

# Una perdita di identità: la nascita della statistica quantistica

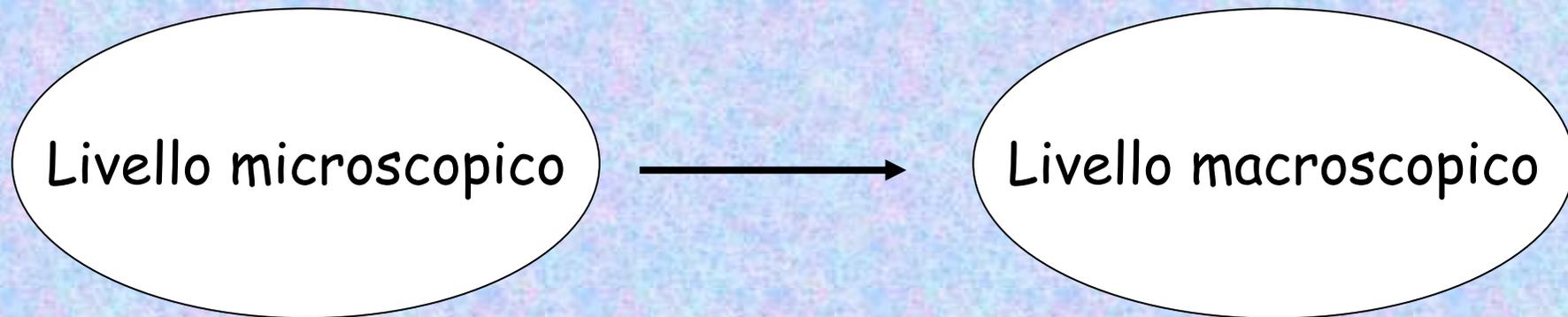
Dottorato in storia e didattica della fisica,  
chimica e matematica

4° Corso

Storia delle Discipline Scientifiche

Dott. Lucia La Fata

# La Meccanica Statistica



La nascita della MS è da riferire ai successi della teoria nella interpretazione delle proprietà termiche della materia in relazione al modo microscopico dei suoi costituenti (atomi e molecole). Infatti, partendo da un semplice modello di atomo descritto come "piccole particelle che si muovono in moto perpetuo attraendosi l'un l'altra, ma respingendosi l'un l'altra quando sono molto vicine" è possibile ottenere previsioni sul comportamento della materia non solo qualitativamente corrette ma talvolta altamente accurate.

## Accettazione dell'ipotesi atomico molecolare



Teoria cinetica dei gas: le proprietà macroscopiche venivano ottenute come valori medi di grandezze microscopiche

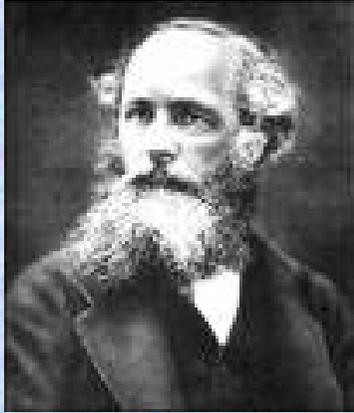
1857 Clausius ricava la relazione tra la temperatura  $T$  e l'energia cinetica media molare:

$$E_c = \frac{3RT}{2N_A}$$

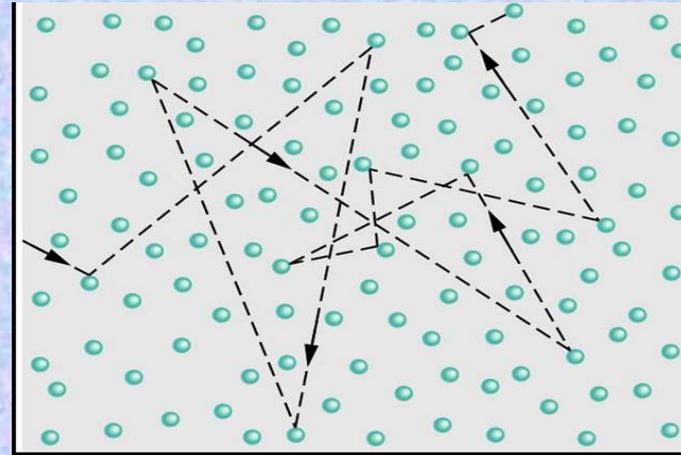
Da cui si può ricavare il valor medio della velocità molare:

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

- Come le velocità delle molecole si distribuiscono attorno a questo valore medio?



## J. C. Maxwell



Maxwell nel 1860 nella memoria dal titolo "Illustrazioni della teoria dinamica dei gas" ricavò la distribuzione delle velocità delle molecole di un gas.

$$f(v) = C^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = C^3 v^2 e^{-\frac{E_{cin}}{kT}}$$

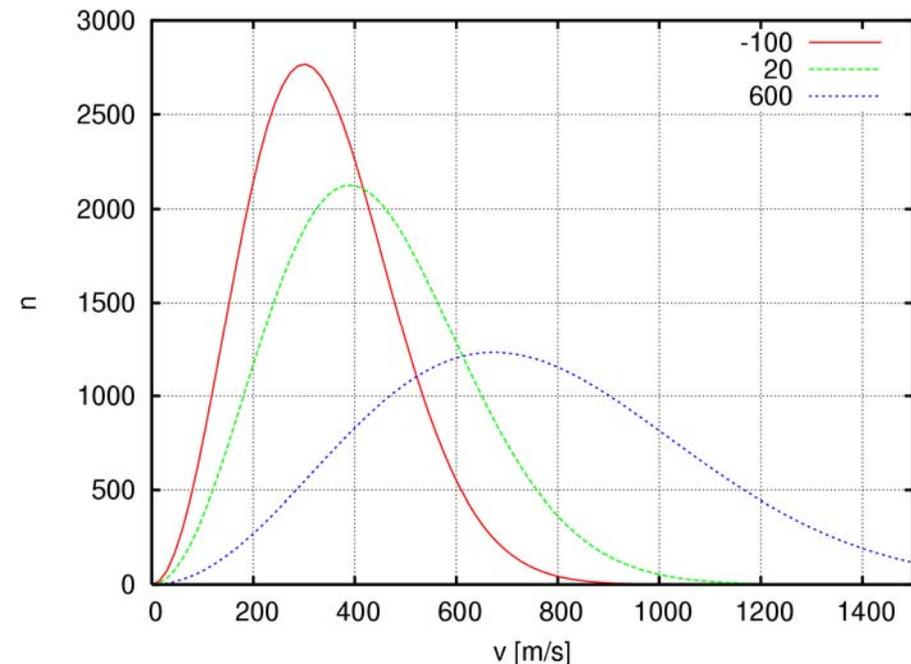
# L. Boltzmann



Suo grande merito fu quello di capire la natura probabilistica dei processi termodinamici

Il lavoro di Maxwell fu perfezionato da Boltzmann, il quale ricava la distribuzione delle velocità applicando allo studio meccanico del moto delle molecole i metodi della statistica giungendo a

$$dN = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

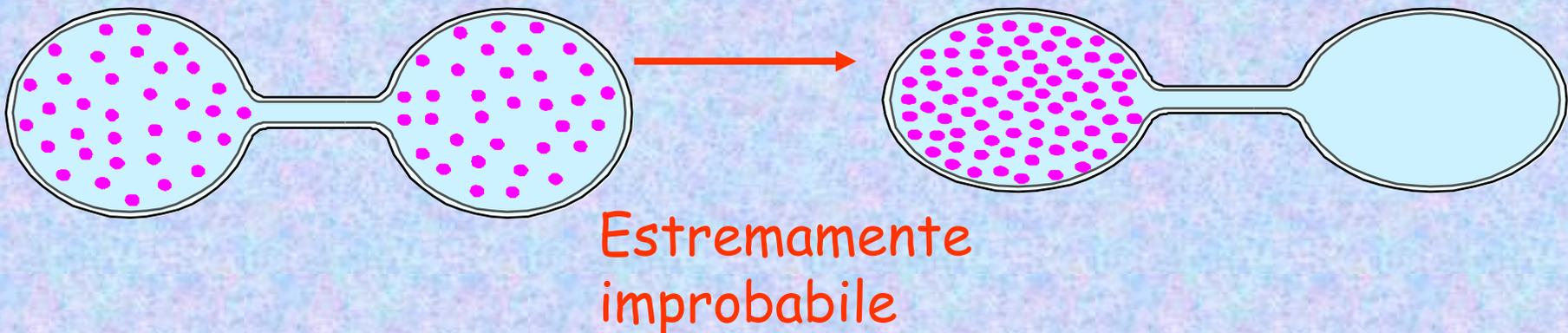


Distribuzioni della velocità per un gas di ossigeno alle temperature di -100, 20 e 600 °C.

# La probabilità di uno stato macroscopico

Boltzmann:

- definì la probabilità di uno stato macroscopico come il numero di stati microscopici diversi compatibili
- mostrò che effettivamente lo stato di equilibrio, cioè la distribuzione di Maxwell è lo stato più probabile del sistema
- Interpretò l'evoluzione termodinamica irreversibile come l'evoluzione verso stati sempre più probabili



# L'entropia

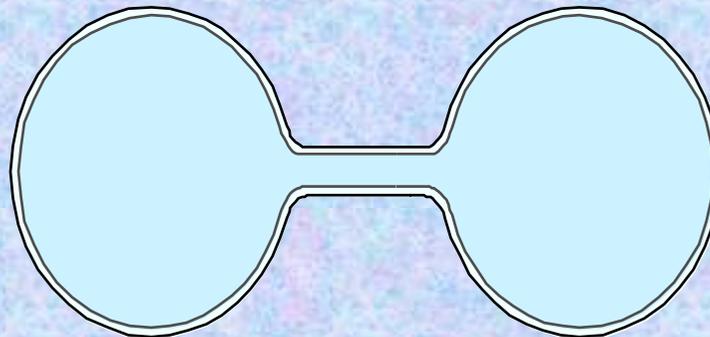
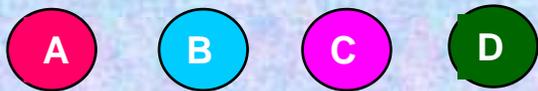
- Nel 1877 Boltzmann giunge alla famosissima espressione per l'entropia  $S$  d'un gas perfetto

$$S = k \log W + \text{cost}$$

Dove  $W$  è uguale al numero degli stati dinamici microscopici che fornisce lo stesso stato termodinamico macroscopico

