Calore specifico del gas perfetto di Bose

L. P.

7 Aprile 2012

Il calcolo del calore specifico di un gas perfetto di Bose presenta degli aspetti tecnici interessanti. Definiamo la funzione polilog $g_\alpha(z)$, per $\alpha > 0$ e $|z| < 1$ mediante la serie

$$g_\alpha(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^\alpha}. \tag{1}$$

Questa funzione ammette la rappresentazione integrale

$$g_\alpha(z) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \mathrm{d}x \; x^{\alpha-1} \frac{z\,\mathrm{e}^{-x}}{1 - z\,\mathrm{e}^{-x}}, \tag{2}$$

dove $\Gamma(\alpha)$ è la funzione gamma di Eulero. Consideriamo adesso un gas di Bose alla temperatura T e con densità numerica ρ. Definiamo la temperatura T_0 mediante la relazione

$$\rho = \frac{1}{\lambda_\mathrm{B}^3(T_0)}, \tag{3}$$

dove

$$\lambda_\mathrm{B}(T) = \left(\frac{h^2}{2\pi k_\mathrm{B} T} \right)^{1/2} \tag{4}$$

è la lunghezza d'onda termica di de Broglie. Poniamo anche uguale a 1 la costante di Boltzmann. Allora l'equazione di stato del gas a temperature superiori alla temperatura di condensazione è data da

$$p(T) = T \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} g_{5/2}(\zeta(T)), \tag{5}$$

dove $\zeta(T)$ è la soluzione dell'equazione

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} g_{3/2}(\zeta(T)) = 1. \tag{6}$$

D'altra parte l'energia per particella $\epsilon(T)$ è data da

$$\epsilon(T) = \frac{3}{2} p(T) = \frac{3}{2} T \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} g_{5/2}(\zeta(T)). \tag{7}$$

Queste espressioni valgono per $T > T_\mathrm{c}$, dove la temperatura di condensazione T_c è data da

$$\left(\frac{T_\mathrm{c}}{T_0} \right)^{3/2} g_{3/2}(1) = 1. \tag{8}$$

Si ha

$$g_{3/2}(1) = \zeta_{\rm R}\left(\frac{3}{2}\right) = 2.61238\ldots \tag{9}$$

dove $\zeta_{\rm R}(\alpha)$ è la funzione zeta di Riemann:

$$\zeta_{\rm R}(\alpha) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\alpha}. \tag{10}$$

Otteniamo così

$$T_{\rm c} = \left(\zeta_{\rm R}\left(\frac{3}{2}\right)\right)^{-2/3} T_0 \simeq 0.527201\, T_0. \tag{11}$$

Per $T < T_{\rm c}$ si ha $z = 1$ e quindi

$$p(T) = T\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} g_{5/2}(1) \simeq 1.34149\, T\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \tag{12}$$

e analogamente per la densità d'energia.

Valutiamo adesso il calore specifico per particella $C = \partial\epsilon/\partial T$. Per $T > T_{\rm c}$ si ha

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{15}{4}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} g_{5/2}(\zeta(T)) + \frac{3}{2}T\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} g'_{5/2}(\zeta(T))\zeta'(T). \tag{13}$$

Si può ottenere la derivata $\zeta'(T)$ differenziando l'equazione (6):

$$\frac{3}{2T}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} g_{3/2}(\zeta(T)) + \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} g'_{3/2}(\zeta(T))\zeta'(T) = 0. \tag{14}$$

D'altra parte è facile vedere che

$$g'_\alpha(z) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k}{k^\alpha} = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^{k-1}}{k^{\alpha-1}} = \frac{1}{z} g_{\alpha-1}(z). \tag{15}$$

Otteniamo così

$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{\partial\epsilon}{\partial T} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\left[\frac{15}{4} g_{5/2}(\zeta(T)) - \frac{9}{4}\frac{g_{3/2}^2(\zeta(T))}{g_{1/2}(\zeta(T))}\right] \\ &= \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} g_{3/2}(\zeta(T))\left[\frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(\zeta(T))}{g_{3/2}(\zeta(T))} - \frac{9}{4}\frac{g_{3/2}(\zeta(T))}{g_{1/2}(\zeta(T))}\right] \\ &= \frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(\zeta(T))}{g_{3/2}(\zeta(T))} - \frac{9}{4}\frac{g_{3/2}(\zeta(T))}{g_{1/2}(\zeta(T))}. \end{aligned} \tag{16}$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo sfruttato la (6). Poiché $g_\alpha(z) \simeq z$ per $|z| \ll 1$, si vede che $\lim_{T\to\infty} C(T) = \frac{3}{2}$.

