

VI. MECCANICA STATISTICA QUANTISTICA

VI.1. Stati misti e operatore densità.

In Meccanica Quantistica lo stato di un sistema si può rappresentare, invece che attraverso il vettore di stato $|\psi\rangle$, per mezzo dell'operatore di proiezione \hat{P}_ψ sul sottospazio ad una dimensione che contiene $|\psi\rangle$. Ad ogni stato fisico, che chiameremo *puro*, corrisponde un solo operatore di proiezione, in quanto i vettori $|\psi\rangle$ e $c|\psi\rangle$, dove c è un arbitrario numero complesso, individuano lo stesso sottospazio ad una dimensione, cioè lo stesso *raggio* nello spazio di Hilbert.

Per calcolare il valore medio di una certa osservabile \mathcal{A} cui corrisponde un operatore autoaggiunto \hat{A} , consideriamo una base $\{|\psi_i\rangle\} \equiv |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ nello spazio di Hilbert, scelta in modo tale che $|\psi_1\rangle = |\psi\rangle$, il vettore che rappresenta lo stato puro in oggetto. Si avrà allora:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_\psi = \langle \psi_1 | \hat{A} \psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \langle \psi_i | \hat{A} \hat{P}_\psi \psi_i \rangle . \quad (1.1)$$

Ricordiamo che un operatore compatto autoaggiunto si dice *di classe traccia*¹ quando, indicati con λ_i i suoi autovalori e con g_i la relativa degenerazione, si ha $\sum_{i=1}^{\infty} g_i |\lambda_i| < \infty$. Un operatore di classe traccia si può rappresentare come il prodotto di due operatori di Hilbert-Schmidt; gli operatori di rango finito sono di questo tipo. Se $\{|\varphi_i\rangle\}$ è una base nello spazio di Hilbert e \hat{B} è un operatore di classe traccia, l'espressione

$$\text{Tr} \hat{B} = \sum_{i=1}^{\infty} \langle \varphi_i | \hat{B} \varphi_i \rangle \quad (1.2)$$

non dipende dalla scelta della base $\{|\varphi_i\rangle\}$ e si chiama la traccia di \hat{B} . La traccia gode delle

¹ Si veda, per esempio, T. Kato: *Perturbation theory for linear operators*, Springer-Verlag, Berlin (1966) Cap. X, §1, pp. 514-523.

seguenti proprietà formali

$$\mathrm{Tr}(c\hat{B}) = c \mathrm{Tr}\hat{B} , \quad (1.3a)$$

$$\mathrm{Tr}(\hat{A} + \hat{B}) = \mathrm{Tr}\hat{A} + \mathrm{Tr}\hat{B} , \quad (1.3b)$$

$$\mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{B}) = \mathrm{Tr}(\hat{B}\hat{A}) . \quad (1.3c)$$

La (1.1) si può dunque scrivere nella forma

$$\langle \mathcal{A} \rangle_\psi = \mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{P}_\psi) . \quad (1.4)$$

Naturalmente questa formula ha senso solo se $\hat{A}\hat{P}_\psi$ è un operatore di classe traccia.

Consideriamo ora il caso in cui le operazioni eseguite per preparare il sistema non determinino univocamente (a meno di una costante) la sua funzione d'onda e dunque il corrispondente operatore di proiezione \hat{P} . Possiamo immaginare che il sistema preparato per mezzo delle operazioni sopra menzionate possa trovarsi in diversi stati puri definiti dagli operatori di proiezione \hat{P}_α , ognuno con una certa probabilità p_α . Naturalmente avremo

$$\sum_\alpha p_\alpha = 1 , \quad 0 \leq p_\alpha \leq 1 . \quad (1.5)$$

Per calcolare il valore medio di una osservabile, dovremo calcolare i valori medi corrispondenti ai diversi possibili stati puri ed eseguire poi una ulteriore media rispetto ai vari stati puri, ciascuno pesato con probabilità p_α . Avremo dunque

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_\alpha p_\alpha \mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{P}_\alpha) . \quad (1.6)$$

