

## VII. IDEAL FERMI-DIRAC SYSTEMS

### VII.1. Density of the states and equation of state.

As we have seen at the end of the previous Chapter, the granpotential for an ideal Fermi-Dirac gas of non-interacting molecules with single molecule hamiltonian  $\hat{H}$  is provided by

$$\beta\Omega(\beta, \mu; \mathbf{a}) = \text{Tr} \left( \ln \left[ \mathbf{1} + \exp\{\beta\mu - \beta\hat{H}(\mathbf{a})\} \right] \right) ; \quad (1.1)$$

here the system is supposed to be enclosed in a vessel of volume  $V$ , in thermal equilibrium at temperature  $T$  and chemical potential  $\mu \in \mathbf{R}$ , in the presence of external fields, collectively labeled by the external parameters  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_r)$ , which actually also include those parameters corresponding to the presence of the repulsive barriers keeping the molecules inside the vessel. Let us also suppose that the spectrum of the one-molecule hamiltonian is bounded from below.

According to general thermodynamics, we obtain the *average density of molecules* - *i.e.* the grancanonical average of the number of molecules *per* unit volume - in the form

$$\frac{\langle N \rangle}{V} \equiv n = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, \mathbf{a}} = \frac{1}{V} \text{Tr} \left( \mathbf{1} + \exp\{-\beta\mu + \beta\hat{H}(\mathbf{a})\} \right)^{-1} . \quad (1.2)$$

We notice that, in the limit of vanishing temperature, the above formula reduces to

$$\lim_{T \downarrow 0} n(T, \mu; \mathbf{a}) = \frac{1}{V} \text{Tr} [\vartheta(\mu - \hat{H})] = \frac{1}{V} \sum_{j=0}^{\infty} d_j \vartheta(\mu - \varepsilon_j) \equiv n_0 , \quad (1.3)$$

which thereby represents the *total number of one-molecule occupied states* up to the energy  $\mu \geq \varepsilon_0$ . It is therefore apparent that the density of the molecules at zero temperature, the number of occupied states of single molecule and the chemical potential are all related among themselves. In particular, it is possible to use the last equality in eq. (1.3) in order to eliminate  $\mu$  in terms of  $n_0$  within the range  $\varepsilon_0 < \mu$ .

Let us now consider the one-molecule partition function *per* unit volume

$$Z(\beta; V, \mathbf{a}) \equiv \frac{1}{V} \text{Tr}[\exp\{-\beta \hat{H}(\mathbf{a})\}] = \frac{1}{V} \sum_{j=0}^{\infty} d_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (1.4)$$

in the limit of a very large size of the vessel, *i.e.* in the infinite volume limit. In this limit, the one-molecule spectrum will consist in general of a discrete part  $\sigma_d$  and a continuous part  $\sigma_c$ , depending on the nature of the external forces potentials - in the case of the presence of a fully confining and trapping external force, the one-molecule spectrum keeps its purely discrete nature also in the infinite volume limit. Let us suppose from now on and without loss of generality<sup>1</sup> that the one-molecule spectrum turns out to be purely continuous and non-negative in the infinite volume limit. Moreover, let us also admit that, in some topology, the one-molecule partition function *per* unit volume of eq. (1.3) does converge in the infinite volume limit to a well defined expression: namely,

$$\lim_{V \rightarrow \infty} Z(\beta; V, \mathbf{a}) = Z(\beta; \mathbf{a}) , \quad (1.5)$$

and let us consider its Laplace integral representation

$$Z(\beta, \mathbf{a}) \equiv \beta \int_0^{\infty} dE \tau(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E} , \quad (1.7)$$

from which

$$Z(\beta; \mathbf{a}) = - \tau(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} dE \varrho(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E} , \quad (1.8)$$

where

$$\varrho(E; \mathbf{a}) \equiv \frac{\partial}{\partial E} \tau(E; \mathbf{a}) \quad (1.9)$$

---

<sup>1</sup> The generalization of the present treatment to the case in which a finite number of bound states is also present, in addition to the purely continuous part of the spectrum, is straightforward.

is the *density of single molecule states*, while  $\tau(E; \mathbf{a})$  turns out to be the *number of single molecule states up to the energy  $E$* . Notice that, by definition,  $\varrho$  and  $\tau$  are positive quantities.

If we assume that the function  $\tau(E; \mathbf{a})$  grows like a power for large  $E$  and vanishes when  $E = 0, \forall \mathbf{a}$ , then we can write the single molecule partition function density as a Laplace transform: namely,

$$Z(\beta; \mathbf{a}) = \int_0^{\infty} dE \varrho(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E}, \quad (1.10)$$

from which the physical meaning of  $\varrho(E; \mathbf{a})$  is apparent.

Another useful quantity can be obtained as follows: if we set

$$\varphi(E; T, \mu) \equiv (-kT) \ln \left[ 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - E}{kT} \right\} \right], \quad (1.11)$$

then we define its Laplace transform as

$$\phi(y; T, \mu) = \int_0^{\infty} dE \varphi(E; T, \mu) e^{-yE}, \quad (1.12)$$

where  $y$  has to be seen here as the conjugate coordinate in the Laplace transformed space of the energy variable  $E$ . Notice that we have

$$\frac{\partial \varphi}{\partial E}(E; T, \mu) = \left[ 1 + \exp \left\{ \frac{E - \mu}{kT} \right\} \right]^{-1}. \quad (1.13)$$

As a matter of fact, let us now introduce the complex variable  $s = y + i\gamma$ ; since  $Z(y)$  and  $\phi(y)$  are analytic when  $y > c > 0$  and tend to zero when  $y \rightarrow +\infty$ , then the conditions hold for the inversion of the Laplace transform: namely,

$$\tau(E; \mathbf{a}) = \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \frac{1}{s} Z(s; \mathbf{a}) e^{Es}, \quad (1.14a)$$

$$\varphi(E; T, \mu) = \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \phi(s; T, \mu) e^{Es}, \quad (1.14b)$$

where  $E > 0$ , whereas  $c$  is a constant such that all the singularities of the integrands are placed to the left of the straightline  $\Re s = c$ . It follows therefrom

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \Omega(\beta, \mu; \mathbf{a}) &\equiv \omega(\beta, \mu; \mathbf{a}) = - \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{j=0}^{\infty} d_j \varphi(\varepsilon_j; T, \mu) \\ &= - \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \phi(s; T, \mu) Z(-s; \mathbf{a}) \\ &= \int_0^{\infty} dE \frac{\tau(E; \mathbf{a})}{1 + \exp\{\beta(E - \mu)\}} . \end{aligned} \quad (1.15)$$

To get the last equality we made use of the following properties of the Laplace transform:

after setting

$$\bar{f}(s) = \int_0^{\infty} dx f(x) e^{-sx} ,$$

we obtain

$$\begin{aligned} &\int_0^{\infty} dx f(x) g(x) = \\ &\int_0^{\infty} dx f(x) \vartheta(x) e^{-\gamma x} g(x) \vartheta(x) e^{\gamma x} = \\ &\int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} dy f(x) g(y) \vartheta(x) \vartheta(y) \delta(x - y) e^{-\gamma(x-y)} = \\ &\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \vartheta(x) e^{-x(\gamma+it)} \int_{-\infty}^{+\infty} dy g(y) \vartheta(y) e^{y(\gamma+it)} . \end{aligned}$$

Now, if we rename  $s \equiv \gamma + it$ , we eventually find

$$\int_0^{\infty} dx f(x) g(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} ds \bar{f}(s) \bar{g}(-s) . \quad (1.16)$$

C.V.D.

Let us now go back to eq. (1.15): taking the derivative with respect to  $\mu$  we easily get

$$\begin{aligned} n &= \int_0^{\infty} dE \tau(E; \mathbf{a}) \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ 1 + \exp \left\{ \frac{E - \mu}{kT} \right\} \right]^{-1} \\ &= - \int_0^{\infty} dE \tau(E; \mathbf{a}) \frac{\partial}{\partial E} \left[ 1 + \exp \left\{ \frac{E - \mu}{kT} \right\} \right]^{-1} \\ &= \int_0^{\infty} \frac{dE \varrho(E; \mathbf{a})}{1 + \exp\{\beta(E - \mu)\}} . \end{aligned} \quad (1.17)$$

Once again, in the limit  $T \downarrow 0$  we can write

$$\begin{aligned} n_0 &= \vartheta(\mu) \int_0^\infty dE \varrho(E; \mathbf{a}) \vartheta(E - \mu) \\ &\equiv \tau(\epsilon_F; \mathbf{a}) = \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \frac{1}{s} Z(s; \mathbf{a}) \exp\{s\epsilon_F\} , \end{aligned} \quad (1.18)$$

where, as it is customary, we have set  $\epsilon_F \equiv \mu \geq 0$ , which is known as the *Fermi energy* and represents, according to Pauli's exclusion principle, the one-molecule energy below which all the single molecule states are occupied at zero temperature. After inversion of the above relationship, we can obtain

$$\epsilon_F = \epsilon_F(n_0; \mathbf{a}) , \quad (1.19)$$

which relates the Fermi energy to the density of molecules at zero temperature. Actually, it is worthwhile to notice that, for the most part of physically interesting ideal systems, the single molecule partition function density  $Z(\beta; \mathbf{a})$  admits a *finite limit* when  $V \rightarrow \infty$ ; of course, in such a limit, translation invariance is recovered in the absence of external fields. In particular, if each molecule is free to move in the whole space and in the absence of external fields, the one-molecule partition function density is defined to be

$$Z(\beta) \equiv \langle \mathbf{r} | \exp\{-\beta\hat{H}\} | \mathbf{r} \rangle , \quad (1.20)$$

which is obviously  $\mathbf{r}$ -independent just owing to translation invariance.

From eq.s (1.15) and (1.17) it follows that the equation of state for an ideal Fermi system can be cast into the general parametric form

$$\omega(\beta, \mu; \mathbf{a}) = \int_0^\infty dE \frac{\tau(E; \mathbf{a})}{1 + \exp\{(E - \mu)/kT\}} ; \quad (1.21)$$

$$n(\beta, \mu; \mathbf{a}) = \int_0^\infty dE \frac{\varrho(E; \mathbf{a})}{1 + \exp\{(E - \mu)/kT\}} , \quad (1.22)$$

where the characteristic functions  $\varrho(E; \mathbf{a})$  and  $\tau(E; \mathbf{a})$  can be read off the basic equations (1.9) and (1.14a), once the one-molecule partition function density is known.