Per valutare l'espressione a secondo membro si può usare la rappresentazione integrale (2). Tuttavia, per $\alpha = 1/2$ e $z \to 1$ la funzione $g_\alpha(z)$ diverge, e l'integratore può dare errore. Conviene quindi estrarre la divergenza nella maniera seguente:

$$
\begin{aligned}
g_\alpha(z) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_0^\infty \mathrm{d}x\; x^{\alpha-1}\frac{z\,\mathrm{e}^{-x}}{1-z\,\mathrm{e}^{-x}}\\
&= \frac{z}{\Gamma(\alpha)}\int_0^\infty \mathrm{d}x\; x^{\alpha-1}\,\mathrm{e}^{-x}\left[\frac{1}{1-z}+\left(\frac{1}{1-z\,\mathrm{e}^{-x}}-\frac{1}{1-z}\right)\right]\\
&= \frac{z}{1-z}\left[1-\frac{z}{\Gamma(\alpha)}\int_0^\infty \mathrm{d}x\; x^{\alpha-1}\,\mathrm{e}^{-x}\frac{1-\mathrm{e}^{-x}}{1-z\,\mathrm{e}^{-x}}\right]. \qquad (17)
\end{aligned}
$$

L'integrando nel secondo termine si annulla come x^α per $x \to 0$ (se $z < 1$) e quindi l'integrale è convergente.

Possiamo quindi ottenere una rappresentazione parametrica del calore specifico del gas di Bose per $T > T_\mathrm{c}$. Dalla (6) otteniamo infatti T in funzione della fugacità z:

$$T(z) = \left(g_{3/2}(z)\right)^{-2/3}, \qquad (18)$$

mentre la (16) ci dà il calore specifico $C = \partial\epsilon/\partial T$ in funzione di z. Possiamo quindi riportare i valori di $T(z)$ e di $C(z)$ in un grafico. Per $T < T_\mathrm{c}$, $z \equiv 1$, per cui si ha

$$\epsilon = \frac{3}{2}T\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} g_{3/2}(1), \qquad (19)$$

e quindi

$$C(T) = \frac{15}{4}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} g_{3/2}(1). \qquad (20)$$

Il grafico risultante è mostrato in figura. Questo grafico è stato ottenuto mediante il programma `boseHeat.py`. Il programma dà un warning in esecuzione (divisione per 0), dovuto al calcolo per $z = 1$, ma non si blocca.

Si vede dalla figura che la derivata $\partial C/\partial T$ del calore specifico presenta una discontinuità per $T = T_\mathrm{c}$. Per valutare questa discontinuità, utilizziamo l'espressione delle $g_\alpha(z)$ in funzione di $w = -\log z$, valida per $z \simeq 1$, cioè $w \ll 1$:

$$g_\alpha(z) = \Gamma(1-\alpha)w^{\alpha-1} + \sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k}{k!}\,\zeta_\mathrm{R}(\alpha-k)\,w^k. \qquad (21)$$

Questa espressione viene ricavata in appendice. Si ha in particolare

$$g_{3/2}(z) \simeq \Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)w^{1/2} + \zeta_\mathrm{R}\left(\frac{3}{2}\right) + \mathrm{O}\left(w\right), \qquad (22)$$

e

$$g_{5/2}(z) \simeq \zeta_\mathrm{R}\left(\frac{5}{2}\right) - \zeta_\mathrm{R}\left(\frac{3}{2}\right)w + \mathrm{o}\left(w\right). \qquad (23)$$

Dalla (6) otteniamo per $T \simeq T_\mathrm{c}$, $T > T_\mathrm{c}$:

$$\zeta_\mathrm{R}\left(\frac{3}{2}\right) + \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\sqrt{w} \simeq \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2}, \qquad (24)$$