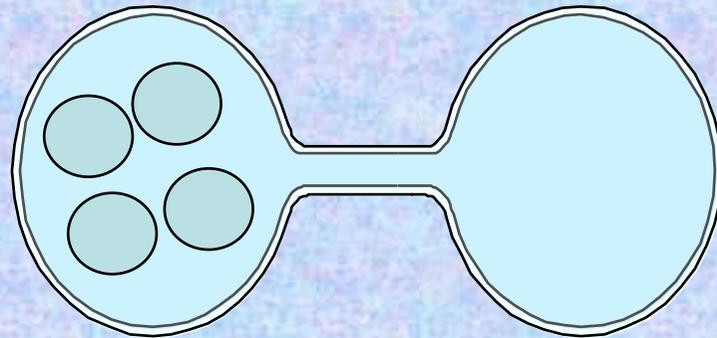
# Microstati e Probabilità

- Consideriamo 4 molecole da distribuire in due recipienti collegati

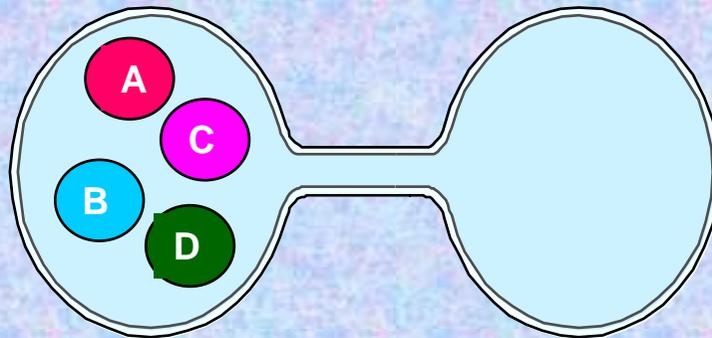


Le molecole sono per ipotesi **distinguibili**

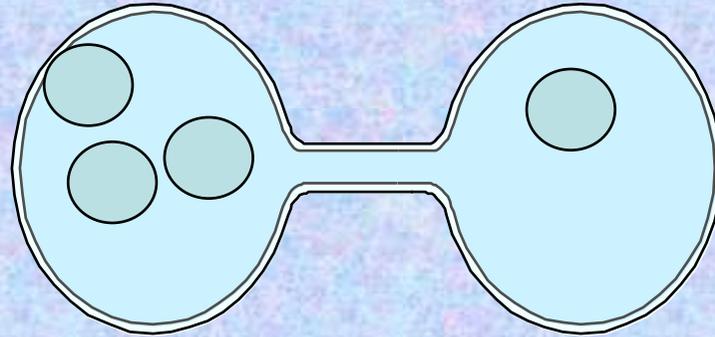
# Arrangiamento 1



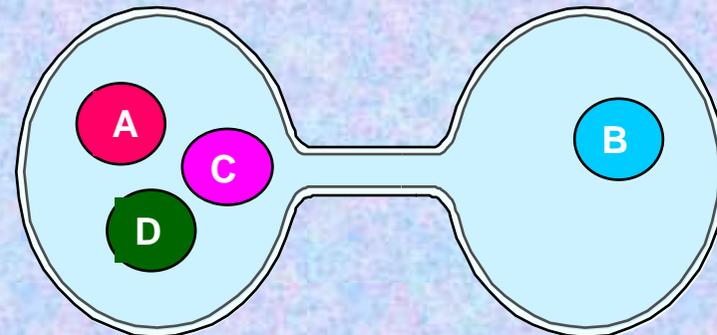
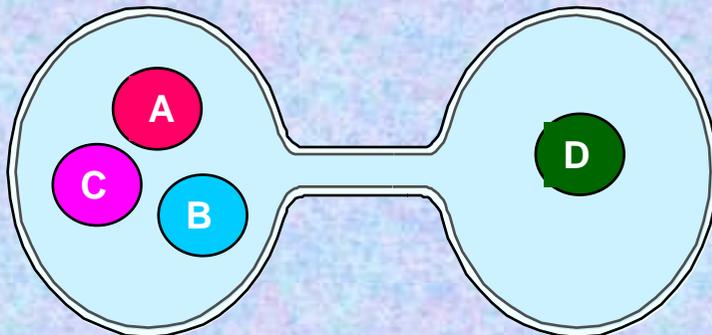
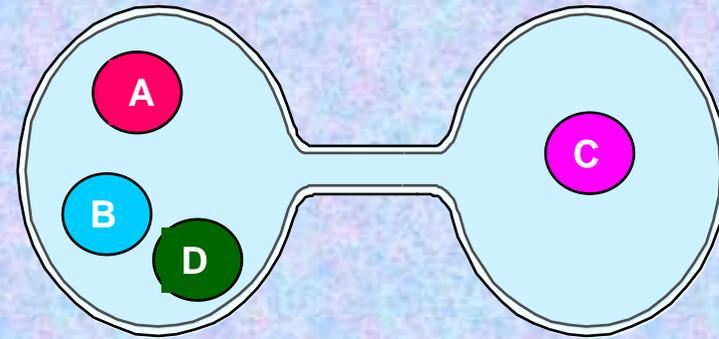
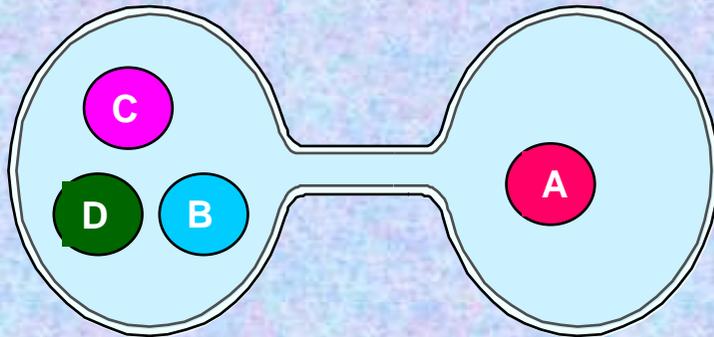
Solo un modo per ottenerlo:



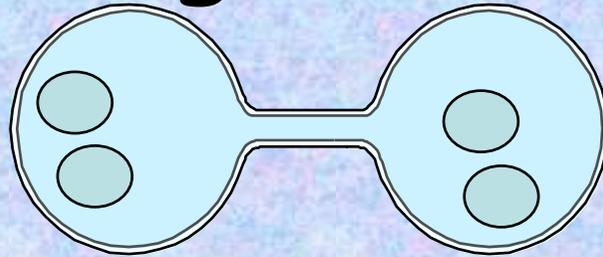
# Arrangiamento 2



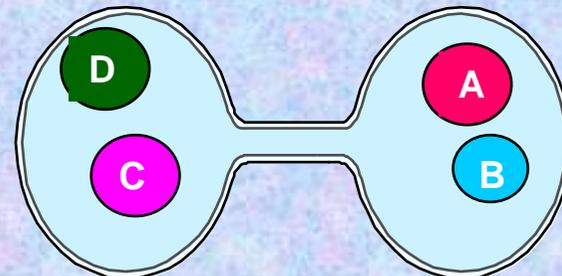
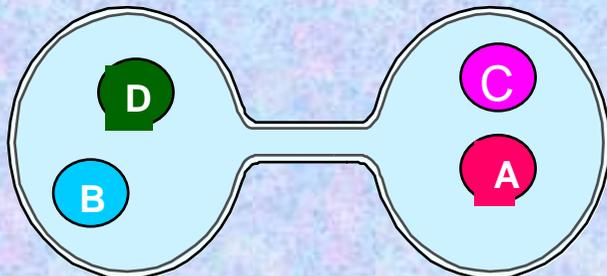
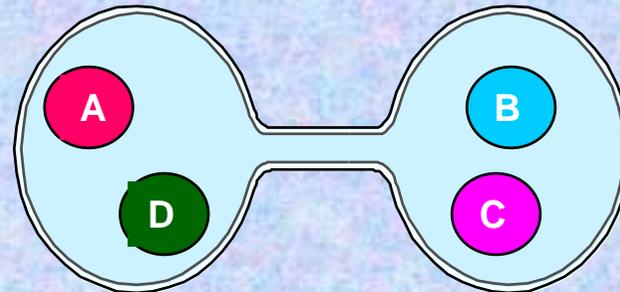
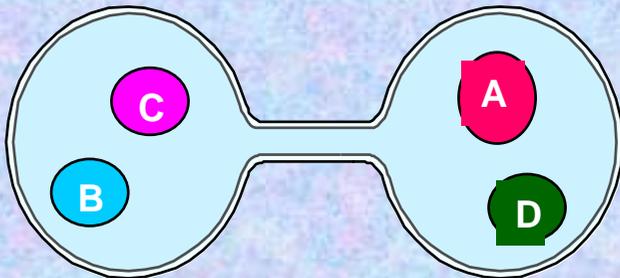
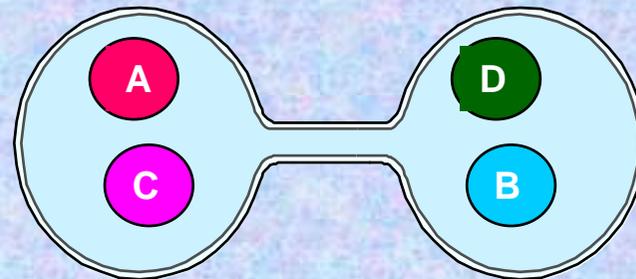
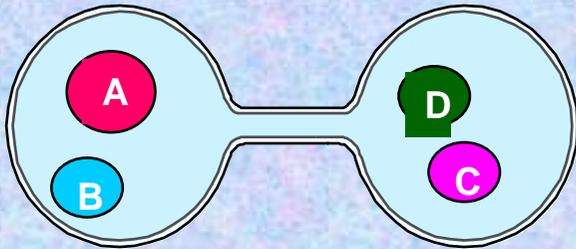
Puo' essere ottenuto in 4 modi diversi:



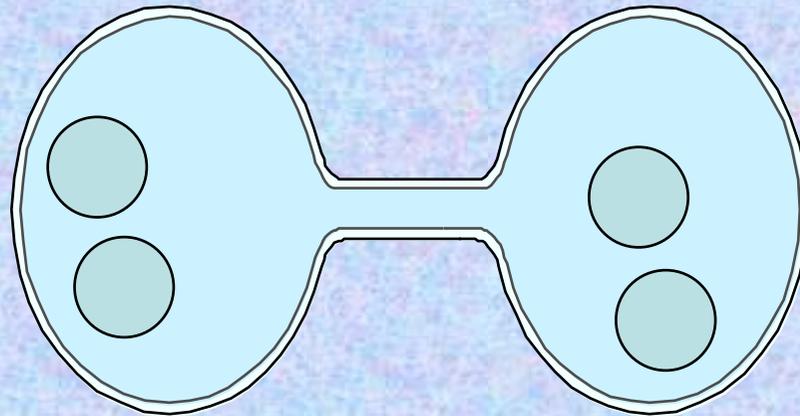
# Arrangiamento 3



Puo' essere ottenuto in 6 modi diversi:



Il sistema si evolverà spontaneamente verso l'arrangiamento 3 che si può realizzare in 6 modi diversi



Tale stato è inoltre quello che massimizza l'entropia

# Il conteggio dei microstati nella statistica classica

- Dividiamo lo spazio delle fasi in  $K$  celle di dimensioni finite ( $\Delta V$ )
- Assegniamo i numeri medi  $n_i$  di molecole contenute ad ogni istante in ciascuna cella ( $n_1$  molecole nella cella 1,  $n_2$  nella cella 2, ...)