Now, it is worthwhile to notice that the quantity

$$\Delta_F(n, \beta; \mathbf{a}) \equiv n(\beta, \mu; \mathbf{a})/Z(\beta; \mathbf{a}) \quad (1.23)$$

is *dimensionless*; as a consequence, we shall distinguish, for fixed external field configurations  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_r)$ , the following cases:

$$\Delta_F(n, \beta; \mathbf{a}) \begin{cases} \rightarrow 0, & \text{classical ideal gas;} \\ \ll 1, & \text{non-degenerate gas;} \\ \gg 1, & \text{degenerate gas;} \\ \rightarrow \infty, & \text{completely degenerate gas.} \end{cases}$$

It is clear, thereof, that the degree of degeneracy for an ideal Fermi system is determined by a suitable combination of temperature and average density: at a fixed average molecule density, high degeneracy effects - genuinely quantum mechanical - will appear at sufficiently low temperature, whilst, conversely, at some given temperature they will arise for suitable high densities.

In order to treat the non-degenerate case, the standard cluster or virial expansions will be the useful tools, whereas the degenerate case will require some alternative asymptotic methods of approximation - the intermediate region can be explored by means of numerical algorithms. Furthermore, when external fields are present, it will be convenient to study separately the strong- and weak-field regimes.

Beside the grandpotential and the state equation, the basic thermodynamical quantities are the internal energy, the generalized forces and the entropy. Within the grandcanonical ensemble, the internal energy density can be obtained from the formula

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} U(\beta, \mu; \mathbf{a}) \equiv u(\beta, \mu; \mathbf{a}) = \mu n - \frac{\partial}{\partial \beta} [\beta \omega(\beta, \mu; \mathbf{a})]. \quad (1.24)$$

Taking eq.s (1.18) and (1.22) into account, it is easy to find

$$u(\beta, \mu; \mathbf{a}) = \int_0^\infty dE \frac{E \varrho(E; \mathbf{a})}{1 + \exp\{(E - \mu)/kT\}}. \quad (1.25)$$

Moreover, the average generalized forces *per* unit volume are evidently given by

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial a_j}\right) = \int_0^\infty dE \frac{\partial\tau}{\partial a_j}(E; \mathbf{a}) \frac{1}{1 + \exp\{(E - \mu)/kT\}}. \quad (1.26)$$

Let us finally discuss the entropy for the Fermi-Dirac ideal systems. From eq. (1.22a) and standard thermodynamics it follows that the density of entropy – *i.e.* the entropy *per* unit volume – is given by

$$\begin{aligned} s_T &\equiv \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_{\mu, V} \\ &= \int_0^\infty dE \frac{\tau(E; \mathbf{a}) e^{\beta(E-\mu)}}{[1 + \exp\{(E - \mu)/kT\}]^2} \frac{E - \mu}{kT^2} \\ &= k \int_{-\beta\mu}^\infty dx \tau(kTx + \mu; \mathbf{a}) \frac{x e^x}{(1 + e^x)^2} \\ &= k \int_{-\infty}^\infty dx \vartheta(kTx + \mu) \tau(kTx + \mu; \mathbf{a}) \frac{x e^x}{(1 + e^x)^2} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Now, in the limit  $T \downarrow 0$  we find

$$\begin{aligned} s_{T\downarrow 0} &\equiv s_0 = k \tau(\mu; \mathbf{a}) \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x e^x}{(1 + e^x)^2} \\ &= \frac{k}{2} \tau(\epsilon_F; \mathbf{a}) \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x}{1 + \cosh x} = 0, \end{aligned} \quad (1.28)$$

according to Nerst's theorem. This result is non-trivial because, in order to give the general proof of the theorem, uniqueness and complete symmetry for the ground state wave function of the  $N$ -molecules system are assumed, which is true for a Bose-Einstein system of  $N$  interacting molecules. Nonetheless, at least for ideal Fermi-Dirac systems, Nerst's theorem can be explicitly checked.

## VII.2. Low and high degeneracy expansions.

The granpotential as well as the state equation in parametric form of eq.s (1.22) can be rewritten, in terms of the *fugacity* parameter  $z \equiv \exp\{\beta\mu\} \geq 0$ , as

$$\omega(\beta, z; \mathbf{a}) = z \int_0^\infty dE \frac{\tau(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E}}{1 + z \exp\{-(E/kT)\}} ; \quad (2.1a)$$

$$n(\beta, z; \mathbf{a}) = z \int_0^\infty dE \frac{\varrho(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E}}{1 + z \exp\{-(E/kT)\}} . \quad (2.1b)$$

It is easy to realize that the integrands in the above equations are monotonically increasing functions of the fugacity. This means that, according to our definition (1.23), the non-degenerate regime of Fermi-Dirac ideal systems correspond to small values of the fugacity  $z$ . In particular, let us consider the granpotential up to the first order in  $z \ll 1$ : we find, from eq. (2.1a),

$$\beta\Omega(z, T; \mathbf{a}) = \ln \mathcal{Z}(z, T; \mathbf{a}) \approx zV \int_0^\infty dE \varrho(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E} = zVZ(T; \mathbf{a}) . \quad (2.2)$$

It is now apparent that the first order in  $z$  reproduces the Boltzmann's limit, in which all the effects arising from the complete anti-symmetry of the wave functions are neglected.

Actually,

$$\mathcal{Z}(z, T; \mathbf{a}) \approx \mathcal{Z}^{(\text{Bol})}(z, T; \mathbf{a}) = \exp\{zVZ(T; \mathbf{a})\} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N^{(\text{Bol})}(T; \mathbf{a}) , \quad (2.3)$$

provided we identify

$$Z_N^{(\text{Bol})}(T; \mathbf{a}) = \frac{1}{N!} [VZ(T; \mathbf{a})]^N . \quad (2.4)$$

Notice that, in the above limit (2.2)-(2.4), quantum effects only arise out of the one-molecule partition function, the Pauli's exclusion principle being disregarded.

More generally, we can easily obtain a series representation of the parametric state equation. As a matter of fact, it immediately follows, when  $0 \leq z < 1$ , from the geometric series representation of the denominators of eq.s (2.1) and term-by-term integration:



namely,

$$\beta\omega = Z(T; \mathbf{a}) \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} z^l b_l, \quad (2.5a)$$

$$n = Z(T; \mathbf{a}) \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} z^l l b_l, \quad (2.5b)$$

where

$$b_l(T; \mathbf{a}) \equiv \frac{\beta}{Z(T; \mathbf{a})} \int_0^{\infty} dE \tau(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E l} = \frac{1}{l Z(T; \mathbf{a})} \int_0^{\infty} dE \varrho(E; \mathbf{a}) e^{-\beta E l} \quad (2.6)$$

is the  $l$ -th cluster integral. Notice that, by definition,  $b_1 = 1$  and  $b_l \geq 0, \forall l \geq 1$ ; furthermore, under suitable hypotheses upon the one-molecule hamiltonian, the clusters integrals are finite and well defined when  $V \rightarrow \infty$ .

Up to the lowest order, taking eq. (1.23) into account, we obtain

$$\frac{pv}{kT} \stackrel{z \ll 1}{\approx} \frac{z - b_2 z^2}{z - 2b_2 z^2} \approx 1 + z b_2 \approx 1 + \Delta_F b_2, \quad (2.7)$$

which exhibits a small increase of the pressure, with respect to the classical case, just owing to the quantum Pauli's exclusion principle. Approximate expressions for the state equation can be obtained, up to any desired accuracy, keeping as many powers of the small degeneracy parameter  $\Delta_F$  as necessary.

Let us now come to the approximate treatment for highly-degenerate systems. As previously seen, this regime corresponds to large values of the fugacity  $z \gg 1$  or, after setting  $\ln z = \beta\mu = (T_F/T)$ , to the temperature domain  $T \ll T_F$ , where the so called *Fermi temperature*  $\epsilon_F \equiv kT_F$  has been introduced. In order to find some suitable approximate expression for a generic thermodynamical quantity, let us consider the basic integral

$$I[\alpha] = \int_0^{\infty} dE \frac{\alpha(E; \mathbf{a})}{1 + \exp\{(E - \mu)/kT\}}, \quad (2.8)$$

where  $\alpha(E; \mathbf{a})$  is some arbitrary function such that the integral (2.8) exists.

Changing the integration variable as  $E = \mu + kTx$ , we get

$$\begin{aligned}\beta I[\alpha] &= \int_{-\beta\mu}^{\infty} dx \frac{\alpha(\mu + kTx; \mathbf{a})}{1 + e^x} \\ &= \int_0^{\beta\mu} dx \frac{\alpha(\mu - kTx; \mathbf{a})}{1 + e^{-x}} + \int_0^{\infty} dx \frac{\alpha(\mu + kTx; \mathbf{a})}{1 + e^x} \\ &= \int_0^{\beta\mu} dx \alpha(\mu - kTx; \mathbf{a}) \\ &\quad - \int_0^{\beta\mu} dx \frac{\alpha(\mu - kTx; \mathbf{a})}{1 + e^x} + \int_0^{\infty} dx \frac{\alpha(\mu + kTx; \mathbf{a})}{1 + e^x} .\end{aligned}$$

Now, for very large values of the parameter  $\beta\mu = (T_F/T)$ , we can approximate the second integral of the last equality by extending the integration domain over the whole positive half-line, thereby getting

$$\begin{aligned}I[\alpha] &\stackrel{z \gg 1}{\approx} \int_0^{\epsilon_F} dE \alpha(E; \mathbf{a}) + kT \int_0^{\infty} dx \frac{\alpha(\mu + kTx; \mathbf{a}) - \alpha(\mu - kTx; \mathbf{a})}{1 + e^x} \\ &= \int_0^{\epsilon_F} dE \alpha(E; \mathbf{a}) + 2 \int_0^{\infty} \frac{dx}{1 + e^x} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(kT)^{2n}}{(2n-1)!} \alpha^{(2n-1)}(\epsilon_F; \mathbf{a}) x^{2n-1} \\ &= \int_0^{\epsilon_F} dE \alpha(E; \mathbf{a}) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(kT)^{2n}}{(2n-1)!} \alpha^{(2n-1)}(\epsilon_F; \mathbf{a}) \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{1 + e^x} ,\end{aligned}$$

where we have set

$$\alpha^{(2n-1)}(\epsilon_F; \mathbf{a}) \equiv \left. \frac{\partial^{2n-1}}{\partial X^{2n-1}} \alpha(X; \mathbf{a}) \right|_{X=\epsilon_F} .$$

The last integral leads to the Bernoulli numbers  $B_n$ : namely,

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{1 + e^x} \equiv \frac{2^{2n-1} - 1}{2n} B_n \pi^{2n} . \quad (2.9)$$

The first Bernoulli's numbers are given by

$$B_1 = \frac{1}{6} ; \quad B_2 = \frac{1}{30} ; \quad B_3 = \frac{1}{42} ; \quad B_4 = \frac{1}{30} .$$

Consequently, we can eventually approximate a generic thermodynamical quantity in the high-degeneracy regime by means of the *Sommerfeld's asymptotic expansion*

$$I[\alpha] \stackrel{T \ll T_F}{\approx} \int_0^{\epsilon_F} dE \alpha(E; \mathbf{a}) + \sum_{n=1}^M \frac{(\pi kT)^{2n}}{(2n-1)!} \alpha^{(2n-1)}(\epsilon_F; \mathbf{a}) \frac{2^{2n-1} - 1}{n} B_n , \quad (2.10)$$

where the sum represents an asymptotic series, which means that only a suitable number  $M$  of addenda has to be taken into account in order to obtain the best approximation. Notice that the first term in the RHS of the above equation just corresponds to the completely degenerate case  $\Delta_F(\langle n \rangle, T)|_{\mathbf{a}} \rightarrow \infty$ .