Introducendo l'operatore densità

$$\hat{\rho} \equiv \sum_\alpha p_\alpha \hat{P}_\alpha , \quad (1.7)$$

otteniamo infine la generalizzazione della formula (1.4), vale a dire:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}) . \quad (1.8)$$

Diremo che l'operatore densità $\hat{\rho}$ descrive uno *stato misto* ottenuto mescolando i vari stati puri definiti dagli operatori di proiezione \hat{P}_α . Naturalmente, l'operatore densità corrispondente ad uno stato puro $|\psi\rangle$ è proprio l'operatore di proiezione \hat{P}_ψ introdotto precedentemente.

Si deve osservare che la decomposizione (1.7) dell'operatore densità in una combinazione lineare di stati puri non è univoca. Si ha dunque che, in generale, uno stesso stato misto si può rappresentare in molti modi diversi come una mescolanza di stati puri.

Dato che gli operatori di proiezione sono hermiteani e non negativi, dalla (1.7) si evince che l'operatore densità risulta essere hermiteano non negativo. Inoltre, dato che la traccia di un operatore di proiezione su di un sottospazio unidimensionale è uguale ad uno, dalla (1.5) segue che l'operatore densità è per definizione di classe traccia con

$$\text{Tr}\hat{\rho} = 1 . \quad (1.9)$$

Ricordiamo che anche nella Meccanica Statistica classica si può introdurre il concetto di stato misto, che descrive la situazione in cui la condizione iniziale del punto rappresentativo del sistema nello spazio delle fasi non è perfettamente nota. Lo stato misto sarà allora descritto attraverso l'introduzione di un insieme statistico caratterizzato da una funzione di distribuzione $\rho(q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n)$ definita sullo spazio delle fasi del sistema. Il valore medio di una certa osservabile $f(q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n)$ sarà dato dalla formula

$$\langle f \rangle = \int dq_1 \dots \int dq_n \int dp_1 \dots \int dp_n f(q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n) \rho(q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n) , \quad (1.10)$$

che è l'analogo classico della formula (1.8). Casi particolari di questa ultima formula sono le medie microcanoniche e canoniche della Meccanica Statistica classica.

Veniamo infine all'evoluzione temporale dell'operatore densità $\hat{\rho}(t)$. Dalla definizione

$$\hat{\rho}(t) \equiv \sum_{\alpha} p_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\psi_{\alpha}(t)\rangle \langle \psi_{\alpha}(t)| , \quad (1.11)$$

tenendo conto dell'equazione di Schrödinger si ricava

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} &= i\hbar \sum_{\alpha} p_{\alpha} (|\partial \psi_{\alpha}(t)/\partial t\rangle \langle \psi_{\alpha}(t)| + |\psi_{\alpha}(t)\rangle \langle \partial \psi_{\alpha}(t)/\partial t|) \\ &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \left(\hat{H} |\psi_{\alpha}(t)\rangle \langle \psi_{\alpha}(t)| - |\psi_{\alpha}(t)\rangle \langle \psi_{\alpha}(t)| \hat{H} \right) \\ &= [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \end{aligned}$$

e cioè

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] . \quad (1.12)$$

L'equazione (1.12) è analoga al teorema di Liouville della Meccanica Statistica classica e prende il nome di *equazione di Liouville quantistica* o equazione di *Liouville-von Neumann*. Nel caso in cui \hat{H} non dipenda esplicitamente dal tempo la soluzione formale della (1.12) può scriversi

$$\hat{\rho}(t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right\} \hat{\rho}(0) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right\} , \quad (1.13)$$

a partire da una condizione iniziale del tipo (1.7).

Costruita la soluzione $\hat{\rho}(t)$ della (1.13) soddisfacente la (1.7), dalla (1.8) avremo che ad un certo istante t :

$$\langle \mathcal{A}(t) \rangle = \text{Tr} \left[\hat{A} \hat{\rho}(t) \right] , \quad (1.14a)$$

$$\left\langle [\mathcal{A}(t) - \langle \mathcal{A}(t) \rangle]^2 \right\rangle = \text{Tr} \left\{ \left[\hat{A} - \langle \mathcal{A}(t) \rangle \right]^2 \hat{\rho}(t) \right\} , \quad (1.14b)$$

la seconda equazione essendo relativa alle fluttuazioni quantistiche e statistiche della osservabile in oggetto.

