

Appunti schematici di meccanica statistica

E. Silva, *Dipartimento di Fisica "E. Amaldi", Università Roma Tre*

1.1 Introduzione

Questo breve appunto, avvalendosi di risultati precedentemente ottenuti, presenta una trattazione succinta di alcuni aspetti di meccanica statistica, senza alcuna pretesa di completezza. Trattazioni più estese e dettagli maggiori possono essere trovati in testi di Fisica Statistica, quali ad esempio [1, 2].

Nel seguito dell'esposizione si farà uso, senza ulteriori richiami, di notazioni e concetti di Meccanica Quantistica e Fisica Atomica precedentemente affrontati.

È evidente che la risoluzione di un problema a N particelle, dove N è un numero tipicamente molto grande (basti considerare come esempio il numero di elettroni in un cm^3 di un solido, dell'ordine di 10^{24}), deve essere affrontato per via statistica. Ciò comporta la determinazione delle proprietà di N particelle in una struttura dotata di un profilo di energia potenziale¹ $V(\vec{r})$. La soluzione dell'equazione di Schrödinger fornisce lo spettro delle energie. Considereremo in particolare la situazione in cui V non è influenzata dalla presenza delle N particelle, ovvero considereremo un insieme di N particelle non interagenti. Va sottolineato che è spesso possibile inserire l'effetto medio delle $N - 1$ particelle sulla singola particella attraverso una opportuna energia potenziale, e quindi l'approssimazione di particelle noninteragenti è assai meno limitante di quanto possa apparire a prima vista.

In generale, il problema da affrontare consiste nel trovare il numero di particelle n che si trovino ad avere una determinata energia E , data la temperatura (assoluta) T del sistema. Si cerca quindi il cosiddetto *numero di occupazione* $n(E)$, tenendo conto che:

- la soluzione dell'equazione di Schrödinger fornisce la struttura a livelli

¹Si usa qui la convenzione adottata generalmente nei testi di Meccanica Quantistica, in cui il simbolo V indica l'energia potenziale, e non la funzione potenziale. Si riserverà il simbolo U all'energia interna del sistema di N particelle.

$E(\{m_i\})$, dove $\{m_i\}$ sono i numeri quantici del sistema (ad esempio, i tre numeri d'onda $\{k_i\}, i = x, y, z$);

- la natura delle particelle fornisce il numero di occupazione per ciascuno *stato quantico* (si ricordi che più stati possono essere degeneri in energia), poiché un singolo stato non può essere occupato da più particelle con funzione d'onda antisimmetrica (fermioni), mentre tale limitazione cade per particelle con funzione d'onda simmetrica (bosoni).

Dal punto di vista concettuale, il problema si divide quindi in due parti:
1. Determinare il numero di stati ds che esistono per un determinato intervallo di energia dE , ovvero la cosiddetta *densità degli stati* $g(E)$ definita da²

$$ds(E) = g(E)dE \quad (1.1)$$

Si noti come questa parte del problema possa essere risolta conoscendo esclusivamente l'espressione dello spettro degli autovalori dell'energia: la natura delle particelle non influenza in alcun modo la distribuzione degli stati.

2. Determinare la *funzione di distribuzione* delle particelle secondo l'energia E , $f(E)$, definita come il numero (medio) di particelle che occupa uno stato a energia E , in maniera da ottenere il numero di occupazione:

$$n(E) = f(E)g(E) \quad (1.2)$$

Si noti come questa parte del problema consista nell'individuare come le particelle si distribuiscono sui vari stati (e quindi livelli). È intuibile come questo aspetto possa essere trattato sostanzialmente come un calcolo di natura combinatoria (collocare m particelle su n stati con determinati vincoli), che dipenderà fortemente dalla natura delle particelle. La funzione di distribuzione sarà differente a seconda dei tre casi possibili:

- particelle distinguibili (caso classico);
- particelle indistinguibili, fermioni;
- particelle indistinguibili, bosoni.

Naturalmente quanto detto per n, g, f come funzioni di E potrà essere ripetuto in maniera analoga qualora fosse di interesse ottenere le grandezze n, g, f come funzione di variabili differenti, ad esempio il modulo del vettore d'onda k .

Considereremo nel seguito *sistemi isolati* (nel senso della termodinamica), ovvero sistemi in cui sussistano i vincoli:

- conservazione del numero di particelle:

$$N = \sum_i n_i \quad (1.3)$$

²Si noti che, nel fare riferimento a infinitesimi, stiamo implicitamente assumendo che gli stati siano distribuiti densamente, tali da formare un quasi-continuo.

dove la somma è su tutti i livelli, e
- conservazione dell'energia:

$$U = \sum_i n_i E_i \quad (1.4)$$

dove U è l' *energia interna* del sistema di N particelle.

1.2 Calcolo della densità degli stati

Calcoliamo adesso la densità degli stati in alcuni casi notevoli. Premettiamo al calcolo la seguente annotazione: siano $\{s_x, s_y, s_z\}$ i numeri quantici, interi, che indicizzano uno stato (per ogni terna $\{s_x, s_y, s_z\}$ esiste quindi un solo stato; fin dove non esplicitamente indicato, non terremo conto della degenerazione di spin). Pertanto ne consegue che *nello spazio* $\{s_x, s_y, s_z\}$ gli stati sono distribuiti con densità uniforme.

1.2.1 Buca di potenziale 3D.

Consideriamo dapprima il caso di una buca di potenziale infinita tridimensionale (un cubo di lato L).

Si consideri lo spettro energetico:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2) = \frac{p^2}{2m} \quad (1.5)$$

dove s_i sono interi positivi, e nella seconda uguaglianza abbiamo espresso l'energia come funzione del momento p .

L'insieme dei valori ammessi di E si può rappresentare come i punti (densamente distribuiti) di una griglia cubica nel primo ottante dello spazio $\{s_x, s_y, s_z\}$. Notando che la spaziatura dei livelli diminuisce con L , possiamo ritenere di trattare il sistema come un continuo.

