiede una discontinuità (nel punto di coesistenza delle fasi $z = 1$), la transizione di fase è di prima specie.

Risulta utile distinguere tre regioni per i valori del volume v .

- Quando $2 < v$, si trova $z = 1/(v-1)$, e quindi $1+z = v/(v-1)$.
- Nell'intervallo $(2/3) \leq v \leq 2$, si ha $z = 1$.
- Quando $(1/2) < v \leq (2/3)$ si ricava $z = (1-v)/(2v-1)$ e $1+z = v/(2v-1)$.

Esprimendo z in funzione della densità $1/v$ per mezzo dell'equazione (6.24), e sostituendo il valore così trovato di z nella relazione (6.23) si ottiene l'equazione di stato, $P = P(v)$,

$$P = \begin{cases} \ln \left[\frac{v(1-v)}{(2v-1)^2} \right] & \text{per } (1/2) < v \leq (2/3); \\ \ln 2 & \text{per } (2/3) \leq v \leq 2; \\ \ln \left[\frac{v}{(1-v)} \right] & \text{per } 2 < v. \end{cases} \quad (6.25)$$

Nel piano (P, v) , il grafico della funzione (6.25) è indicato in Figura 6.3.

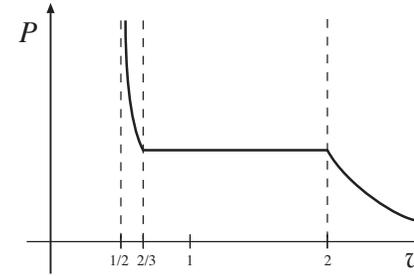


Figura 6.3. Isoterma per transizione di fase di prima specie.

7 Descrizione di Landau della rottura di simmetria

Nelle transizioni di fase di prima specie, le derivate prime del potenziale di Gibbs $\Phi(T, P)$ —quali l'entropia $S = -\partial\Phi/\partial T$ e il volume $V = \partial\Phi/\partial P$ — presentano una discontinuità che si manifesta nella presenza di un calore latente di transizione ed in una repentina variazione del volume specifico. Invece le transizioni di fase di seconda specie sono dette transizioni di fase continue poiché Φ e le sue derivate prime sono continue, e mostrano discontinuità —o singolarità— nelle derivate seconde del potenziale di Gibbs come, per esempio, nella capacità termica del sistema.

Una descrizione fenomenologica particolarmente significativa delle transizioni di fase di seconda specie è stata fornita [1,9] da Landau. Nella teoria di Landau, il passaggio tra due diverse fasi termodinamiche viene collegato con una modifica delle proprietà di simmetria del sistema e con il manifestarsi della invarianza di scala al punto critico; entrambi questi fenomeni sono confermati dai dati sperimentali ed hanno un ruolo fondamentale nei fenomeni critici.

7.1 Parametro d'ordine

La teoria di Landau assume l'esistenza di un parametro d'ordine che caratterizza le fasi del sistema. Per esempio, per descrivere la transizione di fase paramagnetica/ferromagnetica, un possibile parametro d'ordine è dato dal vettore \mathbf{M} di magnetizzazione del materiale. Il valore $\mathbf{M} = 0$ caratterizza la cosiddetta fase simmetrica (o disordinata), mentre nella fase asimmetrica (o fase con rottura di simmetria, o fase ordinata) si ha $\mathbf{M} \neq 0$. Al diminuire della temperatura, il passaggio del sistema dalla fase disordinata alla fase ordinata si verifica alla temperatura critica. Si noti che, in ciascun stato termico di equilibrio per il sistema, il valore della magnetizzazione \mathbf{M} non rappresenta una variabile indipendente; infatti, il valore osservato di \mathbf{M} è una funzione delle variabili termodinamiche che caratterizzano lo stato di equilibrio, come per esempio la temperatura T , il volume V o la pressione P . Avendo fissato i valori di alcune variabili termodinamiche, si pone quindi il problema di determinare qual è il valore di \mathbf{M} assunto dal sistema. Come ha fatto notare Landau, la soluzione di questo problema è la seguente. Il valore assunto dal parametro d'ordine è tale da minimizzare il potenziale termodinamico corrispondente alle variabili termodinamiche fissate. Quindi, nella teoria di Landau:

- inizialmente si assume che, oltre alle variabili termodinamiche usuali, anche il parametro d'ordine possa considerarsi un variabile indipendente;

- gli opportuni potenziali termodinamici —quali l'energia libera o il potenziale di Gibbs— vengono allora espressi anche in funzione del parametro d'ordine. I potenziali termodinamici in cui il parametro d'ordine è considerato una variabile indipendente saranno denotati col nome di potenziali condizionati;
- il valore del parametro d'ordine realmente osservato in Natura è quello che minimizza il potenziale termodinamico condizionato. I valori dei potenziali condizionati al punto di minimo nel parametro d'ordine rappresentano i potenziali termodinamici usuali.

7.2 Potenziale di Gibbs

Nel caso della transizione paramagnetica/ferromagnetica, per esempio, si assume che il potenziale di Gibbs condizionato $\Phi(T, P, \mathbf{M})$ ammetta uno sviluppo in potenze delle componenti cartesiane di \mathbf{M} . Argomenti di simmetria determinano, almeno in parte, la struttura di tale sviluppo. In particolare, assumendo che l'hamiltoniana del sistema sia invariante per rotazioni spaziali, i primi termini di tale sviluppo devono essere del tipo

$$\Phi(T, P, \mathbf{M}) = \Phi_0(T, P) + \alpha_2(T, P)|\mathbf{M}|^2 + \alpha_4(T, P)|\mathbf{M}|^4, \quad (7.1)$$

dove $\Phi_0(T, P)$, $\alpha_2(T, P)$ e $\alpha_4(T, P)$ sono opportune funzioni della temperatura e della pressione. Per un valore fissato della pressione, sia T_c la temperatura di transizione tra la fase paramagnetica e la fase ferromagnetica. Sperimentalmente si osserva che

$$\begin{cases} |\mathbf{M}| = 0 & \text{per } T > T_c; \\ |\mathbf{M}| \neq 0 & \text{per } T < T_c. \end{cases} \quad (7.2)$$

Il valore della magnetizzazione caratterizza le due fasi, e rappresenta quindi un possibile parametro d'ordine. I valori (7.2) del parametro d'ordine nello stato termico di equilibrio devono risultare minimi del potenziale condizionato (7.1). Allora è naturale ipotizzare che, in un intorno di T_c , la dipendenza dalla temperatura dei parametri $\alpha_2(T, P)$ e $\alpha_4(T, P)$ si possa approssimare mediante

$$\begin{cases} \alpha_2(T, P) = \frac{1}{2}\alpha(P)(T - T_c) & \text{con } \alpha(P) > 0; \\ \alpha_4(T, P) = \frac{1}{4}\beta(P) & \text{con } \beta > 0. \end{cases} \quad (7.3)$$

Il potenziale di Gibbs condizionato vale perciò

$$\Phi(T, P, \mathbf{M}) = \Phi_0(T, P) + \frac{1}{2}\alpha(P)(T - T_c)|\mathbf{M}|^2 + \frac{1}{4}\beta(P)|\mathbf{M}|^4. \quad (7.4)$$

Si noti che il coefficiente del termine quadratico nella magnetizzazione cambia segno al variare della temperatura tra $T > T_c$ e $T < T_c$; mentre il termine quartico nella magnetizzazione è sempre positivo e garantisce la stabilità del sistema.

7.3 Minimi del potenziale e rottura spontanea di simmetria

La condizione di stazionarietà, al minimo del potenziale termodinamico (7.4), è data da

$$\frac{\delta\Phi}{\delta M_i} = 0 = \alpha(T - T_c) M_i + \beta |\mathbf{M}|^2 M_i . \quad (7.5)$$

I minimi della funzione (7.4) sono

$$\mathbf{M} = 0 \quad , \quad \text{per } T > T_c , \quad (7.6)$$

e

$$|\mathbf{M}| = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}(T_c - T)} \quad , \quad \text{per } T < T_c . \quad (7.7)$$

Le espressioni (7.6) e (7.7) forniscono il valore della magnetizzazione spontanea del materiale ferromagnetico al variare della temperatura, vedi Figura 7.1. Pertanto

$$-\left(\frac{\partial|\mathbf{M}|}{\partial T}\right) = \begin{cases} \frac{1}{2}\sqrt{\alpha/\beta}(T_c - T) & \text{per } T < T_c ; \\ 0 & \text{per } T > T_c . \end{cases} \quad (7.8)$$

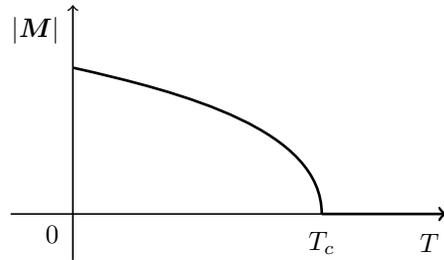


Fig.7.1. Magnetizzazione spontanea al variare della temperatura.

Quando $T > T_c$ la magnetizzazione spontanea è nulla ed il materiale appare simmetrico per rotazioni spaziali generiche (fase simmetrica). Quando $T < T_c$ invece, il materiale possiede una magnetizzazione spontanea descritta da un vettore \mathbf{M} di

intensità non nulla mostrata in equazione (7.7) e direzione fissa. Pertanto, nello stato termodinamico di equilibrio, il ferromagnete non è più invariante per rotazioni spaziali generiche; esso è invariante solo per rotazioni spaziali attorno all'asse diretto come il vettore \mathbf{M} . Quindi nella transizione di fase paramagnetica/ferromagnetica la simmetria dello stato termico del sistema subisce una modifica. Per $T > T_c$, il gruppo di simmetria dello stato di equilibrio coincide con l'intero gruppo $SO(3)$ delle rotazioni spaziali (fase simmetrica). Mentre per $T < T_c$, il gruppo di simmetria contiene solamente le rotazioni attorno ad un asse fissato, e coincide pertanto col sottogruppo $SO(2)$ (fase asimmetrica). Nel passaggio da paramagnete a ferromagnete, il gruppo di simmetria dello stato di equilibrio termodinamico si riduce; questo fenomeno viene indicato come *rottura spontanea di simmetria*. In questo caso, il *pattern* di rottura è dato da

$$SO(3) \longrightarrow SO(2) . \quad (7.9)$$

7.4 Capacità termica

Il valore del potenziale di Gibbs per il sistema è dato dal valore del potenziale condizionato (7.4) nel punto di minimo per il parametro d'ordine, ovvero

$$\Phi(T, P) = \begin{cases} \Phi_0(T, P) & \text{per } T > T_c ; \\ \Phi_0(T, P) - \alpha^2(P)(T - T_c)^2/4\beta(P) & \text{per } T < T_c . \end{cases} \quad (7.10)$$

L'entropia $S(T, P)$ vale

$$S = -\frac{\partial\Phi(T, P)}{\partial T} = \begin{cases} -\partial\Phi_0(T, P)/\partial T & \text{per } T > T_c ; \\ -\partial\Phi_0(T, P)/\partial T + \alpha^2(T - T_c)/2\beta & \text{per } T < T_c , \end{cases} \quad (7.11)$$

ed è continua al punto di transizione $T = T_c$. Invece la capacità termica C_P , che è data da

$$C_P = T \frac{\partial S}{\partial T} = \begin{cases} -T\partial^2\Phi_0/\partial T^2 & \text{per } T > T_c ; \\ -T\partial^2\Phi_0/\partial T^2 + \alpha^2 T/2\beta & \text{per } T < T_c , \end{cases} \quad (7.12)$$

presenta una discontinuità al punto di transizione

$$\Delta C_P = C_P \Big|_{T=T_c-0} - C_P \Big|_{T=T_c+0} = \frac{\alpha^2}{2\beta} T_c . \quad (7.13)$$

Siccome β è positivo, in un intorno della temperatura critica la capacità termica della fase asimmetrica è maggiore della capacità termica della fase simmetrica. Oltre alla capacità termica, anche il coefficiente di dilatazione e la compressibilità del sistema presentano delle discontinuità al punto di transizione. Sia $P = P(T)$ la curva dei punti di transizione. Il volume $V = (\partial\Phi/\partial P)_T$ non presenta discontinuità nei punti critici; derivando la relazione $\Delta V = 0$ rispetto alla temperatura lungo la linea di transizione, si ricava

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (7.14)$$

Similmente, derivando nella temperatura la relazione $\Delta S = 0$ lungo la linea di transizione ed utilizzando l'identità $(\partial V/\partial T)_P = \partial^2\Phi(T, P)/\partial P\partial T = (\partial S/\partial P)_T$, si ottiene

$$\Delta C_P = T \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (7.15)$$

Le equazioni (7.14) e (7.15) mettono in relazione la discontinuità della capacità termica C_P con le discontinuità del coefficiente di dilatazione termica $\alpha_{dil} = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ e della compressibilità isoterma $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$. Utilizzando come variabili indipendenti la temperatura ed il volume, dalla relazione $\Delta P = 0$ che è valida lungo la curva di transizione, si deduce

$$\Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (7.16)$$

Mentre dalla relazione $\Delta S = 0$ segue

$$\Delta C_V = -T \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (7.17)$$

7.5 Campo magnetico esterno

In presenza di un campo magnetico esterno \mathbf{H} , il potenziale di Gibbs condizionato assume la forma

$$\Phi(T, P, \mathbf{M}) = \Phi_0(T, P) - \mathbf{M}\mathbf{H} + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)|\mathbf{M}|^2 + \frac{1}{4}\beta|\mathbf{M}|^4. \quad (7.18)$$

La condizione di minimo

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\mathbf{M}} = 0 = -\mathbf{H} + \alpha(T - T_c)\mathbf{M} + \beta|\mathbf{M}|^2\mathbf{M}, \quad (7.19)$$

può essere risolta, per $T > T_c$, in maniera perturbativa in potenze di \mathbf{H} . All'ordine più basso si ottiene

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\alpha(T - T_c)}\mathbf{H}. \quad (7.20)$$

Quindi la suscettività isoterma,

$$\chi_T = \left(\frac{\partial|\mathbf{M}|}{\partial|\mathbf{H}|} \right)_{\mathbf{H} \rightarrow 0}, \quad (7.21)$$

è data da

$$\chi_T = \frac{1}{\alpha(T - T_c)}, \quad \text{per } T > T_c. \quad (7.22)$$

L'espressione (7.22) prende il nome di Legge di Curie-Weiss. Considerando il modulo dei vettori che appaiono in equazione (7.19) si ottiene

$$|\mathbf{H}| = \alpha(T - T_c)|\mathbf{M}| + \beta|\mathbf{M}|^3, \quad (7.23)$$

e prendendo la derivata in $|\mathbf{H}|$ si ricava

$$\left(\frac{\partial|\mathbf{M}|}{\partial|\mathbf{H}|} \right) = \frac{1}{\alpha(T - T_c) + 3\beta|\mathbf{M}|^2}. \quad (7.24)$$

D'altra parte, quando $T < T_c$, nel limite $\mathbf{H} \rightarrow 0$ il modulo della magnetizzazione assume il valore di minimo per il potenziale mostrato in equazione (7.7). Quindi la suscettività isoterma nella fase ferromagnetica è prevista essere

$$\chi_T = \frac{1}{2\alpha(T - T_c)}, \quad \text{per } T < T_c. \quad (7.25)$$

7.6 Rottura spontanea di simmetria

Nel limite in cui la temperatura tende allo zero assoluto, lo stato termodinamico del ferromagnete coincide con il suo stato fondamentale $|\Omega_0\rangle$. Tutte le proprietà del sistema quantistico ferromagnete —come quelle di un qualunque sistema fisico— si possono ricavare dall'insieme dei valori medi sullo stato fondamentale di tutti gli operatori corrispondenti alle variabili del sistema,

$$\{ \text{valori medi} \} = \langle \Omega_0 | \{ \text{operatori che rappresentano variabili} \} | \Omega_0 \rangle. \quad (7.26)$$

In particolare, il valor medio dell'operatore magnetizzazione \mathbf{M}_{op} risulta non nullo

$$\langle \Omega_0 | \mathbf{M}_{op} | \Omega_0 \rangle = \mathbf{M} \neq 0. \quad (7.27)$$

Questo significa che lo stato $|\Omega_0\rangle$ non è invariante per rotazioni, ovvero non è invariante per trasformazioni appartenenti al gruppo $SO(3)$. Benché l'hamiltoniana del ferromagnete sia invariante per trasformazioni di $SO(3)$, lo stato fondamentale non è $SO(3)$ -invariante; lo stato $|\Omega_0\rangle$ è invariante solamente per trasformazioni di un sottogruppo $SO(2)$. Questo fenomeno viene chiamato rottura spontanea di simmetria.

Più precisamente, per ogni trasformazione di $SO(3)$ che non lascia invariante i valori medi (7.26) non esiste un operatore unitario nello spazio degli stati del sistema che implementa tale trasformazione su tutte le osservabili. In un qualunque sistema fisico descritto dalla meccanica quantistica —che possiede quindi un numero finito di gradi di libertà— ogni trasformazione di simmetria sulle osservabili è implementato da un operatore unitario (od antiunitario) nello spazio degli stati. Quindi in meccanica quantistica non si ha mai rottura spontanea di simmetria. Invece il sistema del ferromagnete possiede —nel limite termodinamico— infiniti gradi di libertà, per questo motivo si può manifestare la rottura spontanea di simmetria.