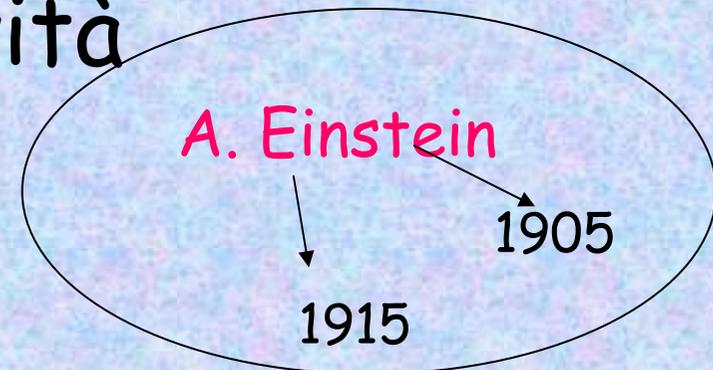
- Con le condizioni 
$$\sum_{i=1}^K n_i = N \quad \sum_{i=1}^K n_i \varepsilon_i = E_{\text{int}}$$

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_k!} \Delta V^N$$

# Trent'anni che sconvolsero la fisica 1900-1930

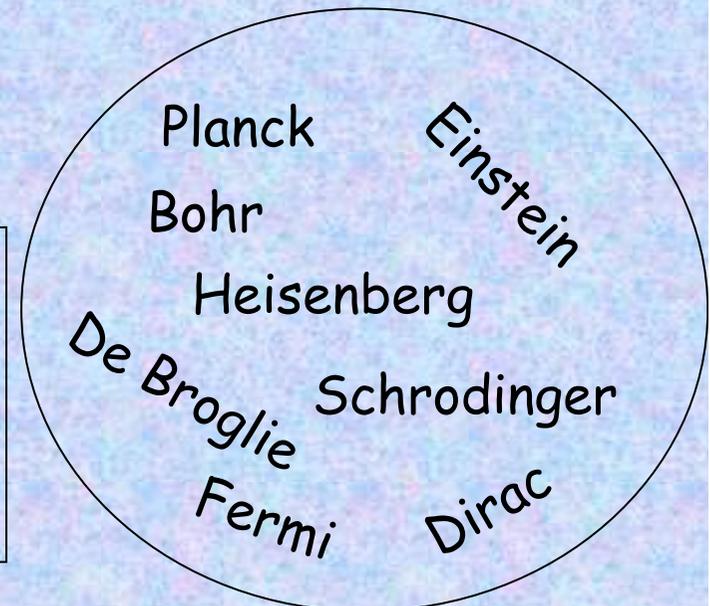
- La teoria della relatività

Revisione dei concetti di spazio e di tempo



- La teoria dei quanti

A livello atomico l'energia non varia con continuità, ma assume solo valori che sono multipli interi di una quantità indivisibile (il quanto)



# Nascita della statistica di Bose-Einstein

- S. N. Bose, "Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese" (**Legge di Planck e ipotesi del quanto di luce**), in Zeitschrift für Physik, 26 (1924), pp.178-181
- A. Einstein, "Quantentheorie des einatomigen idealen Gases", (**Teoria quantistica del gas monoatomico**) in Berl. Ber. (1924), pp. 261-267
- A. Einstein, "Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung", (**Teoria quantistica del gas monoatomico. Seconda parte**) in Berl. Ber. (1925), pp. 3-14
- A. Einstein, "Quantentheorie des idealen Gases", (**Teoria quantistica del gas ideale**) in Berl. Ber. (1925), pp. 18

# La quantizzazione dell'energia

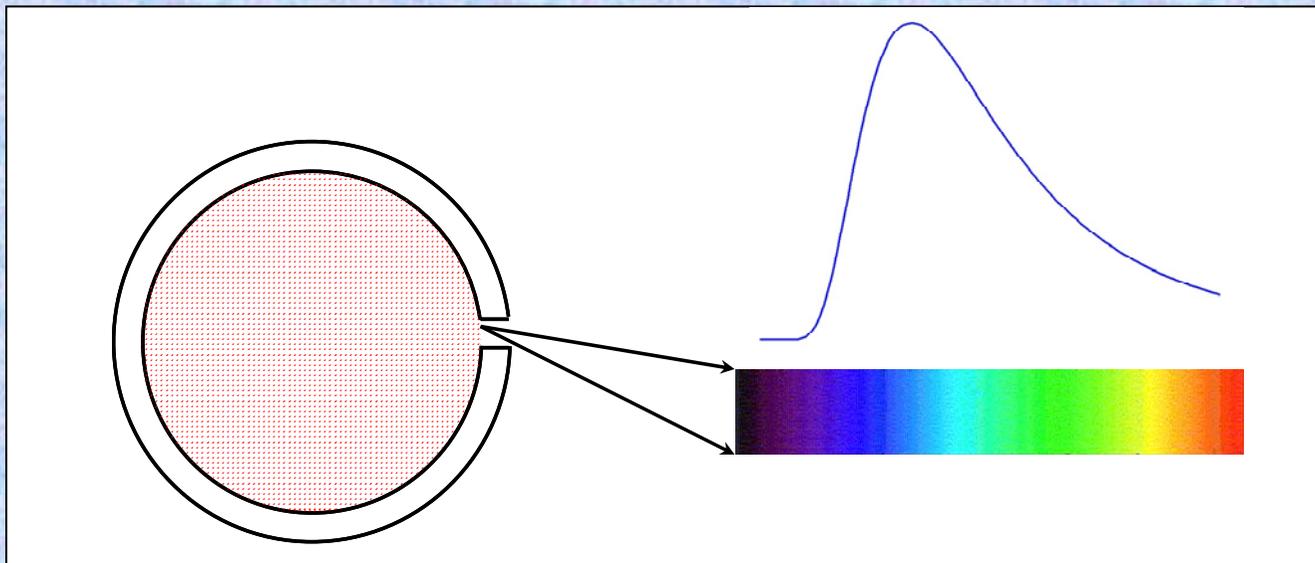
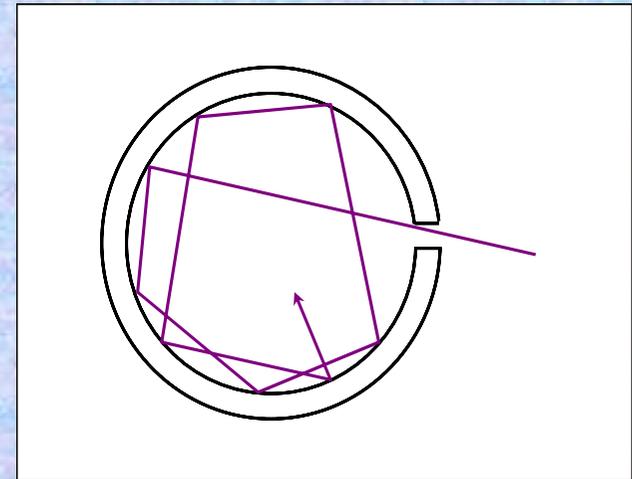
- Problema irrisolto alla fine dell'800:

## Radiazione di corpo nero

Esempio di corpo nero emittente:

la **fornace**

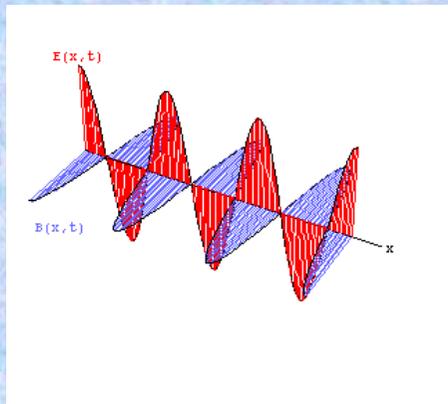
L'energia entra da un piccolo foro e viene assorbita dalle pareti della fornace che si riscaldano ed emettono radiazione



# Primi studi

Già nel XIX secolo i fisici tentavano di ricavare una teoria che fosse in grado di predire lo spettro della radiazione emessa da un corpo nero