Introduciamo, nello spazio cartesiano $\{s_x, s_y, s_z\}$, il modulo quadro:

$$R^2 = \sum_{i=x,y,z} s_i^2 = \frac{p^2 L^2}{\hbar^2 \pi^2} \quad (1.6)$$

dove l'ultima equazione deriva dalla (1.5). Consideriamo ora il numero di stati ds compresi fra R e $R + dR$: poichè gli stati sono equispaziati e i valori degli $\{s_x, s_y, s_z\}$ devono essere positivi, esso consisterà nella porzione di buccia sferica (in spazio $\{s_x, s_y, s_z\}$) di raggio R e spessore dR relativa al primo ottante, ovvero $\frac{1}{8}$ della superficie della sfera:

$$ds|_{R,R+dR} = \frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp \quad (1.7)$$

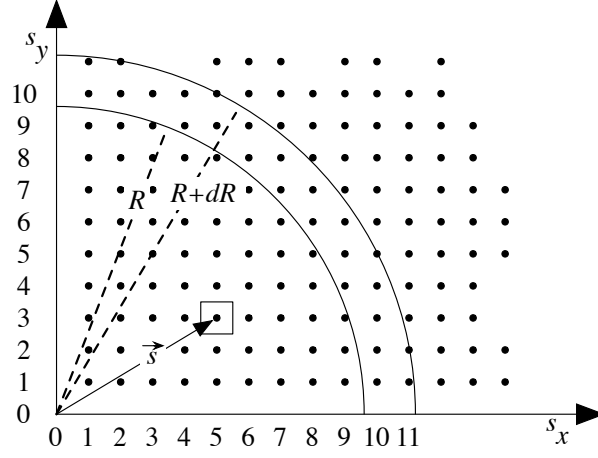


Figura 1.1: Rappresentazione 2D degli stati nello spazio $\{s_i\}$. È mostrato il vettore \vec{s} , il volume occupato da uno stato, e il quadrante di corona circolare che racchiude dS stati. La rappresentazione 3D è la generalizzazione di questo grafico al primo ottante di una struttura reticolare cubica.

avendo usato la (1.6) ed essendo il volume del solido in esame $V = L^3$. Poiché per definizione $ds = g(p)dp$, si ottiene la densità degli stati per modulo di \vec{p} :

$$g(p) = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 \quad (1.8)$$

Questa relazione fornisce l'interpretazione di $g(p)dp$ come rapporto fra il volume in spazio p , $4\pi p^2 dp$, e il volume (in spazio p) occupato da uno stato, $\frac{h^3}{V}$.

Usando la relazione di De Broglie e il fatto che $g(p)dp = g(k)dk$ si ha la densità degli stati per modulo di \vec{k}

$$g(k) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \quad (1.9)$$

Questa relazione fornisce l'interpretazione di $g(k)dk$ come rapporto fra il volume in spazio k , $4\pi k^2 dk$, e il volume (in spazio k) occupato da uno stato, $\frac{(2\pi)^3}{V}$.

Passando alle densità degli stati per il vettore \vec{k} (similmente per \vec{p}) il volume d^3k prende il posto di $4\pi k^2 dk$, mentre ovviamente il volume (in spazio k) occupato da uno stato ha la medesima espressione. Si ha $ds = g(\vec{k})d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k$, da cui evidentemente

$$g(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1.10)$$

Come notato all'inizio del paragrafo, in spazio \vec{k} gli stati sono equispaziati, e ciascuno occupa un volume dello spazio \vec{k} $\frac{(2\pi)^3}{V}$ (si veda l'equazione (1.10)).

La densità degli stati per intervallo di energia si ha considerando $g(E)dE = g(p)dp$. Allora, usando $E = \frac{p^2}{2m}$, per cui $dE = (p/m)dp$, si ha:

$$g(E)dE = g(p)dp = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE \quad (1.11)$$

1.2.2 Legge di dispersione 3D generale.

Consideriamo adesso una legge di dispersione $E = E(\vec{k})$ generale (non necessariamente parabolica). Supponiamo ancora che gli stati siano uniformemente distribuiti in spazio \vec{k} , e quindi che valga (in 3D) la (1.10). Consideriamo due superfici in spazio \vec{k} a energia costante, E ed $E + dE$ (si faccia riferimento alla figura 1.2). Se gli stati sono equispaziati, il numero di stati ds esistenti fra le due superfici sarà pari al volume dello spazio \vec{k} compreso fra $S^{(k)}(E)$ e $S^{(k)}(E + dE)$, diviso il volume \vec{k} occupato da un singolo stato:

$$ds|_{E,E+dE} = \frac{dV_{E,E+dE}^{(k)}}{(2\pi)^3/V} \quad (1.12)$$

Si cercherà un'espressione della densità degli stati, $g(E)$, tale che $ds = g(E)dE$. È quindi necessario calcolare $dV_{E,E+dE}^{(k)}$. A tale scopo si consideri un cilindretto infinitesimo (di secondo ordine) di base $dS^{(k)}$ sulla superficie $S^{(k)}(E)$ e che si estende dalla superficie $S^{(k)}(E)$ alla superficie $S^{(k)}(E + dE)$ (figura 1.2). Esso ha volume $dS^{(k)} \cdot dk_{\perp}$, per cui l'intero volume infinitesimo (di primo ordine) $dV_{E,E+dE}^{(k)}$ risulterà dall'integrazione del volume del cilindretto su tutta la superficie $S^{(k)}(E)$:

$$dV_{E,E+dE}^{(k)} = \int_{S^{(k)}(E)} dS^{(k)} dk_{\perp} \quad (1.13)$$

dove dk_{\perp} è l'incremento di \vec{k} perpendicolarmente alla superficie $S^{(k)}(E)$.