In particular, taking into account that  $B_1 = (1/6)$ , we obtain up to the lowest order

$$I[\alpha] \stackrel{T \ll T_F}{\approx} \int_0^{\epsilon_F} dE \alpha(E; \mathbf{a}) + \frac{(\pi kT)^2}{6} \alpha'(\epsilon_F; \mathbf{a}) + \dots, \quad (2.11)$$

which will provide the starting point in the study of the thermodynamical properties of a degenerate electron gas, as we shall see in the sequel. In particular, from the above formulae we can easily obtain the Sommerfeld's asymptotic expansion of the *Fermi-Dirac functions* which are defined by the integral representation

$$f_s(z) := \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} e^{-x}}{1 + ze^{-x}}, \quad \Re(s) > 0. \quad (2.12)$$

Now, if we set  $z := \exp\{\xi\}$ ,  $T/T_F \equiv \theta$ , we eventually find

$$f_s(\theta) \stackrel{\theta \ll 1}{\approx} \frac{\theta^{-s}}{\Gamma(s+1)} \left\{ 1 + s(s-1) \frac{\pi^2}{6} \theta^2 + s(s-1)(s-2)(s-3) \frac{7\pi^4}{360} \theta^4 + \dots \right\}. \quad (2.13)$$

### VII.3. An example: the ideal gas of free particles.

The simplest though important case we can consider is that of an ideal Fermi-Dirac gas of free point-like molecules, in which the one-molecule hamiltonian operator is given by

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} . \quad (3.1)$$

When spin degrees of freedom are taken into account, each eigenvalue of the hamiltonian (3.1) becomes  $(2\mathbf{S} + 1)$ -times degenerate if  $\hbar\sqrt{\mathbf{S}(\mathbf{S} + 1)}$  is the eigenvalue of the modulus of the intrinsic angular momentum operator,  $\mathbf{S}$  being integer or half-integer.

The number of the single molecule states up to the energy  $E$  can be easily obtained from eq.s (1.14a) and (1.21). As a matter of fact, owing to translation invariance, from eq. (3.1) we find the one-molecule partition function density to be

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= (2\mathbf{S} + 1) \langle \mathbf{r} | \exp \{ -\beta \hat{\mathbf{p}}^2 / 2m \} | \mathbf{r} \rangle \\ &= \frac{2\mathbf{S} + 1}{h^3} \int d^3p \exp \left\{ -\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m} \right\} = (2\mathbf{S} + 1) \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} . \end{aligned} \quad (3.2)$$

It follows therefore that, for any  $c > 0$  we get

$$\tau(E, \mathbf{S}) = \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2\mathbf{S} + 1}{\Gamma(5/2)} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} e^{sE} \frac{\Gamma(5/2)}{s^{5/2}} = \frac{4}{3} \pi (2\mathbf{S} + 1) \left( \frac{2mE}{h^2} \right)^{3/2} . \quad (3.3)$$

According to eq. (1.19), we easily obtain

$$n_0 = \frac{4}{3} \pi (2\mathbf{S} + 1) \left( \frac{2m\epsilon_F}{h^2} \right)^{3/2} , \quad (3.4)$$

or, after inversion,

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left[ \frac{3n_0}{4\pi(2\mathbf{S} + 1)} \right]^{2/3} ; \quad (3.5)$$

in momentum space, this last equation represents the surface of a sphere - the so called *Fermi's sphere* - of radius  $h[3n_0/4\pi(2\mathbf{S} + 1)]^{1/3}$ .

It is quite instructive to realize that the density of the single molecule states can also be obtained, in the present case, after transition to the so called *continuum limit* or large volume limit. To this aim, if we consider the molecules of the gas to be enclosed in a cubic box of side  $L$  and impose, for instance, periodic boundary conditions (PBC) on the wave functions - in such a way that the hamiltonian operator (3.1) turns out to be self-adjoint - then the eigenfunctions are

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) &= L^{-3/2} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} , \\ \mathbf{k} &= \frac{2\pi\mathbf{n}}{L} , \quad \mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbf{Z}^3 .\end{aligned}\tag{3.6}$$

It follows therefrom that the momentum eigenvalues are given by

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \frac{2\pi\hbar}{L}\mathbf{n} ,\tag{3.7}$$

and, consequently, we see that in a very large box the energy and momentum spectra become nearly continuous. This means that we can safely approximate

$$\sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \mapsto \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_0^L dx , \quad \text{etc.} ,\tag{3.8}$$

In conclusion, for a very large box we finally obtain the continuum limit in which

$$(2\mathbf{S} + 1) \sum_{\mathbf{n}} \mapsto \frac{2\mathbf{S} + 1}{h^3} \int_V d^3r \int d^3p ,\tag{3.9}$$

and, if we recall that  $E = (\mathbf{p}^2/2m) \Leftrightarrow dE = (p/m)dp \Leftrightarrow dp = (mdE/\sqrt{2mE})$ , we can write

$$(2\mathbf{S} + 1) \frac{V d^3p}{h^3} = (2\mathbf{S} + 1) \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = (2\mathbf{S} + 1) 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} dE ,\tag{3.10}$$

whence it follows that the density of one-molecule states *per* unit volume is given by

$$\varrho(E, \mathbf{S}) = 2\pi(2\mathbf{S} + 1) \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} = \frac{d\tau}{dE} = \frac{3\tau}{2E}\tag{3.11}$$

in agreement with the above result (3.3).

It is also worthwhile to be noticed that, as the ideal Fermi-Dirac gas of free molecules is a homogeneous system, which never undergoes any phase transition, the above described continuum limit holds true for any reasonable – *i.e.* not too singular – shape of the vessel and for any kind of boundary conditions, provided they give rise to a self-adjoint one-molecule hamiltonian operator.

Let us study now in more detail the various thermodynamical potentials as well as the state equation for the ideal gas of non-relativistic free particles. After insertion of the last line of eq. (3.11) into eq. (1.25), we easily find

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (3.12)$$

which has the very same form as in the classical case.

From eq.s (3.3) and (1.22a) the grandpotential turns out to be

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, T, V; \mathbf{S}) &= \frac{4}{3}\pi V(2\mathbf{S} + 1) \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{3/2}}{1 + \exp\{\beta(E - \mu)\}} \\ &= \frac{4}{3}kT \frac{2\mathbf{S} + 1}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{1 + e^x z^{-1}}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

where we have set, as it is customary,  $z \equiv e^{\beta\mu}$  and the *thermal wavelength* of the particle has been introduced: namely,

$$\lambda_T \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (3.14)$$

Now, if we define

$$f_s(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1}}{1 + e^x z^{-1}}, \quad (3.15)$$

then we can write

$$\beta\lambda_T^3 p = (2\mathbf{S} + 1)f_{5/2}(z), \quad z \geq 0. \quad (3.16)$$

In the very same way, we can also get

$$\begin{aligned} n &= \frac{\langle N \rangle}{V} = 2\pi(2\mathbf{S} + 1) \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{1 + \exp\{\beta(E - \mu)\}} \\ &= 2 \frac{2\mathbf{S} + 1}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{1 + e^x z^{-1}} = \frac{(2\mathbf{S} + 1)}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) . \end{aligned} \quad (3.17)$$

To sum up, we can write the parametric form of the state equation in the very simple form

$$\begin{aligned} n \lambda_T^3 &= (2\mathbf{S} + 1) f_{3/2}(z) , \\ \beta \lambda_T^3 p &= (2\mathbf{S} + 1) f_{5/2}(z) , \\ \frac{pv}{kT} &= \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} , \quad z \geq 0 . \end{aligned} \quad (3.18)$$

According to eq. (1.23), the degeneracy parameter for an ideal Fermi-Dirac gas of free non-relativistic spinning particles becomes  $\Delta_F = n \lambda_T^3$  and, e.g., the thermal wavelength for an electron at room temperature  $T = 300^\circ K$  is of the order  $\lambda_T \simeq 6.5 \times 10^{-8} \text{cm}$ . In the case of low degeneracy, i.e.  $0 \leq z < 1$ , we can write

$$f_s(z) = \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx x^{s-1} \sum_{n=0}^\infty (-z)^n e^{-(n+1)x} = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^s} . \quad (3.19)$$

It follows therefrom, taking eq. (3.18) into account, that the lowest order correction to the classical ideal gas state equation turns out to be

$$\frac{pv}{kT} \simeq \frac{1 - 2^{-5/2} z}{1 - 2^{-3/2} z} \simeq 1 + 2^{-5/2} z \simeq 1 + 2^{-5/2} \langle n \rangle_T \lambda_T^3 , \quad (3.20)$$

where, as expected, an increase of the pressure owing to the Pauli's exclusion principle is apparent.

Let us now consider the case of a highly degenerate ideal gas of free non-relativistic spinning particle. First, the limiting case of the completely degenerate case can be read off the first term of the general Sommerfeld's expansion in eq. (2.10): namely,

$$n_0 = \int_0^{\epsilon_F} dE \varrho(E; \mathbf{S}) = \tau(\epsilon_F; \mathbf{S}) = \frac{4\pi}{3} (2\mathbf{S} + 1) \left( \frac{2m\epsilon_F}{h^2} \right)^{3/2} , \quad (3.21a)$$

$$u_0 = \int_0^{\epsilon_F} dE E \varrho(E; \mathbf{S}) = \frac{4\pi}{5} (2\mathbf{S} + 1) \epsilon_F \left( \frac{2m\epsilon_F}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{3}{5} n_0 \epsilon_F , \quad (3.21b)$$

$$p_0 \equiv \frac{2}{3} u_0 = \frac{2}{5} n_0 \epsilon_F , \quad (3.21c)$$

whence the zero-point values of the energy density and pressure can be readily understood on the basis of the Pauli's exclusion principle. In order to find the first corrections to the completely degenerate case, we can use eq.s (2.13) which give for  $T \ll T_F$

$$n \simeq n_0 \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \theta^2 \right) , \quad (3.22a)$$

$$U \simeq U_0 \left( 1 + 5 \frac{\pi^2}{8} \theta^2 \right) , \quad (3.22b)$$

$$pV = \Omega \simeq p_0 V \left( 1 + 5 \frac{\pi^2}{8} \theta^2 \right) . \quad (3.22c)$$

The basic quantities which are worthwhile to be computed are the heat capacity and the entropy at constant density: then we have (see Problem **VII.1.**)

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{15}{4} kN \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} kN \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} . \quad (3.23)$$

Taking into account eq.s (3.22) we easily get

$$C_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \theta + O(\theta^3) \quad (3.24)$$

and consequently

$$S_N(T, V) = \int_0^T \frac{dt}{t} C_V(t) = Nk \frac{\pi^2}{2} \theta + O(\theta^3) \quad (3.25)$$

in agreement with Nerst's theorem.