Come nel caso della Meccanica Statistica classica ammetteremo che tali espressioni, per sistemi macroscopici con un numero enorme di gradi di libertà, tendano per grandi t , in una qualche topologia, verso valori stazionari ed interpreteremo questi ultimi come i valori all'equilibrio termodinamico delle grandezze \mathcal{A} e dei quadrati delle loro fluttuazioni quadratiche medie attorno a tali valori

$$\bar{\mathcal{A}} = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}_0) , \quad (1.15a)$$

$$(\Delta\bar{\mathcal{A}})^2 = \text{Tr} \left[\left(\hat{A} - \bar{\mathcal{A}} \right)^2 \hat{\rho}_0 \right] . \quad (1.15b)$$

Nelle (1.15) $\hat{\rho}_0$ sta ad indicare una appropriata soluzione stazionaria dell'equazione di Liouville-von Neumann, cioè una soluzione delle equazioni

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_0 = 0 , \quad \left[\hat{H}, \hat{\rho}_0 \right] = 0 . \quad (1.16)$$

Anche nel caso quantistico ammetteremo come fatto sperimentalmente evidente, che i valori all'equilibrio termico delle grandezze macroscopiche relative a sistemi macroscopici quasi isolati dipendano soltanto dalla forma dell'operatore hamiltoniano²; assumeremo pertanto che, per una condizione iniziale del tipo (1.7),

$$\hat{\rho}_0 = \hat{\rho}_0(\hat{H}) . \quad (1.17)$$

A questo proposito vale la pena osservare quanto segue. In linea di principio, poichè i sistemi macroscopici che si considerano sono racchiusi entro recipienti di volume finito,

² Questo è sicuramente vero quando l'operatore hamiltoniano è autoaggiunto ed ha spettro puramente discreto e non degenere: in questo caso, infatti, ogni operatore che commuta con l'hamiltoniano è evidentemente un funzionale dell'hamiltoniano stesso (cfr., G. Morandi (1996): *Statistical Mechanics, an intermediate course*, World Scientific, Singapore).

lo spettro dell'operatore hamiltoniano si assume essere di tipo puramente discreto (ed inferiormente limitato), in modo tale che un operatore densità del genere (1.17) possa eventualmente risultare di classe traccia. D'altro canto, poichè il numero di molecole è dell'ordine di un numero di Avogadro per mole mentre le dimensioni lineari del recipiente che contiene il sistema macroscopico sono enormi in rapporto alle distanze di interazione molecolare, sarà ragionevole trattare lo spettro di \hat{H} come *quasi-continuo*. Questo significa che potremo, in generale, interpolare lo spettro di operatori funzioni di \hat{H} con opportune funzioni differenziabili dell'energia trattata come variabile continua a valori sulla semiretta avente origine nell'autovalore minimo di \hat{H} .

VI.2. Insiemi statistici in Meccanica Quantistica.

Vogliamo ora brevemente discutere gli operatori densità che si utilizzano in pratica per descrivere sistemi macroscopici all'equilibrio termodinamico; come già osservato, questi corrisponderanno a soluzioni stazionarie dell'equazione di Liouville-von Neumann secondo la formula (1.16). Consideriamo innanzitutto un sistema macroscopico quasi-isolato formato da N costituenti elementari, che chiameremo molecole, racchiuse in un recipiente di volume V , in condizioni tali che si possa trascurare l'interazione con l'ambiente esterno; supporremo cioè che l'energia totale E del sistema sia fissata a meno dell'errore sperimentale e dell'indeterminazione quantistica ΔE . Per quanto osservato precedentemente riguardo la natura quasi-continua dello spettro dello hamiltoniano \hat{H} , potremo sempre assumere che la quantità ΔE sia molto più grande della separazione fra due livelli energetici consecutivi.