In realtà ogni ferromagnete che esiste in Natura possiede un numero molto elevato, ma finito, di gradi di libertà. Quindi non si dovrebbe realizzare rottura spontanea di simmetria. Tuttavia, è un fatto sperimentale che ogni ferromagnete reale possiede —per temperature sufficientemente basse— magnetizzazione non nulla e quindi mostra rottura spontanea di simmetria. Elaborare sulla soluzione di questo problema risulta utile per comprendere il concetto di rottura spontanea di simmetria.

Si consideri un sistema quantistico con un solo grado di libertà (una particella vincolata a muoversi su una retta), in cui l'energia potenziale $U(q)$ è simmetrica per parità $P: q \rightarrow -q$, e assume la forma mostrata in Figura 7.2.

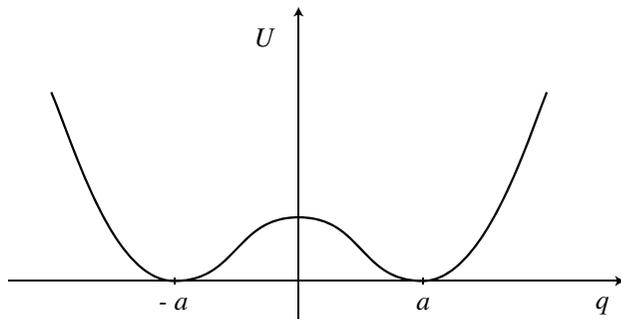


Fig.7.2. Potenziale con due minimi in meccanica quantistica.

Benché il potenziale $U(q)$ possieda due minimi, la funzione d'onda dello stato fondamentale è simmetrica per parità; il valor medio di q sullo stato fondamentale è nullo e non si ha rottura spontanea della simmetria P . Se il sistema viene posto inizialmente in uno stato descritto da una funzione d'onda strettamente concentrata attorno a $q = a$, durante l'evoluzione temporale il sistema può transire ad uno stato con funzione d'onda centrata in $q = -a$. Infatti, la particella può passare da un minimo all'altro del potenziale per effetto tunnel.

Si consideri ora il ferromagnete. Allo zero assoluto l'energia libera coincide con l'energia E la quale, includendo anche le fluttuazioni spaziali della magnetizzazione, assume la forma (all'ordine più basso in potenze di $\mathbf{M}(\mathbf{x})$)

$$E = E_0 + \int_V d^3x \left(\frac{1}{2} \gamma \frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{x})}{\partial x_i} \frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{x})}{\partial x_i} - \frac{1}{2} \alpha T_c |\mathbf{M}(\mathbf{x})|^2 + \frac{1}{4} \beta |\mathbf{M}(\mathbf{x})|^4 \right). \quad (7.28)$$

Per ragioni di stabilità, il coefficiente γ deve essere positivo. L'energia (7.28) possiede vari minimi. Se il sistema viene posto inizialmente in uno stato in cui il valore \mathbf{M} del vettore magnetizzazione (per ogni \mathbf{x}) è non nullo e coincide con un punto di minimo del potenziale, al passare del tempo il sistema non effettua alcuna transizione ad un altro punto di minimo. Nel ferromagnete non si verifica effetto tunnel. Questo comportamento dei sistemi ferromagnetici può essere parzialmente compreso per mezzo del seguente argomento.

Si immagini di modificare l'orientazione della magnetizzazione in una regione approssimativamente sferica di raggio R , come mostrato in Figura 7.3. Continuando ad aumentare il volume di questa regione si potrebbe cambiare, nel limite $R \rightarrow \infty$, la magnetizzazione di tutto il ferromagnete e passare così da un minimo di E ad un altro. Ma l'equazione (7.24) mostra che, a causa del termine derivativo della magne-

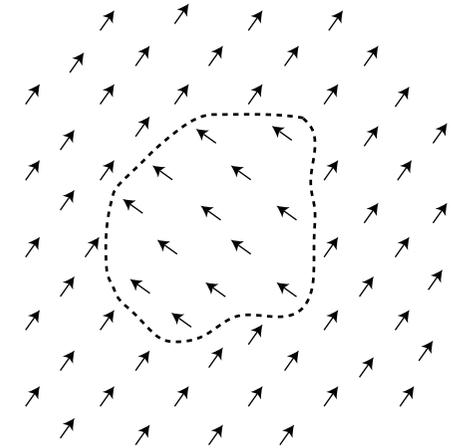


Fig.7.3. Modificazione locale della magnetizzazione.

tizzazione nella formula (7.24), il costo in energia di una configurazione di questo tipo —con R fissato— è proporzionale all'area della superficie di separazione delle due regioni, $\Delta E \propto R^2$. Infatti, in un intorno della superficie di separazione tra le due regioni si ha $\partial M(\mathbf{x})/\partial x_i \neq 0$. Quindi nel passare da un punto di minimo di E ad un diverso punto di minimo occorre superare, nel limite $R \rightarrow \infty$, una barriera di potenziale infinita. Per questo motivo, nel caso di infiniti gradi di libertà, l'effetto tunnel è assente.

Con un numero estremamente elevato, ma finito, di gradi di libertà, l'effetto tunnel può avere luogo. Ma l'ampiezza di transizione è così piccola che il tempo caratteristico di transizione potrebbe superare addirittura l'età dell'universo e quindi, di fatto, si osserva rottura spontanea di simmetria.

8 Fenomenologia della superconduttività

Sperimentalmente risulta che la resistenza elettrica di molti metalli scende improvvisamente a “zero” per temperature sufficientemente basse, ovvero per temperature inferiori ad una certa temperatura critica che dipende dal tipo di materiale. Nel 1911, Onnes osservò per la prima volta [10] che la resistenza del mercurio passa rapidamente da 0.12Ω ad un valore inferiore a $10^{-5} \Omega$ quando la temperatura scende sotto la soglia di circa 4.2 Kelvin.

A pressione atmosferica, alcuni valori osservati per la temperatura critica di vari elementi, al di sotto della quale si manifesta la superconduttività, sono mostrati nella seguente tabella [11], in cui la temperatura critica T_c è riportata in gradi Kelvin.

Elemento	T_c	Elemento	T_c	Elemento	T_c
Aluminium Al	1.14	Titanium Ti	0.39	Vanadium V	5.38
Zinc Zn	0.87	Gallium Ga	1.09	Zirconium Zr	0.54
Niobium Nb	9.50	Molybdenum Mo	0.92	Technetium Tc	7.77
Ruthenium Ru	0.51	Cadmium Cd	0.56	Indium In	3.40
Tin Sn	3.72	Lanthanum La	6.00	Hafnium Hf	0.12
Tantalum Ta	4.48	Tungsten W	0.01	Rhenium Re	1.4
Osmium Os	0.65	Mercury Hg	4.15	Thallium Tl	2.39
Lead Pb	7.19	Thorium Th	1.37	Protactinium Pa	1.4

Ulteriori elementi, riportati nella seguente tabella [12], possiedono una fase superconduttrice a pressioni sufficientemente elevate.

Elemento	T_c	Elemento	T_c	Elemento	T_c
Silicon Si	6.7	Phosphorus P	4.66	Germanium Ge	5.4
Arsenic As	0.5	Selenium Se	6.9	Yttrium Y	0.5
Antimony Sb	3.6	Tellurium Te	4.5	Cesium Cs	1.5
Barium Ba	1.8	Bismuth Bi	3.9	Cerium Ce	1.7

Una nuova classe di superconduttori —di cosiddetta alta-temperatura— è stata scoperta [13] nel 1986; le temperature critiche di questi nuovi composti variano tra 10 e circa 100 gradi Kelvin. Alcuni esempi [11] di superconduttori ad alta-temperatura sono mostrati nella seguente tabella.

Materiale	T_c	Materiale	T_c
BaPb _{0.75} Bi _{0.25} O ₃	12	La _{1.85} Ba _{0.15} CuO ₄	36
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	120

8.1 Effetto Meissner

La caratteristica fondamentale della superconduttività consiste nella realizzazione o manifestazione di *perfetto diamagnetismo* nell'interno del materiale superconduttore. In presenza di un campo magnetico esterno —di intensità non troppo elevata— un blocco di materiale superconduttore, la cui temperatura T è inferiore alla temperatura critica T_c , si comporta come un diamagnete perfetto, ovvero il campo magnetico all'interno del materiale risulta nullo [14]. Partendo da alta temperatura $T > T_c$ in presenza di un campo magnetico esterno costante, al diminuire della temperatura del materiale si osserva l'*effetto Meissner*, che consiste nella espulsione del campo magnetico (presente all'interno del materiale per $T > T_c$) quando la temperatura scende sotto la temperatura critica. Dentro il superconduttore, il campo magnetico risulta completamente schermato dalla presenza di correnti superficiali che, in condizioni stazionarie, non dissipano energia.

8.1.1 Equazione di London

Una descrizione fenomenologica delle proprietà elettromagnetiche di un superconduttore è data [15] dall'equazione di London. Per un conduttore normale la densità di corrente elettrica —che classicamente è proporzionale alla velocità media di deriva degli elettroni di conduzione— è legata alla intensità del campo elettrico, $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$. In assenza di resistenza elettrica, il moto degli elettroni di conduzione dovrebbe realizzarsi senza dissipazione di energia, nel qual caso la presenza del campo elettrico dovrebbe accelerare gli elettroni in maniera continua. Allora, per un superconduttore, l'equazione $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ dovrebbe essere modificata in $\partial \mathbf{j} / \partial t \propto \mathbf{E}$. Siccome il campo elettrico si può sempre descrivere, per mezzo del potenziale vettore \mathbf{A} , tramite la relazione $\mathbf{E} \propto -\partial \mathbf{A} / \partial t$, si ottiene $\partial \mathbf{j} / \partial t \propto -\partial \mathbf{A} / \partial t$. Integrando questa equazione ed assumendo che la corrispondente costante di integrazione sia nulla, si ricava l'equazione di London, che in unità CGS assume la forma

$$\mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A}, \quad (8.1)$$

dove λ_L è una opportuna costante, con le dimensioni di una lunghezza, il cui valore non nullo dipende dal tipo di materiale. Il rotore di ambo i membri dell'equazione (8.1) produce

$$\nabla \wedge \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{B}. \quad (8.2)$$

D'altra parte, in condizioni stazionarie l'equazione di Maxwell

$$\nabla \wedge \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (8.3)$$

implica l'uguaglianza

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{B}) = -\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \nabla \wedge \mathbf{j}, \quad (8.4)$$

che, combinata con l'equazione (8.2), conduce alla relazione

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}. \quad (8.5)$$

L'equazione (8.5) può considerarsi responsabile dell'effetto Meissner poiché non ammette una soluzione uniforme nello spazio, e quindi un campo magnetico uniforme non nullo non può esistere dentro il superconduttore. Infatti l'equazione (8.5) non ammette la soluzione uniforme $\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \mathbf{B}_0$, a meno che si abbia $\mathbf{B}_0 = 0$.

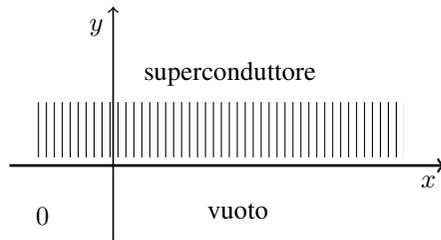


Figure 8.1. Vicinanze della superficie di separazione vuoto/superconduttore.

8.1.2 Profondità di penetrazione

Si consideri un blocco superconduttore in presenza di un campo magnetico esterno, che è diretto per esempio lungo l'asse x , di intensità H . Nelle vicinanze di una parete del superconduttore, coincidente col piano xz , il materiale superconduttore occupa la regione $y > 0$, mentre in corrispondenza di $y < 0$ si trova il vuoto, come indicato in Figura 8.1. Il valore del campo magnetico che soddisfa l'equazione (8.5) —insieme con le opportune condizioni di continuità— è dato da

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \begin{cases} (H, 0, 0) & \text{per } y < 0; \\ (He^{-y/\lambda_L}, 0, 0) & \text{per } y > 0. \end{cases} \quad (8.6)$$

L'espressione (8.6) mostra che il campo magnetico penetra in parte entro il materiale superconduttore per una distanza dell'ordine di λ_L , chiamata profondità di penetrazione di London. Solamente nelle immediate vicinanze della superficie del materiale si ha $\mathbf{B} \neq 0$, mentre ben all'interno del blocco il campo magnetico risulta praticamente nullo. Alcuni esempi del valore di λ_L sono mostrati nella seguente tabella [11].

Metallo	λ_L (10^{-6} cm)	Metallo	λ_L (10^{-6} cm)	Metallo	λ_L (10^{-6} cm)
Sn	3.4	Al	1.6	Pb	8.3
Cd	11.0	Nb	3.9		

Utilizzando la relazione (8.3), dall'espressione (8.6) del campo magnetico è possibile ricavare la densità di corrente elettrica

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \begin{cases} (0, 0, 0) & \text{per } y < 0; \\ (0, 0, (c/4\pi \lambda_L) e^{-y/\lambda_L}) & \text{per } y > 0, \end{cases} \quad (8.7)$$

che risulta anch'essa confinata alla superficie del superconduttore.

8.2 Campo critico

Quando l'intensità H del campo magnetico esterno supera un certo valore critico H_c , il blocco di materiale superconduttore —per il quale si realizza l'effetto Meissner quando $H < H_c$ — si comporta come un conduttore normale ovvero il campo magnetico risulta non nullo all'interno del blocco. Il valore del modulo B del campo magnetico dentro il materiale, al variare della intensità H del campo esterno, è mostrato in Figura 8.2.

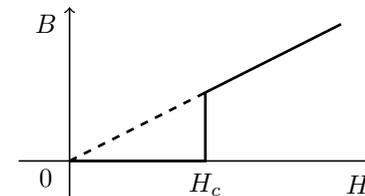


Figure 8.2. Intensità B del campo dentro il materiale in funzione del campo esterno.

Come mostrato in Figura 8.3, il valore H_c del campo critico dipende dalla temperatura e sperimentalmente risulta

$$H_c(T) \simeq H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right). \quad (8.8)$$

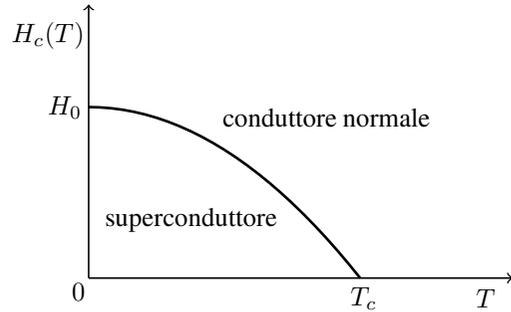


Fig.8.3. Campo critico al variare della temperatura.

La seguente tabella [11] mostra il valore H_0 del campo critico —in unità di 10^{-4} tesla— nel limite di temperatura tendente a zero per alcuni superconduttori.

Elemento	H_0	Elemento	H_0	Elemento	H_0
Aluminium Al	105	Titanium Ti	100	Vanadium V	1420
Zinc Zn	53	Gallium Ga	51	Zirconium Zr	47
Niobium Nb	1980	Molybdenum Mo	95	Technetium Tc	1410
Ruthenium Ru	70	Cadmium Cd	30	Indium In	293
Tin Sn	309	Lanthanum La	1100	Rhodium Rh	0.049
Tantalum Ta	830	Tungsten W	1.07	Rhenium Re	198
Osmium Os	65	Mercury Hg	412	Thallium Tl	171
Lead Pb	803	Thorium Th	1.62		

8.2.1 Transizione di fase

Quando l'intensità del campo esterno è inferiore a $H_c(T)$, il materiale si trova nella fase superconduttrice, mentre quando l'intensità del campo esterno supera $H_c(T)$ il materiale si trova nella fase di conduttore normale. Il grafico della funzione $H_c(T)$ nel piano (H, T) —come mostrato in Figura 8.3— rappresenta quindi una linea di

coesistenza di due fasi per il sistema. Il sistema passa da una fase all'altra modificando, a pressione costante, la temperatura o il valore del campo magnetico esterno in modo tale da attraversare la linea di coesistenza $H_c(T)$ nel piano (H, T) .