Resta ancora da mettere in relazione dk_{\perp} con la legge di dispersione. Si ha

$$dE = \frac{\partial E}{\partial k_x} dk_x + \frac{\partial E}{\partial k_y} dk_y + \frac{\partial E}{\partial k_z} dk_z = \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot d\vec{k} = |\nabla_{\mathbf{k}} E| dk_{\perp} \quad (1.14)$$

dove l'ultima uguaglianza viene dal fatto che, su una superficie a $E = cost$, il gradiente di E può avere solo componenti perpendicolari alla superficie stessa. Quindi:

$$dk_{\perp} = \frac{dE}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (1.15)$$

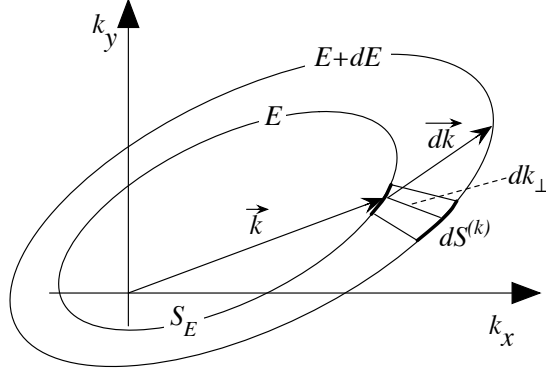


Figura 1.2: Rappresentazione 2D della superficie $E(\vec{k}) = \text{cost}$ nello spazio \vec{k} . Sono mostrate le superfici a E ed $E + dE$ costanti, i vettori \vec{k} e $d\vec{k}$, l'incremento dk_{\perp} perpendicolare alla superficie a E costante, e l'areola $dS^{(k)}$ del cilindretto corrispondente al volumetto da integrare successivamente.

per cui, inserendo nella (1.16), si ha

$$dV_{E,E+dE}^{(k)} = \int_{S^{(k)}(E)} dS^{(k)} \frac{dE}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} = dE \int_{S^{(k)}(E)} \frac{dS^{(k)}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (1.16)$$

perchè dE non interessa l'integrazione sulla superficie a $E = \text{cost}$. Inserendo questo risultato nelle (1.12) e (1.16) si ottiene infine:

$$ds|_{E,E+dE} = \frac{dE}{(2\pi)^3/V} \int_{S^{(k)}(E)} \frac{dS^{(k)}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \equiv g(E)dE \quad (1.17)$$

da cui la densità degli stati per una generica legge di dispersione in 3D:

$$g(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S^{(k)}(E)} \frac{dS^{(k)}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (1.18)$$

A conclusione del paragrafo, è opportuno sottolineare come talvolta si preferisca usare la densità degli stati per unità di volume, $g(E)/V$. Tale scelta porta alla sparizione del termine V dalle varie espressioni della densità degli stati fin qui derivate.

1.2.3 Buca di potenziale 2D.

Seguendo la traccia del caso 3D, consideriamo ora il caso di una buca di potenziale infinita bidimensionale (un quadrato di lato L).

Si consideri lo spettro energetico (legge di dispersione):

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (s_x^2 + s_y^2) = \frac{p^2}{2m} \quad (1.19)$$

dove s_x, s_y sono interi positivi, e nella seconda uguaglianza abbiamo espresso l'energia come funzione del momento p .

L'insieme dei valori ammessi di E si può rappresentare come i punti (densamente distribuiti) di una griglia quadrata nel primo quadrante dello spazio $\{s_x, s_y\}$. Notando che la spaziatura dei livelli diminuisce con L , possiamo ritenere di trattare il sistema come un continuo.

Introduciamo, nello spazio cartesiano $\{s_x, s_y\}$, il modulo quadro:

$$R^2 = s_x^2 + s_y^2 = \frac{p^2 L^2}{\hbar^2 \pi^2} \quad (1.20)$$

dove l'ultima equazione deriva dalla (1.19). Consideriamo ora il numero di stati ds compresi fra R e $R + dR$: poichè gli stati sono equispaziati e i valori degli $\{s_x, s_y\}$ devono essere positivi, esso consisterà nella porzione di corona circolare di raggio R e altezza dR relativa al primo quadrante (si faccia riferimento alla figura 1.1), ovvero $\frac{1}{4}$ della superficie della corona:

$$ds|_{R,R+dR} = \frac{1}{4} 2\pi R dR = \frac{1}{4} 2\pi \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2 p dp \quad (1.21)$$

avendo usato la (1.20) ed essendo il volume bidimensionale del solido in esame $V = L^2$. Poiché per definizione $ds = g_{2D}(p)dp$, si ottiene la densità degli stati per modulo di \vec{p} :

$$g_{2D}(p) = \left(\frac{L}{\hbar}\right)^2 2\pi p \quad (1.22)$$

Questa relazione fornisce l'interpretazione di $g_{2D}(p)dp$ come rapporto fra il volume 2D in spazio p , $2\pi p dp$, e il volume 2D (in spazio p) occupato da uno stato, $\left(\frac{\hbar}{L}\right)^2$.

Usando la relazione di De Broglie e il fatto che $g_{2D}(p)dp = g_{2D}(k)dk$ si ha la densità degli stati per modulo di \vec{k}

$$g_{2D}(k) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 2\pi k \quad (1.23)$$

Questa relazione fornisce l'interpretazione di $g_{2D}(k)dk$ come rapporto fra il volume 2D in spazio k , $2\pi k dk$, e il volume (in spazio k) occupato da uno stato, $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$.

La densità degli stati per il vettore \vec{k} (similmente per \vec{p}) si ottiene considerando il volume 2D d^2k in luogo di $2\pi kdk$, per cui:

$$g_{2D}(\vec{k}) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \quad (1.24)$$

Gli stati sono equispaziati, e ciascuno occupa un volume (2D) dello spazio \vec{k} dato dalla (1.24).