Supponiamo che l'operatore hamiltoniano sia compatto, autoaggiunto e inferiormente limitato. Indichiamo con E_i , $i \in \mathbf{N}$ gli autovalori dell'energia e con \hat{P}_i i proiettori sui relativi sottospazi degeneri, essendo $g_i \equiv \text{Tr} \hat{P}_i$ la degenerazione dell' i -esimo autovalore, vale a dire la dimensione finita del sottospazio degenero su cui proietta \hat{P}_i . In tale modo, la decomposizione spettrale dell'operatore hamiltoniano sarà data da $\hat{H} = \sum_{i=1}^{\infty} \hat{P}_i E_i$ mentre assumeremo che l'appropriato operatore densità, detto *microcanonico*, abbia la seguente decomposizione spettrale

$$\hat{\rho}_m = \text{costante} \sum_{i=1}^{\infty} \chi_{E \pm \Delta E}(E_i) \hat{P}_i, \quad (2.1)$$

dove abbiamo introdotto la funzione caratteristica

$$\chi_{E \pm \Delta E}(E_i) = \begin{cases} 1, & E - \Delta E \leq E_i \leq E + \Delta E; \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \quad (2.2)$$

La costante può essere determinata dalla condizione di normalizzazione

$$\text{Tr} \hat{\rho}_m = \text{costante} \sum_{i=1}^{\infty} g_i \chi_{E \pm \Delta E}(E_i) \equiv \text{costante} \Delta\Gamma(E, N, V) = 1$$

da cui si ottiene in definitiva

$$\hat{\rho}_m = [\Delta\Gamma(E, N, V)]^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} \hat{P}_i \chi_{E \pm \Delta E}(E_i) , \quad (2.3)$$

avendo indicato con $\Delta\Gamma(E, N, V)$ il numero degli autostati di \hat{H} corrispondenti agli autovalori dell'operatore hamiltoniano compresi tra $E \pm \Delta E$.

Per quanto sopra osservato potremo scrivere

$$\Delta\Gamma(E, N, V) = \varrho(E, N, V) \Delta E \quad (2.4)$$

e assumere che la *densità degli stati* $\varrho(E, N, V)$ sia una funzione differenziabile dei suoi argomenti. Come nel caso della Meccanica Statistica classica, la connessione con la termodinamica si ottiene dalla identificazione energia interna U con l'energia totale E , mentre l'entropia microcanonica è sempre data dalla *formula di Boltzmann*

$$S(U = E, V, N) \equiv k \ln \Delta\Gamma(E, N, V) = k \ln [\varrho(E \equiv U, V, N) \Delta E] , \quad (2.5)$$

da cui si ottengono tutte le altre relazioni termodinamiche - la generalizzazione al caso in cui siano presenti parametri esterni e forze generalizzate è ovvia.

Veniamo ora al caso di due sistemi macroscopici in debole contatto termico, tali cioè da scambiarsi energia sotto forma di calore. L'operatore hamiltoniano relativo al sistema complessivo costituito dai due sottosistemi macroscopici in debole contatto termico, che indicheremo con A e B , si potrà scrivere come

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{AB} . \quad (2.6)$$

La presenza dell'operatore hamiltoniano \widehat{H}_{AB} , che descrive la debole interazione fra i due sottosistemi macroscopici, è necessaria affinché si possa stabilire l'equilibrio termico tra i due sottosistemi. Supporremo tuttavia che, una volta raggiunto l'equilibrio termico, l'interazione tra sottosistemi macroscopici si possa ignorare nel calcolo dei valori medi delle grandezze macroscopiche. Supponiamo inoltre che gli operatori \widehat{H}_A e \widehat{H}_B siano compatti, autoaggiunti e inferiormente limitati, in modo tale che le corrispondenti decomposizioni spettrali siano

$$\widehat{H}_A = \sum_{i=1}^{\infty} \widehat{P}_{Ai} E_{Ai} , \quad \widehat{H}_B = \sum_{j=1}^{\infty} \widehat{P}_{Bj} E_{Bj} .$$