Lungo la linea di coesistenza, il valore $\phi_s(T, H)$ del potenziale di Gibbs per unità di volume della fase superconduttrice deve uguagliare il valore $\phi_n(T, H)$ del potenziale di Gibbs della fase normale

$$\phi_s(T, H_c) = \phi_n(T, H_c), \text{ lungo la linea di coesistenza.} \quad (8.9)$$

Prendendo i differenziali delle due funzioni (a pressione costante) si ottiene

$$-S_s dT - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B}_s d\mathbf{H}_c = -S_n dT - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B}_n d\mathbf{H}_c, \quad (8.10)$$

dove S_s e S_n denotano i valori dell'entropia per unità di volume delle due fasi, mentre \mathbf{B}_s e \mathbf{B}_n indicano i corrispondenti campi magnetici all'interno del materiale. In condizioni stazionarie, nella fase superconduttrice si ha $\mathbf{B}_s = 0$ mentre nella fase normale vale $\mathbf{B}_n = \mathbf{H}_c(T)$. Dall'equazione (8.10) segue pertanto

$$S_n - S_s = -\frac{1}{4\pi} H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} \Big|_{\text{coesist.}}. \quad (8.11)$$

Quando $T < T_c$, si ha $S_n \neq S_s$ e pertanto il passaggio dalla fase superconduttrice alla fase normale in presenza di campo magnetico non nullo corrisponde ad una transizione di fase di prima specie. Infatti, al passaggio del sistema tra le due fasi è associato un calore latente di transizione non nullo poiché $S_n - S_s \neq 0$. Alla temperatura critica di transizione $T = T_c$, il valore del campo critico si annulla. L'equazione (8.11) mostra che, in assenza di campo magnetico esterno, nella transizione di fase al punto $T = T_c$ il valore dell'entropia è continuo, $S_n = S_s$, e quindi la transizione di fase è continua, ovvero non è di prima specie. Per mostrare che la transizione di fase è di seconda specie, è sufficiente calcolare una derivata seconda del potenziale di Gibbs, per esempio la capacità termica $C = T \partial S / \partial T = -T \partial^2 \phi / \partial T^2$. Dalla relazione (8.11) si ricava

$$(C_n - C_s) \Big|_{\text{coesist.}} = \frac{H_0^2}{2\pi T_c} \left(\frac{T}{T_c} - 3 \frac{T^3}{T_c^3} \right). \quad (8.12)$$

Siccome alla temperatura critica $T = T_c$ la differenza delle capacità termiche delle due fasi $C_n - C_s$ non si annulla,

$$(C_n - C_s) \Big|_{T=T_c} = C \Big|_{T_c+0} - C \Big|_{T_c-0} = -\frac{H_0^2}{\pi T_c} \neq 0, \quad (8.13)$$

la derivata seconda $\partial^2\phi/\partial T^2$ del potenziale di Gibbs presenta una discontinuità e quindi la transizione di fase è di seconda specie.

8.2.2 Energia di condensazione

Dall'espressione del differenziale del potenziale di Gibbs per unità di volume, a pressione costante,

$$d\phi = -SdT - \frac{1}{4\pi}BdH, \quad (8.14)$$

è possibile determinare la dipendenza di ϕ dal campo esterno H integrando ambo i membri dell'equazione (8.14) per T costante; si ottiene

$$\phi(T, H) - \phi(T, H = 0) = -\frac{1}{4\pi} \int BdH. \quad (8.15)$$

Nella fase normale in cui $B = H$, si ricava

$$\phi_n(T, H) = \phi_n(T, H = 0) - \frac{1}{8\pi}H^2, \quad (8.16)$$

dove $H = |H|$. Mentre nella fase superconduttrice in cui $B = 0$, vale la relazione

$$\phi_s(T, H) = \phi_s(T, H = 0). \quad (8.17)$$

D'altra parte, quando $H = H_c$, la fase normale e la fase superconduttrice coesistono ed i valori dei due potenziali di Gibbs devono coincidere, $\phi_n(T, H_c) = \phi_s(T, H_c)$. Pertanto dalle equazioni (8.16) e (8.17) segue che

$$\phi_s(T, H = 0) = \phi_n(T, H = 0) - \frac{1}{8\pi}H_c^2. \quad (8.18)$$

L'energia della fase superconduttrice è inferiore dell'energia della fase normale, e la differenza $(1/8\pi)H_c^2$ è detta energia di condensazione.

8.3 Capacità termica e gap in energia

In Figura 8.4 sono riportati i valori del calore specifico dell'alluminio nella fase superconduttrice C_s e nella fase normale C_n che emergono dai dati sperimentali [12]; la capacità termica è espressa in unità di 10^{-3} (J/Mol K), la temperatura è data in unità di gradi Kelvin. Scegliendo opportunamente l'intensità del campo magnetico esterno, è possibile misurare entrambi i calori specifici C_s e C_n anche per temperature $T < T_c \simeq 1.14$ Kelvin.

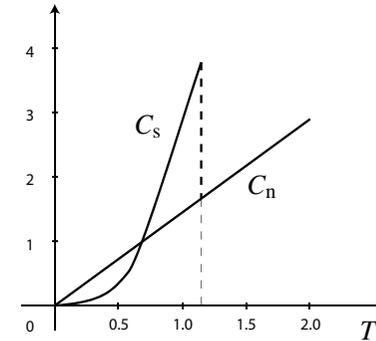


Fig.8.4. Calore specifico per alluminio superconduttore e normale.

Nel limite $T \rightarrow 0$, la capacità termica C_s del superconduttore tende a zero in maniera esponenziale

$$C_s(T) \propto e^{-\Delta/kT}, \quad (8.19)$$

in cui Δ denota una costante positiva non nulla. Questo risultato sperimentale significa che le energie dei primi livelli eccitati del materiale superano l'energia dello stato fondamentale per almeno la quantità Δ , chiamata gap. Alcuni valori della gap in energia Δ —in unità di 10^{-4} eV— sono mostrati nella seguente tabella [11].

Elemento	Δ	Elemento	Δ	Elemento	Δ
Aluminium Al	1.75	Vanadium V	8.0	Zinc Zn	1.2
Gallium Ga	1.65	Niobium Nb	15.25	Molybdenum Mo	1.35
Cadmium Cd	0.75	Indium In	5.25	Tin Sn	5.75
Lanthanum La	9.9	Tantalum Ta	7.0	Mercury Hg	8.25
Thallium Tl	3.7	Lead Pb	13.6		

È interessante notare la correlazione esistente tra Δ e kT_c . Il valore del rapporto Δ/kT_c per alcuni superconduttori è mostrato nella seguente tabella [11].

Elemento	Δ/kT_c	Elemento	Δ/kT_c	Elemento	Δ/kT_c
Aluminium Al	1.65	Vanadium V	1.7	Zinc Zn	1.6
Gallium Ga	1.75	Niobium Nb	1.9	Molybdenum Mo	1.7
Cadmium Cd	1.6	Indium In	1.8	Tin Sn	1.75
Lanthanum La	1.85	Tantalum Ta	1.8	Mercury Hg	2.3
Thallium Tl	1.8	Lead Pb	2.2		

8.4 Effetto isotopico

I dati sperimentali mostrano che la temperatura critica T_c di superconduzione varia al variare del peso atomico dei vari isotopi di uno stesso elemento. Per ogni famiglia di isotopi, la dipendenza di T_c dalla massa segue una legge empirica del tipo

$$T_c M^\alpha \simeq \text{costante} , \quad (8.20)$$

dove la costante α dipende dal tipo di elemento. Alcuni valori osservati di α sono riportati nella seguente tabella [11].

Elemento	Δ/kT_c	Elemento	Δ/kT_c	Elemento	Δ/kT_c
Zinc Zn	0.45	Cadmium Cd	0.32	Osmium Os	0.15
Tin Sn	0.47	Molybdenum Mo	0.33	Mercury Hg	0.50
Lead Pb	2.2				

8.5 Quantizzazione del flusso

Nel caso di un anello superconduttore, la cui forma coincide con quella di un toro solido, si possono instaurare correnti superficiali [16] che si mantengono inalterate nel tempo e a cui è associato un campo magnetico non nullo all'esterno del superconduttore. Il flusso di questo campo magnetico concatenato con la superficie il cui bordo coincide col cuore del toro solido assume [17] sempre intensità multipla [18] di un flusso elementare ϕ_0 che vale

$$\phi_0 = \frac{hc}{2e} . \quad (8.21)$$

8.6 Corrente Josephson

Quando due superconduttori vengono messi a contatto per mezzo di un sottile materiale dielettrico, si osserva un passaggio di corrente elettrica attraverso la giunzione [19]. Applicando una differenza di potenziale V tra i due superconduttori, si verifica il passaggio di una corrente elettrica alternata di frequenza

$$\omega = 2eV/\hbar , \quad (8.22)$$

in cui $(-e)$ denota il valore della carica elettrica dell'elettrone.

9 Modello BCS

In condizioni standard di temperatura e pressione, gli elettroni di conduzione dei metalli possiedono [11,12] una concentrazione di circa 10^{22} elettroni per centimetro cubo; il valore tipico dell'energia di Fermi ε_F corrispondente varia entro 1 e 10 eV a cui corrisponde una temperatura di Fermi di circa 10^4 gradi Kelvin, mentre la velocità di Fermi vale approssimativamente 10^8 centimetri al secondo. In tali condizioni, gli elettroni di conduzione possono essere descritti mediante un gas degenere di fermioni.

9.1 Interazione tra elettroni mediata da fononi

L'effetto isotopico, sperimentalmente osservato sulla temperatura di transizione superconduttrice per vari elementi, suggerisce che il reticolo ionico del metallo debba in qualche modo intervenire nel generare il fenomeno della superconduttività.

Il moto degli elettroni di conduzione in un metallo può indurre deformazioni nella struttura cristallina degli ioni; a temperature sufficientemente basse, queste deformazioni possono originare una interazione efficace attrattiva tra gli elettroni [20]. Infatti, a causa della attrazione elettrostatica tra elettroni e ioni, ogni elettrone tende a modificare localmente la struttura simmetrica del cristallo poiché la carica elettrica di un elettrone tende ad essere parzialmente schermata dagli ioni circostanti attraverso una deformazione locale del reticolo cristallino. Siccome l'elettrone può essere considerato puntiforme rispetto al passo reticolare e rispetto alla dimensione degli ioni, questa deformazione, o spostamento dalla situazione simmetrica di equilibrio degli ioni, coinvolge essenzialmente i modi normali di oscillazione del reticolo che hanno piccole lunghezze d'onda. In effetti, il modo di oscillazione maggiormente coinvolto è quello che possiede la lunghezza d'onda minore, ovvero la frequenza maggiore che coincide con la frequenza di Debye ω_D .

Quando la velocità dell'elettrone rispetto al reticolo —che è supposto essere a riposo nel sistema del laboratorio— è piccola rispetto alla velocità di propagazione del suono, la deformazione del reticolo è centrata essenzialmente attorno alla posizione "istantanea" dell'elettrone. Quando invece l'elettrone si muove con velocità superiore alla velocità di propagazione del suono, la deformazione della struttura cristallina si trova in posizione "ritardata" rispetto alla posizione dell'elettrone lungo la sua orbita. Alla deformazione cristallina, che sta sulla scia di un primo elettrone, è associato ad un eccesso di carica elettrica positiva che può agire attrattivamente su un secondo elettrone. Si genera in questo modo una interazione efficace attrattiva tra due elettroni.

L'ordine di grandezza della separazione spaziale d tra l'elettrone che ha perturbato il reticolo e la deformazione cristallina si ottiene moltiplicando la velocità dell'elettrone per il tempo che impiega il modo normale di oscillazione del reticolo a frequenza ω_D a raggiungere il massimo, ovvero circa il suo periodo ($2\pi/\omega_D \approx 10^{-13}$ s). Per elettroni che si muovono con velocità di Fermi $v_F = p_F/m$, ($v_F \approx 10^8$ cm/s), si ottiene quindi $d \approx 2\pi v_F/\omega_D$ il cui tipico valore è dato da $d \approx 10^3$ angstroms. A distanze dell'ordine di 10^3 angstroms, la repulsione coulombiana tra due elettroni è totalmente schermata e completamente trascurabile. Pertanto, per coppie di elettroni che si trovano in un intorno della superficie della sfera di Fermi si può avere una interazione efficace netta attrattiva.

9.2 Hamiltoniana di BCS

Siano gli stati di singolo elettrone labellati dal valore dell'impulso \mathbf{p} e da $s = \pm$ che corrisponde a una componente cartesiana dello spin in unità di $\hbar/2$. I corrispondenti operatori di creazione e di annichilazione sono indicati con $b_{\mathbf{p},s}^\dagger$ e $b_{\mathbf{p},s}$ e soddisfano le seguenti regole canoniche di anticommutazione

$$\{b_{\mathbf{p},s}, b_{\mathbf{q},r}^\dagger\} = \delta_{sr} \frac{\hbar^3}{V} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \quad , \quad \{b_{\mathbf{p},s}, b_{\mathbf{q},r}\} = 0 = \{b_{\mathbf{p},s}^\dagger, b_{\mathbf{q},r}^\dagger\} . \quad (9.1)$$

L'operatore numero di elettroni è dato da

$$N = \sum_{\mathbf{p},s} b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} \equiv \frac{V}{h^3} \int d^3p \left[b_{\mathbf{p},+}^\dagger b_{\mathbf{p},+} + b_{\mathbf{p},-}^\dagger b_{\mathbf{p},-} \right] . \quad (9.2)$$

L'hamiltoniana per il sistema di elettroni è decomposta in una hamiltoniana libera H_0 e una hamiltoniana di interazione H_I ; H_0 vale

$$H_0 = \sum_{\mathbf{p},s} \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} = \frac{V}{h^3} \int d^3p \sum_s \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} . \quad (9.3)$$

Come suggerito da Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) in [21], l'hamiltoniana di interazione H_I , che descrive l'interazione efficace —mediata dai fononi— tra le coppie di elettroni, assume la forma

$$H_I = \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}} U_{\mathbf{p},\mathbf{q}} b_{\mathbf{p},+}^\dagger b_{-\mathbf{p},-}^\dagger b_{-\mathbf{q},-} b_{\mathbf{q},+} . \quad (9.4)$$

Il termine di interazione $U_{\mathbf{p},\mathbf{q}}$ è connesso con l'ampiezza di scattering elettrone-elettrone nel materiale. $U_{\mathbf{p},\mathbf{q}}$ non dipende dalle variabili termodinamiche quali la

temperatura, il volume e il potenziale chimico. Nei materiali superconduttori, gli effetti più importanti delle interazioni tra gli elettroni —che sono rilevanti per la transizione di fase superconduttrice— si manifestano in un intorno della superficie della sfera di Fermi, e in questa regione $U_{p,q}$ può essere approssimato come

$$U_{p,q} \simeq -(U_0/V) \quad , \quad (\text{in un intorno della superficie della sfera di Fermi}), \quad (9.5)$$

dove la costante $U_0 > 0$ rappresenta l'intensità in energia della attrazione tra le coppie di elettroni. Mentre la condizione che gli elettroni si trovino in un intorno della superficie della sfera di Fermi si esprime tramite le disuguaglianze

$$\left| \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \mu \right|^2 \leq \Delta E \quad , \quad \left| \frac{|\mathbf{q}|^2}{2m} - \mu \right|^2 \leq \Delta E \quad , \quad (9.6)$$

in cui il valore del potenziale chimico μ per gli elettroni è approssimabile con l'energia di Fermi, $\mu \simeq \varepsilon_F$, e

$$\Delta E \simeq \hbar\omega_D \quad . \quad (9.7)$$

Il problema fondamentale ■ Si vorrebbe ora determinare il comportamento termodinamico a basse temperature di un gas di elettroni, in cui l'hamiltoniana H_{el} del sistema vale

$$H_{el} = \sum_{p,s} \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} b_{p,s}^\dagger b_{p,s} + \sum_{p,q} U_{p,q} b_{p,+}^\dagger b_{-p,-}^\dagger b_{-q,-} b_{q,+} \quad . \quad (9.8)$$

Per determinare i potenziali termodinamici di un qualunque sistema a basse temperature, occorre considerare gli stati del sistema appartenenti ai primi livelli eccitati in energia rispetto allo stato fondamentale, che coincide con lo stato del sistema quando $T = 0$. Per determinare lo stato fondamentale del gas di elettroni occorre specificare, oltre all'hamiltoniana (9.8) il numero N di elettroni posti nel volume V o, equivalentemente, occorre specificare, oltre al volume, il valore μ del potenziale chimico. Gli stati del sistema corrispondenti ai primi livelli eccitati possono essere descritti per mezzo di un gas di quasi-particelle, e il problema fondamentale ora consiste nel ricavare l'hamiltoniana efficace H_q per il gas di quasi-particelle corrispondente al gas di elettroni. La parte rimanente di questo capitolo è dedicata a risolvere questo problema.