Now, in a first approximation, the optical or valence electrons in a metal can be treated as an ideal Fermi-Dirac gas of free non-relativistic particles of spin one half. According to this very simple scheme, since the density of the conducting electrons in a metal is of the order of  $10^{22} \div 10^{23}$  optical electrons *per*  $\text{cm}^3$ , the corresponding Fermi temperature -



see eq. (3.21a) - turns out to be of the order  $10^4 \div 10^5$  °K. Consequently, already at the room temperature  $T=300$  °K, the ratio  $(T/T_F)$  is of order  $10^{-2} \div 10^{-3}$  and the specific heat of the electron ideal gas is roughly given by eq. (3.24), a much smaller value with respect to its classical constant counterpart  $(3/2)$ . At much lower temperatures, when the contribution of lattice atoms to the specific heat becomes negligible, the specific heat of the conducting electrons is actually observable and turns out to be in good agreement with the value (3.24).

### **Bibliography**

1. L.D. Landau, E.M. Lifchitz (1967): *Physique Statistique*, MIR, Mosca.
2. R.P. Feynman (1972): *Statistical Mechanics. A set of Lectures*, Benjamin, Reading.
3. R.K. Pathria (1972): *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford.
4. K. Huang (1987): *Statistical Mechanics*, Wiley, New York.
5. G. Rossi, B. Touschek (1970): *Meccanica statistica*, Boringhieri, Torino.

## PROBLEMS

**Problem VII.1.** Si consideri un gas ideale di Fermi-Dirac di molecole monoatomiche puntiformi, tali cioè che la funzione di hamilton di singola molecola sia

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad \mathbf{r} \in V,$$

dove  $V$  indica il volume di un cubo di lato  $L$ . Supponendo che il gas si trovi all'equilibrio termico e che  $L$  sia sufficientemente grande, in modo da potere considerare lo spettro di  $H$  come continuo, si determini:

- (i) l'equazione di stato del gas in forma parametrica;
- (ii) l'entropia per molecola e si mostri che è funzione della sola fugacità  $z$ ;
- (iii) le capacità termiche a pressione e volume costante;
- (iv) l'equazione dell'adiabatica nel piano  $PV$  e si confronti con il risultato classico.

*Soluzione*

- (i) Nel limite del continuo in tre dimensioni spaziali, l'equazione di stato parametrica del gas ideale di Fermi-Dirac di molecole monoatomiche puntiformi senza spin è data da

$$\Omega(\mu, T, V) = PV = kT V \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z), \quad \langle N \rangle = V \lambda_T^{-3} f_{3/2}(z),$$

in cui  $z = \exp\{\beta\mu\}$  è la fugacità,  $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi mkT}$  è la lunghezza d'onda termica mentre

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}}, \quad \Re s > 0$$

è la funzione di Fermi-Dirac di ordine  $s$ . Osserviamo che vale la seguente relazione di ricorrenza

$$z \frac{d}{dz} f_s(z) = f_{s-1}(z).$$

Infatti

$$\begin{aligned} f_s(z) &= \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx x^{s-1} \left[ -\frac{d}{dx} \ln(1 + ze^{-x}) \right] \\ &= \frac{1}{\Gamma(s-1)} \int_0^\infty dx x^{s-2} \ln(1 + ze^{-x}) , \end{aligned}$$

per cui

$$z \frac{d}{dz} f_s(z) = \frac{z}{\Gamma(s-1)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-2} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}} = f_{s-1}(z) .$$

(ii) L'entropia per molecola si ricava dalla formula termodinamica

$$s \equiv \frac{1}{\langle N \rangle} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \frac{5}{2} k \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - k \ln z = s(z) .$$

(iii) Le capacità termiche a pressione e volume costante si deducono dalle definizioni della termodinamica

$$\begin{aligned} C_V &\equiv \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V, N} = T \langle N \rangle \left( \frac{ds}{dT} \right)_v , \\ v(\mu, T) &\equiv \frac{V}{\langle N \rangle} = \lambda_T^3 [f_{3/2}(z)]^{-1} ; \\ C_P &\equiv \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{P, N} = T \langle N \rangle \left( \frac{ds}{dT} \right)_P , \\ P(\mu, T) &= kT \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z) . \end{aligned}$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} \left( \frac{ds}{dT} \right)_v &= s'(z) \left( \frac{dz}{dT} \right)_v = -k\beta z \ln z + \beta z \left( \frac{d\mu}{dT} \right)_v \\ \left( \frac{ds}{dT} \right)_P &= s'(z) \left( \frac{dz}{dT} \right)_P = -k\beta z \ln z + \beta z \left( \frac{d\mu}{dT} \right)_P \end{aligned}$$

e dalle condizioni

$$\begin{aligned} dv &= \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right) dz + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right) dT = 0 , \\ dP &= \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right) dz + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) dT = 0 , \end{aligned}$$

otteniamo in definitiva

$$\left( \frac{dz}{dT} \right)_v = -\frac{3}{2} k\beta z \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} , \quad \left( \frac{dz}{dT} \right)_P = -\frac{5}{2} k\beta z \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} .$$

Dal momento che, grazie alla relazione di ricorrenza, abbiamo

$$z s'(z) = \frac{3}{2} k - \frac{5}{2} k \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)},$$

ricaviamo subito le capacità termiche che risultano date da

$$C_V = \frac{15}{4} k \langle N \rangle \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} k \langle N \rangle \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)},$$

$$C_P = \frac{25}{4} k \langle N \rangle \left[ \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \right]^2 \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{15}{4} k \langle N \rangle \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}.$$

Si osservi che si verifica subito il limite classico

$$\lim_{z \downarrow 0} \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

- (iv) In una trasformazione adiabatica reversibile di un sistema macroscopico all'equilibrio termico l'entropia ed il numero medio di molecole non variano. Di conseguenza, anche l'entropia per molecola non varia da cui segue che nel corso di una tale trasformazione la fugacità  $z$  rimane costante  $\delta s(z) = 0 \Leftrightarrow z = \text{costante}$ . Dall'equazione per la densità media ricaviamo

$$T = \left[ \frac{h^3}{v f_{3/2}(z) (2\pi m k)^{3/2}} \right]^{2/3},$$

da cui segue subito

$$P v^{5/3} = \frac{h^2 f_{5/2}(z)}{2\pi m [f_{3/2}(z)]^{5/3}} = \text{costante},$$

dove si deve notare che l'esponente 5/3 risulta coincidere con l'esponente classico, il quale a sua volta rappresenta il rapporto  $C_P/C_V$  classico.

**Problema VII.2.** Si consideri un gas di Fermi-Dirac di particelle identiche di massa  $m$  e spin 1/2 non interagenti, racchiuse entro un recipiente di volume  $V$  a temperatura  $T$ .

Si dimostri che l'entropia tende a zero quando  $T \rightarrow 0$ .

*Soluzione*

Nel limite del continuo in tre dimensioni spaziali, l'equazione di stato parametrica del gas ideale di Fermi-Dirac di molecole monoatomiche puntiformi con spin 1/2 é data da

$$\Omega(\mu, T, V) = PV = 2kT V \lambda_T^{-3} f_{5/2}(z), \quad \langle N \rangle = 2V \lambda_T^{-3} f_{3/2}(z),$$

in cui  $z = \exp\{\beta\mu\}$  é la fugacitá,  $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi mkT}$  é la lunghezza d'onda termica mentre

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}}, \quad \Re s > 0$$

é la funzione di Fermi-Dirac di ordine  $s$ . L'entropia si ricava dalla formula termodinamica

$$S_N(T, V) \equiv \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = 5k \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) - 2k \ln z \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z).$$

Al fine di studiare il limite di bassa temperatura nel limite del continuo, poiché la temperatura e il potenziale chimico sono parametri indipendenti, bisogna distinguere i casi  $\mu < 0$  e  $\mu > 0$ . Nel primo caso, abbiamo che per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi diviene molto piccolo e quindi

$$f_s(\exp\{\beta\mu\}) \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \exp\{-\beta|\mu|\}.$$

Di conseguenza, per basse temperature e quando  $\mu < 0$ , il numero medio delle molecole si annulla come

$$N \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \frac{2V}{\lambda_T^3} \exp\left\{-\frac{|\mu|}{kT}\right\},$$

mentre l'entropia come

$$S_N(T, V) \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \frac{2V|\mu|}{T\lambda_T^3} \exp\left\{-\frac{|\mu|}{kT}\right\}.$$

Nell'altro caso  $\mu > 0$ , che é quello di interesse fisico in quanto compatibile con una densità di punto zero diversa da zero di particelle, per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi-Dirac diviene molto grande. Vale allora lo sviluppo asintotico di Sommerfeld per le funzioni di Fermi-Dirac:

$$f_s(e^\xi) \stackrel{\xi \gg 1}{\sim} \frac{\xi^s}{\Gamma(s+1)} \left[ 1 + s(s-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{\xi^2} + s(s-1)(s-2)(s-3) \frac{7\pi^4}{360} \frac{1}{\xi^4} + \dots \right],$$

da cui ricaviamo

$$\mu \approx \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m}$$

mentre

$$S_N(T, V) \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \frac{N\pi^2 k^2}{2\mu} T \approx \frac{m N^{1/3}}{4\hbar^2} k^2 T \left( \frac{8\pi V}{3} \right)^{2/3},$$

che dimostra l'annullarsi dell'entropia come  $O(T)$  per  $T \downarrow 0$ , come per il calore specifico a volume costante

$$c_V \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \frac{k^2 T}{4\hbar^2} \left( \frac{8\pi v}{3} \right)^{2/3}.$$

**Problema VII.3.** Si consideri un gas ideale di molecole monoatomiche di massa  $m$  e senza spin soggette ad un potenziale esterno del tipo *trappola armonica* e al campo di gravità uniforme:

$$V(x, y, z) = \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) + mgz.$$

Si supponga che il sistema si trovi all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta  $T$ . Si chiede di determinare:

- (i) la funzione di partizione di singola molecola nei casi classico e quantistico;
- (ii) i valori medi delle forze Generalizzate relative ai parametri esterni  $\omega$  e  $g$  e l'entropia nel caso classico;

- (iii) l'entropia del gas nel caso quantistico, supponendo che il gas ideale sia di Fermi-Dirac e che sia possibile passare al limite del continuo. Si verifichi esplicitamente il terzo principio della termodinamica per il sistema in esame.