La densità degli stati per intervallo di energia si ha considerando $g_{2D}(E)dE = g_{2D}(p)dp$. Allora, usando $E = \frac{p^2}{2m}$, per cui $dE = (p/m)dp$, si ha:

$$g_{2D}(E)dE = g_{2D}(p)dp = \left(\frac{L}{h}\right)^2 2\pi m dE \quad (1.25)$$

1.2.4 Buca di potenziale 1D.

Si danno ora i risultati per una buca di potenziale infinita unidimensionale (un segmento di lunghezza L).

Legge di dispersione:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 s^2}{2m L^2} = \frac{p^2}{2m} \quad (1.26)$$

con $s > 0$. Dalla (1.26):

$$s = \frac{pL}{\hbar\pi} \quad (1.27)$$

$$ds = \frac{L}{\pi\hbar} dp \quad (1.28)$$

$$g_{1D}(p) = \frac{L}{\pi\hbar} \quad (1.29)$$

$$g_{1D}(k) = \frac{L}{\pi} \quad (1.30)$$

Poiché $g_{1D}(E)dE = g_{1D}(p)dp$, e $p = \sqrt{2mE}$,

$$g_{1D}(E) = g_{1D}(p) \frac{dp}{dE} = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (1.31)$$

1.2.5 Esercizi

1. Calcolare $g(E)$ dato un profilo di energia potenziale $V(x)$ non dipendente da \vec{k} , per cui $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m + V(x)$. Discutere il risultato.
2. Dare le unità di misura per le $g(E)$ in 1D, 2D, 3D.

1.3 Equilibrio termodinamico, calcolo delle funzioni di distribuzione all'equilibrio

Supponiamo di avere un sistema isolato costituito da N particelle in un volume, per cui valgono i vincoli dati dalle (1.3) e (1.4). Le particelle potranno essere distribuite in W modi distinti sugli $\{i\}$ livelli energetici, ciascuno con g_i stati (degenerazione). Ogni livello sarà occupato da n_i particelle, da calcolare a seconda della natura delle particelle: classica, fermionica, bosonica.

Si otterrà allora la grandezza $W = W(n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots)$, numero di modi distinti di disporre le N particelle in maniera che vi siano n_i particelle nel livello a E_i . Ciascuno di questi modi distinti rappresenta uno stato microscopico. Esisterà un grande numero di stati microscopici possibili. Chiamiamo ciascuno di questi stati *microstato*.

È piuttosto comprensibile come uno stato macroscopico, che chiameremo *macrostato*, caratterizzato da variabili macroscopiche quali ad esempio pressione e temperatura, possa essere ottenuto da un gran numero di microstati. Definiamo l'equilibrio termodinamico in base ai seguenti postulati:

Postulato I: ogni microstato è equiprobabile.

Ne consegue che, essendo W il numero di microstati possibili, la probabilità associata a un microstato è $p = \frac{1}{\sum W}$.

Postulato II (definizione di Boltzmann): l'equilibrio termodinamico si realizza in corrispondenza del macrostato con probabilità massima.

Pertanto, il macrostato cui competono più microstati è lo stato di equilibrio. Per ottenere la funzione di distribuzione all'equilibrio andrà quindi determinato il massimo di $W(\{n_i\})$ rispetto a tutti gli n_i , vincolato alla conservazione del numero di particelle (equazione 1.3) e dell'energia (equazione 1.4). Si determineranno quindi gli n_i di equilibrio, da cui la $f(E)$ di equilibrio.

La connessione con le grandezze fisiche (proprietà misurabili) viene dalla termodinamica. Vale infatti la definizione di *entropia* in termini configurazionali: l'entropia corrispondente a un sistema macroscopico è:

$$S = k_B \ln W \quad (1.32)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, e W rappresenta il numero di microstati possibili. Una volta espresso W in funzione dell'energia interna E del sistema, $W(E)$, tale definizione si dimostra corrispondere all'usuale definizione termodinamica di entropia (si veda [2]; si noti comunque che la mas-

simizzazione dell'entropia nei sistemi all'equilibrio corrisponde al Postulato II).

Pertanto, mentre il calcolo dei microstati corrispondenti ad un macrostato è un'operazione di natura essenzialmente combinatoria, la derivazione delle grandezze termodinamiche avviene per il tramite della (1.32). È quindi opportuno richiamare brevemente alcune importanti relazioni termodinamiche.

1.4 Brevi richiami di termodinamica

In questo paragrafo si richiamano alcuni concetti di termodinamica, al solito senza pretesa di completezza. Una trattazione più estesa è rintracciabile, ad esempio, in [2], cap.1.

Una porzione macroscopica di materia viene definita *sistema*, mentre il resto dell'Universo rappresenta l'*ambiente*. Il sistema può essere isolato dall'ambiente dal punto di vista dello scambio di energia, dello scambio di particelle, della variazione di volume etc etc. Consideriamo varie maniere in cui possa essere compiuto lavoro su un sistema.

Il lavoro esercitato per variare il volume di un sistema di dV applicando la pressione P è:

$$\delta L = -P dV \quad (1.33)$$

(il segno meno origina dalla variazione negativa del volume, dV , applicando la pressione P).

Il lavoro esercitato per variare il numero di particelle di un sistema di dN sarà proporzionale a dN :

$$\delta L = \mu dN \quad (1.34)$$

dove μ è il cosiddetto potenziale chimico. Si noti che, mediante la (1.34), si può descrivere la diffusione di particelle come migrazione da regioni a potenziale chimico più elevato a regioni a potenziale chimico meno elevato, in analogia a quanto accade per il moto di cariche in regioni a differente potenziale elettrostatico.

In questi esempi la quantità di lavoro speso per una data variazione (di volume, di numero di particelle) dipende, in generale, dalla successione di stati attraverso cui il sistema viene condotto. In altre parole, il lavoro compiuto non è funzione dei soli stati iniziali e finali (e per questo motivo si usa il "δ", a indicare che δL non è un differenziale esatto).

