



# **Lezione 3**

## **Cenni di meccanica statistica classica e quantistica**

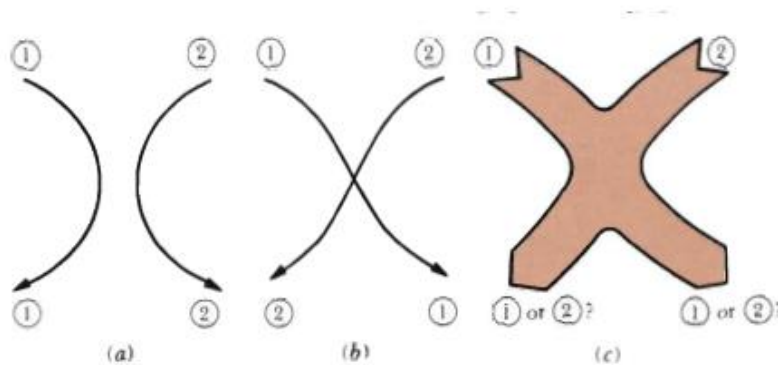
### **Fisica dei semiconduttori**

# Sommario

1. Particelle distinguibili e indistinguibili
2. Identità e indistinguibilità
3. Fermioni - Il principio di esclusione di Pauli
4. Approfondimento: Bosoni
5. Introduzione alla meccanica statistica
6. Distribuzione di Maxwell Boltzmann
7. Distribuzione di Fermi Dirac
8. Approfondimento: Livello di Fermi e potenziale elettrochimico
9. Approfondimento: statistica di Bose Einstein

# Particelle distinguibili e indistinguibili

Classicamente due particelle identiche sono considerate tra loro distinguibili. La natura ondulatoria delle particelle non permette però in linea di principio che esse siano distinguibili l'una dall'altra. Infatti, se in un evento due particelle identiche 1 e 2 si trovano a passare per una regione di spazio minore dell'ordine della loro lunghezza d'onda di de Broglie non potremo dire per le particelle emergenti quale delle due sia la particella 1 e quale la particella 2.



**Figure 6-25**

Two possible classical electron paths are shown in (a) and (b). The electrons can be distinguished classically. Because of the wave properties of the electrons, the paths are uncertain, as indicated by the shaded region in (c). It is impossible to distinguish which electron is which after they separate.

Due particelle identiche sono distinguibili se la lunghezza di de Broglie risulta molto più piccola della distanza tra i due pacchetti d'onda che rappresentano le due particelle:

$$\lambda \ll \text{separazione}$$

**In generale questo avviene effettivamente per le molecole di un gas rarefatto.**

## IDENTITA' e INDISTINGUIBILITA'

Consideriamo il caso di un sistema di due particelle identiche **non interagenti**, una si trova nello stato  $n$ , l'altro nello stato  $m$ . Ci sono due possibili soluzioni dell'equazione di Schroedinger (1 e 2 rappresentano le coordinate spaziali delle due particelle):

$$\psi_{nm}(1,2) = \psi_n(1)\psi_m(2)$$

$$\psi_{nm}(2,1) = \psi_n(2)\psi_m(1)$$

La probabilità che siano l'una in  $dx_1$  e l'altra in  $dx_2$  è:  $dP = |\phi(1,2)|^2 dx_1 dx_2$ .

**Se sono IDENTICHE deve essere la stessa se esse si scambiano tra  $dx_1$  e  $dx_2$**

**→  $|\phi(2,1)|^2 = |\phi(1,2)|^2$  e quindi si presentano due possibilità:**

$$\phi(2,1) = + \phi(1,2) \quad \text{funzione d'onda simmetrica}$$

$$\phi(2,1) = - \phi(1,2) \quad \text{funzione d'onda antisimmetrica}$$

**Se le due particelle sono anche INDISTINGUIBILI le soluzioni devono essere combinazioni lineari tra i due stati  $\phi_{nm}(2,1)$  e  $\phi_{nm}(1,2)$ :**

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(1)\psi_m(2) + \psi_n(2)\psi_m(1)] \quad \text{simmetrica}$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(1)\psi_m(2) - \psi_n(2)\psi_m(1)] \quad \text{antisimmetrica}$$

con  $1/\sqrt{2}$  fattore di normalizzazione .

# Il principio di esclusione di Pauli, Fermioni e Bosoni

C'è una differenza importante tra la combinazione simmetrica e quella antisimmetrica: se  $n = m$  con particelle indistinguibili, la funzione d'onda **ANTISIMMETRICA** E' ZERO

$$\psi_{FD} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_n(1)\psi_n(2) - \psi_n(2)\psi_n(1)] = 0$$

Perciò la densità di probabilità che le due particelle si trovino nello stesso stato quantistico è **NULLA**.

**FERMIONI = particelle con funzione d'onda antisimmetrica**

( e.g. elettroni, protoni, neutroni .. ). Generalizzando ad un sistema di particelle: la presenza di un fermione in un particolare stato quantistico previene ogni altro fermione identico dall'occupare tale stato. Le loro funzioni d'onda non possono avere gli stessi numeri quantici .

Per gli elettroni in un atomo, lo stato di ciascun elettrone è descritto da quattro numeri quantici, uno per ogni coordinata spaziale e uno associato allo spin. Essi obbediscono al **PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI** : gli elettroni nell'atomo devono avere quaterne di numeri quantici  $n, l, m_l, s$  diverse tra loro.

**BOSONI** Particelle (fotoni, fononi, alfa, .. ) hanno invece funzioni d'onda simmetriche  $\psi_S$ . Esse non obbediscono al principio di esclusione di Pauli.

# Introduzione alla Meccanica Statistica

Vogliamo estendere i concetti introdotti in meccanica a sistemi composti da un numero molto elevato di particelle, quali ad esempio i gas ideali che a pressione e temperatura standard risultano composti tipicamente da circa  $10^{20}$  atomi/molecole.

Sappiamo che la meccanica si fonda su alcuni principi generali, quali la conservazione dell'energia, della quantità di moto e del momento angolare, applicabili al moto di una o più particelle interagenti. Nella meccanica statistica questi principi vengono estesi ai sistemi di molte particelle in modo da ottenere proprietà collettive valide a livello macroscopico, quali la temperatura e la pressione, in modo che non sia necessario considerare individualmente il moto di ciascuna particella. Vedremo che, oltre a non essere praticamente possibile, risulta infatti anche non necessario seguire il moto di tutte queste particelle per derivare le proprietà macroscopiche del sistema.

Il punto di partenza dell'analisi statistica è il concetto di **probabilità di una distribuzione**, vale a dire la **probabilità che le particelle si trovino in una particolare distribuzione tra i tanti possibili stati dinamici in cui esse possono trovarsi.**

Consideriamo un sistema composto da un grande numero di particelle,  $N$ . Ogni particella può assumere un valore di energia  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$  questi livelli energetici possono essere quantizzati, cioè multipli di un valore finito, oppure possono descrivere un dominio di valori continuo. In un istante  $t$  generico le particelle siano distribuite tra i vari stati energetici così che  $n_1$  particelle si trovano nello stato caratterizzato dall'energia  $\varepsilon_1$ ,  $n_2$  in quello a energia  $\varepsilon_2$  e così via. Il numero totale di particelle e l'energia totale del sistema si scrivono :

$$N = \sum n_i = \text{numero totale particelle}$$

$$U_{\text{int}} = \sum n_i \varepsilon_i = \text{energia interna totale del sistema}$$

Diciamo che il sistema è chiuso se il numero di particelle  $N$  è costante nel

tempo. Inoltre, se il sistema è isolato, la sua energia totale è costante nel tempo.