*Soluzione*

- (i) Eseguendo una traslazione del sistema di riferimento

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = z + \frac{g}{\omega^2},$$

il potenziale in funzione delle nuove coordinate diviene

$$V(\mathbf{r}') = \frac{m}{2}\omega^2(x'^2 + y'^2 + z'^2) - \frac{mg^2}{2\omega^2}.$$

Pertanto la funzione di partizione classica di singola molecola risulta essere data da

$$\begin{aligned} Z_1^{(\text{classica})}(T; \omega, g) &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left\{\beta \frac{mg^2}{2\omega^2}\right\} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \exp\left\{-\beta \frac{m}{2}\omega^2\xi^2\right\}\right)^3 \\ &= \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^3 \exp\left\{\beta \frac{mg^2}{2\omega^2}\right\} \equiv \frac{\exp\{\beta\epsilon\}}{(\beta\hbar\omega)^3}. \end{aligned}$$

Gli autovalori dell'operatore hamiltoniano autoaggiunto e compatto

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2\mathbf{r}'^2 - \frac{mg^2}{2\omega^2},$$

sono evidentemente dati da

$$\begin{aligned} E_{n_x, n_y, n_z} &= \hbar\omega(n_x + n_y + n_z) + \frac{3}{2}\hbar\omega - \frac{mg^2}{2\omega^2}, \\ n_x + 1 &\in \mathbf{N}, \quad n_y + 1 \in \mathbf{N}, \quad n_z + 1 \in \mathbf{N}, \end{aligned}$$

da cui si ottiene la funzione di partizione canonica quantistica di singola molecola

$$\begin{aligned} Z_1^{(\text{quantistica})}(T; \omega, g) &= \text{Tr} \exp\{-\beta\hat{H}\} \\ &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-\beta\hbar\omega n - \beta\hbar\omega/2\}\right)^3 \exp\{\beta\epsilon\} \\ &= \frac{\exp\{\beta\epsilon\}}{8 \sinh^3(\beta\hbar\omega/2)}. \end{aligned}$$

(ii) La funzione di partizione canonica classica per un gas ideale di  $N$  oscillatori sarà pertanto data da

$$Z_N^{(\text{classica})}(T; \omega, g) = \frac{\exp\{N\beta\epsilon\}}{(\beta\hbar\omega)^{3N}},$$

da cui si ricavano immediatamente i valori medi delle forze generalizzate

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_g &\equiv kT \frac{\partial}{\partial g} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T; \omega, g) = N \frac{mg}{\omega^2}, \\ \mathcal{F}_\omega &\equiv kT \frac{\partial}{\partial \omega} \ln Z_N^{(\text{classica})}(T; \omega, g) = -N \frac{mg^2}{\omega^3} - 3N \frac{kT}{\omega}.\end{aligned}$$

L'entropia nel caso classico si ricava dalla formula

$$\begin{aligned}S^{(\text{classica})} &= k \left(1 - \frac{\beta}{\partial \beta}\right) \ln Z_N^{(\text{classica})}(\beta; \omega, g) \\ &= 3Nk [1 - \ln(\beta\hbar\omega)],\end{aligned}$$

che risulta correttamente additiva.

(iii) Nel caso di un gas ideale di Fermi-Dirac il granpotenziale si scrive

$$\Omega(\mu, \beta; g, \omega) = kT \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \ln [1 + \exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}].$$

dove si è posto per brevità

$$\epsilon_0 \equiv \frac{3}{2}\hbar\omega - \frac{mg^2}{2\omega^2}.$$

Dal momento che la separazione tra due livelli energetici successivi è pari a  $\Delta E = \hbar\omega$  avremo che lo spettro dell'energia si può considerare come quasi continuo quando l'intensità della trappola armonica è molto debole, cioè  $\omega \downarrow 0$ . In questo caso è lecito passare al limite del continuo sostituendo le sommatorie con integrali:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mapsto \int_0^{\infty} dn.$$

Pertanto potremo scrivere

$$\begin{aligned}\Omega(\mu, \beta; g, \omega) &\simeq \\ &kT \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \ln [1 + \exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}].\end{aligned}$$



Supponendo  $\mu \leq \epsilon_0$  potremo sviluppare in serie il logaritmo naturale

$$\begin{aligned}\Omega(\mu, \beta; g, \omega) &\simeq kT \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j} \exp \{j\beta\mu - j\beta\epsilon_0\} \\ &\times \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \exp \{-j\beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\} \\ &= \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega)^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j^4} \exp \{j\beta\mu - j\beta\epsilon_0\} \\ &= \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega)^3} f_4(z \exp \{-\beta\epsilon_0\}) , \quad z \equiv e^{\beta\mu} ,\end{aligned}$$

dove si utilizzano le *funzioni di Fermi-Dirac di ordine s*

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{s-1} \exp \{-x\}}{1 + z \exp \{-x\}} , \quad \Re s > 0 .$$

Si noti che quest'ultima espressione del granpotenziale ha validità  $\forall \mu \in \mathbf{R}$  e rappresenta pertanto la continuazione analitica dello sviluppo in serie sopra impiegato.

Ragionando in modo analogo per il numero medio di molecole otteniamo

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &\simeq \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \frac{\exp \{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}}{1 + \exp \{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \exp \{\beta(\mu - \epsilon_0)(j+1)\} \left[ \int_0^{\infty} dn \exp \{-\beta\hbar\omega n(j+1)\} \right]^3 \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \left( \frac{kT}{j\hbar\omega} \right)^3 \exp \{j\beta(\mu - \epsilon_0)\} = \left( \frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 f_3(z \exp \{-\beta\epsilon_0\}) .\end{aligned}$$

L'entropia nel caso quantistico si calcola attraverso la formula termodinamica

$$S^{(\text{quantistica})} = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu} ,$$

e tenendo conto dell'identità

$$z \frac{\partial}{\partial z} f_s(z) = f_{s-1}(z) .$$

In definitiva si ottiene

$$\begin{aligned}S^{(\text{quantistica})} &\simeq k \left( \frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 [4f_4(z \exp \{-\beta\epsilon_0\}) - (\ln z - \beta\epsilon_0) f_3(z \exp \{-\beta\epsilon_0\})] \\ &= 4 \langle N \rangle k \frac{f_4(\exp \{\beta\mu - \beta\epsilon_0\})}{f_3(\exp \{\beta\mu - \beta\epsilon_0\})} - \langle N \rangle k\beta\mu + \langle N \rangle k\beta\epsilon_0 .\end{aligned}$$

Al fine di studiare il limite di bassa temperatura, nel limite del continuo, bisogna distinguere i casi  $\mu < \epsilon_0$  e  $\mu > \epsilon_0$ . Nel primo caso, abbiamo che per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi diviene molto piccolo e quindi

$$f_s(\exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0\}) \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \exp\{-\beta|\mu - \epsilon_0|\}.$$

Di conseguenza, per basse temperature e quando  $\mu < \epsilon_0$ , il numero medio delle molecole si annulla come

$$\langle N \rangle \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^3 \exp\left\{-\frac{|\mu - \epsilon_0|}{kT}\right\},$$

mentre l'entropia come

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} k \frac{|\mu - \epsilon_0|}{\hbar\omega} \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^2 \exp\left\{-\frac{|\mu - \epsilon_0|}{kT}\right\}.$$

Nell'altro caso  $\mu > \epsilon_0$ , per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi-Dirac diviene molto grande. Vale allora lo sviluppo asintotico di Sommerfeld per le funzioni di Fermi-Dirac:

$$f_s(e^\xi) \stackrel{\xi \gg 1}{\sim} \frac{\xi^s}{\Gamma(s+1)} \left[ 1 + s(s-1) \frac{\pi^2}{6} \xi^{-2} + s(s-1)(s-2)(s-3) \frac{7\pi^4}{360} \xi^{-4} + \dots \right]$$

da cui ricaviamo

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \langle N \rangle \frac{\pi^2 k^2}{\mu - \epsilon_0} T,$$

che dimostra l'annullarsi dell'entropia come  $O(T)$  per  $T \downarrow 0$ . Si noti che è proprio questo il caso rilevante, in quanto è solo quando  $\mu > \epsilon_0$  che si ha un numero medio non nullo di molecole allo zero assoluto: infatti

$$\langle N \rangle_0 = \lim_{T \downarrow 0} \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^3 f_3(z \exp\{-\beta\epsilon_0\}) = \frac{1}{6} \vartheta(\mu - \epsilon_0) \left(\frac{\mu - \epsilon_0}{\hbar\omega}\right)^3.$$

Da quest'ultima relazione ricaviamo il legame tra l'energia di Fermi  $\epsilon_F$ , il potenziale chimico e il numero medio degli oscillatori allo zero assoluto, cioè

$$\epsilon_F = \left| \mu - \frac{3}{2} \hbar \omega + \frac{mg^2}{2\omega^2} \right| = \hbar \omega \sqrt[3]{6 \langle N \rangle_0} .$$

Vale infine la pena di notare che il limite classico corrisponde alla situazione in cui  $z \exp \{-\beta \epsilon_0\} \ll 1$  con  $\langle N \rangle \gg 1$ ; in questo caso avremo invece

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{z \ll 1}{\approx} 4 \langle N \rangle k - \langle N \rangle k \ln z + \langle N \rangle k \beta \epsilon_0 ,$$

$$\langle N \rangle \stackrel{z \ll 1}{\approx} \left( \frac{kT}{\hbar \omega} \right)^3 z \exp \{-\beta \epsilon_0\} ,$$

da cui, eliminando  $z$ , ricaviamo

$$S^{(\text{quantistica})} \stackrel{z \ll 1}{\approx} 4 \langle N \rangle k - \langle N \rangle k \ln \left[ \langle N \rangle \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^3 \right] = S^{(\text{classica})} .$$

Si osservi che l'espressione dell'entropia risulta estensiva a patto di definire il limite termodinamico nel seguente modo:

$$\langle N \rangle \longrightarrow \infty , \quad \omega \longrightarrow 0 , \quad \langle N \rangle \omega^3 \equiv \omega_*^3 = \text{costante} ,$$

in maniera tale che l'entropia per molecola risulti

$$s(T; \omega_*) \stackrel{z \ll 1}{\approx} 4k - 3k \ln \frac{\hbar \omega_*}{kT} .$$

L'espressione ottenuta come limite classico dell'entropia quantistica, coincide con l'entropia classica a patto di ridefinire la funzione di partizione canonica classica come

$$Z_N^{(\text{classica})}(\beta; \omega, g) = \frac{\exp \{N \beta \epsilon\}}{N! (\beta \hbar \omega)^{3N}} .$$

**Problema VII.4.** *Equilibrio termodinamico delle stelle nane bianche:* determinare la distribuzione degli autostati e la densità degli autostati per una particella puntiforme libera relativistica di massa  $m$ .