Le espressioni (1.33) e (1.34) sono esempi in cui una variabile *estensiva*, ovvero dipendente dalla quantità della sostanza costituente il sistema, viene variata sotto l'azione di una variabile *intensiva*. Negli esempi sopra riportati le variabili estensive sono il volume V e (ovviamente) il numero di particelle N . Approfondimenti possono essere trovati in [2], par. 1.2.

Come noto, il calore rappresenta una forma di energia. Quando calore viene ceduto ad un sistema dall'ambiente, tale quantità di energia ceduta agisce sulle caratteristiche microscopiche del sistema (ad es., stati energetici dei singoli atomi) in una maniera che può essere tenuta in conto dalla grandezza macroscopica (estensiva) entropia:

$$\delta Q = T dS \quad (1.35)$$

dove T è la temperatura assoluta.

Si assume che lo stato di equilibrio di un sistema sia caratterizzato macroscopicamente dalle variabili estensive (e che esse siano in numero ridotto). Da questa assunzione deriva il legame con la trattazione statistica in termini di microstati.

È importante ottenere relazioni fra le differenti grandezze proprie di un sistema. Consideriamo l'*energia interna*, che indichiamo ora con E : essa è una funzione di stato (ovvero dipendente esclusivamente dallo stato del sistema, e non dalla storia). La prima legge della termodinamica asserisce che la variazione di energia interna è:

$$dE = \delta L + \delta Q \quad (1.36)$$

Per un sistema in cui l'energia interna dipende dalle variabili estensive S, N, V , supponendo che l'ambiente sia a temperatura T e potenziale chimico μ , ed eserciti una pressione P :

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (1.37)$$

Questa relazione, legando E, S, N , sarà di grande utilità nel derivare le grandezze termodinamiche di un sistema una volta ottenuta l'entropia S per via combinatoria mediante la (1.32).

1.5 Funzione di distribuzione all'equilibrio per un gas ideale di fermioni

In questo paragrafo si espone il calcolo esplicito della funzione di distribuzione di equilibrio per particelle fermioniche, ovvero indistinguibili e per cui in ogni *stato quantico* sia ammessa una sola particella. Si intende calcolare il numero medio di particelle su un *livello*.

Supponiamo di essere in presenza di un grande numero di particelle, in un volume macroscopico. Di conseguenza, i livelli energetici saranno assai densi, ovvero la spaziatura fra livelli sarà piccola. Consideriamo il sistema di stati riportato in figura 1.3. Consideriamo gli stati ripartiti in "celle", in ciascuna delle quali vi siano g_i stati³. In ciascuna cella vi siano n_i particelle,

³Ai nostri fini, è inessenziale che tali celle corrispondano esattamente a un solo livello

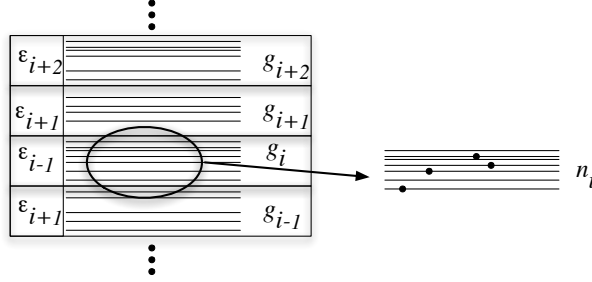


Figura 1.3: Stati quantistici raggruppati in “celle”, in ciascuna delle quali vi sono g_i stati, tutti con energia ϵ_i . In ogni cella vi sono n_i particelle.

ciascuna con energia ϵ_i (per costruzione, a tutti gli stati di una medesima cella corrisponde il medesimo valore di energia ϵ_i). Si intende trovare la probabilità di occupazione di una cella (o livello), $f_i = n_i/g_i$.

Riscriviamo per praticità i vincoli (1.3) ed (1.4):

$$N = \sum_i n_i \quad (1.38)$$

$$E = \sum_i n_i E_i \quad (1.39)$$

Focalizziamo l'attenzione su una singola cella, sia essa la j -esima. In essa si troveranno n_j particelle, distribuite sui g_j stati possibili. Poichè non esiste una singola maniera di distribuire n_j oggetti indistinguibili in g_j locazioni, si otterranno w_j configurazioni distinte. È il calcolo di w_j che dipende dai vincoli sull'occupazione del singolo stato, ovvero dalla natura fermionica o bosonica delle particelle.

Ottenuta l'espressione di w_j per un certo n_j , otterremo il numero di microstati $w(\{n_i\})$ corrispondente a una singola scelta dell'insieme degli $\{n_i\}$ come:

$$w(\{n_i\}) = \prod_j w_j \quad (1.40)$$

Naturalmente, non esiste una sola configurazione $\{n_i\}$ che soddisfi il vincolo (1.38). Dovremo, nel calcolare tutti i possibili microstati, considerare tutte le possibili configurazioni $\{n_i\}$, ovvero:

$$W(E) = \sum_{\{n_i\}} w(\{n_i\}) = \sum_{\{n_i\}} \prod_i w_i \quad (1.41)$$

energetico ciascuna (ovvero, che il livello i sia g_i volte degenere), o che corrispondano a intervalli di energia talmente piccoli da non poter essere risolti sperimentalmente.

con i vincoli (1.39) e (1.38). Una volta calcolata $W(E)$, dall'entropia $S = k_B \ln W(E)$ si otterranno le grandezze termodinamiche.

Avendo tracciato il percorso da seguire, torniamo al problema relativo alla singola cella.