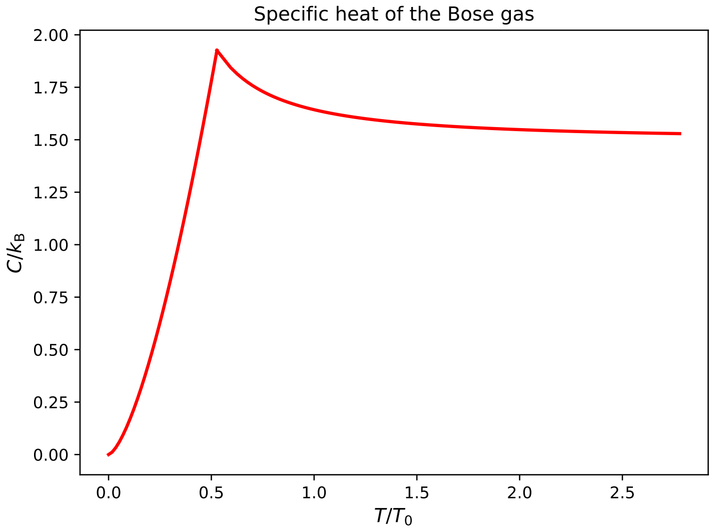

Figura 1: Calore specifico per particella $C(T)$ del gas perfetto di Bose. Le temperature sono misurate in unità T_0 (vedi eq. (3)), e il calore specifico in unità k_B. La derivata di $C(T)$ presenta una discontinuità per $T = T_\mathrm{c} = 0.527201\, T_0$.

e cioè, dato che $\Gamma(-1/2) = -2\sqrt{\pi}$,

$$\sqrt{w} \simeq \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left[\zeta_\mathrm{R}\left(\frac{3}{2}\right) - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \right] = \frac{\zeta_\mathrm{R}(3/2)}{2\sqrt{\pi}} \left[1 - \left(\frac{T_\mathrm{c}}{T}\right)^{3/2} \right]. \tag{25}$$

Sostituendo nella (23) si ottiene, per $0 < T - T_\mathrm{c} \ll T_\mathrm{c}$,

$$g_{5/2}(\zeta(T)) \simeq \zeta_\mathrm{R}\left(\frac{5}{2}\right) - \zeta_\mathrm{R}\left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{9}{16\pi} \left(\frac{T - T\mathrm{c}}{T_\mathrm{c}}\right)^2, \tag{26}$$

da cui, moltiplicando per $3/2$ e derivando due volte rispetto a T, si ottiene l'espressione della discontinuità della derivata di $C(T)$:

$$\left.\frac{\partial C}{\partial T}\right|_{T_\mathrm{c}^-} - \left.\frac{\partial C}{\partial T}\right|_{T_\mathrm{c}^+} = \frac{27\zeta_R(3/2)^2}{16\pi} \frac{1}{T_\mathrm{c}} = 3.66577\, T_\mathrm{c}^{-1}. \tag{27}$$

Notiamo che dall'espressione (21) si può ottenere, seguendo [1], un'espressione esplicita approssimata per $C(T)$, valida per $T > T_\mathrm{c}$:

$$\begin{aligned} C(T) \quad &\simeq \quad \left[\frac{9\zeta_\mathrm{R}(5/2)}{2\zeta_\mathrm{R}(3/2)} - \frac{3}{8} \frac{\zeta_\mathrm{R}(3/2)^2}{\pi} \right] + \left[\frac{9\zeta_\mathrm{R}(5/2)}{4\zeta_\mathrm{R}(3/2)} - \frac{3}{8} \frac{\zeta_\mathrm{R}(3/2)^2}{\pi} \right] \left(\frac{T_\mathrm{c}}{T}\right)^{3/2} \\ &\qquad + \left[\frac{3}{4} \frac{\zeta_\mathrm{R}(3/2)^2}{\pi} - \frac{3\zeta_\mathrm{R}(5/2)}{\zeta_\mathrm{R}(3/2)} \right] \left(\frac{T_\mathrm{c}}{T}\right)^3 \\ &= \quad 1.496 + 0.341 \left(\frac{T_\mathrm{c}}{T}\right)^{3/2} + 0.089 \left(\frac{T_\mathrm{c}}{T}\right)^3, \end{aligned} \tag{28}$$

che è accurata al 0.3% per tutti i valori di $T > T_\mathrm{c}$.

A Derivazione dell'espressione (21)

La funzione polilog $g_\alpha(z)$ è definita da

$$g_\alpha(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^\alpha}, \tag{29}$$

nel raggio di convergenza della serie, e cioè $|z| < 1$. Vogliamo calcolare il suo comportamento per $z \simeq 1$. Poniamo

$$w = -\log z, \tag{30}$$

per cui si ha $w \simeq 0$. Abbiamo allora

$$F_\alpha(w) = g_\alpha\left(\mathrm{e}^{-w}\right) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-kw}}{k^\alpha}. \tag{31}$$

Per $|w| \ll 1$ l'esponenziale varia lentamente con k e possiamo quindi approssimare la somma con un integrale:

$$F_\alpha(w) \simeq \int_1^\infty \mathrm{d}k\, k^{-\alpha}\, \mathrm{e}^{-kw}. \tag{32}$$