Sia \widehat{F}_A l'operatore autoaggiunto che descrive una certa osservabile relativa al sottosistema A . Dal momento che lo spazio di Hilbert del sistema quasi-isolato $A + B$ risulta isomorfo alla chiusura del prodotto diretto degli spazi di Hilbert relativi ai sotto-sistemi A e B , avremo evidentemente

$$\mathrm{Tr} \left(\widehat{P}_{Bj} \otimes \widehat{P}_{Ai} \widehat{F}_A \right) = \mathrm{Tr} \left(\widehat{P}_{Bj} \right) \mathrm{Tr} \left(\widehat{P}_{Ai} \widehat{F}_A \right) = g_j^{(B)} \mathrm{Tr} \left(\widehat{F}_A \widehat{P}_{Ai} \right) , \quad (2.7)$$

essendo al solito $g_j^{(B)}$ la degenerazione dell'autovalore E_{Bj} .

Poichè il sistema $A + B$ è quasi-isolato con energia compresa tra $E \pm \Delta E$, il corrispondente operatore densità microcanonico sarà

$$\widehat{\rho}_{A+B} = [\Delta \Gamma(E, N, V)]^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} \widehat{P}_{Ai} \sum_{j=1}^{\infty} \widehat{P}_{Bj} \chi_{E \pm \Delta E} (E_{Ai} + E_{Bj}) , \quad (2.8)$$

dove N ed V rappresentano il numero di molecole ed il volume del sistema quasi-isolato $A + B$, $E = E_{Ai} + E_{Bj}$ la sua energia e si è tenuto conto del fatto che

$$\left[\widehat{P}_{Ai}, \widehat{P}_{Bj} \right] = 0, \quad \forall i, j \in \mathbf{N} .$$

Pertanto avremo

$$\begin{aligned}
\langle \widehat{F}_A \rangle &= \text{Tr} \left(\widehat{F}_A \widehat{\rho}_{A+B} \right) \\
&= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \text{Tr} \left(\widehat{F}_A \widehat{P}_{A_i} \right) \sum_{j=1}^{\infty} g_j^{(B)} \chi_{E \pm \Delta E}(E_{A_i} + E_{B_j})}{\Delta \Gamma(E, N, V)} = \\
&\equiv \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \text{Tr} \left(\widehat{F}_A \widehat{P}_{A_i} \right) \Delta \Gamma_B(E - E_{A_i}, N_B, V_B)}{\sum_{i=1}^{\infty} \Delta \Gamma_B(E - E_{A_i}, N_B, V_B)},
\end{aligned} \tag{2.9}$$

dove N_B ed V_B rappresentano il numero di molecole ed il volume del sotto-sistema B rispettivamente fissati e si è posto

$$\begin{aligned}
\Delta \Gamma_B(E - E_{A_i}, N_B, V_B) &\equiv \sum_{j=1}^{\infty} g_j^{(B)} \chi_{E - E_{A_i} \pm \Delta E}(E_{B_j}) \\
&= \sum_{j=1}^{\infty} g_j^{(B)} \chi_{E \pm \Delta E}(E_{A_i} + E_{B_j}), \\
\Delta \Gamma(E, N, V) &= \sum_{i=1}^{\infty} \Delta \Gamma_B(E - E_{A_i}, N_B, V_B).
\end{aligned}$$

Supponiamo ora di considerare il caso in cui il numero di molecole ed il volume del sottosistema A siano molto più piccoli delle corrispondenti quantità relative al sottosistema B , fermo restando il carattere macroscopico di A : in queste condizioni il sottosistema B fungerà da termostato per A . Posto $E_B \equiv E - E_{A_i}$, dalla (2.5) ricaviamo allora

$$\begin{aligned}
k \ln \Delta \Gamma_B(E - E_{A_i}) &= \\
S_B(E) - E_{A_i} \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{E_B=E} &+ \frac{1}{2} E_{A_i}^2 \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial E_B^2} \right)_{E_B=E} + \dots,
\end{aligned} \tag{2.10}$$