Applicando le leggi di **Maxwell** dell'**elettromagnetismo classico** si otteneva che l'intensità della radiazione emessa da un corpo nero ad una certa temperatura dipendeva dall'inverso della quarta potenza della lunghezza d'onda



$$I \propto \frac{1}{\lambda^4}$$

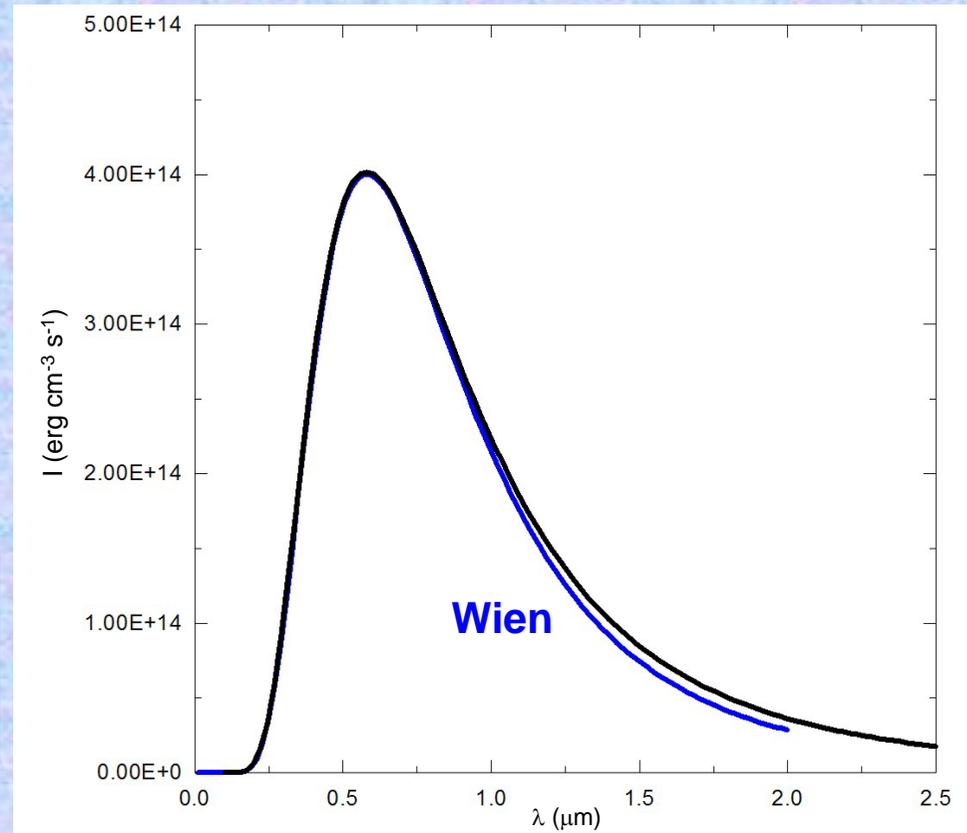


# Wilhelm Wien



Trattò la radiazione all'interno di una cavità in modo analogo a un **gas di molecole** e riuscì a riprodurre l'andamento generale della curva di corpo nero, inclusa la presenza di un massimo di emissione, ma la sua teoria falliva nel riprodurre i dati sperimentali alle grandi lunghezze d'onda (1893-1896)

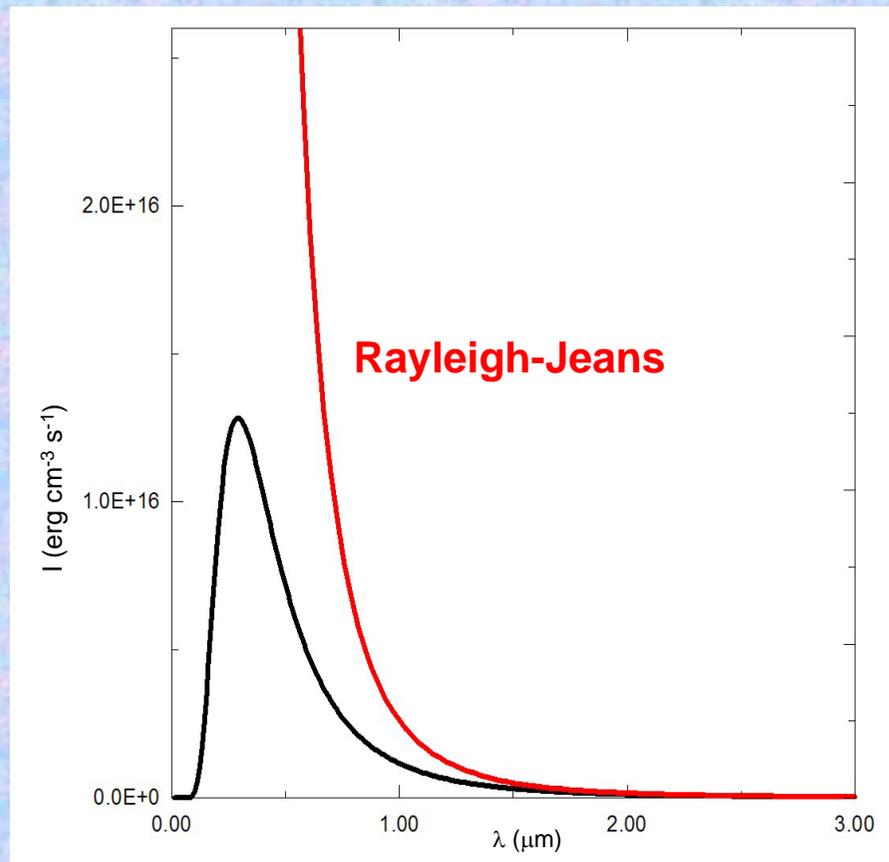
$$u(\lambda, T) = \frac{A}{\lambda^5} e^{-\frac{B}{\lambda T}} \text{ erg cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

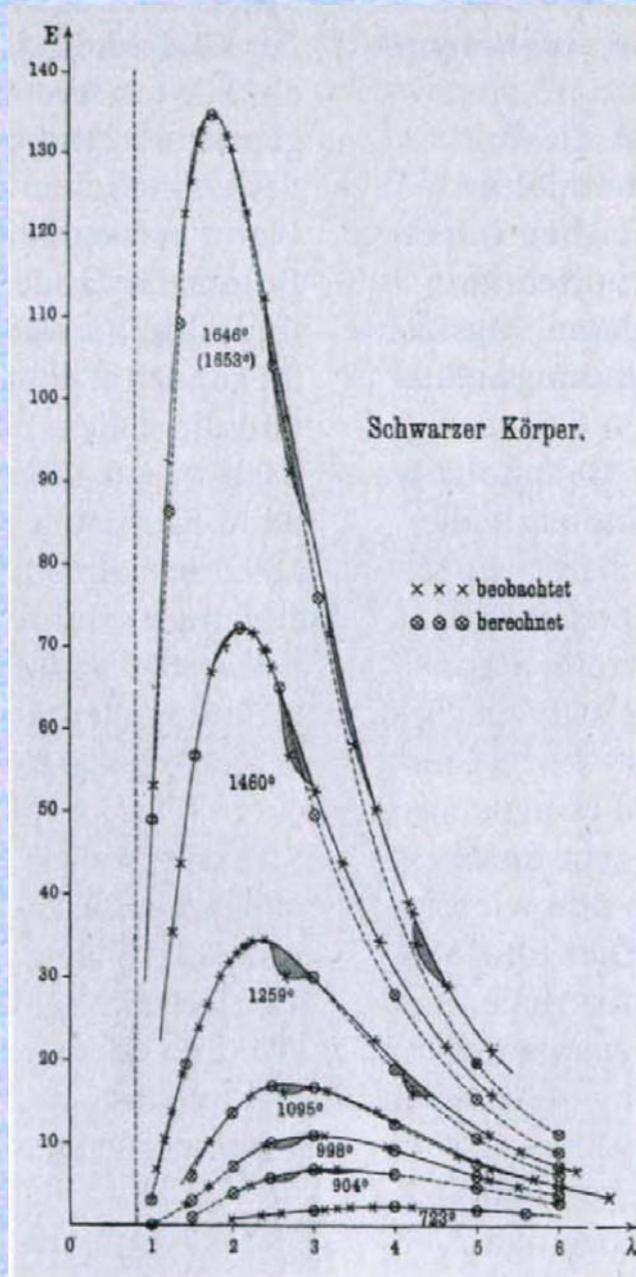
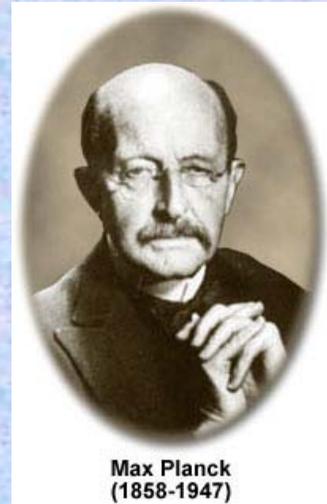


Un altro tentativo fu fatto da **Lord Rayleigh** e **James Jeans**, i quali considerarono la radiazione all'interno di una cavità come costituita da un certo numero di **onde stazionarie**.

Il loro risultato riproduceva bene la curva di corpo nero alle grandi lunghezze d'onda, ma falliva alle lunghezze d'onda corte e non mostrava nessun massimo di emissione. A ciascuno degli infiniti modi di vibrazione veniva assegnata un'energia media costante come conseguenza del teorema di equipartizione

$$I = \frac{2\pi ckT}{\lambda^4} = 2.610^5 \frac{T}{\lambda^4} \text{ erg cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$





Nel 1900, **Max Planck** riesce a ricavare una formula che riproduce i valori osservati nello spettro del corpo nero

$$E(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1}$$

# Il modello di M. Planck

- Una cavità a pareti perfettamente riflettenti, contenenti alcuni risonatori che non interagiscono tra loro e ognuno dei quali ha una specifica frequenza propria di oscillazione. E' l'azione di questi oscillatori a simulare l'assorbimento e l'emissione della radiazione da parte delle pareti di una cavità reale.

# Primi tentativi di Planck (1899)

1899 ricavò la **densità spettrale** per un sistema nel quale radiazione e oscillatori sono in equilibrio

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 E_\nu$$

Sostituendo  
 $E_\nu = 3kT$

$$\rho(\nu, T) = \left( \frac{24\pi k}{c^3} \right) \nu^2 T$$

La catastrofe  
dell'ultravioletto

## ... Sviluppi successivi ...

**Planck** pensa di utilizzare quello che lui stesso chiama approccio termodinamico cercando una relazione tra l'energia del risonatore piuttosto che tra l'energia e la temperatura

Nel **Febbraio del 1900**, Planck pensa di aver ricavato teoricamente la formula di Wien, ma la dimostrazione contiene un errore sottile del quale egli si accorgerà solo nell'ottobre successivo.

Intanto all'inizio dello stesso autunno **Rubens** e **Kurlbaum** trovano alcune dimostrazioni sperimentali che mettono in crisi la formula di Wien per le basse frequenze (l'infrarosso).