*Soluzione*

Nel limite del continuo, l'operatore hamiltoniano relativistico per una particella libera puntiforme si esprime attraverso la decomposizione spettrale

$$\hat{H} = V \int d^3p \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} \hat{P}_{\mathbf{p}}$$

dove il proiettore sugli autostati si scrive nella notazione di Dirac

$$\hat{P}_{\mathbf{p}} \equiv |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|, \quad \langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\{(i/\hbar) \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}\}.$$

Di conseguenza possiamo ricavare la funzione di partizione canonica per unità di volume in  $D$  dimensioni spaziali nella forma

$$\begin{aligned} V^{-1} Z(\beta, V) &= \frac{2(2\mathbf{S} + 1) \pi^{D/2}}{(2\pi\hbar)^D \Gamma(D/2)} \int_0^\infty dp p^{D-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}\right\} \\ &= \frac{2(2\mathbf{S} + 1) \pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{mc}{2\pi\hbar}\right)^D \int_1^\infty dt t(t^2 - 1)^{-1+D/2} \exp\{-t\beta mc^2\} \\ &\equiv \frac{2(2\mathbf{S} + 1) \pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{mc}{2\pi\hbar}\right)^D \left(-\frac{\partial}{\partial\sigma}\right) \int_1^\infty dt (t^2 - 1)^{-1+D/2} \exp\{-\sigma t\} \\ &= -2(2\mathbf{S} + 1)(2\pi)^{(D-1)/2} \left(\frac{mc}{2\pi\hbar}\right)^D \frac{\partial}{\partial\sigma} [\sigma^{-\nu} K_\nu(\sigma)], \quad \nu \equiv \frac{D}{2} - \frac{1}{2} \\ &= 2(2\mathbf{S} + 1)(2\pi)^{(D-1)/2} \left(\frac{mc}{2\pi\hbar}\right)^D \sigma^{-\nu} K_{\nu+1}(\sigma) \\ &= 2(2\mathbf{S} + 1)(2\pi kT/mc^2)^{(D-1)/2} K_{(D+1)/2}(\beta mc^2) \end{aligned}$$

in cui  $\mathbf{S}$  rappresenta l'eventuale spin della particella, ove si è posto  $\sigma := \beta mc^2$  e dove  $K_\nu(z)$  è detta *funzione modificata di Bessel di seconda specie* oppure *funzione di Basset-Mc Donald* di ordine  $\nu$  [ si vedano le tavole di I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series and Products*, Fifth Edition, Alan Jeffrey Editor (1994) eq. **3.3894**. p. 369, eq. **8.4323**. p. 969, eq. **8.48613**. p. 982 ]. Nel caso  $D = 3$  otteniamo

$$V^{-1} Z(\beta, V) = (2\mathbf{S} + 1)(m^2 ckT/2\pi^2\hbar^3) K_2(mc^2/kT)$$

Pertanto potremo definire la distribuzione degli autostati per unità di volume fino all'energia di Fermi  $\epsilon_F$  attraverso l'anti-trasformata di Laplace

$$\tau(\epsilon_F) \equiv (2S + 1) \frac{m^2 c}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \exp\{s\epsilon_F\} s^{-1} K_2(mc^2 s)$$

Dalla rappresentazione integrale in energia della funzione di partizione canonica per unità di volume risulta evidente che la densità degli autostati per unità di volume con energia compresa tra  $E$  ed  $E + dE$  vale

$$\varrho(E) = \frac{2S + 1}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \vartheta(E - mc^2) E \sqrt{E^2 - m^2 c^4}$$

e di conseguenza

$$\tau(E) = \frac{2S + 1}{6\pi^2 \hbar^3 c^3} (E^2 - m^2 c^4)^{3/2} \vartheta(E - mc^2)$$

L'equazione di stato in forma parametrica si scrive

$$\begin{aligned} \Omega(\beta, z; V) = pV &= (2S + 1) \frac{kT V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ln \left( 1 + z \exp \left\{ -\beta \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \right\} \right) \\ N &= (2S + 1) V (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3p \frac{z \exp \left\{ -\beta \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}{1 + z \exp \left\{ -\beta \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}} \end{aligned}$$

Se poniamo

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \geq mc^2 \\ c^3 p^2 dp &= E dE \sqrt{E^2 - m^2 c^4} \end{aligned}$$

arriviamo alle espressioni

$$\begin{aligned} pV &= kT \frac{V(2S + 1)}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^{\infty} dE E \sqrt{E^2 - m^2 c^4} \ln(1 + ze^{-\beta E}) \\ &= \frac{V(2S + 1)}{6\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^{\infty} dE (E^2 - m^2 c^4)^{3/2} \frac{ze^{-\beta E}}{1 + ze^{-\beta E}} \\ N &= \frac{V(2S + 1)}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^{\infty} dE E \sqrt{E^2 - m^2 c^4} \frac{ze^{-\beta E}}{1 + ze^{-\beta E}} \end{aligned}$$

che nel limite di  $T \downarrow 0$  si riducono a  $[ y_F := \epsilon_F/mc^2 := \sqrt{1+x_F^2}, x_F := p_F/mc ]$

$$\begin{aligned} p_0 &= \frac{2S+1}{6\pi^2\hbar^3c^3} \int_{mc^2}^{\epsilon_F} dE (E^2 - m^2c^4)^{3/2} \\ &= mc^2 \frac{2S+1}{6\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \int_1^{y_F} dy (y^2 - 1)^{3/2} \\ n_0 &= \frac{2S+1}{6\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 (y_F^2 - 1)^{3/2} = \frac{2S+1}{6\pi^2\lambda_c^3} x_F^3 \end{aligned}$$

ove  $\lambda_c$  indica la *lunghezza d'onda Compton* della particella, mentre si é posto  $n_0 := \lim_{T \downarrow 0} N/V$ , da cui la distribuzione degli autostati per unitá di volume fino all'energia di Fermi  $\epsilon_F$

$$\tau(\epsilon_F) = \vartheta(\epsilon_F - mc^2) n_0$$

in accordo con le formule precedentemente ricavate. Osserviamo poi che vale [ si vedano per esempio le tavole di I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series and Products*, Fifth Edition, Alan Jeffrey Editor (1994) eq. **2.2712**. p. 105 ]

$$\begin{aligned} \int_1^{y_F} dy (y^2 - 1)^{3/2} &= \\ \frac{1}{4} y_F (y_F^2 - 1)^{3/2} - \frac{3}{8} y_F \sqrt{y_F^2 - 1} + \frac{3}{8} \ln \left( y_F + \sqrt{y_F^2 - 1} \right) \end{aligned}$$

da cui si ha l'equazione di stato per un gas ideale di Fermi–Dirac di particelle puntiformi relativistiche, nel limite di completa degenerazione: vale a dire

$$\begin{aligned} p_0 &= \frac{2S+1}{48\pi^2\lambda_c^3} mc^2 A(x_F) \\ n_0 &= \frac{2S+1}{6\pi^2\lambda_c^3} x_F^3 \end{aligned}$$

dove abbiamo posto

$$\begin{aligned} A(x_F) &\equiv 2x_F^3 \sqrt{1+x_F^2} - 3x_F \sqrt{1+x_F^2} + 3 \ln \left( x_F + \sqrt{1+x_F^2} \right) \\ &\stackrel{x_F \gg 1}{\sim} 2x_F^4 - 2x_F^2 + 3 \ln(2x_F) - \frac{7}{4} + \frac{5}{4} x_F^{-2} + \dots \end{aligned}$$

e dunque

$$p_0 = \frac{1}{4} n_0 kT_F \left\{ 1 - \frac{3}{2} x_F^{-2} + \frac{3}{2} x_F^{-3} y_F^{-1} \ln(x_F + y_F) \right\}$$

Questa ultima equazione risulta particolarmente interessante per discutere l'equilibrio termodinamico di una *stella nana bianca* [ si veda per esempio K. Huang: *Statistical Mechanics*, Second Edition, John Wiley & Sons, Singapore (1987) pp. 247–253; R.K. Pathria: *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1972) pp. 243–248 ]. Un modello semplice ma efficace per una stella nana bianca si ottiene assumendo che la stella sia costituita da una massa d'elio  $M_{\text{He}} \approx 10^{33}$  g, compressa in una sfera di alta densità  $\rho_{\text{He}} \approx 10^7$  g cm<sup>-3</sup>, ad una temperatura centrale di  $T \approx 10^7$  °K, cui corrisponde un'energia termica  $kT \approx 1$  KeV che risulta molto maggiore dell'energia di ionizzazione dell'elio. In una tale situazione, praticamente tutto l'elio della stella esiste in uno stato di completa ionizzazione e, di conseguenza, potremo scrivere

$$M_{\text{He}} \simeq Nm_e + 2Nm_p \approx 2Nm_p$$

cui corrisponde un numero medio di elettroni liberi per cm<sup>3</sup> pari a

$$\frac{N}{V} := n \approx \frac{M_{\text{He}}/2m_p}{M_{\text{He}}/\rho_{\text{He}}} = \frac{\rho_{\text{He}}}{2m_p} \approx 10^{30} \text{ elettroni cm}^{-3}$$

Risulta pertanto con  $S=1/2$

$$p_F \approx h(3n/8\pi)^{1/3} \approx 10^{-17} \text{ g cm s}^{-1} \sim m_e c$$

da cui una temperatura di Fermi  $T_F \approx 10^{10}$  °K e un'energia di Fermi  $\epsilon_F \approx 20$  MeV  $\geq m_e c^2 = 0.510998918(44)$  MeV. Dal momento che l'energie degli elettroni liberi sono relativistiche e  $T/T_F \simeq 10^{-3}$  gli elettroni ionizzati della nana bianca costituiscono un gas ideale relativistico di Fermi–Dirac altamente degenerare. Detto  $R$  il raggio di equilibrio e  $G_N = 6.6742(10) \times 10^{-8}$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> s<sup>-2</sup> la costante di gravitazione universale risulta

$$4\pi R^2 p_0(R) = \alpha G_N \frac{M_{\text{He}}^2}{R^2}$$

dove  $\alpha$  é una costante numerica empirica. Potremo quindi scrivere la relazione

$$A(x_F) = \left(\frac{\lambda_e}{R}\right)^3 \frac{6\pi\alpha G_N}{R m_e c^2} M_{\text{He}}^2$$