Consideriamo ora esplicitamente la natura fermionica delle particelle. Poiché ogni stato potrà essere occupato da 0 o 1 particelle, w_j sarà dato dal numero di combinazioni di n_i oggetti indistinguibili disposti su g_i stati⁴:

$$w_j = \binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (1.42)$$

È di interesse calcolare alcune grandezze relative alla singola cella. In particolare, l'entropia della singola cella vale (dalla (1.32)):

$$S_i = k_B \ln w_i \simeq k_B [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)] \quad (1.43)$$

dove per l'ultima uguaglianza approssimata si è usata la formula di Stirling⁵ e le assunzioni $g_i \gg n_i \gg 1$.

Dalla termodinamica (equazione (1.37) mantenendo il volume costante):

$$TdS_i = dE_i - \mu dn_i = \epsilon_i dn_i - \mu dn_i = (\epsilon_i - \mu) dn_i \quad (1.44)$$

dove la seconda uguaglianza deriva dal fatto che in una cella tutti gli stati hanno stesso valore dell'energia ϵ_i , e quindi l'energia E_i può variare solo se varia il numero di particelle: $dE_i = d(\epsilon_i n_i) = \epsilon_i dn_i$. Dalla 1.43 si ottiene:

$$\frac{dS_i}{dn_i} = k_B \ln \frac{g_i - n_i}{n_i} \quad (1.45)$$

che va uguagliata a:

$$\frac{dS_i}{dn_i} = \frac{\epsilon_i - \mu}{T} \quad (1.46)$$

ottenuta dalla 1.44. Si ottiene allora per la singola cella:

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T} + 1} \quad (1.47)$$

⁴Sia c_n il numero totale di combinazioni cercate. Poiché le particelle sono indistinguibili, la scelta dell'ordine con cui disporre le varie particelle non sarà rilevante. Poiché n_i oggetti possono essere scelti in $n_i!$ modi, si avranno $c_n \cdot n_i!$ disposizioni ordinate. Cerchiamo un'espressione per queste ultime. Si devono collocare n_i oggetti su g_i stati. Si immagini di procedere come segue: il primo oggetto può essere collocato in uno a scelta dei g_i stati liberi. Il secondo in $g_i - 1$ (natura fermionica). Il terzo in $g_i - 2$, etc. etc. fino all' n_i -esimo, che potrà essere collocato nei $g_i - (n_i - 1)$ stati rimanenti. Le disposizioni ordinate sono allora $g_i(g_i - 1)(g_i - 2) \dots [g_i - (n_i - 1)]$. Allora $c_n = g_i(g_i - 1)(g_i - 2) \dots [g_i - (n_i - 1)] / n_i!$. Moltiplicando numeratore e denominatore per $(g_i - n_i)!$ si ottiene la (1.42).

⁵ $n! \simeq n \ln n - n$

Consideriamo ora le proprietà dell'intero sistema, partendo dalla (1.41). Si può dimostrare (si veda [2]) che, quando il numero complessivo di particelle N è molto grande, la somma nella (1.41) coincide con buona approssimazione con il suo termine più grande⁶. La valutazione della somma (1.41) si riduce quindi a individuare la configurazione $\{n_i^*\}$ per cui $w\{n_i^*\}$ è massimo. Poiché il problema di massimizzazione è sottoposto ai vincoli (1.38) e (1.39), si userà il metodo cosiddetto dei moltiplicatori di Lagrange⁷, per cui si cercherà l'estremo (non vincolato) della funzione: $w - \alpha N - \beta E$, dove α e β sono i due moltiplicatori di Lagrange associati ai vincoli (1.38) e (1.39). La variazione di w dovrà essere nulla, ovvero:

$$\delta w = \sum_i \left[\frac{\partial w}{\partial n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i \right]_{n_i^*} \delta n_i = 0 \quad (1.48)$$

per ogni i . Questa condizione fornisce la configurazione $\{n_i^*\}$ per cui w è massima. La trattazione analitica risulta più semplice se, in luogo di w , si cerca il massimo di $\ln w$ (naturalmente questo conduce alla medesima configurazione di equilibrio $\{n_i^*\}$). Si cerca allora $\{n_i^*\}$ tale che:

$$\sum_i \left[\frac{\partial(\ln w)}{\partial n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i \right]_{n_i^*} \delta n_i = 0 \quad (1.49)$$

La soluzione, essendo adesso tutti i δn_i liberi, si ha se ciascuno dei termini in parentesi quadre vale zero:

$$\left[\frac{\partial(\ln w)}{\partial n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i \right]_{n_i^*} = 0 \quad (1.50)$$

Usando l'espressione (1.40) per $w(\{n_i\})$, inserendovi la (1.42), usando ancora la formula di Stirling e infine effettuando la derivazione, si trova:

$$\frac{\langle n_i \rangle}{g_i} = \frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad (1.51)$$

dove la prima uguaglianza discende dall'identificazione della distribuzione relativa allo stato più probabile, $\{n_i^*\}$, con la distribuzione di equilibrio. L'entropia del sistema noninteragente di particelle fermioniche ("gas di Fermi

⁶Questo equivale a dire che la configurazione di equilibrio, per N grande, è di gran lunga la più probabile, corrispondendo a un numero molto grande di microstati.