Possiamo cambiare variabile, ponendo

$$u = kw. \tag{33}$$

L'espressione assume la forma

$$F_\alpha(w) \simeq w^{\alpha-1} \int_w^\infty \mathrm{d}u\, u^{-\alpha}\, \mathrm{e}^{-u}. \tag{34}$$

Per $\alpha < 1$ l'integrale è convergente, e vale $\Gamma(1-\alpha)$, dove Γ è la funzione gamma di Eulero. Se $\alpha \geq 1$, osserviamo che

$$\frac{\partial F_\alpha}{\partial w} = -\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-kw}}{k^{\alpha-1}} = -F_{\alpha-1}(w). \tag{35}$$

Si può quindi prendere la derivata di $F_\alpha(w)$ un numero sufficiente di volte fino ad ottenere un esponente minore di 1. D'altra parte per $\alpha > 1$ si ha

$$F_\alpha(0) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\alpha} = \zeta_{\mathrm{R}}(\alpha), \tag{36}$$

dove ζ_{R} è la funzione zeta di Riemann. Scegliendo n in modo che $0 < \alpha - n < 1$ otteniamo l'espressione

$$\frac{\mathrm{d}^n F_\alpha}{\mathrm{d}w^n} \simeq w^{\alpha-n-1} \int_0^\infty \mathrm{d}u\, u^{-\alpha+n}\, \mathrm{e}^{-u} + \zeta_{\mathrm{R}}(\alpha-n). \tag{37}$$

Integrando successivamente rispetto a w, e tenendo conto delle relazioni (35,36), nonché della

$$\frac{\Gamma(n+1-\alpha)}{\alpha-n} = \Gamma(\alpha-n), \tag{38}$$

si ottiene finalmente l'espressione

$$\boxed{F_\alpha(w) \simeq w^{\alpha-1}\Gamma(1-\alpha) + \sum_k \frac{(-1)^k}{k!}\zeta_{\mathrm{R}}(\alpha-k)w^k} \tag{39}$$

dove la somma è estesa ai valori di k minori di $\alpha - 1$. In effetti, seguendo [2], si può vedere che la serie può essere estesa a tutti i valori di k, ottenendo così una relazione esatta.

B Script Python `boseHeat.py`

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy import integrate
from scipy.special import gamma as Gamma

def g(z, alpha):
    """Bose function g(z,alpha) = sum(z^k/k^alpha,k,1,np.Inf)"""
    if alpha <= 1:
    # Extract the singularity
        q = integrate.quad(lambda x: x**(alpha-1)*np.exp(-x)*((1-np.exp(-x))
            /(1-z*np.exp(-x))),0,np.Inf)[0]
        return (z/(1-z))*(1-(q*z)/Gamma(alpha))
    else:
     # Use the ordinary integral representation
        q = integrate.quad(lambda x: (x**(alpha-1)*np.exp(-x))
            /(1-z*np.exp(-x)),0,np.Inf)[0]
        return z*q/Gamma(alpha)

def temp(z):
    """Temperature vs. fugacity for T > T_c """
    return (g(z,3/2)**(-2/3))

def specHeat(z):
    """Specific heat vs. fugacity for T > T_c """
    return (3/4)*((5*g(z,5/2))/g(z,3/2)-(3*g(z,3/2))/g(z,1/2))

def specHeatCond(t):
    """Specific heat vs. temperature for T < T_c """
    return (15/4)*g(1,5/2)*t**(3/2)

# Above T_c
z = np.linspace(0.2, 1, 51)
t = np.zeros(len(z))
c = np.zeros(len(z))

for i in range(len(z)):
```

```python
        t[i] = temp(z[i])
        c[i] = specHeat(z[i])

# Below T_c
t0 = np.linspace(0, temp(1), 31)
c0 = np.zeros(len(t0))

for i in range(len(t0)):
    c0[i]=specHeatCond(t0[i])

# Plotting the data
plt.plot(t, c, 'r-', linewidth=2)
plt.plot(t0, c0, 'r-', linewidth=2)
plt.xlabel(r'$T/T_0$')
plt.ylabel(r'$C/k_\mathrm{B}$')
plt.title('Specific heat of the Bose gas')
plt.savefig('boseHeat.pdf')
```

Riferimenti bibliografici

[1] Frank Y.-H. Wang, Specific heat of an ideal Bose gas above the Bose condensation temperature, *Am. J. Phys.* **72** 1193–1194 (2004).

[2] John E. Robinson, Note on the Bose-Einstein integral function, *Physical Review* **83** 678–679 (1951).