9.3 Valori medi degli operatori di coppia

Gli stati corrispondenti ai primi livelli eccitati di un gas di elettroni sono gli stati in prossimità della superficie della sfera di Fermi nello spazio degli impulsi. In termini

delle variabili termodinamiche (T, V, μ) , la sfera di Fermi è connessa col valore μ del potenziale chimico. In effetti, la funzione di granpartizione \mathcal{Q} , che è definita da

$$\mathcal{Q}(T, V, \mu) = \text{Tr} \left[e^{-(H_0+H_I)/kT} e^{N\mu/kT} \right] \equiv \text{Tr} \left[e^{-H/kT} \right] \quad , \quad (9.9)$$

può essere interpretata come una funzione di partizione in cui l'operatore di hamiltoniana efficace per gli elettroni $H = H_0 + H_I - N\mu$ vale

$$H = \sum_{p,s} \eta(p) b_{p,s}^\dagger b_{p,s} + \sum_{p,q} U_{p,q} b_{p,+}^\dagger b_{-p,-}^\dagger b_{-q,-} b_{q,+} \quad , \quad (9.10)$$

in cui

$$\eta(p) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \mu \quad , \quad (9.11)$$

rappresenta l'energia efficace per singolo elettrone libero. Per semplificare la struttura della hamiltoniana (9.10) e determinare i suoi autovalori in maniera approssimata, si utilizza un'approssimazione autoconsistente in cui intervengono i valori medi degli operatori $b_{p,+}^\dagger b_{-p,-}^\dagger$ e $b_{-p,-} b_{p,+}$. Si introducano le medie statistiche

$$X_p = \langle b_{-p,-} b_{p,+} \rangle \quad , \quad X_p^* = \langle b_{p,+}^\dagger b_{-p,-}^\dagger \rangle \quad , \quad (9.12)$$

in cui la media $\langle Y \rangle$ di una grandezza Y è definita tramite la relazione

$$\langle Y \rangle \equiv \frac{\text{Tr} [Y e^{-H/kT}]}{\text{Tr} [e^{-H/kT}]} \quad . \quad (9.13)$$

Per semplificare l'esposizione, si assuma che i valori medi (9.12) siano reali (si può mostrare che, con una scelta appropriata delle fasi degli operatori creazione e annichilazione, ci si può sempre ridurre in questa situazione),

$$X_p^* = X_p \quad . \quad (9.14)$$

Si usano ora le identità

$$b_{p,+}^\dagger b_{-p,-}^\dagger = X_p + (b_{p,+}^\dagger b_{-p,-}^\dagger - X_p) \quad ,$$

$$b_{-q,-} b_{q,+} = X_q + (b_{-q,-} b_{q,+} - X_q) \quad ,$$

e si assume che le fluttuazioni $(b_{p,+}^\dagger b_{-p,-}^\dagger - X_p)$ e $(b_{-q,-} b_{q,+} - X_q)$ risultino sufficientemente piccole per cui —nella hamiltoniana— i termini quadratici in queste

fluttuazioni si possano trascurare. Ovvero si pone

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{p},+}^\dagger b_{-\mathbf{p},-}^\dagger b_{-\mathbf{q},-} b_{\mathbf{q},+} &= \left[X_{\mathbf{p}} + (b_{\mathbf{p},+}^\dagger b_{-\mathbf{p},-}^\dagger - X_{\mathbf{p}}) \right] \left[X_{\mathbf{q}} + (b_{-\mathbf{q},-} b_{\mathbf{q},+} - X_{\mathbf{q}}) \right] \\ &\simeq X_{\mathbf{p}} X_{\mathbf{q}} + X_{\mathbf{p}} (b_{-\mathbf{q},-} b_{\mathbf{q},+} - X_{\mathbf{q}}) + (b_{\mathbf{p},+}^\dagger b_{-\mathbf{p},-}^\dagger - X_{\mathbf{p}}) X_{\mathbf{q}} \\ &\simeq X_{\mathbf{p}} b_{-\mathbf{q},-} b_{\mathbf{q},+} + b_{\mathbf{p},+}^\dagger b_{-\mathbf{p},-}^\dagger X_{\mathbf{q}} - X_{\mathbf{p}} X_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (9.15)$$

per cui l'hamiltoniana (9.10) si approssima mediante la seguente espressione

$$\begin{aligned} H &\simeq \sum_{\mathbf{p},s} \eta(p) b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} + \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}} U_{\mathbf{p},\mathbf{q}} \left[X_{\mathbf{p}} b_{-\mathbf{q},-} b_{\mathbf{q},+} + X_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{p},+}^\dagger b_{-\mathbf{p},-}^\dagger \right] \\ &\quad - \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}} U_{\mathbf{p},\mathbf{q}} X_{\mathbf{p}} X_{\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (9.16)$$

Introducendo la cosiddetta funzione di gap $\Delta_{\mathbf{p}}$,

$$\Delta_{\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{q}} U_{\mathbf{p},\mathbf{q}} X_{\mathbf{q}}, \quad (9.17)$$

l'hamiltoniana efficace (9.16) si può scrivere come

$$H \simeq \sum_{\mathbf{p},s} \eta(p) b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} + \sum_{\mathbf{p}} \left[\Delta_{\mathbf{p}} b_{\mathbf{p},+}^\dagger b_{-\mathbf{p},-}^\dagger + \Delta_{\mathbf{p}} b_{-\mathbf{p},-} b_{\mathbf{p},+} \right] - \sum_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}} X_{\mathbf{p}}. \quad (9.18)$$

9.4 Quasi-particelle fermioniche

Per determinare lo spettro della hamiltoniana (9.18) relativamente ai primi livelli energetici, conviene utilizzare il formalismo delle quasi-particelle di tipo fermionico —corrispondenti alle fluttuazioni rispetto alla configurazione della sfera di Fermi nello spazio delle configurazioni— introdotto nel Capitolo 3. Indicato con p_0 il valore del modulo dell'impulso per cui $\eta(p_0) = 0$,

$$p_0 = \sqrt{2m\mu}, \quad (9.19)$$

si introducono gli operatori di creazione e di distruzione per le quasi-particelle libere

$$d_{\mathbf{p},s}^\dagger = \begin{cases} b_{-\mathbf{p},-s} & \text{per } p < p_0; \\ b_{\mathbf{p},s}^\dagger & \text{per } p > p_0; \end{cases}, \quad d_{\mathbf{p},s} = \begin{cases} b_{-\mathbf{p},-s}^\dagger & \text{per } p < p_0; \\ b_{\mathbf{p},s} & \text{per } p > p_0, \end{cases} \quad (9.20)$$

dove $p = |\mathbf{p}|$. Allora, come mostrato in equazione (3.66), l'hamiltoniana libera si può scrivere come

$$\sum_{\mathbf{p},s} \eta(p) b_{\mathbf{p},s}^\dagger b_{\mathbf{p},s} = \sum_{\mathbf{p},s} w(p) d_{\mathbf{p},s}^\dagger d_{\mathbf{p},s} + E_F(0). \quad (9.21)$$

in cui $E_F(0)$ è dato da

$$E_F(0) = - \sum_{\mathbf{p},s}^{p < p_0} w(p) = -2 \sum_{\mathbf{p}}^{p < p_0} w(p), \quad (9.22)$$

e la funzione $w(p)$,

$$w(p) = |\eta(p)| = \left| \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \mu \right|, \quad (9.23)$$

non assume mai valori negativi. Inserendo —tramite le relazioni (9.20)— gli operatori $d_{\mathbf{p},s}^\dagger$ e $d_{\mathbf{p},s}$ nell'hamiltoniana (9.18), si ottiene

$$\begin{aligned} H &\simeq \sum_{\mathbf{p},s} w(p) d_{\mathbf{p},s}^\dagger d_{\mathbf{p},s} + \sum_{\mathbf{p}} \left[\Delta_{\mathbf{p}} d_{\mathbf{p},+}^\dagger d_{-\mathbf{p},-}^\dagger + \Delta_{\mathbf{p}} d_{-\mathbf{p},-} d_{\mathbf{p},+} \right] \\ &\quad + E_F(0) - \sum_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}} X_{\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (9.24)$$

9.5 Trasformazione di Bogoliubov

L'hamiltoniana efficace mostrata in equazione (9.24) contiene una costante additiva e una funzione quadratica degli operatori di annichilazione e di creazione; quest'ultima parte si può riscrivere in forma canonica —determinando in questo modo anche lo spettro dell'operatore hamiltoniana efficace— utilizzando una cosiddetta trasformazione di Bogoliubov [22]. A questo scopo, risulta conveniente riordinare opportunamente gli operatori di creazione e di annichilazione che appaiono nell'espressione (9.24). Si ha

$$\sum_{\mathbf{p},s} w(p) d_{\mathbf{p},s}^\dagger d_{\mathbf{p},s} = \sum_{\mathbf{p}} w(p) \left[d_{\mathbf{p},+}^\dagger d_{\mathbf{p},+} + d_{\mathbf{p},-}^\dagger d_{\mathbf{p},-} \right], \quad (9.25)$$

e siccome $w(p)$ dipende solamente dal modulo dell'impulso, si può porre

$$\sum_{\mathbf{p},s} w(p) d_{\mathbf{p},s}^\dagger d_{\mathbf{p},s} = \sum_{\mathbf{p}} w(p) \left[d_{\mathbf{p},+}^\dagger d_{\mathbf{p},+} + d_{-\mathbf{p},-}^\dagger d_{-\mathbf{p},-} \right]. \quad (9.26)$$

Le regole di anticommutazione implicano $d_{-p,-}^\dagger d_{-p,-} = -d_{-p,-} d_{-p,-}^\dagger + 1$, per cui dall'espressione (9.25) si ottiene

$$\sum_{\mathbf{p},s} w(\mathbf{p}) d_{\mathbf{p},s}^\dagger d_{\mathbf{p},s} = \sum_{\mathbf{p}} w(\mathbf{p}) \left[d_{\mathbf{p},+}^\dagger d_{\mathbf{p},+} - d_{-p,-}^\dagger d_{-p,-} \right] + \sum_{\mathbf{p}} w(\mathbf{p}) . \quad (9.27)$$

L'hamiltoniana (9.24) si può riscrivere come

$$H = \sum_{\mathbf{p}} \left[w(\mathbf{p}) d_{\mathbf{p},+}^\dagger d_{\mathbf{p},+} - w(\mathbf{p}) d_{-p,-}^\dagger d_{-p,-} + \Delta_{\mathbf{p}} d_{\mathbf{p},+}^\dagger d_{-p,-}^\dagger + \Delta_{\mathbf{p}} d_{-p,-} d_{\mathbf{p},+} \right] + E_F(0) - \sum_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}} X_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}} w(\mathbf{p}) . \quad (9.28)$$

Introducendo i vettori a valori operatoriali

$$D_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} d_{\mathbf{p},+} \\ d_{-p,-}^\dagger \end{pmatrix} , \quad D_{\mathbf{p}}^\dagger = \begin{pmatrix} d_{\mathbf{p},+}^\dagger & d_{-p,-} \end{pmatrix} , \quad (9.29)$$

la parte non banale della hamiltoniana (9.28) si può scrivere in forma compatta

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}) d_{\mathbf{p},+}^\dagger d_{\mathbf{p},+} - w(\mathbf{p}) d_{-p,-}^\dagger d_{-p,-} + \Delta_{\mathbf{p}} d_{\mathbf{p},+}^\dagger d_{-p,-}^\dagger + \Delta_{\mathbf{p}} d_{-p,-} d_{\mathbf{p},+} &= \\ = D_{\mathbf{p}}^\dagger \begin{pmatrix} w(\mathbf{p}) & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}} & -w(\mathbf{p}) \end{pmatrix} D_{\mathbf{p}} . \end{aligned} \quad (9.30)$$

A questo punto, utilizzando una opportuna trasformazione unitaria che agisce sugli operatori di creazione ed annichilazione, si può riportare l'hamiltoniana in forma standard. Si introducano nuovi operatori di annichilazione e di creazione $a_{\mathbf{p},s}$ e $a_{\mathbf{p},s}^\dagger$, e i vettori

$$A_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{p},+} \\ a_{-p,-}^\dagger \end{pmatrix} , \quad A_{\mathbf{p}}^\dagger = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{p},+}^\dagger & a_{-p,-} \end{pmatrix} . \quad (9.31)$$

Si assuma che $a_{\mathbf{p},s}$ e $a_{\mathbf{p},s}^\dagger$ siano combinazioni lineari degli operatori $d_{\mathbf{p},s}$ e $d_{\mathbf{p},s}^\dagger$ come indicato dalle seguenti relazioni

$$D_{\mathbf{p}} = M_{\mathbf{p}} \cdot A_{\mathbf{p}} \quad , \quad D_{\mathbf{p}}^\dagger = A_{\mathbf{p}}^\dagger \cdot M_{\mathbf{p}}^\dagger , \quad (9.32)$$

dove $M_{\mathbf{p}} \in SU(2)$ è una matrice unitaria 2×2 che agisce sulle due componenti operatoriali di $A_{\mathbf{p}}$, e consistentemente $M_{\mathbf{p}}^\dagger$ agisce a destra su $A_{\mathbf{p}}^\dagger$. Siccome la matrice $M_{\mathbf{p}}$ è unitaria, i nuovi operatori $a_{\mathbf{p},s}$ e $a_{\mathbf{p},s}^\dagger$ soddisfano le regole di anticommutazione canoniche

$$\{a_{\mathbf{p},s}, a_{\mathbf{q},r}^\dagger\} = \delta_{sr} \frac{\hbar^3}{V} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \quad , \quad \{a_{\mathbf{p},s}, a_{\mathbf{q},r}\} = 0 = \{a_{\mathbf{p},s}^\dagger, a_{\mathbf{q},r}^\dagger\} . \quad (9.33)$$

Utilizzando le relazioni (9.31) si ottiene

$$D_{\mathbf{p}}^\dagger \begin{pmatrix} w(\mathbf{p}) & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}} & -w(\mathbf{p}) \end{pmatrix} D_{\mathbf{p}} = A_{\mathbf{p}}^\dagger M_{\mathbf{p}}^\dagger \begin{pmatrix} w(\mathbf{p}) & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}} & -w(\mathbf{p}) \end{pmatrix} M_{\mathbf{p}} A_{\mathbf{p}} ;$$

la matrice $M_{\mathbf{p}}$ viene scelta in modo tale da diagonalizzare i valori dell'energia efficace

$$M_{\mathbf{p}}^\dagger \begin{pmatrix} w(\mathbf{p}) & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}} & -w(\mathbf{p}) \end{pmatrix} M_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} E_{\mathbf{p}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} , \quad (9.34)$$

dove

$$E_{\mathbf{p}} = \sqrt{w^2(\mathbf{p}) + \Delta_{\mathbf{p}}^2} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}^2(\mathbf{p}) + \Delta_{\mathbf{p}}^2} . \quad (9.35)$$

In questo modo si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{p}} D_{\mathbf{p}}^\dagger \begin{pmatrix} w(\mathbf{p}) & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}} & -w(\mathbf{p}) \end{pmatrix} D_{\mathbf{p}} &= \sum_{\mathbf{p}} A_{\mathbf{p}}^\dagger \begin{pmatrix} E_{\mathbf{p}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} A_{\mathbf{p}} = \\ &= \sum_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} \left[a_{\mathbf{p},+}^\dagger a_{\mathbf{p},+} - a_{-p,-}^\dagger a_{-p,-} \right] = \sum_{\mathbf{p},s} E_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p},s}^\dagger a_{\mathbf{p},s} - \sum_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} . \end{aligned} \quad (9.36)$$

Finalmente, l'hamiltoniana (9.28) assume la forma

$$H = \sum_{\mathbf{p},s} E_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p},s}^\dagger a_{\mathbf{p},s} + \mathcal{E}_0 = H_q + \mathcal{E}_0 , \quad (9.37)$$

in cui

$$H_q = \sum_{\mathbf{p},s} E_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p},s}^\dagger a_{\mathbf{p},s} , \quad (9.38)$$

rappresenta l'hamiltoniana per un sistema di quasi-particelle —che sono create da $a_{\mathbf{p},s}^\dagger$ o annichilate da $a_{\mathbf{p},s}$ — e la costante additiva \mathcal{E}_0 vale

$$\mathcal{E}_0 = E_F(0) + \sum_{\mathbf{p}} [w(\mathbf{p}) - E_{\mathbf{p}} - \Delta_{\mathbf{p}} X_{\mathbf{p}}] . \quad (9.39)$$

L'operatore (9.38) ha la struttura di una hamiltoniana per quasi-particelle libere. Il gas di quasi-particelle ha potenziale chimico nullo. Quando $\Delta_{\mathbf{p}} \neq 0$ e quindi la matrice $M_{\mathbf{p}} \neq$ identità, queste quasi-particelle corrispondono in realtà a eccitazioni collettive dell'insieme delle quasi-particelle collegate agli elettroni e sono denotate col nome di quasi-particelle di Bogoliubov (o bogoloni). Ciascuna di queste quasi-particelle, se associata all'impulso \mathbf{p} , possiede energia efficace $E_{\mathbf{p}} = \sqrt{w^2(\mathbf{p}) + \Delta_{\mathbf{p}}^2}$. Invece quando $\Delta_{\mathbf{p}} = 0$, l'effetto delle interazioni tra le coppie di elettroni sono trascurabili e l'hamiltoniana (9.38) coincide con l'hamiltoniana per quasi-particelle associate a elettroni liberi.