## Equilibrio statistico

E' ragionevole pensare che per ogni sistema fisico considerato, vi sia una particolare distribuzione delle  $N$  particelle nei vari  $\varepsilon_i$  che sia più probabile delle altre. Quando il sistema si trova ad assumere la distribuzione più probabile diciamo che ha raggiunto l'equilibrio statistico. Una volta raggiunta la condizione di equilibrio statistico il sistema fluttuerà intorno ad esso senza che si osservino cambiamenti nelle sue proprietà macroscopiche e se ne allontanerà solo in seguito all'applicazione di una forza esterna.

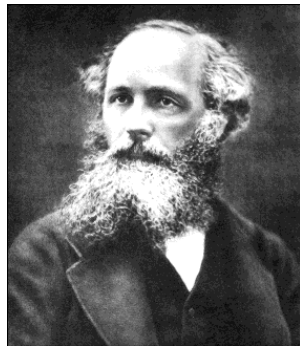
## Probabilità di una distribuzione

Per determinare la probabilità di una distribuzione di  $N$  particelle negli stati  $\varepsilon_i$  devo calcolare il numero di configurazioni possibili con cui tale distribuzione si può ottenere. **Nel seguito assumeremo che la probabilità di ottenere una particolare partizione delle particelle negli stati disponibili sia proporzionale alla molteplicità di tale distribuzione.**



## Caso classico: Distribuzione di Maxwell - Boltzmann

Per ottenere la distribuzione più probabile occorre partire da alcune assunzioni plausibili sul sistema da analizzare: la legge di distribuzione che ne deriva dipende ovviamente dalle assunzioni fatte. Analizzeremo inizialmente la statistica meccanica classica sviluppata da Stefan Boltzmann (1844-1906), James C. Maxwell (1831-1879) and Josia W. Gibbs (1839-1903) tra la fine del 1800 e gli inizi del 1900.

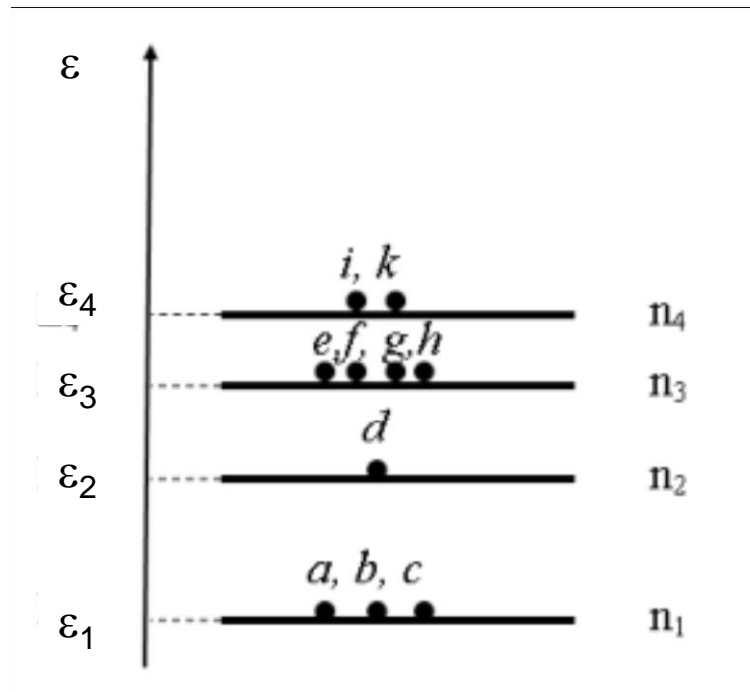


James Clerk Maxwell



Ludwig Boltzmann

Per ottenere la legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann consideriamo un sistema composto da un grande numero di particelle **identiche e distinguibili**. Consideriamo una particolare partizione delle  $N$  particelle negli stati  $\varepsilon_i$  con  $i = 1..s$ , come in figura, dove ogni livello energetico è rappresentato da una linea nell'ordine di energia crescente.



## Molteplicità del livello 1

Parto con l'inserimento di  $n_1$  particelle nel livello  $\varepsilon_1$ . Scelgo la prima particella: vi sono  $N$  modi per farlo. Poi prendo la seconda, vi sono  $N-1$  modi per sceglierla. Per la terza i modi sono  $N-2$ , per l'ultima i modi sono  $N-n_1+1$ . Perciò i modi con cui possono essere scelte le particelle dello stato ad energia  $\varepsilon_1$  sono:

$$W_1' = N(N-1)(N-2)\dots(N-n_1+1) = \frac{N!}{(N-n_1)!}$$

Così abbiamo considerato come disposizione diversa ogni sequenza separata in cui le  $n_1$  particelle potrebbero essere scelte. Tuttavia a noi serve sapere solo quali  $n_1$  particelle scegliamo, non in che sequenza appaiono. Perciò dobbiamo dividere per il numero di sequenze diverse in cui  $n_1$  oggetti possono essere disposti, cioè  $n_1!$

$$W_1 = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$$

## Esempio 1

$$N = 5, n_1 = 3$$

$$W_1 = \frac{5!}{3!2!} = 10$$

1 2 3	4 5 1	2 3 4	5 1 2	3 4 5
1 2 4	1 3 4	1 3 5	2 4 5	3 5 2

Sono state considerate identiche le diverse sequenze delle stesse particelle:  $n_1! = 6$ . Per il caso 1 2 3:

1 2 3	2 1 3	3 2 1
1 3 2	2 3 1	3 1 2

## Molteplicità della distribuzione

Per il livello  $\varepsilon_2$ : 
$$W_2 = \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!}$$

Perchè solo  $N - n_1$  particelle rimangono libere di essere scelte.  
Analogamente per il terzo livello:

$$W_3 = \frac{(N - n_1 - n_2)!}{n_3!(N - n_1 - n_2 - n_3)!}$$

Il numero di modi di distribuire le  $N$  particelle negli  $s$  stati è perciò

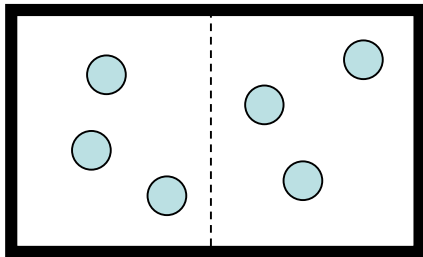
$$W = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \cdots \frac{(N - n_1 - n_2 \dots - n_{s-1})!}{n_s!(N - n_1 - n_2 \dots - n_s)!}$$



$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_s!}$$

## Esempio 2

Consideriamo una scatola con pareti adiabatiche che contenga sei molecole identiche di un gas. In qualsiasi istante ogni molecola può trovarsi nella metà di destra o in quella di sinistra della scatola con uguale probabilità. Il numero di possibili configurazioni è 7, ciascuna con una molteplicità data dal numero totale dei microstati possibili che mostrano tale configurazione. In base alla legge di Boltzmann ricaviamo il valore dell'entropia di ciascuna configurazione. Utilizziamo la statistica di Maxwell Boltzmann per calcolare le molteplicità di configurazione:



$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!}$$

**Molteplicità massima =>  
Configurazione più probabile**

	$n_1$	$n_2$	W
I	6	0	1
II	5	1	6
III	4	2	15
<b>IV</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>20</b>
V	2	4	15
VI	1	5	6
VII	0	6	1

## Degenerazione $g_i$ dello stato $i$ -esimo

Osserviamo che in questo calcolo abbiamo considerato che ogni configurazione abbia la stessa probabilità intrinseca di accadere (ogni particella poteva trovarsi nella metà di sinistra o nella metà di destra della scatola con uguale probabilità). Questa condizione non è sempre verificata. **Per tenere conto della possibilità che gli stati posseggano probabilità intrinseche diverse si introduce un fattore  $g_i$  detto degenerazione dello stato  $i$ -esimo.** Se  $g_i$  è la probabilità di trovare la particella nello stato  $i$ -esimo, la probabilità di trovarne due nel medesimo stato è  $g_i^2$  e la probabilità di trovarne  $n_i$  è  $g_i^{n_i}$ .



$$W_{MB} = N! \prod_{i=1}^s \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

	I livello	II livello	III livello
1	1	2	3
2	3	1	2
3	2	3	1
4	2	1	3
5	1	3	2
6	3	2	1
7	1 2	3	
8		1 2	3
9	1 2		3
10	3	1 2	
11		3	1 2
12	3		1 2
13	1 3	2	
14		1 3	2
15	1 3		2
16	2	1 3	
17		2	1 3
18	2		1 3

**Esempio 3:** un solo stato energetico che corrisponde a tre livelli di stessa energia. In esso posso distribuire 3 particelle in 27 modi diversi

$$g_1=3, n_1 = 3: \quad g_1^{n_1} = 27$$

$$N = n_1 \rightarrow W = 27$$

	I livello	II livello	III livello
19	1 2 3		
20		1 2 3	
21			1 2 3
22	2 3	1	
23		2 3	1
24	2 3		1
25	1	2 3	
26		1	2 3
27	1		2 3



# Determinazione della distribuzione più probabile all'equilibrio

All'equilibrio le particelle sono disposte nella configurazione di probabilità massima.

In queste condizioni a piccole variazioni  $dn_i$  del numero delle particelle nello stato  $i$ -esimo deve corrispondere un differenziale nullo della grandezza  $P$ :  $dP = 0$ . Matematicamente, si preferisce imporre:  $d(\ln P) = 0$ .

$$\ln(P_{MB}) = n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + n_3 \ln g_3 + \dots - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) - \ln(n_3!) - \dots$$

Usando la formula di Stirling:  $\ln(x!) \approx x \ln(x) - x$

Assumendo che  $n_1, n_2, n_3 \dots$  siano grandi numeri, otteniamo:

$$\begin{aligned} \ln(P_{MB}) &= n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + n_3 \ln g_3 + \dots - (n_1 \ln(n_1) - n_1) - (n_2 \ln(n_2) - n_2) - (n_3 \ln(n_3) - n_3) \\ &= -n_1 \ln\left(\frac{n_1}{g_1}\right) - n_2 \ln\left(\frac{n_2}{g_2}\right) - n_3 \ln\left(\frac{n_3}{g_3}\right) - \dots + (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) = N - \sum n_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) \end{aligned}$$

Imponiamo: 
$$d(\ln P) = -d\left(\sum n_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right)\right) = 0$$

$$-\sum dn_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) - \sum n_i d\left[\ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right)\right] = -\sum dn_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) - \sum n_i \left(\frac{dn_i}{n_i}\right) = -\sum dn_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) - \sum dn_i$$

Poiché il sistema è chiuso ed isolato, quindi è necessario imporre:  
 $N = \text{costante}$  ed  $U = \text{costante}$  :

$$\sum dn_i = dN = 0 ; \quad dU = \sum dn_i \varepsilon_i = 0$$

**Per imporre queste tre condizioni contemporaneamente si utilizza il metodo dei moltiplicatori di Lagrange: si introducono due parametri, per ora indeterminati,  $\alpha$  e  $\beta$ , tali che valga la relazione complessiva:**

$$\sum \left[ \alpha + \beta \varepsilon_i + \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) \right] dn_i = 0$$

Per ogni  $i$ . **La condizione di equilibrio** diviene:  $\alpha + \beta \varepsilon_i + \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) = 0 \quad \Rightarrow$

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

## ESEMPIO 4

Un sistema è composto da  $N = 4000$  particelle che si possono disporre nei livelli energetici  $\varepsilon=0$ ,  $\varepsilon=\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2=2\varepsilon_1$  tutti con stessa degenerazione  $g$ :

Confrontiamo le molteplicità relative in due casi. Nel primo la partizione sia caratterizzata da  $n_1 = 2000$ ;  $n_2 = 1700$  e  $n_3 = 300$ . La seconda è ottenuta immaginando di trasferire due particelle dal livello intermedio una a quello più basso e l'altra a quello più alto.

$$W_1 = \frac{4000! g^{2000} g^{1700} g^{300}}{2000! 1700! 300!} \quad W_2 = \frac{4000! g^{2001} g^{1698} g^{301}}{2001! 1698! 301!}$$



$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{2000! 1700! 300!}{2001! 1698! 301!} = \frac{1700 \cdot 1699}{2001 \cdot 301} = 4.8$$

**il semplice trasferimento di due particelle da uno stato cambia la probabilità ad un valore quasi cinque volte superiore! Questo significa che le due partizioni sono lontane dall'equilibrio.**

## Calcoliamo la partizione di equilibrio per la distribuzione.

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \quad \longrightarrow \quad \begin{aligned} n_1 &= g e^{-\alpha} \\ n_2 &= g e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \\ n_3 &= g e^{-\alpha - 2\beta \varepsilon} \end{aligned}$$

**Energia totale del sistema:  $U = 2000x_0 + 1700x\varepsilon_1 + 600\varepsilon_1 = 2300\varepsilon_1$**

**All'equilibrio deve valere:  $n_2\varepsilon_1 + n_3 2\varepsilon_1 = 2300\varepsilon_1$**

$$g e^{-\alpha - \beta \varepsilon_1} + 2g e^{-\alpha - 2\beta \varepsilon_1} = 2300$$

$$n_1(x + 2x^2) = 2300 \quad \text{con} \quad x = e^{-\beta \varepsilon_1}$$

**Inoltre il sistema è chiuso quindi:  $n_1 + n_2 + n_3 = N$**

$$g e^{-\alpha} + g e^{-\alpha - \beta \varepsilon_1} + g e^{-\alpha - 2\beta \varepsilon_1} = 4000$$

$$n_1(1 + x + x^2) = 4000$$

$$\begin{cases} n_1(1+x+x^2) = 4000 \\ n_1(x+2x^2) = 2300 \end{cases} \quad 57x^2 + 17x - 23 = 0 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{x = 0.5034}$$

**Configurazione di equilibrio:**

$$\mathbf{n_1 = 2277} \quad \mathbf{n_2 = 1146} \quad \mathbf{n_3 = 577}$$

**Ripetiamo ora l'esercizio precedente: spostiamo due particelle dal livello Intermedio e posizioniamole una sul livello inferiore e una su quello superiore:**

$$W'_1 = \frac{4000! g^{2277} g^{1146} g^{577}}{2277! 1146! 577!} \quad \downarrow \quad W'_2 = \frac{4000! g^{2278} g^{1144} g^{578}}{2278! 1144! 578!}$$

$$\frac{W'_2}{W'_1} = \frac{2277! 1146! 577!}{2278! 1144! 578!} = \frac{1145 \cdot 1146}{2278 \cdot 578} = 0.9966$$