**Nell'ottobre del 1900** Planck, noti i risultati di **Rubens** e **Kurlbaum**, osserva che detta  $\varepsilon$  l'energia di un singolo oscillatore ed  $s$  la sua entropia, se si assume che  $\delta^2 s / \delta \varepsilon^2 = -1/a\varepsilon$  si ricava la legge di Wien, invece se si ipotizza che  $\delta^2 s / \delta \varepsilon^2 = -[a/(\varepsilon^2 + \gamma\varepsilon)]$  e che le costanti siano proporzionali a  $\nu$  si ottiene una espressione

$$E(\nu, T) = \frac{A \nu^3}{e^{B\nu/T} - 1}$$

che è in ottimo accordo con i dati sperimentali.

Le radici della famosissima formula di Planck sono puramente **empiriche**.

Lo stesso giorno in cui formulai la legge (domenica 7 ottobre) cominciai a dedicarmi al compito di rivestirla di significato fisico. Questa ricerca mi condusse quasi automaticamente a studiare l'interrelazione tra entropia e probabilità, in altre parole a seguire la linea di pensiero inaugurata da Boltzmann. [...] Dopo alcune settimane del più strenuo lavoro della mai vita, la tenebra si alzò e cominciai ad apparire un panorama inaspettato.

# L'idea di M. Planck

L'idea di Planck fu quella di discretizzare l'energia totale  $E$  degli  $N$  oscillatori, di frequenza propria  $\nu$ , suddividendola in  $Q$  "elementi di energia" (quanti di energia) pari a  $\varepsilon$ , cioè tali che  $E = N E_\nu = Q \varepsilon$ .

“Se si considera  $E$  come una grandezza illimitatamente divisibile, la ripartizione [di questa energia] tra gli  $N$  risonatori è possibile in infiniti modi. Ma noi assumiamo, e questo è il punto essenziale di tutto il calcolo, che  $E$  consista di un ben determinato numero di parti uguali finite”

## ... Passi successivi ...

- Egli calcola la probabilità  $P$  come il numero  $W$  totale di modi in cui i  $Q$  elementi di energia (indistinguibili tra di loro) possono essere distribuiti tra  $N$  oscillatori (distinguibili).

$$W_{\nu} = \frac{(N + Q - 1)!}{(N - 1)!Q!}$$

- Planck trova così una formula della distribuzione spettrale che si accorda bene con le curve sperimentali solo a patto che  $\varepsilon = h\nu$ .

Planck non diede nessuna giustificazione del suo modo di procedere, e sino al 1907 sembra quasi considerarla solo un artificio di calcolo

in una lettera a Wood del 1931 scriveva che

“si trattava di un’ipotesi puramente formale e non le dedicai molta attenzione: la sola cosa che mi premeva era di arrivare ad un risultato positivo, a qualunque costo”.

# Come venne accolta l'ipotesi di Planck

**Lorentz** nel 1903 sembra essere uno dei pochi a cogliere gli aspetti innovativi della dimostrazione di Planck

Egli [Planck] fa una supposizione sulle quantità di energia  
Che i risonatori possono assorbire o emettere.  
Suppone che queste quantità siano composte da un certo  
Numero di parti finite [...]; l'energia che viene immagazzinata  
in un risonatore non può aumentare o diminuire per  
Modificazioni graduali, ma soltanto per unità di energia

Nel 1905 **Raileigh** scrisse di "non essere riuscito a seguire il ragionamento di Planck"

**Jeans** sottolineava il fatto che Planck non aveva fatto tendere a zero il valore del quanto alla fine del procedimento, passaggio che di fatto avrebbe ricondotto alla formula di Rayleigh

# Dopo Planck

1907 Einstein ricava la formula di Planck in modo diretto, partendo dall'ipotesi che l'energia degli oscillatori stessi possa assumere solo i valori  $E_v = nh\nu$  (con  $n$  intero); di questa energia quantizzata egli calcola il valor medio, connesso a  $\rho(\nu, T)$

Nel caso di particelle cariche in grado di oscillare con una determinata frequenza e capaci di mediare lo scambio energetico tra materia e radiazione, dobbiamo ipotizzare che la **varietà di stati** in cui essi possono trovarsi sia più limitata di quella tipica dei corpi della nostra esperienza. Abbiamo infatti dovuto introdurre, per il trasferimento energetico, un meccanismo tale che l'energia della struttura elementare possa assumere solo valori che sono multipli interi di  $h\nu$ .

Einstein inoltre amplia il campo di applicazione degli oscillatori quantizzati, estendendolo alla teoria del calore specifico dei solidi

# Dopo Planck

- De Broglie nel 1922 tentò di ricavare la legge del corpo nero senza ricorrere alla teoria classica dell'elettromagnetismo, usando un procedimento termodinamico e statistico. Egli ipotizzò l'esistenza di agglomerati di atomi di luce i cui movimenti non sono indipendenti ma coerenti e ritrovò la formula di Planck con un'opportuna sommatoria di formule di Wien.



# S. N. Bose

Nel 1923 Bose ricavò la legge di Planck con un nuovo metodo statistico, ma il lavoro fu respinto dal Philosophical Magazine



**Bose si rivolse ad Einstein scrivendo:**

... Sebbene a voi completamente sconosciuto, non esito nel farvi tale richiesta. Perché siamo tutti vostri discepoli anche se usufruiamo dei vostri insegnamenti solo attraverso i vostri scritti ....

Einstein ritenne l'articolo interessante tanto da tradurlo egli stesso e inviarlo a Zeitschrift fur Physik con una nota di commento in cui annuncia che lo stesso metodo statistico poteva essere utilizzato per le particelle di materia come presto avrebbe dimostrato.

# Legge di Planck e ipotesi del quanto di luce (1924)

- Perché Bose ricava di nuovo la formula di Planck, dal momento che era già stata dimostrata?

In tutte le dimostrazioni precedenti si era fatto ricorso alle legge dell'elettrodinamica classica.

Lo stesso Einstein (1907) che voleva ricavare la formula di Planck in modo indipendente dall'elettrodinamica classica, usa la formula di Wien e il principio di corrispondenza

Bose si prefigge dunque, di ricavare la legge di Planck usando solo **l'ipotesi del quanto di luce e la meccanica statistica**

# Lavoro di Bose (1924)

Nella derivazione della legge di Planck, Bose utilizza:

- La quantizzazione dello spazio delle fasi (suddivisione in celle di dimensione  $h^3$ ) introdotta già da Planck nel 1906
- l'ipotesi di quanti di luce dotati di un impulso  $p=hc/\lambda$
- il principio di Boltzmann  $S=k \ln W$
- la definizione di probabilità secondo Planck, per la quale la probabilità  $W$  di un certo macrostato è uguale al numero dei microstati (equiprobabili) ad esso associati
- la regola di Stirling, troncata al secondo termine,  $\ln N! = N(\ln N - 1)$ , valida per grandi valori di  $N$

# Innovazioni nel lavoro di Bose:

- i quanti di luce sono considerati indistinguibili
- il conteggio dei possibili microstati è diverso da quello di Boltzmann. Il numero di stati microscopici è dato dal numero delle permutazioni e non da quello delle disposizioni.
- il concetto di particella con due stati di polarizzazione (quando Bose introdusse il numero due per la polarizzazione, annotò che "sembrava necessario")
- il numero dei quanti non si conserva.

# MA ...

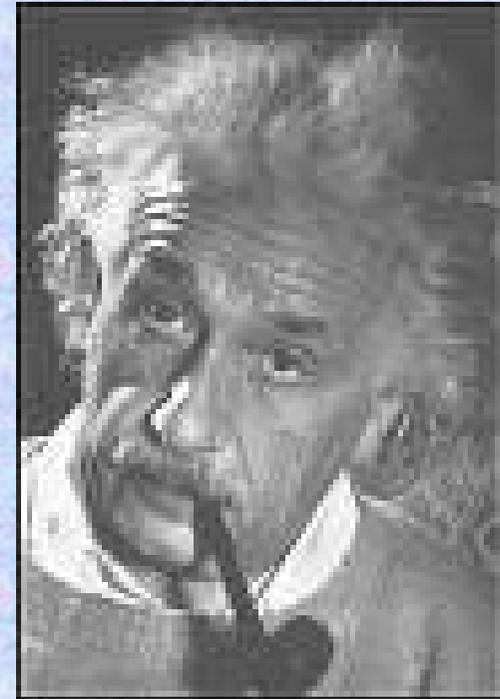
- Bose non si rese conto a quel tempo della rottura con la tradizione della meccanica classica
- In un secondo lavoro, per le particelle di materia ricorre al conteggio di Boltzmann.

Molti anni più tardi Bose scriverà:

Non mi rendevo conto di aver fatto qualcosa di veramente nuovo (...). Non ero abbastanza esperto di statistica per capire che stavo facendo qualcosa di molto diverso da ciò che avrebbe fatto Boltzmann, dalla statistica di Boltzmann. Invece di pensare al quanto di luce come a una particella, parlavo di questi stati. In un certo senso, fu questa stessa domanda che mi pose Einstein quando lo conobbi: come ero arrivato a quel metodo di derivazione della formula di Planck?

# A. Einstein

L'idea di una profonda **analogia** tra radiazione e materia spinse Einstein ad applicare il conteggio di Bose alle molecole di gas.



Il 10 luglio 1924, durante una seduta dell'Accademia delle Scienze di Berlino, espose la generalizzazione della nuova statistica della materia.

# Primo lavoro di Einstein (1924)

Einstein in questo lavoro non fa ipotesi particolari, applica la nuova statistica e riesce a ricavare :

- la legge dei gas senza ricorrere al teorema del viriale, come avveniva invece nella derivazione classica
- ricava, nel limite classico, la nota formula di Sackur-Tetrode per l'entropia
- l'espressione additiva dell'entropia
- verificare l'accordo con il teorema di Nernst, ossia che l'entropia di un qualunque sistema si annulla allo zero assoluto
- esprimere la deviazione dalla teoria classica per mezzo di un parametro detto di degenerazione.

# Einstein cerca ancora una spiegazione fisica del nuovo conteggio

In una lettera a Ehrenfest scriverà a proposito della derivazione della legge di Plank derivata da Bose:

*è elegante ma l'essenza resta oscura*

Nel 1924 Einstein lesse la **tesi di dottorato di Louis de Broglie** inviataagli da Paul Langevin  
De Broglie già nel 1923 aveva affermato che il dualismo onda-corpuscolo, proposto da Einstein per la radiazione, poteva essere esteso alle particelle materiali

Nella tesi di dottorato l'ipotesi ondulatoria viene sistematizzata e permette di derivare la condizione quantistica di Bohr-Sommerfeld

Il raggruppamento delle particelle viene spiegato con le onde di fase:

se due o più atomi hanno delle onde di fase che si sovrappongono esattamente, di cui di conseguenza si può dire che sono trasportati dalla stessa onda, i loro movimenti non potranno più essere trattati come delle entità distinte nei calcoli di probabilità.