9.6 Equazione di gap o di consistenza statistica

Per completare la derivazione dell'hamiltoniana efficace per le quasi-particelle, occorre determinare il valore della gap $\Delta_{\mathbf{p}}$. Si considerino i seguenti valori medi statistici

$$\begin{aligned} \langle D_{\mathbf{p}} \otimes D_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle &= \begin{pmatrix} \langle d_{\mathbf{p},+} d_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle & \langle d_{\mathbf{p},+} d_{-\mathbf{p},-} \rangle \\ \langle d_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} d_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle & \langle d_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} d_{-\mathbf{p},-} \rangle \end{pmatrix} = M_{\mathbf{p}} \cdot \langle A_{\mathbf{p}} \otimes A_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle \cdot M_{\mathbf{p}}^{\dagger} \\ &= M_{\mathbf{p}} \cdot \begin{pmatrix} \langle a_{\mathbf{p},+} a_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle & \langle a_{\mathbf{p},+} a_{-\mathbf{p},-} \rangle \\ \langle a_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} a_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle & \langle a_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} a_{-\mathbf{p},-} \rangle \end{pmatrix} \cdot M_{\mathbf{p}}^{\dagger}. \end{aligned} \quad (9.40)$$

Da una parte, si hanno le seguenti quantità incognite

$$\begin{pmatrix} \langle d_{\mathbf{p},+} d_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle & \langle d_{\mathbf{p},+} d_{-\mathbf{p},-} \rangle \\ \langle d_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} d_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle & \langle d_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} d_{-\mathbf{p},-} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - n_{\mathbf{p},+} & -X_{\mathbf{p}} \\ -X_{\mathbf{p}} & n_{-\mathbf{p},-} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \{ \mathbb{I} + \mathbb{W} \}, \quad (9.41)$$

dove

$$n_{\mathbf{p},+} = \langle d_{\mathbf{p},+}^{\dagger} d_{\mathbf{p},+} \rangle, \quad n_{-\mathbf{p},-} = \langle d_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} d_{-\mathbf{p},-} \rangle, \quad (9.42)$$

e

$$\mathbb{W} = \begin{pmatrix} 1 - 2n_{\mathbf{p},+} & -2X_{\mathbf{p}} \\ -2X_{\mathbf{p}} & -1 + 2n_{-\mathbf{p},-} \end{pmatrix}. \quad (9.43)$$

D'altra parte, i valori medi di occupazione dei bogoloni sono noti, poiché l'hamiltoniana (9.38) per le quasi-particelle ha la struttura di una hamiltoniana per quasi-particelle libere. In particolare si ha

$$\begin{aligned} \langle a_{\mathbf{p},+}^{\dagger} a_{\mathbf{p},+} \rangle &= \langle a_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} a_{-\mathbf{p},-} \rangle = \frac{1}{e^{E_{\mathbf{p}}/kT} + 1} = \frac{1}{2} [1 - \text{Th}(E_{\mathbf{p}}/2kT)], \\ \langle a_{\mathbf{p},+} a_{-\mathbf{p},-} \rangle &= \langle a_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} a_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (9.44)$$

Le relazioni (9.44) implicano

$$\begin{pmatrix} \langle a_{\mathbf{p},+} a_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle & \langle a_{\mathbf{p},+} a_{-\mathbf{p},-} \rangle \\ \langle a_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} a_{\mathbf{p},+}^{\dagger} \rangle & \langle a_{-\mathbf{p},-}^{\dagger} a_{-\mathbf{p},-} \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left\{ \mathbb{I} + \text{Th}(E_{\mathbf{p}}/2kT) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\}. \quad (9.45)$$

Siccome la matrice $M_{\mathbf{k}}$ è unitaria e soddisfa l'equazione (9.34), la relazione (9.40) assume la forma

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 - 2n_{\mathbf{p},+} & -2X_{\mathbf{p}} \\ -2X_{\mathbf{p}} & -1 + 2n_{-\mathbf{p},-} \end{pmatrix} &= \frac{\text{Th}(E_{\mathbf{p}}/2kT)}{E_{\mathbf{p}}} M_{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{p}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} M_{\mathbf{p}}^{\dagger} \\ &= \frac{\text{Th}(E_{\mathbf{p}}/2kT)}{E_{\mathbf{p}}} \begin{pmatrix} \varepsilon(p) & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}} & -\varepsilon(p) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (9.46)$$

da cui si ricava

$$X_{\mathbf{p}} = -\frac{\Delta_{\mathbf{p}}}{2E_{\mathbf{p}}} \text{Th}(E_{\mathbf{p}}/2kT). \quad (9.47)$$

Moltiplicando ambo i membri dell'uguaglianza (9.47) per $U_{\mathbf{q},\mathbf{p}}$ e sommando su \mathbf{p} — ricordando la definizione (9.17) — si deriva la cosiddetta equazione di gap

$$\Delta_{\mathbf{q}} = -\sum_{\mathbf{p}} U_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \frac{\Delta_{\mathbf{p}}}{2E_{\mathbf{p}}} \text{Th}(E_{\mathbf{p}}/2kT). \quad (9.48)$$

Assumendo che la gap $\Delta_{\mathbf{q}}$ assuma un valore non nullo solamente in un intorno della superficie della sfera di Fermi, e inserendo in equazione (9.48) il valore (9.5) dell'ampiezza $U_{\mathbf{q},\mathbf{p}}$, si ottiene

$$\Delta_{\mathbf{q}} = \frac{U_0}{V} \sum_{\mathbf{p}}' \frac{\Delta_{\mathbf{p}}}{2E_{\mathbf{p}}} \text{Th}(E_{\mathbf{p}}/2kT), \quad (9.49)$$

che risulta valida quando l'impulso \mathbf{q} appartiene all'intorno (9.6) della superficie della sfera di Fermi e la somma $\sum_{\mathbf{p}}'$ denota l'integrale nell'intorno (9.6) della superficie della sfera di Fermi. L'uguaglianza (9.49) implica

$$\Delta_{\mathbf{q}} = \begin{cases} \Delta(T) & \text{quando } \left| |\mathbf{q}|^2/2m - \mu \right| \leq \hbar\omega_D; \\ 0 & \text{altrimenti;} \end{cases} \quad (9.50)$$

e l'equazione (9.49) può essere riscritta nella forma

$$1 = \frac{U_0}{V} \sum_{\mathbf{p}}' \frac{1}{2E_{\mathbf{p}}} \text{Th}(E_{\mathbf{p}}/2kT). \quad (9.51)$$

La relazione (9.51) determina — in maniera autoconsistente — il valore di $\Delta(T)$ che interviene in equazione (9.51) attraverso la combinazione

$$E_{\mathbf{p}} = \sqrt{w^2(p) + \Delta^2(T)} = \sqrt{|(p^2/2m) - \mu|^2 + \Delta^2(T)}. \quad (9.52)$$

9.7 Temperatura critica

Siccome tipicamente vale $\hbar\omega_D \ll \varepsilon_F \simeq \mu$, l'integrale in un intorno della superficie della sfera di Fermi si può approssimare come illustrato in equazione (3.70), ovvero

$$\begin{aligned} \sum'_p &= \frac{V}{\hbar^3} \int' d^3p \simeq \frac{V}{\hbar^3} 4\pi p_0^2 \int' dp = \frac{V p_0^2}{2\pi^2 \hbar^3} \int' \left(\frac{\partial p}{\partial w(p)} \right)_{p=p_0} dw \\ &= 2V D_F \int_0^{+\hbar\omega_D} dw, \end{aligned} \quad (9.53)$$

dove

$$D_F = \frac{m p_0}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (9.54)$$

denota la densità di stati di particelle per unità di energia alla superficie di Fermi, e $p_0 = \sqrt{2m\mu} \simeq p_F$ corrisponde all'impulso di Fermi (per basse temperature). Quindi l'equazione (9.51) può essere riscritta [21] come

$$1 = U_0 D_F \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{\sqrt{w^2 + \Delta^2(T)}} \text{Th} \left[\frac{\sqrt{w^2 + \Delta^2(T)}}{2kT} \right]. \quad (9.55)$$

Questa equazione può essere risolta numericamente; risulta $\Delta(T) \neq 0$ solo per $T < T_c$ e l'andamento della gap $\Delta(T)$ al variare della temperatura è illustrato in Figura 9.1. Nelle vicinanze della temperatura critica T_c , si trova

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \simeq 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2}. \quad (9.56)$$

La gap si annulla alla temperatura critica, $\Delta(T_c) = 0$; quindi il valore della temperatura critica si può determinare utilizzando l'equazione di consistenza (9.55) ponendo $T = T_c$

$$1 = U_0 D_F \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{w} \text{Th} \left[\frac{w}{2kT_c} \right]. \quad (9.57)$$

Sperimentalmente risulta $\hbar\omega_D/2kT_c \gg 1$ pertanto, siccome per $L \gg 1$ vale

$$\int_0^L dx \frac{\text{Th}x}{x} \simeq \ln \left(\frac{4e^\gamma L}{\pi} \right), \quad (9.58)$$

dove $\gamma \simeq 0.577$ denota la costante di Eulero, dall'equazione (9.57) si ottiene

$$kT_c \simeq 1.13 \hbar\omega_D \exp \left(-\frac{1}{U_0 D_F} \right). \quad (9.59)$$

L'espressione (9.58) mostra che il valore di kT_c non è una funzione analitica nel potenziale di interazione U_0 nell'intorno di $U_0 = 0$, e pertanto il risultato (9.59) è non-perturbativo. La gap assume il suo valore massimo a temperatura assoluta nulla.

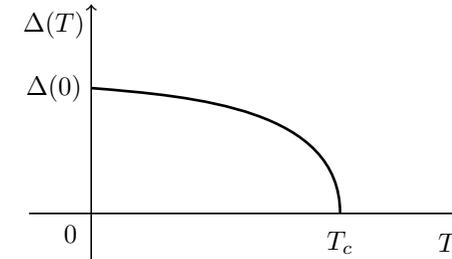


Fig.9.1. Rappresentazione di $\Delta(T)$.

Il valore $\Delta(0)$ può essere ricavato dall'equazione (9.55) ponendo $T = 0$; infatti, siccome la tangente iperbolica di x tende al valore unitario nel limite $x \rightarrow +\infty$, si ottiene

$$1 = U_0 D_F \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{\sqrt{w^2 + \Delta^2(0)}} = U_0 D_F \text{Arsh} \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta(0)} \right). \quad (9.60)$$

Assumendo che si abbia $U_0 D_F \ll 1$ (i dati sperimentali indicano che, tipicamente, si ha $U_0 D_F < 1/3$), dall'equazione (9.60) si ricava

$$\Delta(0) \simeq 2 \hbar\omega_D \exp \left(-\frac{1}{U_0 D_F} \right), \quad (9.61)$$

che combinata con l'equazione (9.59) produce il risultato

$$\frac{\Delta(0)}{kT_c} \simeq \frac{2}{1.13} \simeq 1.76. \quad (9.62)$$

La previsione (9.62) è in buon accordo coi dati sperimentali, che indicano per $\Delta(0)$ valori compresi tra $1.5 kT_c$ e $2.25 kT_c$. Tipicamente, $\Delta(0) \approx 10^{-4} \varepsilon_F$ e $\hbar\omega_D \approx 8 \times 10^{-3} \text{ eV}$.

10 Potenziali termodinamici per un superconduttore

In base alla definizione (9.9) e utilizzando il risultato (9.37), la funzione di granpartizione per il gas di elettroni risulta essere

$$\begin{aligned} Q(T, V, \mu) &= \text{Tr} \left[e^{-H/kT} \right] \simeq e^{-\mathcal{E}_0/kT} \prod_{\mathbf{p}, s} \sum_{n_{\mathbf{p}, s}=0}^1 e^{-E_p n_{\mathbf{p}, s}/kT} \\ &\simeq e^{-\mathcal{E}_0/kT} \prod_{\mathbf{p}, s} \left[1 + e^{-E_p/kT} \right]. \end{aligned} \quad (10.1)$$

Le quasi-particelle di Bogoliubov seguono la statistica di Fermi-Dirac; per questo motivo i numeri di occupazione $n_{\mathbf{p}, s}$ dei bogoloni possono assumere solamente i valori 0 e 1. Allora il granpotenziale per gli elettroni assume la forma

$$\Omega(T, V, \mu) \simeq -kT \sum_{\mathbf{p}, s} \ln \left[1 + e^{-E_p/kT} \right] + \mathcal{E}_0, \quad (10.2)$$

in cui

$$E_p = \sqrt{|(p^2/2m) - \mu|^2 + \Delta_p^2}, \quad (10.3)$$

e

$$\Delta_p = \begin{cases} \Delta(T, \mu) & \text{per } |(p^2/2m) - \mu| \leq \hbar\omega_D; \\ 0 & \text{altrimenti.} \end{cases} \quad (10.4)$$

Inoltre, poiché dalle relazioni (9.5) e (9.17) risulta

$$-\sum_{\mathbf{p}} \Delta_p X_p = \frac{V}{U_0} \Delta^2(T, \mu), \quad (10.5)$$

senza far uso della equazione di gap (9.47) o (9.51), si ha

$$\mathcal{E}_0 = \sum_{\mathbf{p}}' \left[|(p^2/2m) - \mu| - E_p \right] + \frac{V}{U_0} \Delta^2(T, \mu) + E_F(0). \quad (10.6)$$

In equazione (10.6), la somma $\sum_{\mathbf{p}}'$ denota l'integrale nell'intorno della superficie della sfera di Fermi $|(p^2/2m) - \mu| \leq \hbar\omega_D$, perché la funzione da integrare si annulla al di fuori di questa regione.

Il granpotenziale (10.2) è la somma di due termini: il primo termine corrisponde alla energia libera per le quasi-particelle mentre il secondo termine rappresenta l'energia di vuoto delle quasi-particelle.

10.1 Equazione di gap o di consistenza termodinamica

Nel capitolo precedente, l'equazione di gap è stata ottenuta richiedendo la consistenza statistica del formalismo. Risulta importante —per la discussione che segue— dimostrare adesso che l'equazione di gap è anche una conseguenza della consistenza termodinamica.

Si assuma per il momento che, nell'espressione (10.2) del granpotenziale, il valore Δ della gap in energia sia indeterminato e venga considerato come un parametro libero $\Omega = \Omega(\Delta)$. Siccome il granpotenziale Ω è il potenziale termodinamico relativo alle variabili (T, V, μ) , quando (T, V, μ) sono fissati il sistema termodinamico tende a minimizzare Ω . In particolare, il valore $\tilde{\Delta}$ della gap nello stato di equilibrio termodinamico deve essere tale da minimizzare $\Omega(\Delta)$, ovvero deve valere

$$\left. \frac{\partial \Omega(\Delta)}{\partial \Delta} \right|_{\Delta=\tilde{\Delta}} = 0. \quad (10.7)$$

Proprietà 10.1. *L'equazione (10.7) coincide con l'equazione di gap (9.51), e quindi il valore di minimo $\tilde{\Delta}$ coincide col valore della gap che è stato ricavato nel capitolo precedente, e che appare in equazione (10.2).*

Dimostrazione. La derivata $\partial \Omega / \partial \Delta$ è la somma di tre termini.

1. Siccome

$$\frac{\partial E_p(\Delta)}{\partial \Delta} = \frac{1}{E_p} \Delta, \quad (10.8)$$

si ottiene per il primo termine

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \left\{ -kT \sum_{\mathbf{p}, s} \ln \left[1 + e^{-E_p/kT} \right] \right\} = \Delta \sum_{\mathbf{p}}' \frac{1}{E_p} \frac{2}{e^{E_p/kT} + 1}. \quad (10.9)$$

2. Il secondo termine assume la forma

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \sum_{\mathbf{p}}' \left[|(p^2/2m) - \mu| - E_p \right] = -\Delta \sum_{\mathbf{p}}' \frac{1}{E_p}. \quad (10.10)$$

3. Infine il terzo termine vale

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \frac{V}{U_0} \Delta^2 = \Delta \frac{2V}{U_0}. \quad (10.11)$$

Si ricava quindi

$$\frac{\partial \Omega(\Delta)}{\partial \Delta} = \Delta \left\{ \sum_p' \frac{1}{E_p} \left[\frac{2}{e^{E_p/kT} + 1} - 1 \right] + \frac{2V}{U_0} \right\}. \quad (10.12)$$

Utilizzando l'identità

$$\frac{2}{e^{E_p/kT} + 1} - 1 = -\text{Th}(E_p/2kT), \quad (10.13)$$

la condizione non banale di minimo (10.7) risulta equivalente a

$$1 = \frac{U_0}{V} \sum_p' \frac{1}{2E_p} \text{Th}(E_p/2kT), \quad (10.14)$$

che è precisamente l'equazione di gap, vedi equazione (9.51). \square

Nel seguito, il valore della gap che soddisfa l'equazione (10.14) verrà indicato semplicemente con Δ .

10.2 Diverse scale di energia

Per valutare i potenziali termodinamici è importante tener conto del valore numerico dei rapporti che intercorrono tra le diverse scale di energia [2,16] che caratterizzano un superconduttore. Tipicamente, per gli elementi superconduttori della Tavola Periodica si ha

$$\frac{\hbar\omega_D}{\varepsilon_F} \approx 10^{-2} \ll 1, \quad \frac{\Delta(0)}{kT_c} \simeq 1, \quad \frac{\Delta(0)}{\hbar\omega_D} \approx 10^{-2} \ll 1, \quad (10.15)$$

dove ε_F denota l'energia di Fermi. Questi valori tipici possono subire variazioni a seconda dei materiali; le approssimazioni che verranno utilizzate in seguito sono basate sulle disuguaglianze (10.15) e sulla dipendenza funzionale della gap dalla temperatura.

10.3 Fase normale

Per temperature $T > T_c$, il valore $\Delta(T)$ della gap in energia è nullo, come pure si annulla il valor medio X_p . In questo caso la legge di dispersione per una singola quasi-particella vale

$$E_p = w(p) = \left| \frac{p^2}{2m} - \mu \right|, \quad \text{per } (T > T_c); \quad (10.16)$$

il valore di $w(p)$ al variare del modulo dell'impulso è mostrato in Figura 10.1.

