

Dai gas classici a quelli quantistici: Boltzmann, Fermi, Bose e Einstein

Alessandro Giuliani

Univ. Roma Tre & Centro Linceo Interdisciplinare *Beniamino Segre*

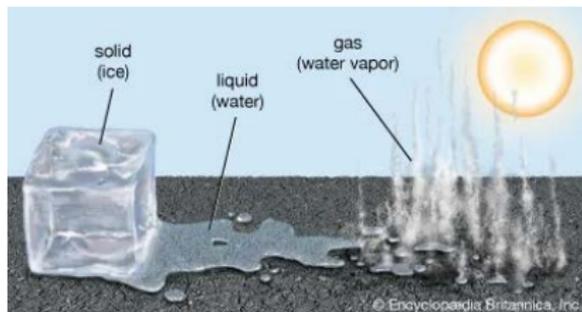
Roma, 5 Aprile 2022

Dal microscopico al macroscopico

Obiettivo: **comprendere** e **predire** le proprietà **macroscopiche** della materia, quali le:

- leggi della termodinamica per fluidi quali elio, idrogeno, acqua, CO_2 , ...
- leggi del trasporto elettrico o del magnetismo di metalli quali ferro, rame, alluminio, ...

a partire dalle leggi di interazione **microscopiche** tra i costituenti elementari del sistema



In tutti questi esempi le leggi di interazione microscopica sono note: forze **elettromagnetiche**.

In tutti questi esempi le leggi di interazione microscopica sono note: forze **elettromagnetiche**.

- Perché sistemi diversi hanno comportamenti qualitativi diversi?
- Come possiamo predire comportamento di un dato sistema a temperatura e densità assegnate?

In tutti questi esempi le leggi di interazione microscopica sono note: forze **elettromagnetiche**.

- Perché sistemi diversi hanno comportamenti qualitativi diversi?
- Come possiamo predire comportamento di un dato sistema a temperatura e densità assegnate?

Importanti sia come questioni di principio sia per progettare ad hoc materiali con proprietà desiderate.

In tutti questi esempi le leggi di interazione microscopica sono note: forze **elettromagnetiche**.

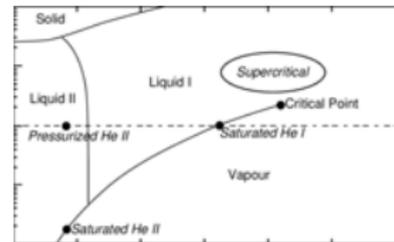
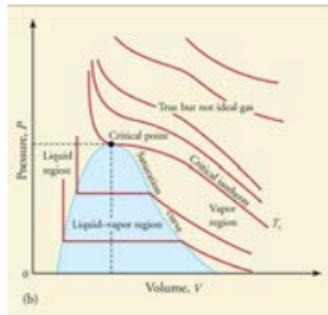
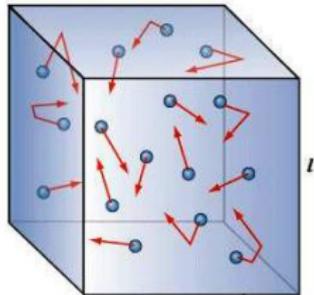
- Perché sistemi diversi hanno comportamenti qualitativi diversi?
- Come possiamo predire comportamento di un dato sistema a temperatura e densità assegnate?

Importanti sia come questioni di principio sia per progettare ad hoc materiali con proprietà desiderate.