**Le probabilità dei due casi sono quindi ora essenzialmente le stesse: all'equilibrio infatti piccoli cambiamenti nei valori di  $n_i$  non portano apprezzabili cambiamenti nella probabilità.**

## Parametri fisici associati ai moltiplicatori di Lagrange

I due termini  $\alpha$  e  $\beta$  sono legati al sistema fisico considerato. In particolare, si può esprimere  $\alpha$  in funzione del numero totale di particelle  $N$ . Poiché:

$$N = \sum n_i = \sum g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

introdotto il termine  $Z$  detto funzione di partizione del sistema:

$$Z = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Riscriviamo:  $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}$  e quindi:  $n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$

**Che è l'espressione della legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann all'equilibrio.**

**Consideriamo la relazione tra parametro  $\beta$  ed energia totale del sistema:**

$$U = \sum n_i \varepsilon_i = \frac{N}{Z} \sum g_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{con} \quad Z = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

**Allora:** 
$$U = -\frac{N}{Z} \frac{d}{d\beta} \left( \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right) = -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -N \frac{d \ln Z}{d\beta}$$

**Quindi U dipende dalla funzione di partizione del sistema Z ed è funzione del parametro  $\beta$ , che a sua volta può essere utilizzato per caratterizzare l'energia interna del sistema. Si preferisce invece definire il parametro T, temperatura assoluta, tale che:**

$$K_B T = \frac{1}{\beta}$$

**Con  $k_B$  = Costante di Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K =  $8.617 \times 10^{-5}$  eV/K**

**Tale relazione costituisce la definizione statistica di temperatura assoluta**

---

**Notiamo che tale definizione di temperatura è valida solo all'equilibrio, poiché  $\beta$  è stato introdotto durante il calcolo della partizione più probabile. Otteniamo:**

$$U = -N \frac{d \ln Z}{d\beta} = KNT^2 \frac{d}{dT} (\ln Z)$$

**Determiniamo ora la funzione di partizione  $Z$  nel caso del gas ideale, dove l'energia è solo cinetica traslazionale:**

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

**Dobbiamo in primo luogo determinare la degenerazione  $g$  degli stati energetici permessi.**



## Calcolo di $g(\varepsilon)$ per un gas ideale in un recipiente chiuso di volume $V$

Consideriamo un gas composto da un numero  $N$  molto grande di particelle, contenuto in un recipiente cubico di lato  $L$ . L'energia di ogni particella è:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Abbiamo visto che è possibile associare ad ogni particella nella scatola un'onda, utilizzando la relazione di de Broglie:  $\lambda = \frac{h}{p}$

La condizione perchè la particella sia nel recipiente è che essa corrisponda ad un'onda stazionaria e quindi che:

$$L = \frac{n}{2}\lambda \quad \text{o anche } p_i 2L = n_i h \quad \text{con } n_i \text{ intero per } i = x, y, z$$

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \Rightarrow \quad \underline{\text{L'energia risulta quantizzata}}$$

Tutti gli stati con stesso  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  corrispondono alla stessa energia: essi si dicono perciò STATI DEGENERI.

Determiniamo i primi livelli energetici e la rispettiva degenerazione per una particella libera confinata in un cubo di lato L:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \varepsilon_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{con: } \varepsilon_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

Gli stati di stessa energia e la relativa degenerazione sono indicati nella tabella:

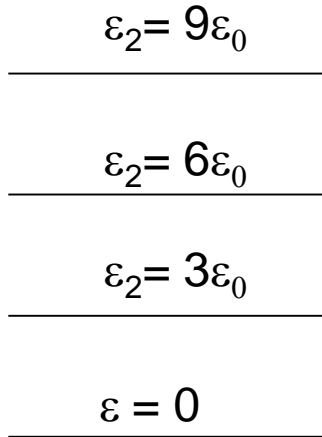
Energia	Stati di stessa energia	Ordine di degenerazione
$3\varepsilon_0$	(1,1,1)	1
$6\varepsilon_0$	(2,1,1)(1,2,1)(1,1,2)	3
$9\varepsilon_0$	(2,2,1)(2,1,2)(1,2,2)	3
$11\varepsilon_0$	(3,1,1)(1,3,1)(1,1,3)	3
$12\varepsilon_0$	(2,2,2)	1
$14\varepsilon_0$	(1,2,3)(1,3,2)(2,1,3)(2,3,1)(3,1,2)(3,2,1)	6

Tabella 1

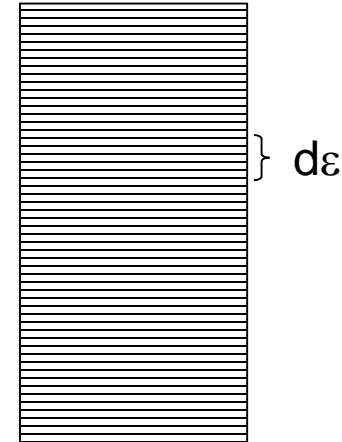
I livelli energetici permessi risultano distanti tra loro della quantità :  $\varepsilon_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$

Se le particelle si trovano confinate in un recipiente molto piccolo il termine  $\varepsilon_0$  avrà un valore tale che i livelli risulteranno ben distanziati tra loro, se invece il recipiente è grande, come nel caso di un gas ideale di volume V in condizioni standard, il termine  $\varepsilon_0$  è molto piccolo ed i livelli risulteranno molto vicini tra loro.

primi livelli energetici di una particella libera confinata in un cubo di lato L molto piccolo:



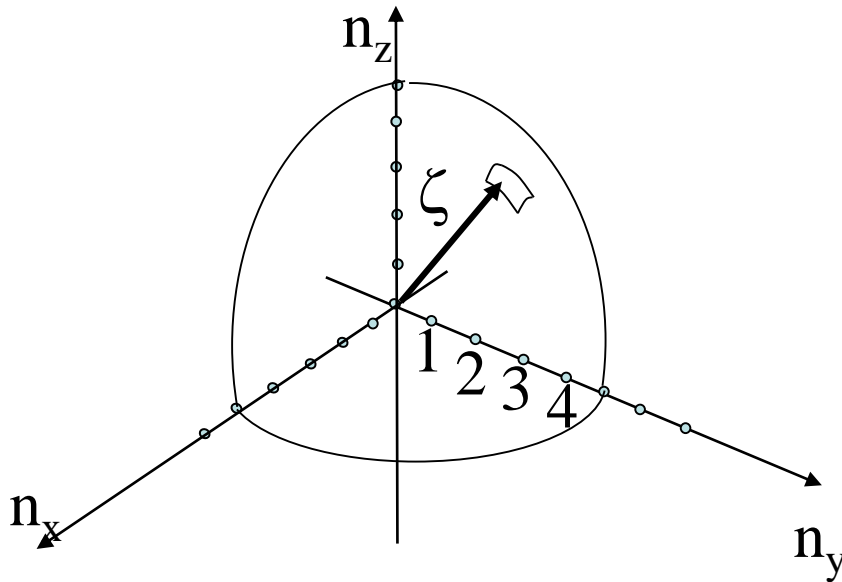
Livelli energetici di una particella libera confinata in un cubo di lato L grande:



In questo secondo caso possiamo considerare che la  $\varepsilon$  vari in modo praticamente continuo e quindi valutare, invece della degenerazione  $g_i$  dell' i-esimo livello, la funzione  $g(\varepsilon)$  descrivente la degenerazione tra i valori  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon + d\varepsilon$ .

$$Z = \sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \longrightarrow \quad Z = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{K_B T}} d\varepsilon$$

## Valutazione della funzione di degenerazione $g(\varepsilon)$



$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Consideriamo lo spazio rappresentativo delle terne di numeri  $n_x, n_y, n_z$  interi. Tutti i punti sulla superficie della sfera di raggio:

$$\xi = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

sono caratterizzati dallo stesso valore di energia:

$$\varepsilon = \frac{h^2 \xi^2}{8mL^2}$$

Esplicitando:

$$\xi = \sqrt{\frac{8mL^2 \varepsilon}{h^2}} = \frac{2L}{h} \sqrt{2m\varepsilon}$$

Se consideriamo i soli numeri positivi  $n_x, n_y, n_z$  interi si tratta di considerare una porzione di 1/8 della sfera totale.