Conviene esprimere la massa della stella in unitá di  $m_p = 1.672\,621\,71(29) \times 10^{-24}$  g ed il raggio della nana bianca in unitá della lunghezza d'onda Compton  $\lambda_e$  dell'elettrone: porremo quindi

$$\begin{aligned} x_F &= \left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{1/3} \frac{h}{m_e c} \simeq \left(\frac{9N}{32\pi^2}\right)^{1/3} \frac{h/R}{m_e c} \\ &\approx \frac{\lambda_e}{R} \left(\frac{9\pi M_{\text{He}}}{8m_p}\right)^{1/3} := \frac{M_*^{1/3}}{R_*} \\ M_0 &:= \frac{9}{64} \left(\frac{3\pi}{\alpha^3}\right)^{1/2} \frac{(\hbar c/G_N)^{3/2}}{m_p^2} \end{aligned}$$

cosicché si ottiene il raggio d'equilibrio nel limite di  $x_F \gg 1$  nella forma

$$R_* \stackrel{x_F \gg 1}{\sim} M_*^{1/3} \sqrt{1 - (M_*/M_0)^{2/3}} .$$

Studi accurati dei dati astrofisici portano al valore

$$M_0 = \frac{5.75}{\mu_e^2} M_\odot$$

ove  $\mu_e := M_{\text{He}}/Nm_p \simeq 2$  é il numero che rappresenta il grado di ionizzazione nel gas. Da quest'ultima relazione, tenendo conto che  $M_* \approx 10^{31}$ , si vede che piú grande é la massa della nana bianca piú piccolo é il suo raggio; inoltre esiste un limite superiore per la massa di una nana bianca e cioé

$$M_{\text{He}} \leq \frac{16M_0}{9\pi} m_p \approx 10^{33} \text{ g} \simeq 1.44 M_\odot$$

Quest'ultimo limite superiore é il cosiddetto *limite del Chandrasekhar* [ Subrahmanyam Chandrasekhar, Lahore 19.10.1910 – Chicago 22.8.1995, premio Nobel per la fisica 1983, *Rev. Mod. Phys.* **15** (1943) 1 ].



**Problem VII.5.** *Effetto termoionico* (1890) [ Owen Willans Richardson, Dewsbury 26.4.1879 – Alton 15.2.1959, premio Nobel per la fisica 1928 ]: in un metallo all'equilibrio termico a temperatura assoluta  $T$ , gli elettroni di conduzione costituiscono con ottima approssimazione un gas ideale. Tuttavia, mentre all'interno del metallo gli elettroni si muovono quasi liberamente ed indipendentemente l'uno dall'altro, non appena uno di essi si avvicina alla superficie della porzione di metallo questo incontra una barriera di potenziale di altezza  $W$  creata dal reticolo degli ioni metallici. Si assuma che le condizioni del metallo siano tali che il numero degli elettroni che riescono ad abbandonarlo nell'unità di tempo sia molto più piccolo del numero totale degli elettroni medesimi nella porzione di metallo: in tale caso la grandezza della corrente emessa può essere calcolata supponendo che il gas ideale di elettroni all'interno del metallo continui a trovarsi in condizioni di equilibrio termico alla stessa temperatura  $T$ . Si determinino:

- (i) il numero medio di elettroni che abbandonano una superficie unitaria del metallo nell'unità di tempo;
- (ii) la densità di corrente termoionica.

*Soluzione*

- (i) Consideriamo una porzione unitaria della superficie del metallo e fissiamo il sistema di coordinate cartesiane in modo tale che la superficie unitaria giaccia nel piano  $Oxy$  mentre la normale esterna coincida con l'asse  $Oz$  positivo. Un elettrone del metallo potrà essere estratto se la componente  $p_z$  del suo impulso è tale che

$$p_z > \sqrt{2mW} \equiv p_* .$$

Tenendo conto dei due stati di spin, la *rapidità di effusione*  $\mathcal{R}$ , cioè il numero medio di elettroni che abbandonano il metallo per unità di tempo e per unità di superficie,

sarà data da

$$\begin{aligned}\mathcal{R} &= \frac{2}{h^3} \int d^3p \frac{p_z}{m} \vartheta(p_z - p_*) \frac{\exp\{\beta\mu - \beta\mathbf{p}^2/2m\}}{1 + \exp\{\beta\mu - \beta\mathbf{p}^2/2m\}} \\ &= -\frac{4\pi}{\beta h^3} \int_{p_*}^{\infty} dp_z p_z \int_0^{\infty} dp_{\perp} \frac{d}{dp_{\perp}} \ln [1 + \exp\{\beta\mu - \beta(p_{\perp}^2 + p_z^2)/2m\}] \\ &= \frac{4\pi}{\beta h^3} \int_{p_*}^{\infty} dp_z p_z \ln [1 + \exp\{\beta\mu - \beta p_z^2/2m\}] ,\end{aligned}$$

dove  $\vartheta(x)$  indica la distribuzione a gradino di Heaviside, mentre si è posto  $\mathbf{p} = (p_{\perp}, p_z)$ .

Cambiando la variabile d'integrazione:

$$x \equiv \frac{p_z^2 - 2mW}{2mkT} ,$$

otteniamo

$$\mathcal{R} = \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \ln [1 + \exp\{-\xi - x\}] ,$$

dove si è posto

$$\xi \equiv \beta(W - \mu) = \beta(W - \varepsilon_F) > 0 .$$

Infatti, abbiamo che per esempio nel tungsteno  $W \simeq 13.5$  eV mentre  $\varepsilon_F \simeq 9.0$  eV.

Eseguendo un'integrazione per parti otteniamo

$$\begin{aligned}\mathcal{R} &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \ln [1 + \exp\{-\xi - x\}] \\ &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} x \ln [1 + \exp\{-\xi - x\}] \Big|_0^{\infty} + \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x \exp\{-\xi - x\}}{1 + \exp\{-\xi - x\}} \\ &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} f_2(e^{-\xi}) ,\end{aligned}$$

in cui

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{s-1} \exp\{-x\}}{1 + z \exp\{-x\}} , \quad \Re s > 0$$

è la funzione di Fermi-Dirac di ordine  $s$ .

- (ii) La densità di corrente Richardson si ottiene semplicemente moltiplicando la rapidità di effusione per la carica elettrica, come si evince subito da argomenti dimensionali:

$$J = -|e|\mathcal{R} = \frac{4\pi emk^2 T^2}{h^3} f_2(e^{-\xi}) , \quad \xi = \frac{W - \varepsilon_F}{kT} > 0 .$$

Poiché nel caso in esame abbiamo

$$z = e^{-\xi}, \quad \xi > 0, \quad 0 < z < 1,$$

ne segue subito che, all'ordine piú basso,  $f_s(z) \sim z$  ed otteniamo dunque una corrente termoionica data da

$$J \sim \frac{4\pi emk^2 T^2}{h^3} \exp\left\{-\frac{W - \varepsilon_F}{kT}\right\}.$$

**Problem VII.6.** *Effetto fotoelettrico* (1888) [ Wilhelm Hallwachs, Darmstadt 9.7.1859 – Dresda 20.6.1922 ]: in un metallo all'equilibrio termico a temperatura  $T$  gli elettroni di conduzione costituiscono con ottima approssimazione un gas ideale. Tuttavia, mentre all'interno del metallo gli elettroni si muovono quasi liberamente ed indipendentemente l'uno dall'altro, non appena uno di essi si approssima alla superficie della porzione di metallo, questo incontra una barriera di potenziale di altezza  $W$  creata dal reticolo degli ioni metallici. Si consideri il caso in cui la superficie del metallo viene colpita da un fascio di luce monocromatica di frequenza  $\nu$ , diretto lungo la normale alla superficie, costituito da fotoni di energia  $h\nu$ . Si assuma che le condizioni del metallo siano tali che il numero degli elettroni che riescono ad abbandonare il metallo nell'unità di tempo sia molto piú piccolo del numero totale degli elettroni medesimi nella porzione di metallo: in tale caso la grandezza della corrente emessa può essere calcolata supponendo che il gas ideale di elettroni all'interno del metallo continui a trovarsi in condizioni di equilibrio termico alla stessa temperatura  $T$ . Posto

$$h\nu_0 \equiv W - \varepsilon_F > 0, \quad \nu_0 \text{ frequenza di soglia}$$

dove  $\varepsilon_F$  indica l'energia di Fermi del metallo, si determinino:

- (i) il numero medio di elettroni che abbandonano una superficie unitaria del metallo nell'unità di tempo;
- (ii) la densità di corrente nel caso  $h(\nu - \nu_0) \ll kT$  con  $\nu < \nu_0$  e nel caso  $h(\nu - \nu_0) \gg kT$ .
- (iii) Si commentino brevemente i risultati.

*Soluzione*

- (i) Consideriamo una porzione unitaria della superficie del metallo e fissiamo il sistema di coordinate cartesiane in modo tale che la superficie unitaria giaccia nel piano  $Oxy$  mentre la normale esterna coincida con l'asse  $Oz$  positivo. Un elettrone del metallo potrà essere estratto se la componente  $p_z$  del suo impulso é tale che

$$p_z > \sqrt{2m(W - h\nu)} \equiv p_* .$$

Tenendo conto dei due stati di spin, la *rapidità di effusione*  $\mathcal{R}$ , cioè il numero medio di elettroni che abbandonano il metallo per unità di tempo e per unità di superficie, sarà data da

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{2}{h^3} \int_{p_*}^{\infty} dp_z \frac{p_z}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \frac{\exp \{ \beta\mu - \beta (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m \}}{1 + \exp \{ \beta\mu - \beta (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m \}} \\ &= -\frac{4\pi}{\beta h^3} \int_{p_*}^{\infty} dp_z p_z \int_0^{\infty} dp \frac{d}{dp} \ln [ 1 + \exp \{ \beta\mu - \beta (p^2 + p_z^2) / 2m \} ] \\ &= \frac{4\pi}{\beta h^3} \int_{p_*}^{\infty} dp_z p_z \ln [ 1 + \exp \{ \beta\mu - \beta p_z^2 / 2m \} ] . \end{aligned}$$

Cambiando la variabile d'integrazione:

$$x \equiv \beta \left( \frac{p_z^2}{2m} - W + h\nu \right) ,$$

otteniamo

$$\mathcal{R} = \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^{\infty} dx \ln [ 1 + \exp \{ \xi - x \} ] ,$$

dove si é posto

$$\xi \equiv \beta h(\nu - \nu_0) , \quad h\nu_0 \equiv W - \mu = W - \varepsilon_F > 0 .$$

Eseguendo un'integrazione per parti otteniamo

$$\begin{aligned}\mathcal{R} &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^\infty dx \ln [1 + \exp \{\xi - x\}] \\ &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} x \ln [1 + \exp \{\xi - x\}] \Big|_0^\infty + \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} \int_0^\infty dx \frac{x \exp \{\xi - x\}}{1 + \exp \{\xi - x\}} \\ &= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} f_2 (e^\xi) ,\end{aligned}$$

in cui

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} \exp \{-x\}}{1 + z \exp \{-x\}} , \quad \Re s > 0$$

é la funzione di Fermi-Dirac di ordine  $s$ .