Tuttavia, difficile: comportamento collettivo di $N \sim 10^{23}$ costituenti elementari a priori ignoto

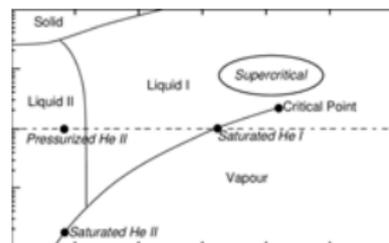
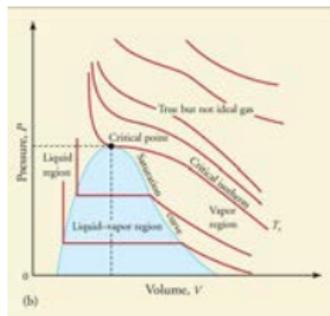
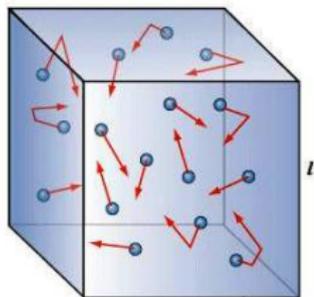
Termodinamica e equazioni di Newton

Consideriamo ad es. la questione di spiegare la termodinamica di una mole di elio a partire dall'interazione tra atomi:



Termodinamica e equazioni di Newton

Consideriamo ad es. la questione di spiegare la termodinamica di una mole di elio a partire dall'interazione tra atomi:



Ogni atomo si muove rispettando eq.ni di Newton

$$m\vec{a}_i(t) = \sum_{\substack{j=1, \dots, N: \\ j \neq i}} \vec{f}_{ij}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

con $\vec{a}_i = \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i$ e $\vec{f}_{ij} = -\vec{\nabla}_i \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$.

In linea di principio, dato lo stato del sistema all'istante iniziale $t = 0$, risolvendo eq.ni di Newton si può ricavare stato del sistema a tutti i $t > 0$.

In linea di principio, dato lo stato del sistema all'istante iniziale $t = 0$, risolvendo eq.ni di Newton si può ricavare stato del sistema a tutti i $t > 0$.

Immaginando di conoscere lo stato del sistema per $t > 0$, come calcoliamo U, p, T ?

In linea di principio, dato lo stato del sistema all'istante iniziale $t = 0$, risolvendo eq.ni di Newton si può ricavare stato del sistema a tutti i $t > 0$.

Immaginando di conoscere lo stato del sistema per $t > 0$, come calcoliamo U, p, T ?

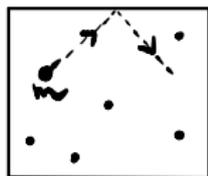
Energia interna U :

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} |\vec{v}_i(t)|^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)|)$$

Pressione p = Forza esercitata dalle particelle sulle pareti per unità di superficie.

Pressione p = Forza esercitata dalle particelle sulle pareti per unità di superficie.

In ogni urto: impulso trasmesso = $2mv_i^\perp(t_{\text{urto}})$
 cosicché nell'intervallo di tempo $[0, \Delta t_0]$



$$p = \frac{\sum_u 2mv_{i(u)}^\perp(t_u)}{\Delta t_0 \cdot 6L^2}$$

dove la somma è eseguita sugli urti u in $[0, \Delta t_0]$.

Proposta di Maxwell
e Boltzmann:



T proporzionale a **energia cinetica** per particella

$$T = \frac{1}{\frac{3}{2}k_B N} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} |\vec{v}_i(t)|^2 \right\rangle$$

In pratica, come calcoliamo le medie temporali coinvolte nelle definizioni di p e T ? Idea ingenua: risolvo eq.ni di Newton per dati iniziali a energia U .

In pratica, come calcoliamo le medie temporali coinvolte nelle definizioni di p e T ? Idea ingenua: risolvo eq.ni di Newton per dati iniziali a energia U .

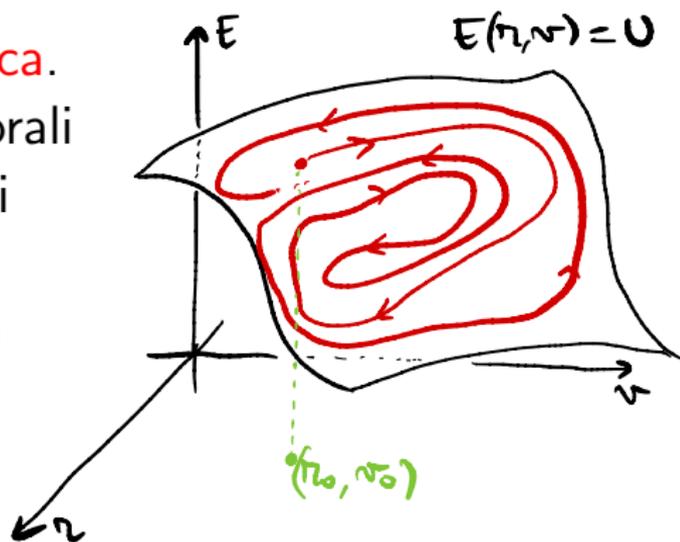
Impossibile!