# Einstein e le onde di materia

In un articolo apparso recentemente su questi bollettini (XXII (1924), p. 261) fu esposta una teoria della “degenerazione” dei gas ideali che utilizza un metodo ideato dal signor S. N. Bose per derivare la formula di Planck.

L'interessante di questa teoria sta nel fatto che è basata sull'ipotesi di una piena affinità formale tra la radiazione ed il gas. Secondo questa teoria il gas degenerare si discosta dal gas della meccanica statistica analogamente a come la radiazione che obbedisce alla legge di Planck si discosta dalla radiazione che obbedisce alla legge di Wien. Se la derivazione di Bose della formula radiativa di Planck viene presa sul serio, non si potrà trascurare neanche questa teoria del gas ideale; allora se è giustificato interpretare la radiazione come gas di quanti, l'analogia tra il gas di quanti e il gas di molecole deve essere completa. ...

# Secondo lavoro di Einstein (1925)

In questo lavoro Einstein

- ipotizza il fenomeno della condensazione, cioè del passaggio di molecole, al di sotto di una certa temperatura, in uno stato di energia nulla
- esplicita le differenze tra il conteggio classico e quello di Bose
- studia le fluttuazioni tra due sistemi, separati da un setto *trasparente* solo per le molecole di una certa energia usando l'ipotesi di De Broglie.
- avanza l'ipotesi che gli elettroni di conduzione si comportino come un gas ideale saturo e che su queste basi possano essere chiariti alcuni aspetti della teoria elettronica dei metalli.
- avanza la spiegazione di vari fenomeni come effetti dell'interferenza tra le particelle materiali

# Condensazione

La condensazione del gas viene paragonata da Einstein alla saturazione del vapore, ma l'accostamento ha solo un valore analogico essendo la prima riferita al passaggio delle molecole nel livello energetico fondamentale, la seconda alla transizione nello stato liquido. Einstein si chiese cosa succede se  $T$  scende al di sotto del valore  $T_0$ , e rispose:

Credo che, in questo caso, un numero di molecole che aumenta regolarmente con l'aumentare della densità: passi nel primo stato quantico (che ha energia cinetica zero), mentre le molecole rimanenti si distribuiscono conformemente al valore del parametro  $A=1$  (...) Si verifica una separazione; una parte condensa, e il resto si configura come "gas perfetto saturo"

# Paradosso di Gibbs

L'espressione per l'entropia di Boltzmann

$$S = k \left\{ n \lg n + \sum_v (n_v \lg z_v - n_v \lg n_v) \right\}$$

conduce al cosiddetto paradosso di Gibbs: due masse dello stesso gas, di volume  $V$  e densità  $n/V$  uguali, una volta unite, hanno entropia

$$S_{12} = S_1 + S_2 + 2nk \lg 2$$

invece che

$$S_{12} = S_1 + S_2$$

come previsto per il carattere additivo delle funzioni di stato. La soluzione usata a quel tempo era quella di dividere lo stato macroscopico per  $n!$ , giustificando erroneamente ciò con la necessità di non contare i microstati ottenibili con la permutazione delle particelle nella stessa cella (identiche per impulso e posizione).

Einstein fa notare che l'entropia, così ridefinita, non soddisfa il teorema di Nernst. Questa contraddizione non sussiste invece se si usa la nuova statistica.

# 1926 Statistica di Fermi-Dirac

Nonostante questa statistica riporti entrambi i nomi, i due fisici hanno lavorato separatamente

Sembra che Dirac abbia letto il lavoro di Fermi, ma che non ne sia stato influenzato. Dirac, dopo la pubblicazione del proprio articolo, riceve una dura lettera da Fermi:

Nel suo interessante lavoro “On the theory of Quantum Mechanics” [...] lei ha formulato una teoria del gas ideale basata sul principio d’esclusione di Pauli [...] Una teoria del gas ideale che è praticamente identica è stata da me pubblicata agli inizi del 1926. [...] Poiché suppongo che lei non abbia notato il mio lavoro, mi permetto di attirare la sua attenzione su di esso

Dirac, che in quel periodo è a Copenaghen, si rende conto della situazione imbarazzante e si scusa con Fermi:

Quando lessi il lavoro di Fermi, non riuscivo a immaginare come esso potesse essere importante per uno qualsiasi dei problemi della teorie quantistica; era un lavoro così a sé stante. Mi era completamente uscito di mente e quando scrissi il mio lavoro sulle funzioni d’onda antisimmetriche, non me ne ricordavo più.

# 1926 E. Fermi



- Quale è stato il percorso di Fermi verso la formulazione della nuova statistica?

Vi sono nell'opera di Fermi due lavori precedenti a quello del 1926 nei quali si possono trovare dei segnali precursori

1. Una breve memoria presentata ai Lincei nel dicembre del 1923 "Sopra la teoria di Stern della costante assoluta dell'entropia di un gas perfetto monoatomico"
2. L'articolo del 1924 sul Nuovo Cimento "Considerazioni sulla quantizzazione dei sistemi che contengono degli elementi identici"

"Sopra la teoria di Stern della costante assoluta dell'entropia di un gas perfetto monoatomico"

In quest'articolo F. mostra interesse per una derivazione della costante dell'entropia che O. Stern aveva ideato nel 1913 e perfezionata nel 1919, F. prospetta una leggera modifica al metodo di Stern al fine di evitare di introdurre l'energia di punto zero

# "Considerazioni sulla quantizzazione dei sistemi che contengono degli elementi identici"

In quest'articolo Fermi si rifà all'articolo di rassegna di Born del 1923 sulle proprietà dei solidi, F. ricorda come le regole di quantizzazione di Sommerfeld mentre descrivono bene l'atomo di idrogeno, sono rimaste inefficaci per descrivere gli atomi con più elettroni, a causa della indistinguibilità di questi.

F. mostra che il corretto calcolo della formula di Sackur e Tetrode è strettamente legato al concetto di indistinguibilità delle molecole del gas.

Fermi usa la formula di Sackur e Tetrode per sopperire alla mancanza di informazioni causata dalla identità delle molecole. F. dimostra che se il volume occupato dal gas viene diviso in  $N$  celle, volendo arrivare al valore corretto della costante dell'entropia ciascuna cella può contenere solo una molecola, limitazione che viene a cadere se il gas è costituito da una miscela di specie diverse di molecole.

# 1923-1925

- Questi lavori si collocano durante l'intermezzo italiano di Fermi a cavallo tra il periodo tedesco e quello olandese. Tra il 1923 e il 1925 Fermi si occupa di svariati argomenti: meccanica analitica, elettromagnetismo classico, fisica quantistica. Gli unici lavori di argomento termodinamico-statistico sono i due appena menzionati più l'articolo conclusivo del 1926.
- Ciò che accomuna questi lavori è la formula di Sackur e Tetrode per la costante dell'entropia di un gas perfetto monoatomico.

# 1926 E. Fermi

Il lavoro di E. Fermi sulla nuova statistica fu presentato da Garbasso ai Lincei il 7 Febbraio 1926 ed in seguito sulla rivista tedesca *Zeitschrift fur Physik* l'11 maggio 1926

Fermi non si occupava di termodinamica - statistica da due anni, quando nel 1924 con un'ipotesi ad hoc era riuscito a mettere d'accordo i risultati con la formula di Sackur-Tetrode

Grazie alle "nuove" prescrizioni fornite dal **principio di esclusione di Pauli** Fermi riesce a trovare un metodo che è il più possibile indipendente da ipotesi arbitrarie

# 1926 E. Fermi

Nell'introduzione della versione tedesca dell'articolo sulla statistica quantica, Fermi così riassume la propria ricerca:

Se si deve ritenere valido il teorema di Nerst anche per il gas perfetto, si deve ammettere che la legge per il gas perfetto si discosti da quella classica per basse temperature. La causa di questa degenerazione è da ricercarsi in una quantizzazione del movimento molecolare. In tutte le teorie della degenerazione vengono sempre fatte ipotesi più o meno arbitrarie sul comportamento statistico delle molecole, o sulla loro quantizzazione.

Nel presente lavoro si utilizzerà solamente l'ipotesi, formulata per la prima volta da Pauli e convalidata da numerosi fatti spettroscopici, che in un sistema non possono mai esserci due elementi equivalenti i cui numeri quantici concordino completamente. Con questa ipotesi verranno dedotte l'equazione di stato e l'energia interna del gas perfetto; il valore dell'entropia per grandi temperature coincide con il valore di Stern e Tetrode.

# 1926 E. Fermi

Il principio di esclusione di Pauli è lo strumento al quale nessuno ha ancora pensato per risolvere questo problema. Con esso Fermi riesce a trattare quantisticamente il gas perfetto e deriva la formula di Sackur e Tetrode.

Tale modo di procedere è :

1. originale, perché prende a prestito da un ambito lontano da quello statistico, un principio ancora poco consolidato,
2. coraggioso perché i risultati che Fermi ottiene in condizione di degenerazione sono opposti a quelli precedentemente ricavati da Einstein.

La cornice nel quale Fermi fa ciò è sempre quella della vecchia fisica quantistica (prima del 1925-26) che utilizza la meccanica classica per descrivere il moto delle molecole del gas. Nell'articolo di Fermi, la statistica di Maxwell-Boltzmann, il principio di corrispondenza di Bohr e la formula di Sackur e Tetrode svolgono un ruolo fondamentale, tranne per il principio di esclusione di Pauli, non viene mai fatto uso di elementi estranei ad una visione classica dell'argomento trattato.

Nel derivare il comportamento del gas perfetto quantistico, Einstein aveva abbandonato l'ipotesi dell'indipendenza statistica, a favore di "un'influenza reciproca delle molecole per ora di tipo completamente misterioso". Fermi è ben cosciente di ciò e auspica un confronto sperimentale per discriminare fra la propria statistica e quella di Einstein.