- (ii) La densità di corrente Hallwachs si ottiene semplicemente moltiplicando la rapidità di effusione per la carica elettrica, come si evince subito da argomenti dimensionali:

$$J = -|e|\mathcal{R} = \frac{4\pi emk^2 T^2}{h^3} f_2 (e^\xi) .$$

Nel caso di temperature sufficientemente alte e di frequenze sufficientemente basse tali che  $e^\xi \ll 1$ , vale a dire  $h\nu - h\nu_0 \ll kT$  con  $\nu < \nu_0$ , poiché all'ordine piú basso  $f_s(z) \sim z$  otteniamo una corrente fotoelettrica

$$J \sim \frac{4\pi emk^2 T^2}{h^3} \exp \left\{ \frac{h\nu - h\nu_0}{kT} \right\} , \quad h(\nu - \nu_0) \ll kT , \quad \nu < \nu_0 . \quad (A)$$

Nel caso di basse temperature e di alte frequenze della radiazione incidente avremo  $h\nu - h\nu_0 \gg kT$  e quindi  $\xi \gg 1$ ; in questo regime vale lo sviluppo asintotico di Sommerfeld

$$f_2 (e^\xi) = \frac{\xi^2}{\Gamma(3)} \left( 1 + \frac{\pi^2}{3\xi^2} + \dots \right) \sim \frac{\xi^2}{2} , \quad \xi \gg 1 .$$

Pertanto, nel caso di frequenze della radiazione incidente molto maggiori della frequenza di soglia e tali che  $h\nu \gg kT$ , risulta

$$J \sim \frac{2\pi em}{h} (\nu - \nu_0)^2 , \quad h\nu \gg kT . \quad (B)$$

(iii) Nel regime di alte frequenze e basse temperature si evidenzia una densità di corrente saturata ed indipendente dalla temperatura (*B*). Nell'altro regime (*A*) risulta, in particolare, una densità di corrente debole ma non nulla anche per frequenze inferiori alla frequenza di soglia  $\nu_0$ , come si osserva sperimentalmente.

**Problem VII.7.** *Effetto Volta:* quando due metalli diversi, ad esempio rame (Cu) e zinco (Zn), in equilibrio termico alla stessa temperatura, vengono posti in contatto elettrico, si osserva una differenza di potenziale che non dipende né dalla forma dei due conduttori, né dall'area della superficie di contatto ed è praticamente indipendente dalla temperatura di equilibrio in un ampio intervallo di valori che va da 0 °K fino a  $\sim 350$  °K. Nel caso citato, si osserva sperimentalmente un potenziale di contatto, cioè una differenza tra i potenziali di estrazione di rame e zinco, pari a

$$\Delta W = W_{\text{Zn}} - W_{\text{Cu}} = +1 \text{ Volt} .$$

Sperimentalmente, misurando i lavori di estrazione dei due metalli per mezzo dell'effetto fotoelettrico, si trova che il potenziale di contatto è uguale alla differenza delle energie di Fermi dei due metalli

$$\Delta W = \epsilon_F^{(\text{Zn})} - \epsilon_F^{(\text{Cu})} .$$

Si deduca questa legge studiando il problema, per semplicità, nel limite  $T \sim 0$  °K in quanto, come sopra osservato, la temperatura influisce pochissimo sullo stabilirsi del potenziale di contatto.

*Soluzione*

Ricordiamo brevemente alcuni fatti: (*a*) in un metallo gli elettroni di conduzione si muovono liberamente nel reticolo cristallino e sono responsabili dei fenomeni di conduzione elettrica e termica; (*b*) l'azione del reticolo cristallino sugli elettroni di

conduzione é schematizzabile in una lieve riduzione della massa elettronica [ $m_e^* = 0.98 m_e = 8.9272019 \times 10^{-28}$  g] e nella presenza di un potenziale attrattivo medio costante (*potenziale di estrazione*) dell'ordine di  $10 \div 15$  eV; (c) allo zero assoluto il gas di Fermi degli elettroni di conduzione é completamente degenerare e tutti i livelli energetici di singolo elettrone fino a  $\epsilon_F \approx 2 \div 10$  eV sono occupati, mentre tutti i livelli energetici sopra  $\epsilon_F$  sono vuoti; (d) sulla base di questo modello, si possono spiegare i valori dei lavori di estrazione dei metalli, misurati mediante l'effetto fotoelettrico (*effetto Hallwachs*, cfr. **Problem VII.3.**). Come esempio di metallo monovalente, consideriamo il rame (Cu). Poiché il volume specifico atomico del rame é pari a  $1.2 \times 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>, dalla relazione fondamentale per gli elettroni dei metalli

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left( \frac{3\pi^2}{v_0} \right)^{2/3}, \quad v_0 \equiv \frac{V}{N_0},$$

dove  $V$  é il volume della porzione di cristallo di Cu considerato, otteniamo per l'energia di Fermi  $\epsilon_F^{(\text{Cu})} \simeq 7$  eV. Per determinare l'altezza media  $W$  della barriera di potenziale, che gli elettroni devono superare per uscire dal metallo, si sfrutta l'effetto fotoelettrico: la frequenza di soglia é data infatti da  $h\nu_0 = W - \epsilon_F$ . Nel rame sperimentalmente risulta  $h\nu_0 \simeq 4.3$  eV, cosicché  $W_{\text{Cu}}$  può essere stimato dell'ordine di 11 eV. La spiegazione intuitiva dell'effetto Volta può essere la seguente. Nel momento in cui i due metalli vengono messi in contatto si ha, a causa dell'*effetto tunnel* (cioé del principio di indeterminazione di Heisenberg), un passaggio di elettroni attraverso la barriera di potenziale, preferibilmente dal metallo con energia di Fermi maggiore (Zn) a quello con energia di Fermi minore (Cu); in tal modo, quest'ultimo si carica negativamente mentre il primo positivamente. Il passaggio degli elettroni continua finché fra i due metalli non si crea una differenza di potenziale  $\Delta W$  tale da portare le due superfici di Fermi allo stesso livello: ne segue che il potenziale di contatto risulta

uguale alla differenza delle energie di Fermi dei due metalli. Per una deduzione termodinamica rigorosa, consideriamo ora Cu e Zn in contatto elettrico e all'equilibrio allo zero assoluto: la condizione di equilibrio corrisponde al minimo del potenziale termodinamico, nel caso in esame l'energia libera di Helmholtz  $F_N(T = 0, V)$ , in quanto il numero degli elettroni e i volumi dei cristalli metallici sono fissati, così come la temperatura. Per un gas di Fermi di elettroni in un metallo risulta

$$\begin{aligned}\Omega(\mu, T, V; W) &= 2V kT \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \ln \left( 1 + \exp \left\{ \beta\mu - \beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \beta W \right\} \right) \\ &= \frac{2V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z_*) , \quad z_* \equiv \exp\{\beta(\mu + W)\} ,\end{aligned}$$

dove  $\lambda_T \equiv 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi mkT}$ , mentre le *funzioni di Fermi-Dirac di ordine s* sono definite come

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx \frac{x^{s-1} e^{-x}}{1 + z e^{-x}} , \quad \Re(s) > 0 , \quad z \geq 0 .$$

Dal granpotenziale si deducono facilmente il numero medio di molecole e l'energia interna, cioè

$$\begin{aligned}N &= \frac{2V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z_*) , \quad z_* \equiv \exp\{\beta(\mu + W)\} , \\ U(\mu, T, V; W) &= \frac{3V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z_*) - \frac{2V}{\lambda_T^3} W f_{3/2}(z_*) .\end{aligned}$$

Nel limite di completa degenerazione si ottiene

$$\lim_{T \downarrow 0} N = N_0 = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} , \quad \epsilon_F \equiv \mu + W ,$$

da cui l'energia libera

$$F_0 \equiv F_N(T = 0, V) = U_0 = \frac{3}{5} \epsilon_F N_0 - W N_0 .$$

Si osservi che, nel caso dei metalli, il potenziale chimico  $\mu = \epsilon_F - W$  risulta negativo, in accordo con il suo significato fisico di lavoro di estrazione. Inoltre, vale



la pena di osservare che la frequenza di soglia dell'effetto fotoelettrico é tale che  $h\nu_0 = W - \epsilon_F = |\mu|$ . Ora, per il sistema composto, costituito dai due metalli in contatto elettrico, si ha

$$N_0^{(\text{Cu})} + N_0^{(\text{Zn})} = N_0 = \text{costante} ,$$

cioé il numero totale degli elettroni presenti é fissato, per cui, posto

$$N_0^{(\text{Cu})} \equiv N , \quad N_0^{(\text{Zn})} = N_0 - N ,$$

l'energia libera totale allo zero assoluto si scrive

$$F_0 = F_0^{(\text{Cu})} + F_0^{(\text{Zn})} = \frac{3\hbar^2}{10 m_e^*} \left( \frac{3\pi^2}{V_{\text{Cu}}} \right)^{2/3} N^{5/3} - N W_{\text{Cu}} \\ + \frac{3\hbar^2}{10 m_e^*} \left( \frac{3\pi^2}{V_{\text{Zn}}} \right)^{2/3} (N_0 - N)^{5/3} - (N_0 - N) W_{\text{Zn}} .$$

All'equilibrio avremo  $\partial F_0 / \partial N = 0$  da cui

$$\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left( \frac{3\pi^2 N}{V_{\text{Cu}}} \right)^{2/3} - W_{\text{Cu}} - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[ \frac{3\pi^2 (N_0 - N)}{V_{\text{Zn}}} \right]^{2/3} + W_{\text{Zn}} = 0 ,$$

e quindi

$$\epsilon_F^{(\text{Zn})} - \epsilon_F^{(\text{Cu})} = W_{\text{Zn}} - W_{\text{Cu}} \equiv \Delta W .$$