Ipotesi ergodica

In pratica, come calcoliamo le medie temporali coinvolte nelle definizioni di p e T ? Idea ingenua: risolvo eq.ni di Newton per dati iniziali a energia U .

Impossibile!

Boltzmann: **ipotesi ergodica**.
Rimpiazzo le medie temporali con medie su tutti gli stati microscopici del sistema compatibili con la legge di conservazione dell'energia



La proposta di Boltzmann permette di ricavare 'facilmente' l'equazione di stato dei gas perfetti per sistemi di particelle **non** interagenti: se $\varphi(|\vec{r}|) \equiv 0$, si calcolano esplicit. p, T come funzioni di U, V .

Si trova:
$$pV = Nk_B T$$

La proposta di Boltzmann permette di ricavare 'facilmente' l'equazione di stato dei gas perfetti per sistemi di particelle **non** interagenti: se $\varphi(|\vec{r}|) \equiv 0$, si calcolano esplicit. p, T come funzioni di U, V .

Si trova:
$$pV = Nk_B T$$

A bassa densità o alta temperatura effetto di φ è debole perturbazione rispetto a en. cinetica:

$$pV = Nk_B T \left[1 + \frac{N}{V} B_2(T) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 B_3(T) + \dots \right]$$

con $B_k(T)$ espliciti.

E a temperature più basse o densità più alte?

Empiricamente: deviazioni significative da legge dei gas perfetti, dovute a effetti dell'interazione φ .

Transizioni di fase: gas \rightarrow liquido \rightarrow solido

E a temperature più basse o densità più alte?

Empiricamente: deviazioni significative da legge dei gas perfetti, dovute a effetti dell'interazione φ .

Transizioni di fase: gas \rightarrow liquido \rightarrow solido

A temperature **molto** basse, deviazioni dovute anche a effetti **quantistici**.

Come ricavare equazione di stato usando uno schema a'la Boltzmann?

In MQ stato del sistema non più descritto da posizioni e velocità $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$, ma da **funzione d'onda**:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \in \mathbb{C}$$

il cui modulo quadro $|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2$ rappresenta la densità di **probabilità** di trovare la particella i -esima nel punto \vec{r}_i con velocità \vec{v}_i .

In MQ stato del sistema non più descritto da posizioni e velocità $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$, ma da **funzione d'onda**:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \in \mathbb{C}$$

il cui modulo quadro $|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2$ rappresenta la densità di **probabilità** di trovare la particella i -esima nel punto \vec{r}_i con velocità \vec{v}_i . Energia interna:

$$U = \int d^{3N} \mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla}_i \psi(\mathbf{r})|^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) |\psi(\mathbf{r})|^2 \right]$$

Se ho N particelle identiche, come in una mole di elio, $|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2$ non cambia se scambio $i \leftrightarrow j$, qualsiasi sia la coppia i, j .