Come realizzare in concreto l'idea di applicare alle molecole di un gas perfetto un principio fino ad allora applicato esclusivamente agli elettroni di un atomo?

1. Bisogna quantizzare il movimento delle molecole del gas.
2. Pone ciascuna molecola in un campo di forze esterno, uguale a quello dell'oscillatore armonico
3. Fermi nel suo lavoro eliminò l'energia di punto zero
4. Fermi rappresentò ciascuna molecola del gas come un oscillatore armonico in tre dimensioni avente energia  $w = hv(s_1 + s_2 + s_3) = hvs$ , dove i numeri quantici  $s_1, s_2, s_3$  e  $s$  possono assumere solo i valori interi  $0, 1, 2, \dots$ .
5. Applica il principio di esclusione di Pauli, le ripetizioni degli stessi valori per la terna  $(s_1, s_2, s_3)$  sono da escludersi poiché una ripetizione significherebbe affermare che nel gas esistono due molecole caratterizzate dagli stessi numeri quantici.

# Il lavoro di Fermi

1. Fermi allora calcola in quanti modi diversi si può realizzare la somma  $(s_1+s_2+s_3)$  avendo fissato  $s$ , ovvero l'energia della molecola. Tale somma si può ottenere, per  $s$  fissato, in  $Q_s=(s+1)(s+2)/2$  diversi modi.
2. A questo punto è necessario ricordare l'indistinguibilità delle particelle.
3. Calcola il numero delle disposizioni delle molecole nei vari livelli energetici, tenendo però conto del principio di Pauli.
4. Il numero delle disposizioni di  $N_s$  molecole nei  $Q_s$  posti disponibili è sostanzialmente di calcolo combinatorio e conduce a

$$\frac{Q_s}{[N_s!(Q_s - N_s)!]}$$

# Il lavoro di Fermi

Tenendo presente i vincoli sul numero e sull'energia totale delle molecole e facendo uso del metodo dei moltiplicatori di Lagrange, Fermi ottenne rapidamente la seguente legge di distribuzione:

$$N_s = \frac{Q_s}{Ae^{\beta s} + 1}$$

dove  $A$  e  $b$  sono determinate dai vincoli.

# Il lavoro di Fermi

Nel resto dell'articolo Fermi deriva da questa legge le conseguenze:

1. l'equazione di stato,
2. l'espressione per l'energia del gas nei due casi di forte e debole degenerazione.

Nel caso di forte degenerazione, ottiene:

- a. una pressione e una energia di punto zero
- b. un calore specifico a volume costante che si annulla linearmente con la temperatura.

Nel caso di debole degenerazione ottiene:

- a. l'equazione di stato classica per i gas perfetti
- b. un valore dell'entropia coincidente con la formula di Sackur e Tetrode.

# Quale è la statistica corretta?

Nella seconda metà del '26 la situazione della statistica quantistica nell'ambito della teoria quantistica vecchia maniera (quella di Planck, Bohr, Sommerfeld) era molto poco chiaro:

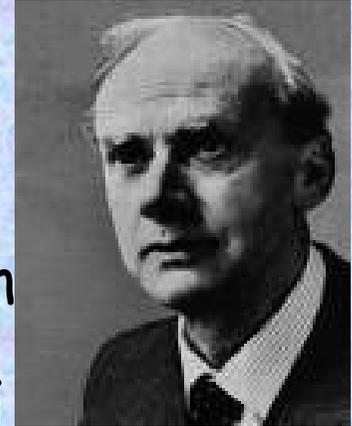
- a. da un lato c'era la proposta di Bose per valutare i pesi statistici che, secondo Einstein rifletteva "una ben definita ipotesi di influenza tra le molecole, [...] influenza di natura affatto misteriosa";
- b. dall'altro c'era la proposta di Fermi che discendeva in maniera cristallina dal principio di Pauli.

Perché bisognasse usare per i fotoni la statistica di Bose e per gli elettroni quella di Fermi non era comprensibile, né era evidente il legame tra le due proposte.

1926(Ottobre) P.

Dirac scrisse:

sui Proceedings of the Royal Society of London un lavoro dal titolo "On the theory of quantum Mechanics" nel quale utilizza i nuovi formalismi della meccanica quantistica.



Nella nuova meccanica quantistica un sistema composto da una particella è rappresentato da una funzione d'onda di una variabile  $\Psi(x)$  mentre un sistema composto da due particelle era rappresentato da una funzione d'onda di due variabili  $\Psi(x,y)$ .

Dirac nota che se si considerano come ammissibili solo le funzioni d'onda simmetriche ( $\Psi(x,y) = \Psi(y,x)$ ) le particelle soddisfano la statistica di Bose-Einstein, mentre al contrario se si considerano come ammissibili solo le funzioni d'onda antisimmetriche ( $\Psi(x,y) = -\Psi(y,x)$ ) si ottiene il principio di esclusione di Pauli e la conseguente statistica di Fermi.

# P. Dirac

Dirac ha mostrato che i quanti di luce sono descritti da funzioni d'onda simmetriche a cui deve essere associata la statistica di Bose-Einstein,

Inoltre, per un curioso e erroneo ragionamento, egli ha assunto che le molecole di un gas sono governate da una autofunzione antisimmetrica (perché uno si aspetta che le molecole di un gas assomiglino più agli elettroni che ai quanti di luce).

(Anche Fermi nel suo lavoro sulla statistica assunse che le molecole soddisfino alla stessa statistica degli elettroni)

Solo anni dopo Dirac conì i termini bosoni e fermioni per particelle che obbediscono alle due statistiche

# Dopo ...

I primi documenti nei quali si fa espressamente riferimento alla nuova statistica quantica risalgono all'autunno del 1926 e successivi alla pubblicazione del lavoro di Dirac.

Dal carteggio tra Pauli e Heisenberg dell'autunno del 1926 emerge in maniera chiara che la nuova statistica di Fermi era già argomento di discussione tra i due fisici.

La statistica di Fermi-Dirac è vista in contrapposizione a quella di Bose-Einstein.

Lo stesso Pauli nel 1926 scrive a Schrodinger che si è lasciato convincere da Heisenberg *"con il cuore gonfio che la statistica giusta non è quella di Bose-Einstein, ma quella di Fermi"*

# Dopo ...

La prima applicazione della statistica di Fermi si deve a R. H. Fowler.

Una citazione dei lavori di Fermi si trova poi in una breve comunicazione di Ehrenfest e Uhlenbeck che giunse alla Zeitschrift fur Physik il 15 dicembre del 1926.

Il giorno dopo giunse alla Zeitschrift fur Physik l'articolo di Pauli "Sulla degenerazione del gas e il paramagnetismo" che costituisce la **seconda applicazione della statistica di Fermi** dopo quella di R. H. Fowler.

## Dopo ...

Dopo questo articolo non si segnalano significativi contributi circa l'applicazione della statistica di Fermi, fino al Congresso Voltiano di Como del settembre del 1927. In tale congresso, scientificamente dominato dalla formulazione da parte di Bohr del principio di complementarietà, Sommerfeld presenta una relazione riguardante la teoria elettronica dei metalli e l'effetto Volta secondo la statistica di Fermi.

# Dopo ...

Della statistica di Fermi si parla anche con grande interesse nel convegno Solvay che si svolge a Bruxelles nell'ottobre del 1927.



Lorentz, presidente del comitato organizzatore, aveva invitato Einstein a tenere una relazione sulle nuove statistiche quantistiche ma quest'ultimo declinò l'invito, indicando in Fermi o Langevin i suoi degni sostituti: "Forse il signor Fermi di Bologna o Langevin [...] potrebbero assolvere bene questo compito".

Anche se non si è svolta una relazione specifica sull'argomento, durante il convegno si dibatte circa il ruolo delle due statistiche quantiche. E' già chiaro che i fotoni obbediscono alla statistica di Bose e gli elettroni (e i protoni) a quella di Fermi.

Grazie agli interventi di Dirac e di Heisenberg si va delineando l'idea di una pacifica convivenza tra le due statistiche e una fulgida intuizione del fisico tedesco lascia intravedere gli stretti rapporti che intercorrono tra lo spin e la statistica.