Considero dapprima il numero di stati permessi nella sfera di raggio  $\zeta$

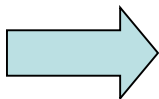
$$N(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi \zeta^3 \right) = \frac{\pi}{6} \zeta^3 = \frac{\pi}{6} \left( \frac{2L}{h} \right)^3 (2m\varepsilon)^{3/2} = \frac{4\pi V (2m\varepsilon)^{3/2}}{3h^3}$$

Porzione n positivi  $\nearrow$   
 Volume sfera di raggio  $\zeta$   $\uparrow$   
 $\xi = \frac{2L}{h} \sqrt{2m\varepsilon}$   $\uparrow$   $V = L^3$

Numero di stati dentro la porzione di sfera:  $N(\varepsilon) = 4 \frac{\pi}{3} \frac{V}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}$

Differenziando:  $dN(\varepsilon) = 4 \frac{\pi}{3} \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{3}{2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$

o anche:  $dN(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$



$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \sqrt{\varepsilon}$$

Numero di valori permessi di energia tra  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon + d\varepsilon$

Otteniamo la seguente funzione di partizione: 
$$Z = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/KT} d\varepsilon$$

Si può dimostrare che l'integrale è: 
$$I = \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/K_B T} d\varepsilon = \frac{1}{2} \sqrt{\pi (K_B T)^3}$$

da cui: 
$$Z = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{1}{2} \sqrt{\pi (K_B T)^3}$$

→ 
$$\ln Z = \frac{3}{2} \ln(K_B T) + C$$

$$U = KNT^2 \frac{d}{dT} (\ln Z) = KNT^2 \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{3}{2} KNT = \frac{3}{2} nRT$$

Abbiamo quindi ottenuto l'espressione dell'energia interna del gas ideale in funzione della temperatura assoluta.

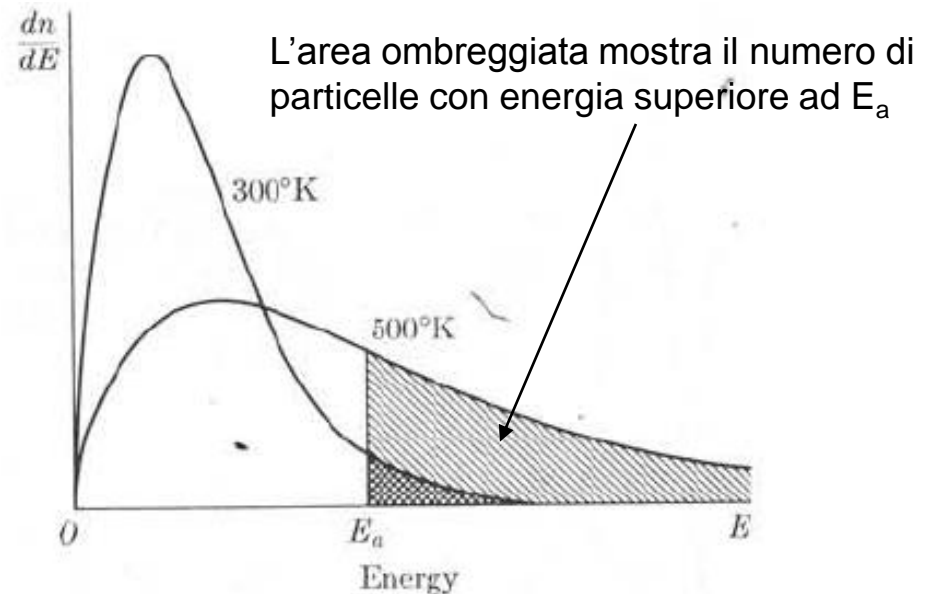
Il numero di particelle che all'equilibrio hanno energia tra  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon + d\varepsilon$  per il gas ideale è quindi dato da:

$$\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{N}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} g(\varepsilon) = \frac{N}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon}$$

Utilizzando l'espressione di Z: 
$$Z = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{1}{2} \sqrt{\pi (K_B T)^3}$$

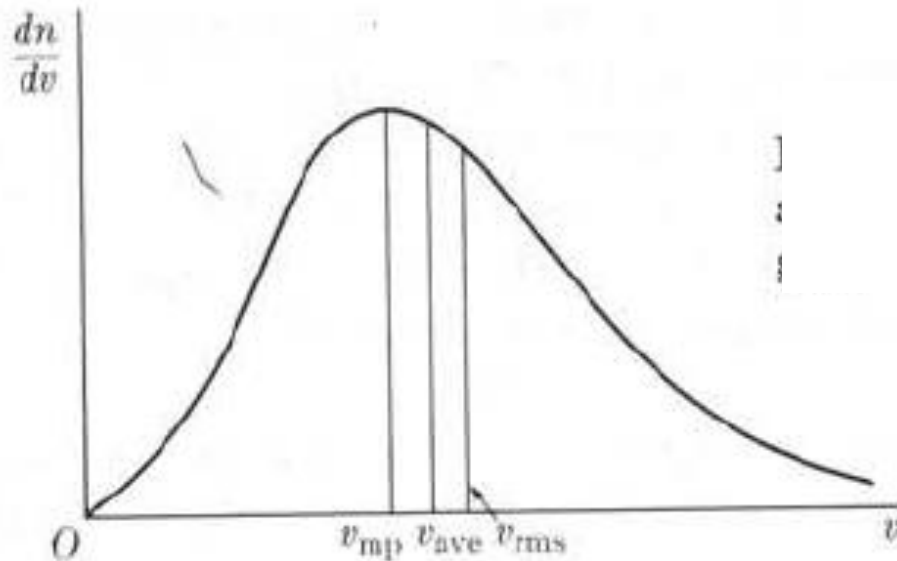
formula di Maxwell per la distribuzione dell'energia

$$\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{2\pi N}{(\pi KT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} \sqrt{\varepsilon}$$



Passiamo alla distribuzione della velocità con:  $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$

$$\frac{dn}{dv} = \frac{dn}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dv} = mv \frac{dn}{d\varepsilon} = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2KT}}$$



$$(v^2)_{\text{ave}} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dn.$$

$$(v^2)_{\text{ave}} = \frac{2}{m} \frac{1}{N} \int_0^{\infty} E dn = \frac{2}{m} E_{\text{ave}},$$

$$E_{\text{ave}} = (1/N) \int E dn. \quad E_{\text{ave}} = \frac{3}{2}kT.$$

$$v_{\text{rms}}^2 = (v^2)_{\text{ave}} = \frac{2}{m} \left( \frac{3}{2}kT \right) = \frac{3kT}{m}$$

$$v_{\text{rms}} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} = 1.25v_{\text{mp}}.$$