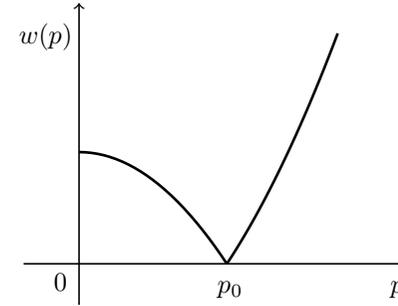


Fig.10.1. Energia di una quasi-particella per $T > T_c$.

Per basse temperature, la popolazione delle quasi-particelle è fortemente concentrata intorno a $p = p_0 = \sqrt{2m\mu}$, che è il punto di minimo dell'energia efficace; in questo intorno, il valore dell'energia si può approssimare come

$$w(p_0 + \tilde{p}) \simeq \frac{p_0}{m} |\tilde{p}| = \frac{2\sqrt{\mu}}{\sqrt{2m}} |\tilde{p}|. \quad (10.17)$$

Come mostrato nel Capitolo 3, si ottiene allora

$$\sum_{p,s} \ln \left[1 + e^{-w(p)/kT} \right] \simeq \frac{gVkT(2m)^{3/2}}{24\hbar^3} \sqrt{\mu}. \quad (10.18)$$

Inoltre, per $T > T_c$, si ha

$$\mathcal{E}_0 = E_F(0) = - \sum_{p,s}^{p < p_0} w(p) = - \frac{2V(2m)^{3/2}}{15\pi^2\hbar^3} \mu^{5/2}. \quad (10.19)$$

Quindi, per $T > T_c$, il granpotenziale per il gas di elettroni coincide con il granpotenziale (equazione (3.42) oppure equazione (3.75)) per un gas degenere di fermioni debolmente interagenti

$$\Omega(T, V, \mu) = - \frac{2V(2m)^{3/2}}{15\pi^2\hbar^3} \mu^{5/2} - \frac{V(kT)^2(2m)^{3/2}}{12\hbar^3} \sqrt{\mu}. \quad (10.20)$$

In questo caso, come mostrato anche nel Capitolo 3, il potenziale chimico si determina per mezzo dell'equazione

$$N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} \simeq \left(\frac{g}{6\pi^2}\right) \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} V \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right], \quad (10.21)$$

e risulta essere

$$\mu \simeq \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right], \quad (10.22)$$

dove ε_F denota l'energia di Fermi (3.31). L'energia libera è data da

$$F(T, V, N) \simeq \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right], \quad (10.23)$$

l'entropia $S = -\partial F/\partial T$ assume la forma

$$S \simeq Nk \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right), \quad (10.24)$$

e l'energia interna $U = F + TS$ vale

$$U \simeq \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right]. \quad (10.25)$$

Quando $T > T_c$, il sistema si comporta come un conduttore normale.

10.4 Fase superconduttrice

Per $T < T_c$, la funzione di gap Δ_p assume un valore non nullo nell'intorno della superficie della sfera di Fermi specificata da

$$\left|\frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \mu\right|^2 \leq \hbar\omega_D. \quad (10.26)$$

In questa regione, lo spettro delle quasi-particelle è dato da

$$E_p = \sqrt{\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)^2 + \Delta^2(T, \mu)} \quad (10.27)$$

con $\Delta(T, \mu) \neq 0$. La legge di dispersione (10.27) differisce in maniera significativa dalla funzione $w(p)$, mostrata in Figura 10.1, nelle vicinanze di $p = p_0$, come schematizzato in Figura 10.2.

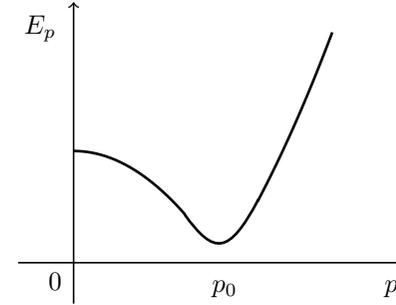


Fig.10.2. Energia di una quasi-particella per $T < T_c$.

In un intorno $p = p_0 + \tilde{p}$ di p_0 , la funzione E_p vale approssimativamente

$$E_{p_0+\tilde{p}} \simeq \Delta(T, \mu) + \frac{\mu}{m\Delta(T, \mu)} \tilde{p}^2. \quad (10.28)$$

Per il calcolo di certi integrali, risulta conveniente anche considerare lo sviluppo di $E_w = \sqrt{w^2 + \Delta^2(T, \mu)}$, in un intorno del suo punto di minimo $w = 0$, ai primi ordini in potenze di w , ovvero

$$E_w \simeq \Delta(T, \mu) + \frac{w^2}{2\Delta(T, \mu)}. \quad (10.29)$$

Nel calcolo dei potenziali termodinamici per $T \rightarrow 0$, la funzione (10.28) (o equivalentemente l'espressione (10.29)) può essere considerata la legge di dispersione efficace per le quasi-particelle.

Granpotenziale ■ Per basse temperature, l'energia libera per il gas di quasi-particelle si può approssimare tramite la relazione

$$-kT \sum_{\mathbf{p}, s} \ln [1 + e^{-E_p/kT}] \simeq -4V kT D_F \int_0^\infty dw \ln [1 + e^{-E_w/kT}], \quad (10.30)$$

e similmente si può porre

$$\sum_{\mathbf{p}}' [|(p^2/2m) - \mu| - E_p] = 2V D_F \int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w], \quad (10.31)$$

dove

$$D_F = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \mu^{1/2}, \quad (10.32)$$

Conseguentemente il granpotenziale per gli elettroni assume la forma

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) \simeq & -4VkT \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \mu^{1/2} \int_0^\infty dw \ln [1 + e^{-E_w/kT}] \\ & + 2V \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \mu^{1/2} \int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w] \\ & + \frac{V}{U_0} \Delta^2(T, \mu) - \frac{2V(2m)^{3/2}}{15\pi^2\hbar^3} \mu^{5/2}. \end{aligned} \quad (10.33)$$

10.5 Potenziali termodinamici

Utilizzando l'espressione (10.33) si possono determinare —per mezzo delle relazioni termodinamiche— tutti i potenziali o grandezze termodinamiche di interesse.

10.5.1 Nota sulle relazioni termodinamiche

Si noti che l'espressione di partenza (9.9) per la funzione di granpartizione è termodinamicamente consistente, poiché la dipendenza dalle variabili (T, V, μ) coincide con la dipendenza standard della fisica statistica. Tuttavia, quando la dipendenza della gap da T e μ viene introdotta, $\Delta = \Delta(T, \mu)$, le regole standard della fisica statistica vengono modificate. Quindi, la dipendenza di Ω dalle variabili (T, V, μ) consiste di due parti:

- la dipendenza (termodinamicamente consistente) esplicita mostrata in equazione (10.33);
- la dipendenza indiretta tramite $\Delta = \Delta(T, \mu)$.

Risulta conveniente distinguere queste due possibilità introducendo la notazione

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu, \Delta(T, \mu)). \quad (10.34)$$

In questo modo si ottiene, per esempio,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\Delta + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \Delta} \right)_T \frac{\partial \Delta}{\partial T}. \quad (10.35)$$

Ma siccome il valore di Δ minimizza Ω , equazione (10.7), il secondo termine nella espressione (10.35) si annulla. Conseguentemente, solamente la dipendenza consistente di Ω da (T, V, μ) contribuisce realmente alle derivate prime di Ω . Questo significa che le relazioni di Maxwell associate con Ω sono soddisfatte. Si considerino ora i potenziali termodinamici che si ottengono a partire da Ω mediante opportune trasformazioni di Legendre. Per quanto riguarda la variabile Δ , il *teorema delle piccole correzioni* implica

$$0 = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \Delta} \right)_{T, V, \mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial \Delta} \right)_{T, V, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial \Delta} \right)_{V, S, N} = \dots \quad (10.36)$$

e stabilisce che Δ rappresenta un punto stazionario per ciascun potenziale, purché si mantengano fisse le corrispondenti variabili termodinamiche. La regola pratica che segue da questa proprietà è che, anche se Δ dipende in maniera non banale dalle variabili termodinamiche, per esempio T e μ , le usuali relazioni termodinamiche non vengono modificate —come richiesto dalla consistenza termodinamica— e nei passaggi, ovvero nelle trasformate di Legendre, tra i vari potenziali termodinamici, nel calcolo delle derivate prime dei potenziali Δ si comporta come se fosse una costante. Questo argomento mostra anche la consistenza termodinamica —che si ottiene utilizzando i potenziali condizionati— della descrizione di Landau delle transizioni di fase di seconda specie.

10.5.2 Potenziali a basse temperature

Per eliminare il potenziale chimico in funzione della densità di elettroni, si utilizza la relazione $N = -\partial \Omega / \partial \mu$, ovvero

$$\begin{aligned} \frac{3\pi^2\hbar^3}{(2m)^{3/2}} \frac{N}{V} = & \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{3kT}{2\mu^2} \int_0^\infty dw \ln [1 + e^{-E_w/kT}] \right. \\ & \left. - \frac{3}{4\mu^2} \int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w] \right\}, \end{aligned} \quad (10.37)$$

che risolta perturbativamente in potenze di $(kT/\varepsilon_F) \ll 1$, dove ε_F denota l'energia di Fermi (3.31), produce

$$\begin{aligned} \mu \simeq & \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{kT}{\varepsilon_F^2} \int_0^\infty dw \ln [1 + e^{-E_w/kT}] \right. \\ & \left. + \frac{1}{2\varepsilon_F^2} \int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w] \right\}. \end{aligned} \quad (10.38)$$

L'energia libera F si ottiene dalla relazione termodinamica $F = \Omega + N\mu$, e risulta

$$F(T, V, N) \simeq -\frac{3NkT}{\varepsilon_F} \int_0^\infty dw \ln [1 + e^{-E_w/kT}] + \frac{3}{5}N\varepsilon_F + \frac{3N}{2\varepsilon_F} \int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w] + \frac{V}{U_0}\Delta^2, \quad (10.39)$$

in cui

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} (3\pi^2)^{2/3}. \quad (10.40)$$

L'entropia $S = -\partial F/\partial T$ vale

$$S(T, V, N) \simeq \frac{3Nk}{\varepsilon_F} \int_0^\infty dw \ln [1 + e^{-E_w/kT}] + \frac{3N}{T\varepsilon_F} \int_0^\infty dw \frac{E_w}{e^{E_w/kT} + 1}. \quad (10.41)$$

L'energia interna $U = F + TS$ assume la forma

$$U(T, V, N) \simeq \frac{3N}{\varepsilon_F} \int_0^\infty dw \frac{E_w}{e^{E_w/kT} + 1} + \frac{3}{5}N\varepsilon_F + \frac{3N}{2\varepsilon_F} \int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w] + \frac{V}{U_0}\Delta^2, \quad (10.42)$$

ed è la somma di due parti: il primo termine nella parte destra dell'equazione (10.42) rappresenta l'energia delle quasi particelle, mentre la somma dei termini successivi corrisponde all'energia di vuoto \mathcal{E}_0 delle quasi-particelle,

$$\mathcal{E}_0 = \frac{3}{5}N\varepsilon_F + \frac{3N}{2\varepsilon_F} \int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w] + \frac{V}{U_0}\Delta^2, \quad (10.43)$$

In un intorno di $T = 0$ sufficientemente limitato, il valore della gap è approssimativamente costante; allora, in questo intorno, la capacità termica $C_V = \partial U/\partial T$ risulta

$$C_V \simeq \frac{3Nk}{(kT)^2\varepsilon_F} \int_0^\infty dw \frac{E_w^2 e^{E_w/kT}}{(e^{E_w/kT} + 1)^2}. \quad (10.44)$$

10.6 Energia di condensazione

Per valutare l'energia del superconduttore, si utilizza la relazione

$$\int_0^x dt \sqrt{1+t^2} = \frac{1}{2}x\sqrt{1+x^2} + \frac{1}{2} \ln [x + \sqrt{1+x^2}], \quad (10.45)$$

in base alla quale risulta

$$\int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w] = \frac{1}{2}(\hbar\omega_D)^2 \left[1 - \sqrt{1 + (\Delta/\hbar\omega_D)^2} \right] + \frac{1}{2}\Delta^2 \left[\ln(\Delta/\hbar\omega_D) - \ln \left(1 + \sqrt{1 + (\Delta/\hbar\omega_D)^2} \right) \right]. \quad (10.46)$$

Siccome $\Delta/\hbar\omega_D \ll 1$, il termine dominante dell'espressione (10.46) nel limite $(\Delta/\hbar\omega_D) \rightarrow 0$ vale

$$\int_0^{\hbar\omega_D} dw [w - E_w] \simeq -\frac{1}{4}\Delta^2 + \frac{1}{2}\Delta^2 \ln(\Delta/2\hbar\omega_D). \quad (10.47)$$

Siccome

$$3N/2\varepsilon_F = 2VD_F, \quad (10.48)$$

e ricordando che, per basse temperature, risulta

$$(\Delta/2\hbar\omega_D) \simeq e^{-1/U_0 D_F}, \quad (10.49)$$

l'energia di vuoto delle quasi-particelle assume la forma

$$\mathcal{E}_0 = \frac{3}{5}N\varepsilon_F - \frac{3}{8} \frac{N\Delta^2(T)}{\varepsilon_F}. \quad (10.50)$$

Per basse temperature, l'energia delle quasi-particelle si può determinare utilizzando l'approssimazione di punto sella; il termine dominante è dato da

$$\begin{aligned} \frac{3N}{\varepsilon_F} \int_0^\infty dw \frac{E_w}{e^{E_w/kT} + 1} &\simeq \frac{3N}{2\varepsilon_F} \Delta e^{-\Delta/kT} \int_{-\infty}^{+\infty} dw e^{-w^2/2\Delta kT} \\ &= \frac{3N\Delta}{2\varepsilon_F} e^{-\Delta/kT} \sqrt{2\pi\Delta kT}. \end{aligned} \quad (10.51)$$

Quindi l'energia interna vale

$$U = \frac{3}{5}N\varepsilon_F - \frac{3N\Delta^2(T)}{8\varepsilon_F} + \frac{3N\Delta}{2\varepsilon_F} e^{-\Delta/kT} \sqrt{2\pi\Delta kT}. \quad (10.52)$$

Siccome $(3/5)N\varepsilon_F$ rappresenta l'energia degli elettroni liberi della sfera di Fermi, l'espressione (10.52) mostra direttamente l'energia di condensazione. Nel limite ideale in cui $T = 0$, l'energia delle quasi-particelle si annulla e l'energia di condensazione risulta

$$U(T = 0, V, N) - \frac{3}{5}N\varepsilon_F = -\frac{3N\Delta^2(0)}{8\varepsilon_F} = -\frac{1}{2}VD_F\Delta^2(0). \quad (10.53)$$

Nota ■ Le quasi-particelle seguono la statistica di Fermi-Dirac, poiché hanno spin $1/2$. Quindi in tutti i processi fisici che avvengono al passare del tempo—in cui partecipano quasi-particelle ed eventualmente altre particelle che seguono la statistica di Bose-Einstein— la variazione del numero totale di quasi-particelle non può essere data da un numero dispari. Questo è dovuto al fatto che qualunque lagrangiana di interazione deve essere uno scalare di Lorentz e quindi deve contenere un numero pari di operatori di creazione o annichilazione delle quasi-particelle. Ne consegue che in ogni processo reale di produzione di quasi-particelle al variare del tempo—in cui sono coinvolte solamente quasi-particelle ed eventualmente fononi— le quasi-particelle vengono prodotte in coppie (o, più raramente, in multipli di due). Questo implica che, a partire dalla configurazione della sfera di Fermi, i primi livelli energetici che vengono popolati mediante processi fisici che avvengono al passare del tempo distano in energia almeno 2Δ dalla energia della sfera di Fermi.