# Le tre statistiche

Le tre leggi di distribuzione statistica

Boltzmann: 
$$\rho = \frac{1}{Ae^{\frac{w}{kT}}}$$

Bose-Einstein: 
$$\rho = \frac{1}{Ae^{\frac{w}{kT}} - 1}$$

Fermi-Dirac: 
$$\rho = \frac{1}{Ae^{\frac{w}{kT}} + 1}$$

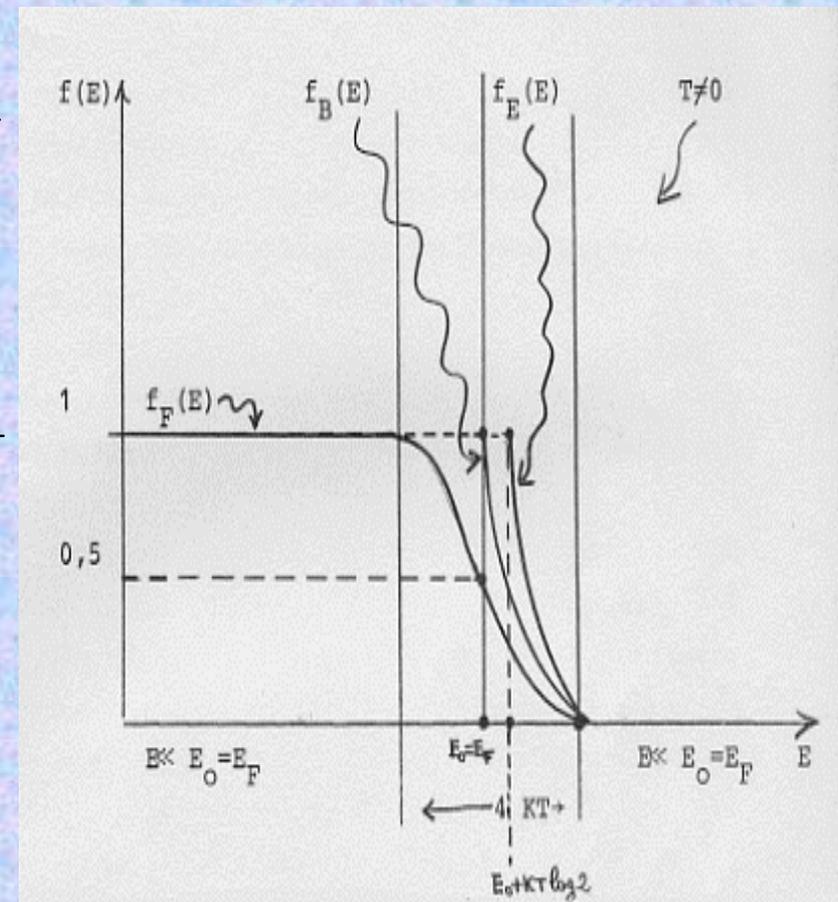
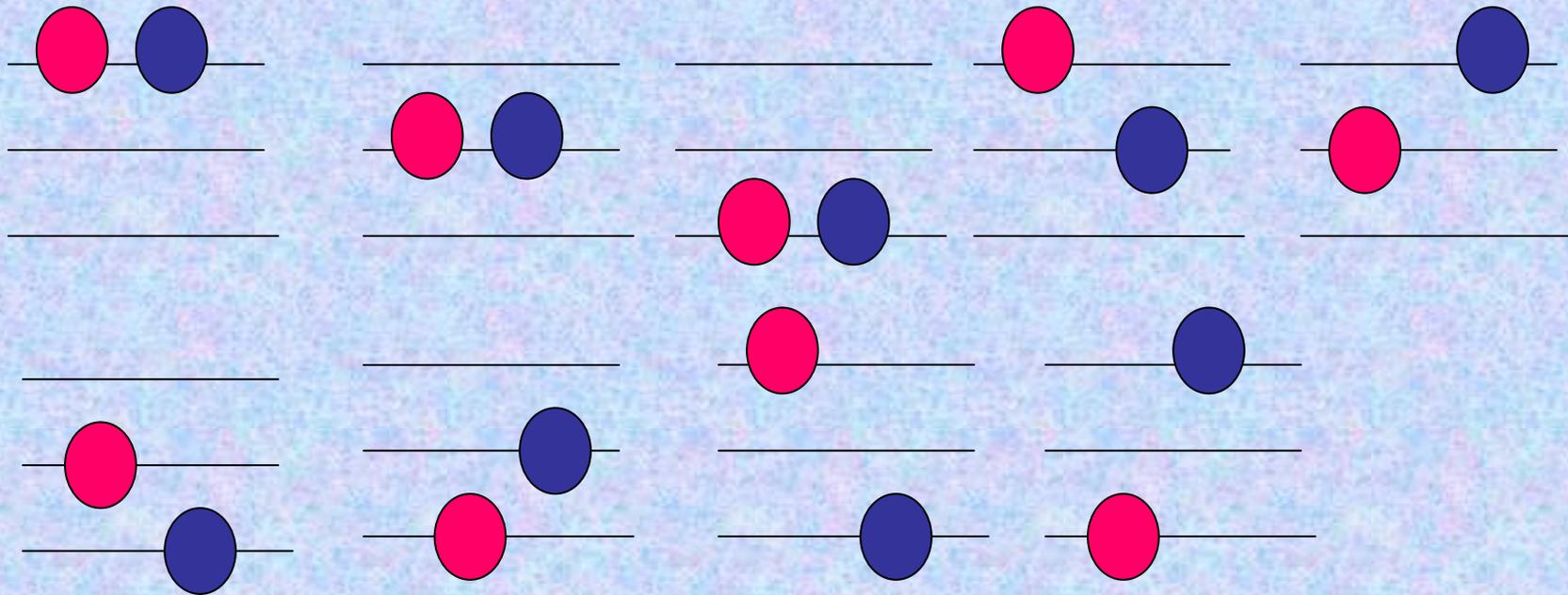


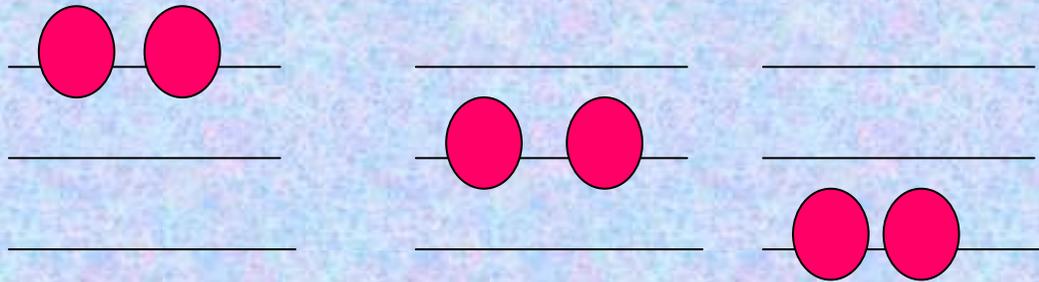
Figura tratta da: <http://www.fisicamente.net/FISICA/index-325.htm>

# Rappresentazione dei diversi possibili modi in cui due particelle possono dividersi in tre stati

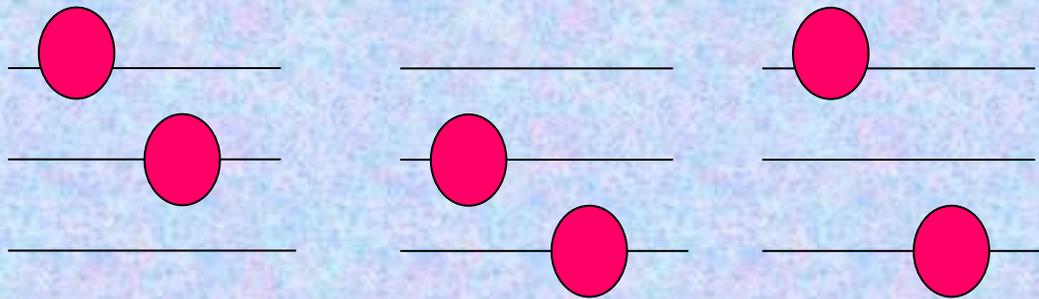


Boltzmann

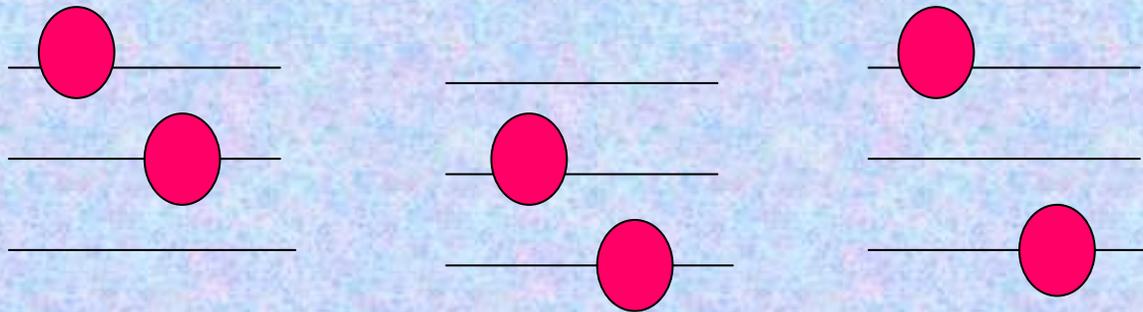
9 modi  
diversi



Bose-Einstein



6 modi  
diversi



Fermi-Dirac

3 modi  
diversi

# Confronto tra le tre statistiche

	GAS CLASSICO	GAS QUANTISTICO DI BOSONI	GAS QUANTISTICO DI FERMIONI
costituenti	molecola (indivisibile, minuta, sferica ed elastica)	Bosoni: fotoni mesoni $\pi$ mesoni K (particelle a spin intero)	elettroni } fermioni neutroni } protoni } (particelle a spin semintero)
individualità	si	no	no
interazione	debole	debole	forte
dimensioni delle celle	piccole a piacere	ben determinate dal principio di indeterminazione	ben determinate dal principio di indeterminazione
n. di elementi/cella	qualsiasi	qualsiasi	uno o nessuno
problema statistico	Qual'è il num. di molecole in una determinata cella?	Quante celle hanno un solo fotone, quante due o più, quante nessuno?	Quali sono le celle occupate da un elettrone e quali quelle non occupate?
Statistica	Maxwell-Boltzmann	Bose-Einstein	Fermi-Dirac
numero di occupazione dello stato a cui compete $E_i$	$\bar{n}(E) = z(E) \cdot Ce^{-E_i/KT}$	$\bar{n}(E) = \frac{Z(E)}{\frac{1}{c} e^{E_i/KT} - 1}$	$\bar{n}(E) = \frac{Z(E)}{\frac{1}{c} e^{E_i/KT} + 1}$
Funzione di distribuzione	$f_B(E) = \frac{1}{e^{(E-E_0)/KT}}$	$f_B(E) = \frac{1}{e^{E-E_0/KT} - 1}$	$f_F(E) = \frac{1}{e^{E-E_F/KT} + 1}$
Allo zero assoluto	Tutte le particelle nello stato ad energia più bassa	Tutte le particelle nello stato ad energia più bassa	Le particelle sono distribuite in diversi stati energetici avendo una energia massima $E_F$

Da:

<http://www.fisicamente.net/FISICA/index-325.htm>

# Bibliografia:

- A. Baracca, *Manuale critico di meccanica statistica*, Catania (Culc), 1980
- P. Bernardini, *La statistica quantistica e le onde di materia*, Bibliopolis, 1986
- E. Bellone, *Il corpo nero*, in Storia della scienza a cura di P. Rossi, ed. Torinese, 1988
- A. Baracca et al., *Fisica e realtà*, cappelli Editore, 1999
- L. Belloni, *On Fermi's route to Fermi-Dirac statistics*, Eur. J. Phys. 15 (1994) 102-109
- F. Cordella et al., *E. Fermi*, Editori Riuniti
- F. Cordella F. Sebastiani, *Sul percorso di Fermi verso la statistica quantica*, il nuovo sagggiatore, 2000
- H. S. Kragh, *Dirac A Scientific Biography*,
- G. Parisi, *La statistica di Fermi*, SIF
- A. Pais, *Sottile è il Signore ... La scienza e la vita di A. Einstein*, Boringheri
- Inoltre è stato utilizzato materiale tratto da:  
<http://www.fisicamente.net/FISICA/index-325.htm>

Oltre ai lavori originali di Bose (1924), Einstein (1924,1925), Fermi (1926)e Dirac (1926)