⁷Alcune risorse in rete sul metodo dei moltiplicatori di Lagrange:
<http://www.slimy.com/~steuard/teaching/tutorials/Lagrange.html>
<http://tutorial.math.lamar.edu/Classes/CalcIII/LagrangeMultipliers.aspx>
<http://www.cs.iastate.edu/~cs577/handouts/lagrange-multiplier.pdf>
http://en.wikipedia.org/wiki/Lagrange_multipliers

ideale”) si scrive allora:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W(E) \simeq k_B \ln w(\{n_i^*\}) = k_B \ln \prod_i \frac{g_i!}{n_i^*!(g_i - n_i^*)!} \\ &= \sum_i k_B \ln \frac{g_i!}{n_i^*!(g_i - n_i^*)!} = \sum_i S_i \end{aligned} \quad (1.52)$$

avendo usato le (1.41) e (1.42) scritte per la configurazione di equilibrio. Pertanto, com'era da aspettarsi, l'entropia è una funzione estensiva: somma delle entropie delle singole “celle”. Questo aspetto permette di identificare i moltiplicatori di Lagrange con grandezze termodinamiche: in effetti, la (1.51) corrisponde con la (1.47), una volta scritta per la configurazione di equilibrio. Sono quindi immediate le identificazioni $\beta = 1/k_B T$ e $\alpha = -\beta\mu$. Tale identificazione è altresì giustificata dalla seguente argomentazione: poiché le celle sono chiaramente in equilibrio l'una con l'altra (facendo parte del medesimo sistema possono scambiare fra loro energia e particelle finché l'equilibrio non sia raggiunto), sono alla stessa temperatura T e potenziale chimico μ .

1.6 Distribuzioni di Fermi-Dirac, Bose-Einstein, Planck, Boltzmann.

Non si effettuerà il calcolo esplicito di tutte le funzioni di distribuzione, per cui si rimanda a [2]. Si danno di seguito i risultati.

La funzione $f = n(E)/g(E)$ rappresenta il numero di particelle in un livello con energia E . A seconda che le particelle considerate siano distinguibili (classiche) o indistinguibili, fermioni o bosoni, si ottengono le seguenti funzioni di distribuzione:

Funzione di distribuzione di Fermi-Dirac

Particelle indistinguibili, fermioniche, con numero di particelle conservato, equazione (1.51):

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E} + 1} = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (1.53)$$

Funzione di distribuzione di Bose-Einstein

Particelle indistinguibili, bosoniche, con numero di particelle conservato:

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E} - 1} = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1} \quad (1.54)$$

Questa distribuzione presenta un caso particolare quando, come nel caso dei fotoni o dei fononi, il numero di particelle non è conservato. In questo caso

non sussiste il vincolo (1.38), ovvero $\mu = 0$. Si ottiene allora la cosiddetta

Funzione di distribuzione di Planck

Particelle indistinguibili, bosoniche, con numero di particelle non conservato:

$$f_P(E) = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} = \frac{1}{e^{E/k_B T} - 1} \quad (1.55)$$

Funzione di distribuzione di Boltzmann

Particelle distinguibili, con numero di particelle conservato:

$$f_B(E) = e^{-(\alpha + \beta E)} = e^{-(E - \mu)/k_B T} \quad (1.56)$$

Tutte le distribuzioni sopra riportate sono esprimibili tramite la forma compatta:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E} + \gamma} \quad (1.57)$$

dove:

per $\gamma = 0$ si ha la statistica di Boltzmann (particelle distinguibili);

per $\gamma = 1$ si ha la statistica di Fermi-Dirac (fermioni, indistinguibili);

per $\gamma = -1$ si ha la statistica di Bose-Einstein (bosoni, indistinguibili).

Va notato che sia α che β sono funzioni della temperatura. In particolare, si dimostra che $\alpha(T)$ è una funzione monotona crescente di T .

1.6.1 Limite classico

Le distribuzioni di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein assumono l'espressione di Boltzmann nel cosiddetto "limite classico", ovvero di bassa densità o di alta temperatura. Notiamo infatti che, detto N il numero totale di particelle. Sommando su tutti i possibili stati, si deve avere:

$$\sum_r \langle n_t \rangle = \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} + \gamma} = N \quad (1.58)$$

Nel caso in cui N sia un numero "piccolo" (specificheremo oltre cosa si intenda per "piccolo"), ogni termine della somma deve essere sufficientemente piccolo, ovvero $e^{\alpha + \beta \epsilon_r} \gg 1$, e si ottiene allora la (1.56).

Similmente, se la temperatura è alta, β è piccolo (di nuovo, specificheremo oltre cosa si intenda per "piccolo"). Ne consegue che α deve essere comunque grande affinché i vari termini della somma siano sempre piccoli. Quindi, anche se $\beta \rightarrow 0$, purché α sia sufficientemente grande si ottiene nuovamente la (1.56).

Definiamo adesso meglio il limite classico (bassa densità o alta temperatura). Consideriamo un gas di particelle classiche, per cui valga la distribuzione di Boltzmann. Il numero totale di particelle è:

$$N = \sum_i n_i = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (1.59)$$

da cui

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} \equiv \frac{N}{Z} \quad (1.60)$$

e l'ultima equivalenza definisce la *funzione di partizione* di particella singola, Z .

Usando questa equazione per eliminare α si ottiene ($f = n_i/g_i$):

$$f = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{N}{Z} e^{-\beta E} \quad (1.61)$$

dove l'ultima uguaglianza vale per una distribuzione continua di livelli. La (1.61) può essere interpretata come il “peso statistico” relativo al livello con energia E .

Considerando il risultato (1.11) per la densità degli stati, si può scrivere:

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^\infty g(E) f(E) dE = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty E^{1/2} e^{-\beta E} dE \\ &= V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \beta^{-3/2} \end{aligned} \quad (1.62)$$

dove nell'integrazione si è cambiata variabile in $x = \beta E$ e si è usato $\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \sqrt{\pi}/2$.

Usando la (1.62), si può riscrivere la funzione di Boltzmann come:

$$f_B(E) = \frac{N}{Z} e^{-\beta E} = \frac{n}{n_Q} e^{-\beta E} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} e^{-\beta E} \quad (1.63)$$

dove è facile verificare:

$$n_Q = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \quad (1.64)$$

$$T_0 = \frac{n^{2/3} 2\pi\hbar^2}{mk_B T} \quad (1.65)$$

dove n_Q e T_0 sono dette “concentrazione quantica” e “temperatura di degenerazione”, rispettivamente. Nel presente caso (Boltzmann) si ha dalla (1.63):

$$e^{-\alpha} = \frac{n}{n_Q} \quad (1.66)$$

Si può dimostrare che questa relazione è ancora approssimativamente valida per le distribuzioni di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein purché n non sia molto maggiore di n_Q . Si noti che per gas “rarefatti”, ovvero per $n/n_Q \ll 1$ (ovvero $T \gg T_0$), si ha $e^\alpha \gg 1$, requisito del limite classico più sopra trattato. Si comprende come T_0 separi la regione ad alte T , in cui il gas si comporta come un gas classico, dalla regione a basse T dove gli effetti quantistici sono predominanti.