## OSSERVAZIONE: Entropia e Probabilità

Dal punto di vista statistico la definizione di entropia è :

**Equazione dell'entropia di Boltzmann**

$$S = K_B \ln W$$

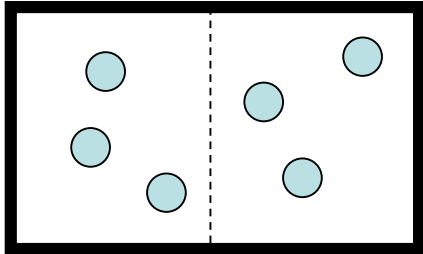
$W$  è la molteplicità delle possibili configurazioni con cui le  $N$  particelle del sistema si distribuiscono nella particolare partizione (microstato) che corrisponde allo stato del sistema (macrostato).

$S$  e  $W$  sono legati da funzione logaritmica perché, se consideriamo l'esempio di due sistemi, l'entropia totale è la somma delle singole entropie, mentre il numero delle configurazioni possibili (probabilità) dei due sistemi indipendenti è pari al prodotto delle loro molteplicità.

**Osserviamo che l'evoluzione spontanea di un sistema isolato verso stati di maggior entropia corrisponde alla sua tendenza a portarsi nello stato che ha maggior probabilità termodinamica .**

**Il macrostato cui è associato il maggior numero di microstati, quindi il macrostato piu' probabile, viene chiamato **STATO DI EQUILIBRIO**.**

## Riferendosi all' esempio 1



Una scatola con pareti adiabatiche che contiene sei molecole identiche di un gas. In base alla legge di Boltzmann ricaviamo il valore dell'entropia di ciascuna configurazione. Utilizziamo la statistica di Maxwell Boltzmann per calcolare le molteplicità di configurazione.

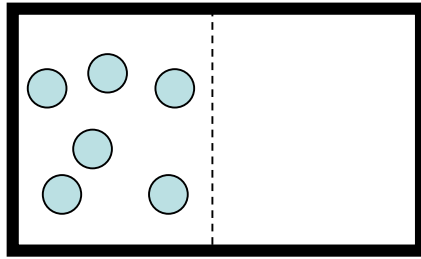
$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!}$$

$$S = K_B \ln W$$

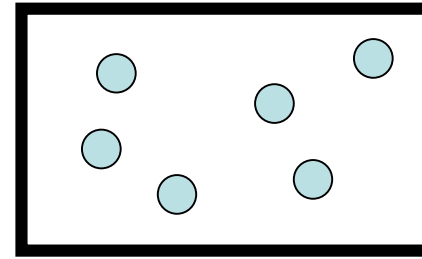
	$n_1$	$n_2$	W	Entropia ( $10^{-23}$ J/K)
I	6	0	1	0
II	5	1	6	2.47
III	4	2	15	3.74
IV	3	3	20	4.13
V	2	4	15	3.74
VI	1	5	6	2.47
VII	0	6	1	0

← Caso più probabile:  
entropia massima

Più in generale calcoliamo ora l'aumento di entropia di  $n$  moli di gas ideale che raddoppiano il loro volume durante un'espansione libera. Utilizziamo sia la termodinamica statistica che la definizione data dal teorema di Clausius e verifichiamo che danno stesso risultato.



inizio



fine

Sia  $N$  il numero delle molecole del gas. Le molteplicità degli stati iniziale e finale sono:

$$W_{inizio} = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{N!}{N!0!} = 1$$

$$W_{fine} = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{N!}{\frac{N}{2}!\frac{N}{2}!}$$

L'entropia dei due stati è:

$$S_{inizio} = K_B \ln W_1 = 0$$

$$S_{fine} = K_B \left( \ln N! - 2 \ln \left( \frac{N}{2}! \right) \right)$$

Ricordando la formula di Stirling:  $\ln N! = N \ln N - \ln N$

Otteniamo:  $S_{fine} = K_B N \ln 2$       Quindi :  $\Delta S = nR \ln 2$

Utilizziamo ora la definizione di entropia data dall'integrale :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{rev}$$

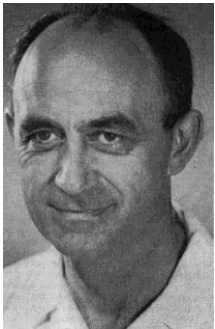
Nella trasformazione le pareti sono adiabatiche non c'è scambio di calore con l'ambiente, inoltre non c'è lavoro perché non abbiamo presenza di pareti mobili, ma solo un setto divisorio tra le due metà del recipiente, che viene rimosso al momento dell'espansione libera. Per il primo principio della termodinamica:  $Q = 0$ ;  $W = 0 \rightarrow \Delta U_i = 0 \rightarrow T_{inizio} = T_{fine} = T$ . L'espansione libera è una trasformazione irreversibile, devo quindi considerare, per il calcolo di  $\Delta S$ , una trasformazione reversibile che abbia stessi stati finale ed iniziale. Scelgo di utilizzare una trasformazione con  $T = \text{costante}$ , dove quindi  $Q = W$ . Perveniamo al risultato:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{rev} = \int_A^B \frac{\delta W}{T} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = \int_A^B \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln 2$$

# Distribuzione di Fermi Dirac

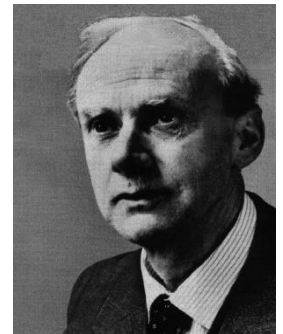
Assunzioni:

1. Particelle identiche e **INDISTINGUIBILI**
2. Le particelle obbediscono al principio di esclusione di Pauli (non possono avere stessi numeri quantici)



Enrico Fermi

Determino il numero delle distribuzioni distinguibili di  $n_i$  particelle tra i livelli degeneri  $g_i$ .



Paul Adrien Maurice Dirac

## Molteplicità della distribuzione

La prima particella può essere disposta in uno qualunque dei  $g_i$  stati, la seconda può essere disposta in  $g_i - 1$ , la terza in  $g_i - 2$  e così via fino a  $g_i - n_i + 1$ . In questo modo però considero distinte le distribuzioni che si ottengono permutando le particelle tra loro, cosa che non posso fare se le particelle sono tra loro indistinguibili. Così devo dividere per  $n_i!$

$$W_1 = \frac{g_1(g_1 - 1)(g_1 - 2)\dots(g_1 - n_1 + 1)}{n_1!} = \frac{g_1!}{n_1!(g_1 - n_1)!}$$

Nel totale:

$$W_{FD} = \prod_{i=1}^s \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

**Distribuzione di Fermi-Dirac**


# Determinazione della distribuzione più probabile all'equilibrio

Come per la statistica di Maxwell Boltzmann assumiamo che all'equilibrio statistico le particelle siano disposte nella configurazione di probabilità massima ed imponiamo:  $d(\ln P) = 0$ .

$$\ln(P_{FD}) = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)]$$
$$-d(\ln(P_{FD})) = \sum_i [\ln n_i - \ln(g_i - n_i)] dn_i = 0$$