Particelle identiche

Se ho N particelle identiche, come in una mole di elio, $|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2$ non cambia se scambio $i \leftrightarrow j$, qualsiasi sia la coppia i, j . In natura, due casi:

ψ rimane invariata quando scambio $i \leftrightarrow j$: è il caso di particelle con $p + n + e$ **pari**
bosoni



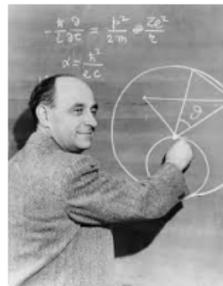
Particelle identiche

Se ho N particelle identiche, come in una mole di elio, $|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2$ non cambia se scambio $i \leftrightarrow j$, qualsiasi sia la coppia i, j . In natura, due casi:

ψ rimane invariata quando scambio $i \leftrightarrow j$: è il caso di particelle con $p + n + e$ **pari**
bosoni



ψ cambia segno quando scambio $i \leftrightarrow j$: è il caso di particelle con $p + n + e$ **dispari**
fermioni



Lo schema di Boltzmann in MQ consiste nel calcolare l'energia cinetica media (e allo stesso modo entropia media, pressione media, ...) come:

$$\frac{1}{N_U} \sum_n^* \frac{\hbar^2}{2m} \int d^{3N} \mathbf{r} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla}_i \psi_n(\mathbf{r})|^2.$$

Lo schema di Boltzmann in MQ

Lo schema di Boltzmann in MQ consiste nel calcolare l'energia cinetica media (e allo stesso modo entropia media, pressione media, ...) come:

$$\frac{1}{N_U} \sum_n^* \frac{\hbar^2}{2m} \int d^{3N} \mathbf{r} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla}_i \psi_n(\mathbf{r})|^2.$$

In questa eq.ne la somma è sulle ψ_n fermioniche o bosoniche che soddisfano

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} \psi_n(\mathbf{r}) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}),$$

con $|E_n - U| \leq \Delta U$, e N_U è il numero di tali ψ_n .

Il gas libero quantistico: Fermi

Come nel caso classico, è 'facile' usare lo schema di Boltzmann per calcolare l'equazione di stato del gas. Per **fermioni** si trova: $U = \frac{3}{2}pV$, con

$$p = k_B T \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \log\left(1 + ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}\right),$$

dove $z = z(N/V)$ è la soluzione positiva di:

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \frac{ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}{1 + ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}$$

Il gas libero quantistico: Fermi

Come nel caso classico, è 'facile' usare lo schema di Boltzmann per calcolare l'equazione di stato del gas. Per **fermioni** si trova: $U = \frac{3}{2}pV$, con

$$p = k_B T \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \log\left(1 + ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}\right),$$

dove $z = z(N/V)$ è la soluzione positiva di:

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \frac{ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}{1 + ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}$$

Da tali equazioni si trova che a basse temperature

$$C_V \propto T$$

Analogamente, per **bosoni** si trova: $U = \frac{3}{2}pV$, con

$$p = k_B T \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \log \frac{1}{1 - ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}},$$

dove $z = 1$ se

$$\frac{N}{V} > \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \frac{e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}{1 - e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}$$

e, altrimenti, z è la soluzione tra 0 e 1 di

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \frac{ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}{1 - ze^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}$$

Quando vale la condizione

$$\frac{N}{V} > \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \frac{e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}{1 - e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}$$

una frazione finita di atomi occupa uno stato di singola particella con funzione d'onda $\psi_0(\vec{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}}$, noto come **condensato di Bose-Einstein**.

Quando vale la condizione

$$\frac{N}{V} > \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty dv v^2 \frac{e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}{1 - e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}}$$

una frazione finita di atomi occupa uno stato di singola particella con funzione d'onda $\psi_0(\vec{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}}$, noto come **condensato di Bose-Einstein**.

Per T che tende a zero, tali equazioni prevedono

$$C_V \propto T^{3/2},$$

in **disaccordo** con gli esperimenti. Discrepanza dovuta all'effetto delle **interazioni**.

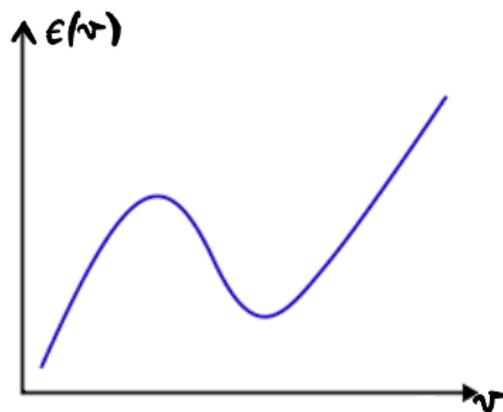
Massa ed energia cinetica effettive

Come tenere conto dell'effetto delle interazioni?