i termini indicati dai punti essendo trascurabili nelle condizioni sopra specificate. Infatti

$$\left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{E_B=E} = \frac{1}{T}, \tag{2.11}$$

dove T è la temperatura di equilibrio mentre

$$\frac{1}{2} E_{A_i}^2 \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial E_B^2} \right)_{E_B=E} = \frac{-E_{A_i}^2}{2T^2 C_V(N_B, V_B)}, \tag{2.12}$$

dove $C_V(N_B, V_B)$ è la capacità termica del termostato. Risulta allora evidente che

$$\begin{aligned} \ln \Delta \Gamma_B(E - E_{Ai}) &= k^{-1} S_B(E) - \beta E_{Ai} \left\{ 1 + \frac{E_{Ai}}{2TC_V(N_B, V_B)} + \dots \right\} \\ &= k^{-1} S_B(E) - \beta E_{Ai} \left\{ 1 + O\left(\frac{N_A}{N_B}\right) \right\} \\ &\approx k^{-1} S_B(E) - \beta E_{Ai} , \end{aligned}$$

per E_{Ai} fissata ed N_B e V_B sufficientemente grandi.

In definitiva, si vede che nelle condizioni sopra specificate lo stato di equilibrio termodinamico per il sottosistema A viene descritto dallo stato misto cui corrisponde l'operatore densità canonica normalizzato (omettendo il suffisso A)

$$\hat{\rho}_c \equiv \frac{\exp\{-\beta \hat{H}\}}{\text{Tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\})} , \quad \beta \equiv \frac{1}{kT} , \quad (2.13)$$

in modo tale che le medie all'equilibrio termico per le osservabili \hat{F} relative a grandezze macroscopiche saranno espresse come

$$\langle \hat{F} \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{F} \exp\{-\beta \hat{H}\})}{\text{Tr}(\exp\{-\beta \hat{H}\})} . \quad (2.14)$$

Le relazioni termodinamiche si ottengono a partire dalla *funzione di partizione canonica* definita da

$$Z_N(T, V) \equiv \text{Tr} \exp\{-\beta \hat{H}\} , \quad (2.15)$$

tenendo conto delle formule

$$F(N, T, V) \equiv -kT \ln Z_N(T, V) , \quad (2.16a)$$

$$U(N, T, V) \equiv \langle \hat{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta, V) , \quad (2.16b)$$

$$S(N, T, V) \equiv k \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N(\beta, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} . \quad (2.16c)$$

Come vedremo in dettaglio nel prossimo paragrafo, nel caso quantistico l'arbitrarietà nella definizione della funzione di partizione viene rimossa richiedendo (*teorema di Nerst*)

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(N, T, V) = 0 , \quad (2.17)$$

che corrisponde al ben noto *terzo principio della termodinamica*. Possiamo supportare questa conclusione con il seguente argomento euristico. L'entropia canonica definita dalla formula (2.16c) si può esprimere attraverso la *formula di Von Neumann*

$$S(N, T, V) \equiv - k \text{Tr} (\hat{\rho}_c \ln \hat{\rho}_c) , \quad (2.18)$$

dove $\hat{\rho}$ è definita dalla (2.13). Abbiamo infatti

$$\begin{aligned} S(N, T, V) &\equiv - k \text{Tr} (\hat{\rho}_c \ln \hat{\rho}_c) \\ &= \beta k \frac{\text{Tr} \hat{H} \exp \{-\beta \hat{H}\}}{\text{Tr} \exp \{-\beta \hat{H}\}} + k \ln \text{Tr} \exp \{-\beta \hat{H}\} \\ &= - k \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta, V) + k \ln Z_N(\beta, V) . \end{aligned} \quad (2.19)$$