Poiché il sistema è chiuso ed isolato:  $\sum dn_i = dN = 0$   $dU = \sum dn_i \varepsilon_i = 0$

Usando i moltiplicatori di Lagrange:  $\ln n_i - \ln(g_i - n_i) + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$

  $\frac{n_i}{g_i - n_i} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$

Che diviene:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}$$

**Ancora, si può porre:**  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

**Mentre il parametro  $\alpha$ , determinato dalla condizione :**

$$N = \sum n_i$$

**nella distribuzione di Fermi-Dirac viene espresso tramite un parametro detto energia di Fermi secondo la relazione:**

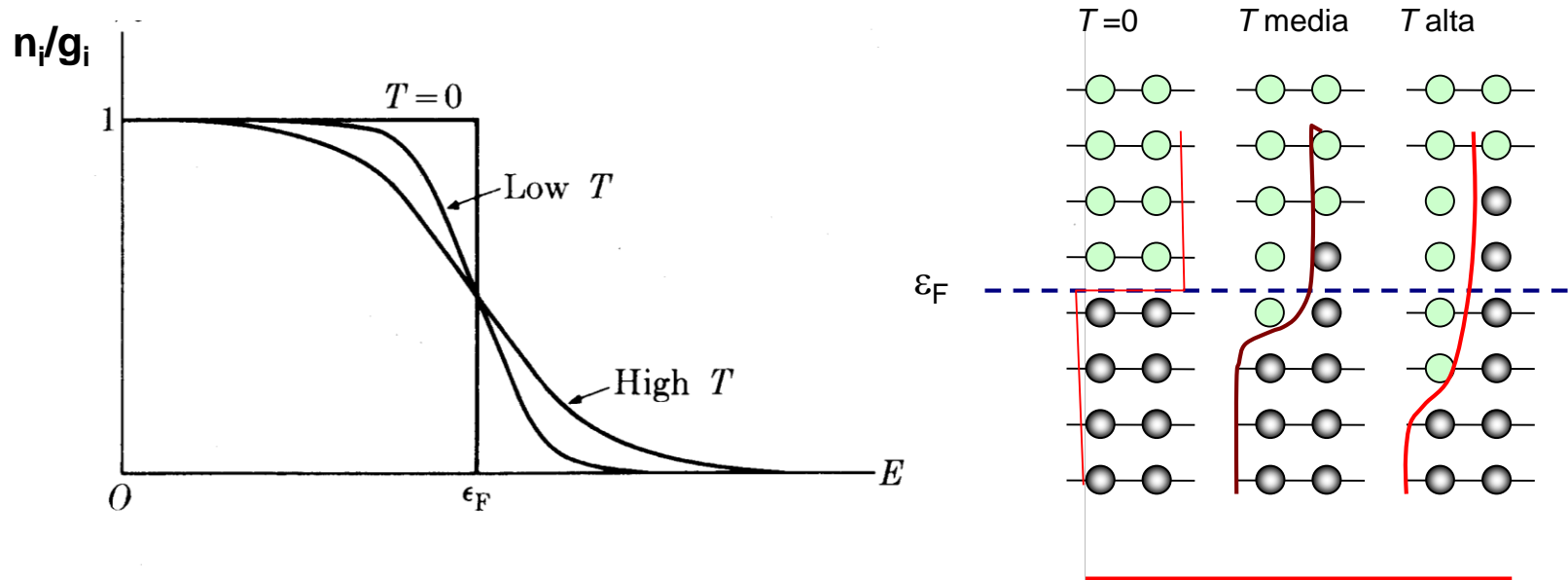
$$\varepsilon_F = -\alpha k_B T$$



## Distribuzione di Fermi Dirac all'equilibrio

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/k_B T} + 1}$$

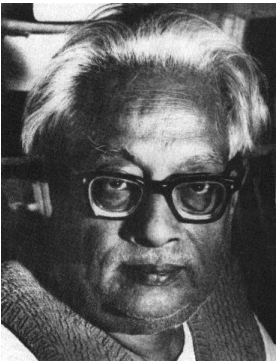
### Andamento della distribuzione di Fermi Dirac per varie temperature



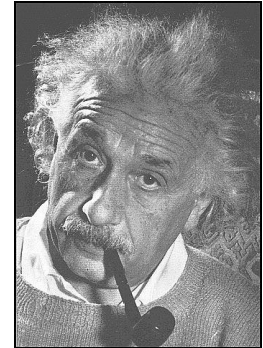
# Distribuzione di Bose Einstein

Assunzioni:

1. Particelle identiche e **INDISTINGUIBILI**.
2. Non ci sono limiti alla popolazione di ciascun livello

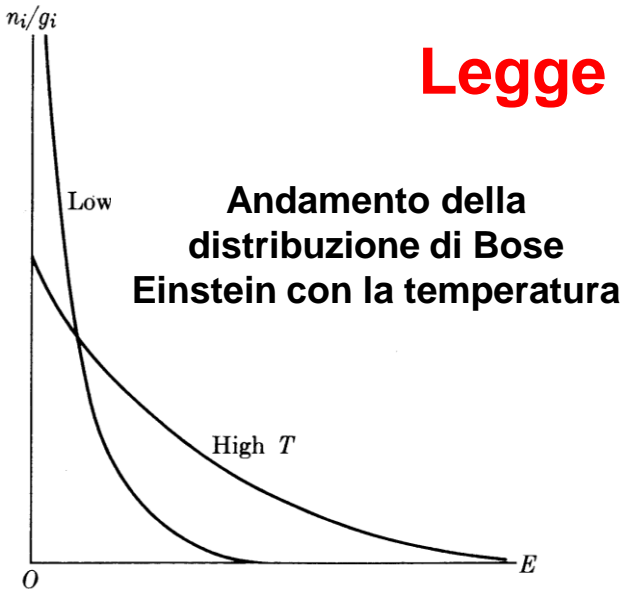


Satyendranath N. Bose



Albert Einstein

# Legge di distribuzione di Bose Einstein



$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}$$

Il parametro  $\alpha$ , determinato dalla condizione :  $N = \sum n_i$

nella distribuzione di Bose Einstein rimane indicata come  $\alpha$ . Ancora, si può porre:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$



$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \varepsilon_i / k_B T} - 1}$$