10.7 Il valore della gap a basse temperature

Quando $T < T_c$, la dipendenza della gap $\Delta(T)$ dalla temperatura è calcolabile per mezzo di uno sviluppo delle quantità di interesse in potenze di kT/Δ_0 , dove $\Delta_0 = \Delta(T = 0)$. Infatti, utilizzando l'identità

$$\text{Th}(E_p/2kT) = 1 - \frac{2}{e^{E_p/kT} + 1},$$

l'equazione di gap (9.55) si può riscrivere nella forma

$$\int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{E_w} - \frac{1}{U_0D_F} = 2 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{E_w} \frac{1}{e^{E_w/kT} + 1}. \quad (10.54)$$

Quando $T = 0$, l'equazione (10.54) implica

$$\frac{1}{U_0D_F} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{\sqrt{w^2 + \Delta^2(0)}}, \quad (10.55)$$

allora

$$\int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{E_w} - \frac{1}{U_0D_F} = \text{Arsh}\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta(T)}\right) - \text{Arsh}\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta(0)}\right). \quad (10.56)$$

Siccome $\hbar\omega_D/\Delta(T) \gg 1$, si ricava

$$\int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{E_w} - \frac{1}{U_0D_F} \simeq \ln\left(\frac{\Delta_0}{\Delta(T)}\right), \quad (10.57)$$

per cui l'equazione (10.54) vale

$$\ln\left(\frac{\Delta_0}{\Delta(T)}\right) = 2 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{E_w} \frac{1}{e^{E_w/kT} + 1}. \quad (10.58)$$

Per basse temperature, l'integrale che appare nell'espressione (10.58) si può approssimare come

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dw}{E_w} \frac{1}{e^{E_w/kT} + 1} &\simeq \frac{e^{-\Delta(T)/kT}}{\Delta(T)} \int_{-\infty}^{+\infty} dw e^{-w^2/2\Delta(T)/kT} \\ &= \sqrt{2\pi} e^{-\Delta(T)/kT} \sqrt{\frac{kT}{\Delta(T)}}, \end{aligned} \quad (10.59)$$

quindi, quando $kT < \Delta_0 = \Delta(0)$, dalla relazione (10.58) si ottiene

$$\Delta(T) \simeq \Delta_0 \left[1 - \sqrt{2\pi} e^{-\Delta_0/kT} \left(\frac{kT}{\Delta_0}\right)^{1/2} \right]. \quad (10.60)$$

Conseguentemente, l'energia interna (10.52) si può riscrivere come

$$U \simeq \frac{3}{5}N\varepsilon_F - \frac{3N\Delta_0^2}{8\varepsilon_F} + \frac{9N\Delta_0}{4\varepsilon_F} e^{-\Delta_0/kT} \sqrt{2\pi\Delta_0 kT}. \quad (10.61)$$

Entropia e capacità termica ■ A basse temperature, il valore dell'entropia (10.41)—calcolato in approssimazione di punto sella— risulta

$$S = \frac{3Nk\Delta_0}{2\varepsilon_F} e^{-\Delta_0/kT} \left(\frac{2\pi\Delta_0}{kT}\right)^{1/2}, \quad (10.62)$$

mentre il termine dominante della capacità termica (10.44) diventa

$$C_V \simeq \frac{3Nk\sqrt{2\pi}\Delta_0^{5/2}}{2\varepsilon_F (kT)^{3/2}} e^{-\Delta_0/kT}. \quad (10.63)$$

10.8 Intorno del punto critico

Nell'intorno di $T = T_c$, il calcolo dell'integrale che appare al secondo membro dell'equazione (10.58) richiede particolare attenzione; seguendo il metodo suggerito in referenza [2] si può porre

$$I = 2 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\omega}{E_\omega} \frac{1}{e^{E_\omega/kT} + 1} = 2 \int_0^{\hbar\omega_D/kT} \frac{dy}{E_y} \frac{1}{e^{E_y} + 1} = I_1 + I_2, \quad (10.64)$$

dove $E_y = \sqrt{y^2 + (\Delta/kT)^2}$ e, ricordando l'identità (10.13), si è posto

$$I_1 = \int_0^{\hbar\omega_D/kT} dy \left[\frac{1}{E_y} - \frac{1}{y} \text{Th} \left(\frac{y}{2} \right) \right], \quad (10.65)$$

e

$$I_2 = - \int_0^{\hbar\omega_D/kT} dy \left[\frac{1}{E_y} \text{Th} \left(\frac{E_y}{2} \right) - \frac{1}{y} \text{Th} \left(\frac{y}{2} \right) \right]. \quad (10.66)$$

Calcolo di I_1 ■ Siccome $\Delta/\hbar\omega_D \ll 1$, si ottiene

$$\int_0^{\hbar\omega_D/kT} \frac{dy}{E_y} \simeq \ln \left(\frac{2\hbar\omega_D}{\Delta} \right). \quad (10.67)$$

Poiché $kT_c/\hbar\omega_D \ll 1$, integrando per parti, si ricava

$$- \int_0^{\hbar\omega_D/kT} dy \frac{1}{y} \text{Th} \left(\frac{y}{2} \right) \simeq - \ln \left(\frac{\hbar\omega_D}{kT} \right) + \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \frac{\ln y}{\text{Ch}^2 \left(\frac{y}{2} \right)}. \quad (10.68)$$

Calcolo di I_2 ■ Nell'espressione (10.66), la funzione da integrare si annulla per $\Delta = 0$; il primo termine dello sviluppo in potenze di Δ^2 risulta essere

$$I_2 \simeq -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \int_0^\infty \frac{dy}{y} \frac{d}{dy} \left[\frac{1}{y} \text{Th} \left(\frac{y}{2} \right) \right]. \quad (10.69)$$

Quindi nell'intorno di $T = T_c$, l'equazione di gap (10.58) diventa

$$\ln \left(\frac{\Delta_0}{\Delta} \right) = \ln \left(\frac{kT}{\Delta} \right) + a + b \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2,$$

ovvero

$$\ln \Delta_0 = \ln(kT) + a + b \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2, \quad (10.70)$$

dove si è posto

$$a = \ln 2 + \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \frac{\ln y}{\text{Ch}^2 \left(\frac{y}{2} \right)}, \quad (10.71)$$

e

$$b = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dy}{y} \frac{d}{dy} \left[\frac{1}{y} \text{Th} \left(\frac{y}{2} \right) \right]. \quad (10.72)$$

Temperatura critica ■ Siccome la gap si annulla alla temperatura critica, $\Delta(T_c) = 0$, l'equazione (10.70) prevede

$$kT_c = \Delta_0 e^{-a}, \quad (10.73)$$

che confrontata con l'equazione (9.62) implica $e^a \simeq 1.76$.

Valore della gap per $T \leq T_c$ ■ Effettuando uno sviluppo in potenze di $T_c - T$ dell'equazione (10.70) si ricava

$$\Delta(T) \simeq \frac{kT_c}{\sqrt{b}} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2}. \quad (10.74)$$

10.8.1 Energia libera

Per determinare il valore dell'energia libera in un intorno della temperatura critica, si immagini [2] di variare con continuità il valore di U_0 da zero fino al suo valore reale. Dall'espressione (10.39) segue

$$\frac{dF}{dU_0} = -V \frac{\Delta^2}{U_0^2}, \quad (10.75)$$

per cui, integrando questa equazione, si ottiene

$$F_s(T, V, N) - F_n(T, V, N) = -V \int_0^{U_0} \frac{dU_0}{U_0^2} \Delta^2, \quad (10.76)$$

dove F_s indica l'energia libera per il superconduttore mentre F_n denota l'energia libera per il conduttore normale in assenza di interazione tra gli elettroni quando $U_0 = 0$. Si effettuano ora due cambi di variabile nell'integrale (10.76).

- Utilizzando la relazione (9.61) si ricava

$$\frac{dU_0}{U_0^2} = D_F \frac{d\Delta_0}{\Delta_0}. \quad (10.77)$$

- L'equazione (10.70) implica

$$\frac{d\Delta_0}{\Delta_0} = \frac{2b}{(kT)^2} \Delta d\Delta . \quad (10.78)$$

Conseguentemente l'equazione (10.76) diventa

$$F_s(T, V, N) - F_n(T, V, N) = -2bVD_F \int_0^\Delta d\Delta \frac{\Delta^3}{(kT)^2} , \quad (10.79)$$

che, ricordando la relazione (10.74), in un intorno della temperatura critica assume la forma

$$F_s(T, V, N) - F_n(T, V, N) = -\frac{VD_F(kT_c)^2}{2b} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 . \quad (10.80)$$

10.8.2 Discontinuità della capacità termica

L'entropia si ottiene derivando l'espressione (10.70) rispetto alla temperatura

$$\begin{aligned} S_s(T, V, N) - S_n(T, V, N) &= -k \frac{VD_F(kT_c)}{b} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \\ &= -\frac{VD_F}{T_c} \Delta^2(T) . \end{aligned} \quad (10.81)$$

Alla temperatura critica, la capacità termica $C_V = T\partial S/\partial T$ presenta quindi una discontinuità che, in base all'espressione (10.81) risulta

$$C_V \Big|_{T < T_c} - C_V \Big|_{T > T_c} = \frac{VD_F}{b} = -VD_F \frac{\partial \Delta^2(T)}{\partial T} \Big|_{T_c} . \quad (10.82)$$

10.9 Prospettive

Le conseguenze della teoria BCS includono anche la previsione dell'effetto Meissner, della quantizzazione del flusso magnetico e della assenza di resistenza ohmica per le corrispondenti correnti superficiali nei superconduttori che non sono semplicemente connessi. Questi fenomeni si possono interpretare come conseguenze della rottura spontanea della simmetria $U(1)_{em}$ dell'elettromagnetismo nell'interno dei materiali superconduttori. Nella teoria BCS la rottura spontanea di $U(1)_{em}$ è caratterizzata

dalla presenza di un valore di gap non nullo. Infatti, le equazioni (9.12) e (9.17) mostrano che quando $\Delta_k \neq 0$ vale la relazione

$$X_k = \langle b_{-\mathbf{k},-} b_{\mathbf{k},+} \rangle \neq 0 . \quad (10.83)$$

Siccome gli operatori di annichilazione per gli elettroni $b_{\mathbf{k},s}$ non commutano con l'operatore di carica elettrica, che è il generatore di $U(1)_{em}$, il valor medio (10.83) non è invariante per trasformazioni di $U(1)_{em}$. Questo significa che lo stato di equilibrio del sistema non è $U(1)_{em}$ invariante; ovvero, la simmetria $U(1)_{em}$ è rotta spontaneamente. Le conseguenze fisiche di tale rottura di simmetria verranno discusse nel seguito.

11 Teoria di Ginzburg-Landau

Una descrizione macroscopica fenomenologia della transizione di fase metallo/superconduttore è fornita dalla teoria di Ginzburg-Landau, che può essere considerata come una particolare versione della teoria generale di Landau per la rottura spontanea di simmetria nel caso specifico della transizione superconduttrice.

Come è stato discusso nei Capitoli 9 e 10, nella teoria microscopica di BCS l'esistenza del valor medio $X_{\mathbf{k}} = \langle b_{-\mathbf{k},-} b_{-\mathbf{k},+} \rangle \neq 0$ —nell'insieme statistico— è in corrispondenza biunivoca con la modifica dello spettro delle quasi-particelle e col manifestarsi della gap in energia $\Delta \neq 0$. Pertanto il valore del parametro $X_{\mathbf{k}}$ caratterizza le fasi del sistema. Se $X_{\mathbf{k}} = 0$, non si ha formazione della gap ed il sistema si comporta come un conduttore standard; mentre se $X_{\mathbf{k}} \neq 0$ il sistema si trova nella fase superconduttrice. Si noti inoltre che l'operatore $b_{-\mathbf{k},-} b_{-\mathbf{k},+}$ possiede carica elettrica non banale poiché, applicato ad uno stato con carica definita Q , produce uno stato con la nuova carica elettrica $Q' = Q - 2e$. Quindi il valor medio $X_{\mathbf{k}} \neq 0$ segnala anche la rottura spontanea della simmetria collegata con la conservazione della carica elettrica. Le particolari proprietà elettromagnetiche dei superconduttori sono conseguenze di questa rottura spontanea. Appare quindi naturale collegare la transizione di fase conduttore/superconduttore con la rottura spontanea del gruppo di simmetria $U(1)_{em}$ dell'elettromagnetismo.

11.1 Parametro d'ordine e trasformazioni di simmetria

È utile ricordare che una trasformazione globale di $U(1)_{em}$ agisce sulla funzione d'onda $\phi(\mathbf{x})$, per esempio, di un elettrone (o di una generica particella dotata di carica elettrica unitaria, rispetto alla carica dell'elettrone) come

$$\phi(\mathbf{x}) \rightarrow \phi'(\mathbf{x}) = e^{ie\theta/\hbar} \phi(\mathbf{x}), \quad (11.1)$$

in cui il parametro θ della trasformazione —che non dipende da \mathbf{x} — varia entro $0 \leq \theta \leq h/e$. Nella teoria di Ginzburg-Landau si assume l'esistenza di un parametro d'ordine $\psi(\mathbf{x})$ che, per trasformazioni globali del gruppo $U(1)_{em}$, trasforma come

$$\psi(\mathbf{x}) \rightarrow \psi'(\mathbf{x}) = e^{2ie\theta/\hbar} \psi(\mathbf{x}). \quad (11.2)$$

Dal confronto delle equazioni (11.1) e (11.2) segue che $\psi(\mathbf{x})$ corrisponde a gradi di libertà dotati di carica elettrica non banale, il cui valore è il doppio della carica elettrica di un elettrone. Il parametro d'ordine $\psi(\mathbf{x})$ può essere interpretato come la

funzione d'onda di una coppia di elettroni nello stato di singoletto di spin, le cui componenti della sua trasformata di Fourier al variare dell'impulso sono eventualmente opportune funzioni del valor medio $X_{\mathbf{k}}$ (o $X_{\mathbf{k}}^*$). Quindi $\psi(\mathbf{x}) = 0$ caratterizza la fase conduttrice normale, mentre $\psi(\mathbf{x}) \neq 0$ caratterizza la fase superconduttrice. Si noti che la precisa corrispondenza tra $\psi(\mathbf{x})$ e $X_{\mathbf{k}}$ non è importante e infatti non interviene nel seguito della esposizione. In generale, la particolare scelta del parametro d'ordine non è univoca; inoltre, molte proprietà relative al comportamento del sistema nella transizione di fase dipendono unicamente dal pattern di rottura e non dal particolare parametro d'ordine che si prende in considerazione.

11.2 Energia libera e invarianza di gauge

Il valore dell'energia libera condizionata [28,29] si ottiene integrando —su tutto il volume del blocco di materiale— la densità di energia libera, che può essere sviluppata in potenze del parametro d'ordine e delle sue derivate,

$$F = F_0 + \int_V d^3x \left[\frac{1}{2m} \left| \left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}) \right|^2 + \alpha(T - T_c) |\psi(\mathbf{x})|^2 + \frac{1}{2}\beta |\psi(\mathbf{x})|^4 + \frac{1}{8\pi} (\nabla \wedge \mathbf{A}(\mathbf{x}))^2 \right]. \quad (11.3)$$

Il parametro m ha dimensione di una massa, ma il suo valore non coincide con la massa dell'elettrone. Come discusso nel Capitolo 7, i parametri fenomenologici α e β sono entrambi positivi, e T_c rappresenta la temperatura di transizione. Rispetto al potenziale condizionato (7.4) della teoria di Landau della rottura spontanea di simmetria, l'espressione (11.3) tiene conto anche delle fluttuazioni spaziali del parametro d'ordine, che assume quindi il ruolo di campo scalare complesso, e della presenza di eventuali campi elettromagnetici. Siccome il parametro d'ordine corrisponde a gradi di libertà dotati di carica elettrica non banale, l'energia libera (11.3) dipende anche dal potenziale vettore $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ dell'elettromagnetismo. L'invarianza di gauge è assicurata dall'utilizzo dell'accoppiamento minimale.

La funzione (11.3) è invariante per trasformazioni locali di gauge corrispondenti al gruppo di struttura $U(1)_{em}$

$$\psi(\mathbf{x}) \rightarrow \psi'(\mathbf{x}) = e^{2ie\theta(\mathbf{x})/\hbar} \psi(\mathbf{x}), \quad (11.4)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) \rightarrow \mathbf{A}'(\mathbf{x}) = \mathbf{A}(\mathbf{x}) + c\nabla\theta(\mathbf{x}), \quad (11.5)$$

in cui il parametro della trasformazione $\theta(\mathbf{x})$ rappresenta una funzione arbitraria di \mathbf{x} . Al punto di minimo (o in un punto stazionario) per F , valgono le equazioni di Ginzburg-Landau

$$\left[\frac{1}{m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{x}) \right)^2 + \alpha(T - T_c) + \beta|\psi(\mathbf{x})|^2 \right] \psi(\mathbf{x}) = 0, \quad (11.6)$$

$$\frac{c}{4\pi} \nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{A}) = \mathbf{j} = \frac{i\hbar e}{m} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] - \frac{8e^2}{c} \mathbf{A} |\psi(\mathbf{x})|^2. \quad (11.7)$$

11.3 Rottura spontanea di simmetria

Quando $T < T_c$, il minimo del potenziale è caratterizzato da

$$|\psi(\mathbf{x})|^2 = \frac{\alpha(T_c - T)}{\beta}, \quad \text{minimo per } T < T_c. \quad (11.8)$$

Si noti che la condizione (11.8) fissa solamente il modulo del parametro d'ordine, mentre la fase è arbitraria; i punti di minimo sono quindi

$$\psi(\mathbf{x}) \Big|_{min} = b e^{i\gamma} = \left(\frac{\alpha(T_c - T)}{\beta} \right)^{1/2} e^{i\gamma}, \quad (11.9)$$

al variare di γ tra 0 e 2π . L'insieme dei punti di minimo (11.9) è chiamata l'orbita dei minimi poiché, partendo da una particolare soluzione, tutte le altre soluzioni si ottengono applicando trasformazioni globali di $U(1)_{em}$. L'invarianza di gauge del funzionale (11.3) assicura che tutti i punti di minimo siano fisicamente equivalenti tra loro.