Sorprendentemente, la teoria del gas libero quantistico fornisce predizioni in accordo con gli esperimenti per $T \rightarrow 0$, a patto di rimpiazzare

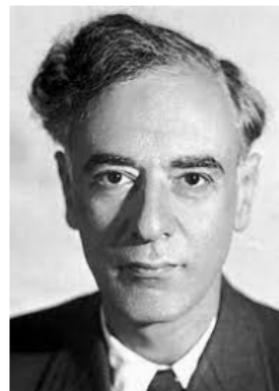
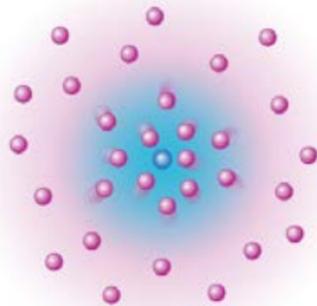
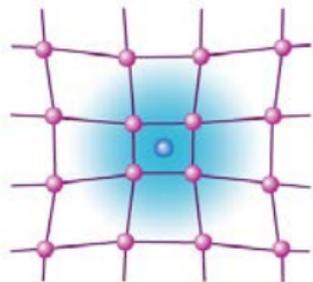
$$m \rightarrow m^*, \quad \frac{m}{2} v^2 \rightarrow \epsilon(v).$$

Per l' He_4 , $\epsilon(v)$ ha qualitativamente questa forma:



Quasi-particelle

Sistemi fortemente interagenti si comportano come gas debolmente interagenti di **quasi-particelle** con una nuova massa e una nuova energia cinetica: questo paradigma, dovuto a L. D. Landau, ha aperto le porte allo studio di sistemi fortemente interagenti



Conclusioni

- Meccanica statistica: descrizione probabilistica dello stato del sistema. Permette di ricavare eq.ni macroscopiche di sistemi a molti corpi partendo da leggi di interazione microscopiche

Conclusioni

- Meccanica statistica: descrizione probabilistica dello stato del sistema. Permette di ricavare eq.ni macroscopiche di sistemi a molti corpi partendo da leggi di interazione microscopiche
- Per alte temperature MS permette di ricavare eq.ne di stato del gas perfetto e correzioni

Conclusioni

- Meccanica statistica: descrizione probabilistica dello stato del sistema. Permette di ricavare eq.ni macroscopiche di sistemi a molti corpi partendo da leggi di interazione microscopiche
- Per alte temperature MS permette di ricavare eq.ne di stato del gas perfetto e correzioni
- MS quantistica permette di ricavare eq.ni del gas perfetto fermionico o bosonico.

Conclusioni

- Meccanica statistica: descrizione probabilistica dello stato del sistema. Permette di ricavare eq.ni macroscopiche di sistemi a molti corpi partendo da leggi di interazione microscopiche
- Per alte temperature MS permette di ricavare eq.ne di stato del gas perfetto e correzioni
- MS quantistica permette di ricavare eq.ni del gas perfetto fermionico o bosonico.
- A basse temperature risultati in accordo con esperimenti a patto di rimpiazzare m e $\frac{m}{2}v^2$ da massa e en. cinetica effettive: quasi-particelle

Conclusioni

- Meccanica statistica: descrizione probabilistica dello stato del sistema. Permette di ricavare eq.ni macroscopiche di sistemi a molti corpi partendo da leggi di interazione microscopiche
- Per alte temperature MS permette di ricavare eq.ne di stato del gas perfetto e correzioni
- MS quantistica permette di ricavare eq.ni del gas perfetto fermionico o bosonico.
- A basse temperature risultati in accordo con esperimenti a patto di rimpiazzare m e $\frac{m}{2}v^2$ da massa e en. cinetica effettive: quasi-particelle
- Temperature intermedie? Transizioni di fase?