## Esempio: legge della radiazione di corpo nero di Planck

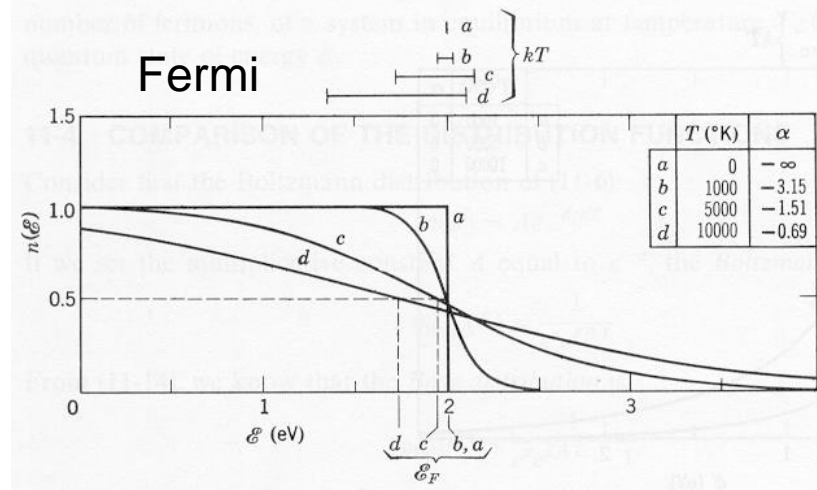
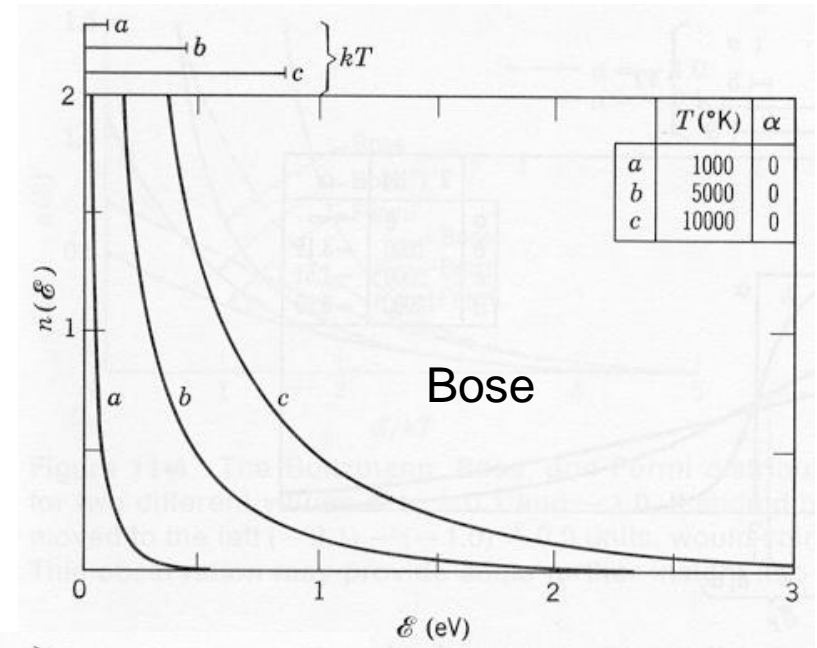
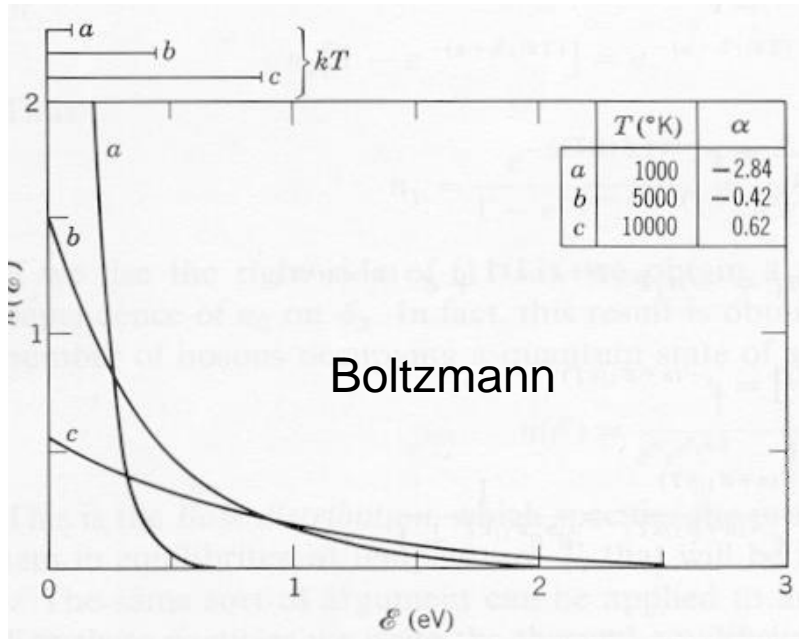
La radiazione di corpo nero può essere descritta come un gas di fotoni che non interagiscono tra loro ma solo con le pareti della cavità. Si tratta di bosoni (particelle indistinguibili che non obbediscono al principio di esclusione di Pauli) e quindi da descrivere con la statistica di Bose Einstein. **Il numero di fotoni in questo caso non è costante, dato che essi possono essere assorbiti o emessi dalle pareti della cavità, perciò la condizione  $dN = 0$  deve essere rimossa. Questo significa che il parametro  $\alpha$  non è necessario  $\rightarrow \alpha = 0$ .** Trattiamo come un continuo l'energia dei fotoni nella cavità, ponendo con  $\varepsilon = h\nu$ :

$$dn = \frac{g(\nu)d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

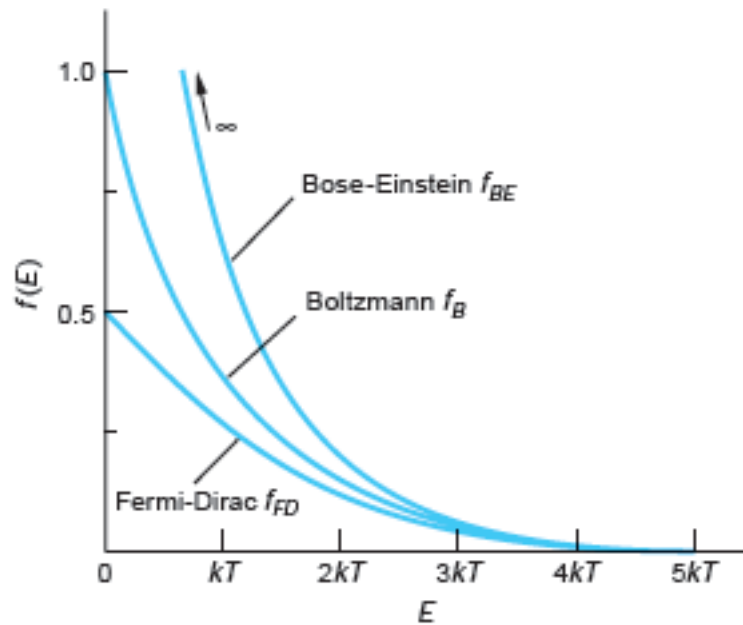
$g(\nu) = n^\circ$  modi di oscillazione per onde nel volume  $V$  con frequenza nel range  $d\nu$

( per il calcolo vedere ad esempio Alonso-Finn, vol. III, pag. 71 )

# Confronto tra le tre distribuzioni



## Confronto delle tre statistiche nel range 0 - 5kT



( $\alpha = 0$ ).

- Per stessa energia  $f_{BE}$  ( bosoni )  $>$   $f_B$  ( classica ) il che riflette la maggiore probabilità (vedi approfondimento),  $f_{FD}$  è minore sia di  $f_B$  che  $f_{BE}$  come conseguenza del principio di esclusione.
- Per  $E \gg kT$  (probabilità che una particella occupi uno stato di energia  $E \gg kT$  molto minore di 1) le  $f_{BE}$  e  $f_{FD}$  sono molto simili alla  $f_B$ .

**Osserviamo infine che le tre statistiche possono essere riscritte insieme con espressione:**

$$\frac{g_i}{n_i} + d = e^{\alpha + \varepsilon_i / k_B T}$$

**con  $d = 0$  per la M-B,  $-1$  per la F-D,  $+1$  per la B-E.**

**Per  $n_i/g_i \ll 1$ , cioè per sistemi molto rarefatti, ad esempio per alte temperature, le due statistiche quantistiche sono equivalenti a quella classica di Maxwell Boltzmann.**