Per elettroni ($m \sim 9 \cdot 10^{-31}$ Kg, $n \sim 10^{30} \text{m}^{-3}$ in un solido) si ha $T_0 \sim 10^5$ K: gli effetti quantistici sono essenziali nella descrizione del sistema degli elettroni in un solido.

In un gas di particelle bosoniche, ad es. molecole di H_2 ($m \sim 3.3 \cdot 10^{-27}$ Kg, $n \sim 10^{21} \text{m}^{-3}$), $T_0 \sim 15$ mK: un gas convenzionale è pressoché sempre non degenerare, ovvero trattabile in termini classici.

Calcoliamo adesso l'energia interna U del gas “classico” ideale (noninteragente, a parte gli urti con le pareti) costituito da N particelle. Essa è la somma delle energie di tutte le particelle:

$$\begin{aligned} U &= \sum_i n_i E_i = \frac{N}{Z} \sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{N}{Z} \left(-\frac{d}{d\beta} \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \right) \\ &= -\frac{N}{Z} \left(-\frac{d}{d\beta} Z \right) = -N \left(-\frac{d \ln Z}{d\beta} \right) \end{aligned} \quad (1.67)$$

L'energia media per particella $\langle E \rangle$ segue dalla (1.67) e dal calcolo di Z effettuato nella (1.62), e fornisce:

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.68)$$

Si ottiene subito la capacità termica di un gas di particelle di Boltzmann:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} N k_B \quad (1.69)$$

È utile qualche considerazione su n_Q . Si considerino le relazioni di De Broglie: $p = \hbar k = \hbar 2\pi/\lambda$ e l'energia cinetica $\frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T$. Ne consegue che si può definire una lunghezza d'onda “termica”, lunghezza d'onda di De Broglie corrispondente all'energia termica posseduta dalla particella:

$$\lambda_{th}^2 = \frac{1}{3} \frac{h^2}{m k_B T} \quad (1.70)$$

per cui (si veda la (1.65))

$$n_Q = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \lambda_{th}^{-3}(T) \quad (1.71)$$

Ovvero: la concentrazione quantica corrisponde a una particella per volume cubico di lato pari alla lunghezza d'onda termica (a parte il termine $2\pi/3$, inessenziale per un ragionamento a ordine di grandezza).

1.6.2 Distribuzione di Bose-Einstein

$$f = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1} \quad (1.72)$$

Si può calcolare l'energia interna (e quindi per derivazione rispetto a T la capacità termica), da cui la pressione. Si ottiene (si consulti [3] per la dimostrazione):

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left(1 - \frac{e^{-\alpha}}{2^{5/2}} \right) \quad (1.73)$$

da cui

$$P = \frac{N}{V} k_B T \left(1 - \frac{e^{-\alpha}}{2^{5/2}} \right) \quad (1.74)$$

Sia l'energia che la pressione sono inferiori rispetto al valore classico che, come era da attendersi poiché $\alpha(T)$ è monotona crescente con T , si ottiene ad alte T (coincidente con i risultati ottenuti con la distribuzione di Boltzmann).

In prima approssimazione è lecito assumere $e^{-\alpha} = n/n_Q$, per cui si evince come n_Q rappresenti il valore di concentrazione al di sotto del quale il gas è da considerarsi rarefatto.

1.6.3 Distribuzione di Fermi-Dirac

$$f = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (1.75)$$

Si può calcolare l'energia interna (e quindi per derivazione rispetto a T la capacità termica), da cui la pressione. Si ottiene (si consulti [3] per la dimostrazione):

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left(1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{5/2}} \right) \quad (1.76)$$

da cui

$$P = \frac{N}{V} k_B T \left(1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{5/2}} \right) \quad (1.77)$$

Sia l'energia che la pressione sono superiori rispetto al valore classico che, poiché $\alpha(T)$ è monotona crescente con T , si ottiene ad alte T .

La funzione di Fermi è, a temperatura nulla, un gradino: vale 1 per $E < \mu$ e 0 per $E > \mu$. Al crescere della temperatura la funzione si arrotonda attorno a $E = \mu$. Il potenziale chimico a $T = 0$, $\mu(0)$, prende il nome di

Energia di Fermi, E_F , e può essere calcolato dalla richiesta che il sistema contenga N particelle:

$$\int_0^{E_F} f_{FD}(E, T=0)g(E)dE = N \quad (1.78)$$

Si noti che l'energia interna di un gas di Fermi è comunque maggiore di zero, anche a temperatura nulla. Infatti:

$$U = \int_0^{\text{inf}} f_{FD}(E, T)g(E)EdE \xrightarrow{T \rightarrow 0} \int_0^{E_F} f_{FD}(E, T=0)g(E)EdE \quad (1.79)$$

che è una grandezza finita. Ne consegue anche che P resta finita per $T \rightarrow 0$.

Bibliografia

- [1] Ch. Kittel, H. Kroemer, *Thermal Physics*
- [2] D. Chowdhury, D. Stauffer, *Principles of Equilibrium Statistical Mechanics*, Wiley-VCH, 2000
- [3] R. Marcon, *Proprietà elettromagnetiche della materia - Guida alle lezioni*, ed. CISU
- [4] E. F. Schubert, *Physical Foundations of Solid State Devices*,
<http://www.rpi.edu/%7Eeschubert/>