Per ogni specifica scelta del minimo del potenziale, $\psi_0 = b e^{i\gamma}$, la simmetria globale $U(1)_{em}$ è rotta spontaneamente poiché una generica trasformazione (11.2) non lascia invariato il punto di minimo,

$$\psi_0 = b e^{i\gamma} \rightarrow \psi'_0 = e^{2ie\theta/\hbar} \psi_0 = b e^{i(\gamma+2e\theta/\hbar)}. \quad (11.10)$$

In generale ψ'_0 differisce da ψ_0 , a meno che il valore del parametro θ della trasformazione non assuma il valore $\theta = 0$ —che corrisponde alla trasformazione identità nel gruppo— oppure $\theta = h/2e$ che corrisponde alla trasformazione -1 nel gruppo $U(1)_{em}$. Gli elementi $\{1, -1\}$ formano un sottogruppo di $U(1)_{em}$ denotato con \mathbb{Z}_2 . Quindi, per ogni scelta del punto di minimo, la simmetria corrispondente al gruppo

$U(1)_{em}$ è rotta spontaneamente ed il sottogruppo delle simmetrie esatte coincide con \mathbb{Z}_2 . Pertanto il pattern della rottura vale

$$U(1)_{em} \longrightarrow \mathbb{Z}_2. \quad (11.11)$$

Risulta conveniente riparametrizzare $\psi(\mathbf{x})$ rispetto ad un punto di minimo ponendo

$$\psi(\mathbf{x}) = (b + \rho(\mathbf{x})) e^{i2e\varphi(\mathbf{x})/\hbar}, \quad (11.12)$$

dove $\rho(\mathbf{x})$ e $\varphi(\mathbf{x})$ sono campi scalari reali. Si noti che il valore del campo $\varphi(\mathbf{x})$, siccome appare all'esponentiale nell'espressione (11.12), è definito a meno di multipli della quantità $\pi\hbar/e$, ovvero

$$\varphi(\mathbf{x}) \equiv \varphi(\mathbf{x}) + n \frac{\hbar}{2e}, \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (11.13)$$

Una trasformazione locale di gauge (11.4) agisce sulle componenti $\rho(\mathbf{x})$ e $\varphi(\mathbf{x})$ come

$$\rho(\mathbf{x}) \rightarrow \rho'(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) \quad (11.14)$$

$$\varphi(\mathbf{x}) \rightarrow \varphi'(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}) + \theta(\mathbf{x}). \quad (11.15)$$

11.4 Effetto Meissner

Sostituendo l'espressione (11.12) nella formula (11.3) si ottiene

$$\begin{aligned} F = & F_0 - \frac{\alpha^2}{2\beta}(T_c - T)V + \int_V d^3x \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \rho|^2 + 2\alpha(T_c - T)\rho^2 \right. \\ & + 2\sqrt{\alpha\beta(T_c - T)}\rho^3 + \frac{1}{2}\beta\rho^4 + \frac{4e^2}{mc^2} \sqrt{\alpha(T_c - T)/\beta} |\mathbf{W}|^2 \rho \\ & \left. + \frac{2e^2}{mc^2} |\mathbf{W}|^2 \rho^2 + \frac{1}{8\pi} (\nabla \wedge \mathbf{W})^2 + \frac{2\alpha e^2 (T_c - T)}{\beta mc^2} |\mathbf{W}|^2 \right]. \quad (11.16) \end{aligned}$$

in cui si è posto

$$\mathbf{W}(\mathbf{x}) = \mathbf{A}(\mathbf{x}) - c\nabla\varphi(\mathbf{x}). \quad (11.17)$$

Si noti che l'energia libera dipende dai campi $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ e $\varphi(\mathbf{x})$ solamente attraverso la combinazione (11.17); tale combinazione è invariata per trasformazioni locali di

gauge. Anche il campo $\rho(\mathbf{x})$ è invariante per trasformazioni locali di gauge. La variazione di F rispetto al campo ρ conduce all'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2\rho + 4\alpha(T_c - T)\rho = -6\sqrt{\alpha\beta(T_c - T)}\rho^2 - \frac{4e^2}{mc^2}\sqrt{\alpha(T_c - T)/\beta}|\mathbf{W}|^2 - 2\beta\rho^3 - \frac{4e^2}{mc^2}|\mathbf{W}|^2\rho, \quad (11.18)$$

mentre la variazione rispetto a \mathbf{W} produce

$$\frac{c}{4\pi}\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{W}) + \frac{2\alpha e^2(T_c - T)}{\beta mc}\mathbf{W} = -\frac{8e^2}{mc}\sqrt{\alpha(T_c - T)/\beta}\rho\mathbf{W} - \frac{4e^2}{mc}\rho^2\mathbf{W}. \quad (11.19)$$

In assenza di campi esterni, il minimo dell'energia libera si ottiene per i campi $\rho = 0$ e $\mathbf{W} = 0$, mentre $(\alpha^2/2\beta)(T_c - T)V$ rappresenta l'energia di condensazione.

In presenza di un campo magnetico esterno $\mathbf{H} \neq 0$, si consideri l'equazione (11.19) che, insieme con le opportune condizioni al bordo riguardanti il raccordo dei campi alla superficie del materiale, determina il comportamento del campo magnetico all'interno del superconduttore. Ponendo $\rho = 0$, l'equazione (11.19) assume la forma

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{W}) = -\frac{8\pi\alpha e^2(T_c - T)}{\beta mc^2}\mathbf{W}. \quad (11.20)$$

Prendendo il rotore di ambo i membri dell'equazione (11.20) e ricordando che il campo magnetico \mathbf{B} dentro il superconduttore vale $\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{W}$, si ottiene

$$\nabla^2\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \frac{8\pi\alpha e^2(T_c - T)}{\beta mc^2}\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\lambda_L^2}\mathbf{B}(\mathbf{x}). \quad (11.21)$$

Questa equazione coincide precisamente con l'equazione (8.5) che segue dall'equazione di London. Come mostrato in Sezione 8.1, questo significa che in presenza di campo magnetico esterno, imponendo le condizioni di raccordo del campo alla superficie della materiale, il campo magnetico assume un valore non nullo solamente in un intorno della superficie, la profondità di penetrazione essendo

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{\beta mc^2}{8\pi\alpha e^2(T_c - T)}}. \quad (11.22)$$

Quindi una delle conseguenze della rottura spontanea di $U(1)_{em}$ è rappresentata dall'effetto Meissner. In effetti, la teoria fenomenologica di Ginzburg-Landau assume —e fornisce una descrizione di— la rottura spontanea di $U(1)_{em}$ e mostra precisamente come questa rottura di simmetria conduca all'effetto Meissner. Nella teoria BCS, la rottura spontanea di $U(1)_{em}$ non è assunta ma è ottenuta analizzando le conseguenze delle interazioni attrattive —mediate da fononi— tra gli elettroni della sfera di Fermi.

11.5 Fluttuazioni e invarianza di scala

La teoria di Ginzburg-Landau fornisce anche una descrizione qualitativa delle fluttuazioni spaziali del parametro d'ordine nelle vicinanze del punto critico in cui avviene la transizione di fase.

Il parametro d'ordine complesso $\psi(\mathbf{x})$ corrisponde a due campi reali. Una componente reale —quella corrispondente al campo $\varphi(\mathbf{x})$ — si combina col potenziale vettore dell'elettromagnetismo $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ per formare il campo $\mathbf{W}(\mathbf{x})$ mostrato in equazione (11.17). Si noti che, a differenza del campo \mathbf{A} propagante nel vuoto, il campo \mathbf{W} possiede tre stati di polarizzazione propaganti; oltre alle due polarizzazioni trasverse, anche la polarizzazione longitudinale risulta osservabile, poiché il campo \mathbf{W} è invariante per trasformazioni locali di gauge. I gradi di libertà che sono associati al campo \mathbf{W} possono venir eccitati per mezzo di un campo magnetico esterno. In questo caso, come discusso precedentemente, la perturbazione indotta dal campo esterno si propaga solo alla superficie del materiale superconduttore e si manifesta entro una scala tipica di lunghezza, vedi equazione (11.21), data da

$$\lambda_L \propto (T_c - T)^{-1/2}. \quad (11.23)$$

La seconda componente reale descritta dal campo $\rho(\mathbf{x})$ soddisfa l'equazione (11.18). Si consideri ora un campo classico esterno $J(\mathbf{x})$ che accoppia col campo ρ ; questo si può ottenere introducendo un nuovo termine nella espressione (11.16) del tipo $\propto \int d^3x J(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x})$. In questo caso, per piccole ampiezze dei campi l'analogo della equazione (11.20) assume la forma

$$-\nabla^2\rho(\mathbf{x}) + \frac{1}{\xi^2}\rho(\mathbf{x}) = J(\mathbf{x}), \quad (11.24)$$

dove

$$\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{4\alpha m(T_c - T)}}. \quad (11.25)$$

Conseguentemente, la perturbazione nel campo ρ indotta dalla sorgente esterna vale

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi} \int d^3y \frac{J(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} e^{-|\mathbf{x} - \mathbf{y}|/\xi}. \quad (11.26)$$

Anche le fluttuazioni di questo grado di libertà risultano localizzate nello spazio e la loro ampiezza risulta significativa entro una scala di lunghezza finita $\xi \propto |T_c - T|^{-1/2}$.

Nel limite $T \rightarrow T_c$ in cui il sistema si avvicina al punto critico, le due scale di lunghezza λ_L e ξ tendono a divergere e nel sistema si manifesta l'invarianza di scala. Questo è in accordo coi dati sperimentali i quali mostrano che, nel punto della transizione di fase, le ampiezze delle fluttuazioni tendono a non rimanere spazialmente limitate.

11.6 Quantizzazione del flusso del campo magnetico

Se il materiale superconduttore occupa una regione di spazio che non è semplicemente connessa, si può osservare il fenomeno della quantizzazione del flusso del campo magnetico. Si consideri per esempio un superconduttore che possiede la forma di toro solido, come indicato in Figura 11.1.

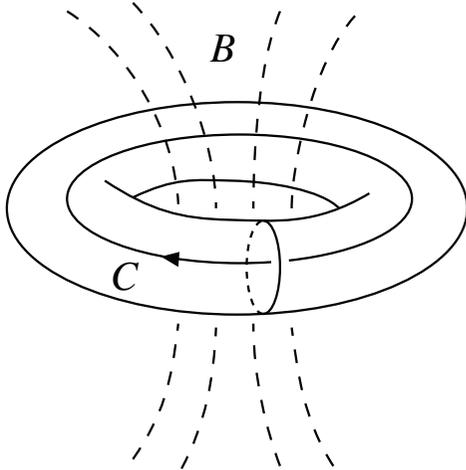


Fig.11.1. Anello superconduttore.

Si assuma che la sezione dell'anello sia molto maggiore della profondità di penetrazione λ_L . Introducendo campi elettromagnetici esterni, nel superconduttore si manifestano correnti superficiali che tendono a schermare il campo magnetico all'interno dell'anello. Se in questo modo vengono indotte correnti superficiali dirette come il cuore dell'anello, esse persistono anche quando i campi elettromagnetici esterni vengono rimossi. Queste correnti superficiali si dispongono allora in modo tale che il campo magnetico \mathbf{B} generato da queste stesse correnti sia nullo all'interno dell'anello, ma \mathbf{B} può essere non nullo all'esterno del materiale, come schematizzato in Figura 11.1.

Sia C il cuore orientato del toro solido e sia Σ una superficie orientata —a forma di disco— il cui bordo coincide con C , ovvero $\partial\Sigma = C$. Il flusso Φ_Σ del campo magnetico \mathbf{B} attraverso Σ vale

$$\Phi_\Sigma = \int_\Sigma d\mathbf{s} \cdot \mathbf{B} = \int_\Sigma d\mathbf{s} \cdot (\nabla \wedge \mathbf{A}) = \oint_C d\mathbf{x} \cdot \mathbf{A}. \quad (11.27)$$

All'interno del superconduttore, l'energia libera (11.3) è minimizzata quando si ha $\mathbf{W} = \mathbf{A} - c\nabla\varphi = 0$; perciò

$$\Phi_\Sigma = c \oint d\mathbf{x} \cdot \nabla\varphi = c \Delta\varphi, \quad (11.28)$$

dove $\Delta\varphi$ indica la possibile discontinuità di φ che è associata al cammino chiuso C . Si noti che $\nabla\varphi$ è ben definito e continuo nel superconduttore poiché l'energia libera è una funzione crescente della sua intensità. Quando $\nabla\varphi$ è ben definito, il suo integrale di linea lungo un cammino chiuso determina univocamente il valore di $\Delta\varphi$. Una tale discontinuità si può manifestare proprio perché la variabile φ è in realtà definita a meno di multipli di $h/2e$, vedi equazione (11.13). Conseguentemente il flusso Φ_Σ del campo magnetico risulta quantizzato

$$\Phi_\Sigma = n \frac{hc}{2e}, \quad \text{per } n \in \mathbb{N}, \quad (11.29)$$

in accordo coi dati sperimentali. Si noti che il fattore 2 al denominatore del secondo membro dell'equazione (11.29) è conseguenza del fatto che il parametro d'ordine $\psi(\mathbf{x})$ ha carica elettrica doppia della carica elettrica dell'elettrone. Questo implica, a sua volta, che il pattern di rottura spontanea del gruppo $U(1)_{em}$ è quello indicato in equazione (11.11). Quindi l'osservata quantizzazione (11.29) del flusso del campo magnetico rappresenta una conferma sperimentale del pattern di rottura (11.11).

Siccome il valore del flusso Φ_Σ è quantizzato, le correnti superficiali che generano il campo magnetico \mathbf{B} non possono dissipare energia e smorzarsi in maniera continua. Infatti, se per assurdo dissipassero energia, il campo magnetico associato \mathbf{B}

dovrebbe diminuire in intensità in maniera continua. Ma questo è impossibile perché il valore del flusso di \mathbf{B} è quantizzato e quindi non può diminuire in maniera continua. Le correnti superficiali che generano \mathbf{B} persistono in condizioni stazionarie senza dissipazione di energia, in accordo con la apparente mancanza di resistenza elettrica dentro il superconduttore.

L'integrale di linea $I_\gamma = \oint_\gamma d\mathbf{x} \cdot \nabla\varphi$ lungo un cammino orientato γ che è omotopicamente banale —ovvero che è deformabile con continuità ad un punto— entro il superconduttore assume necessariamente il valore nullo. Infatti, poiché $\nabla\varphi$ è ben definito, l'integrale I_γ varia con continuità a seguito di deformazioni continue del cammino γ . Siccome I_γ può assumere solamente valori quantizzati, il valore di I_γ resta necessariamente invariato per deformazioni continue del cammino. Quando il cammino viene deformato con continuità in un punto, il corrispondente integrale di linea è nullo e dunque il valore di I_γ è sempre nullo. Per questo motivo, un superconduttore semplicemente connesso —in cui tutti i cammini chiusi sono omotopicamente banali— non presenta correnti superficiali stazionarie.

Riferimenti bibliografici

- [1] L. Landau, E. Lifchitz, *Physique Statistique*, Editions Mir (Moscou, 1967).
- [2] L. Landau, E. Lifchitz and L.P. Pitaevskij, *Fisica Statistica - Teoria dello stato condensato*, Editori Riuniti Edizioni Mir (Roma, 1981).
- [3] L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*, Dover Publications, Inc. (Toronto, 1964).
- [4] Max Planck, *The Theory of Heat Radiation*, Dover Publications, Inc. (New York, 1991).
- [5] R.P. Feynman, *Lectures on Physics*, Addison Wesley (Reading, MA, 1965).
- [6] K. Huang, *Meccanica Statistica*, Zanichelli Editore S.p.A. (Bologna, 1997).
- [7] L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, Edward Arnolds (Publishers) LTD 1980.
- [8] C.N. Yang and T.D. Lee, Phys. Rev. 87 (1952) 404; e Phys. Rev. 87 (1952) 410.
- [9] L.D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7 (1937) 1232.
- [10] H. Kamerlingh Onnes, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) 14 (1911) 113, 818.
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & sons, Inc. (New York, 1996).
- [12] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-State Physics*, Springer-Verlag (Berlin, 1996).
- [13] G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B 64 (1986) 189.
- [14] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21 (1933) 787.
- [15] F. London and H. Lodon, Proc. Roy. Soc. A 149 (1935) 71.
- [16] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, Second Edition, Dover Publications, INC. (New York, 2004).
- [17] B.S. Deaver and W.M. Fairbank, Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 43.
- [18] R. Doll and M. Näbauer, Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 51.
- [19] B.D. Josephson, Phys. Lett. 1 (1962) 251.
- [20] H. Frölich, Phys. Rev. 79 (1050) 845.
H. Frölich, Proc. Phys. Soc. A 63 (1950) 778.
- [21] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175
- [22] N.N. Bogoliubov, J. Phys. USSR 11 (1947) 23.
N.N. Bogoliubov, Nuovo Cimento 7 (1958) 794.
N.N. Bogoliubov, Zh. Eksper. i Teor. Fiz. 34 (1958) 58.
- [23] J.G. Valatin, Il Nuovo Cimento 7 (1958) 843.
- [24] M.R. Schafroth, Phys. Rev. 96 (1954) 1442.
- [25] P.W. Anderson, Phys. Rev. 110 (1958) 872 and 958;
P.W. Anderson, Phys. Rev. 112 (1958) 1900.
- [26] N.N. Bogoliubov, D.N. Zubarev and Y.A. Tserkovnikov, Dokl. Akad. Nauk. 117 (1957) 788.
- [27] K. Yosida, Phys. Rev. 111 (1958) 1255.
- [28] V.L. Ginzburg and L.D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 20 (1950) 1064.
- [29] L.P. Gor'kov, Soviet Phys. J.E.T.P. 9 (1959) 1364.