Ora, se il sistema quantistico macroscopico - che ha spettro puramente discreto in quanto racchiuso entro un recipiente di volume V - possiede uno stato fondamentale non degenere $|\Omega\rangle$, è naturale ritenere che, congelando il sistema a temperature estremamente basse, il sistema si ponga nello stato fondamentale - quando l'energia termica del termostato sarà così piccola da non permettere la transizione al primo livello eccitato. In una tale situazione l'operatore densità si ridurrà al proiettore \hat{P}_Ω sullo stato fondamentale (stato puro) e dalla (2.18) segue immediatamente che

$$S(N, T \downarrow 0, V) = - k \text{Tr} (\hat{P}_\Omega \ln \hat{P}_\Omega) = 0 . \quad (2.20)$$

Si noti che questo argomento euristico, così come la definizione (2.18) dell'entropia per sistemi macroscopici all'equilibrio termico, vale anche per operatori densità diversi da

quello canonico. Infatti, nel caso dell'insieme microcanonico, dall'eq. (2.3) otteniamo subito

$$\begin{aligned}
 S(N, T, V) &:= -k \operatorname{Tr}(\hat{\rho}_m \ln \hat{\rho}_m) \\
 &= k \frac{\ln \Delta\Gamma(E, N, V)}{\Delta\Gamma(E, N, V)} \sum_{i=1}^{\infty} \chi_{E \pm \Delta E}(E_i) \\
 &= k \ln \Delta\Gamma(E, N, V)
 \end{aligned}$$

e cioè la formula originale di Boltzmann (2.5) e l'entropia di von Neumann coincidono.

VI.3. Teorema di Nerst.

Nell'ambito della termodinamica vale il *terzo principio della termodinamica*; esso può essere espresso nella forma seguente ³:

L'entropia di ogni sistema allo zero assoluto può sempre essere posta uguale a zero.

Vale ora la pena riconoscere come questo postulato divenga effettivamente un teorema, sotto opportune ipotesi, nell'ambito della meccanica statistica quantistica. A questo scopo, cominciamo con il premettere il seguente *lemma*:

Consideriamo un sistema costituito da N molecole identiche e supponiamo che il potenziale intermolecolare $\widehat{\mathcal{V}}$ sia un operatore continuo ed inferiormente limitato, in maniera tale che l'operatore hamiltoniano $\widehat{H}_N = \widehat{T}_N + \widehat{\mathcal{V}}_N$ sia autoaggiunto e tale da ammettere uno stato fondamentale $|\Omega\rangle$. Assumiamo, inoltre, che la funzione d'onda $\Omega(1, 2, \dots, N)$ sia una funzione *completamente simmetrica* rispetto a qualunque permutazione delle molecole identiche.

Allora $|\Omega\rangle$ è *unico*, a meno di una fase, e tale da potere essere scelto strettamente *positivo*.

Prova. Dalle ipotesi su \widehat{H}_N segue che l'operatore $\widehat{A}_N \equiv \exp\{-\beta\widehat{H}_N\}$ ammette un nucleo integrale strettamente positivo: cioè, per qualunque funzione $\Psi(1, 2, \dots, N)$ non negativa, con $\langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle \neq 0$, si ha $(\widehat{A}_N \Psi)(1, 2, \dots, N) > 0$ quasi dappertutto. Poichè \widehat{A}_N mappa funzioni reali in funzioni reali, possiamo assumere che la funzione d'onda $\Omega(1, 2, \dots, N)$ sia reale e completamente simmetrica. Inoltre, dalla positività del nucleo integrale di \widehat{A}_N , detto $\lambda \equiv \|\widehat{A}_N\|$ l'autovalore massimo di \widehat{A}_N corrispondente allo stato fondamentale $|\Omega\rangle$, potremo scrivere

$$\lambda \|\Omega\|^2 = \langle \widehat{A}_N \Omega | \Omega \rangle \leq \langle \widehat{A}_N | \Omega \rangle \langle \Omega | \Omega \rangle \leq \|\widehat{A}_N\| \|\Omega\|^2 = \lambda \|\Omega\|^2 . \quad (3.1)$$

³ Si veda, per esempio, E. Fermi : *Termodinamica*, Boringhieri, Torino (1972).

Si osservi che questa conclusione è falsa, in generale, nel caso in cui lo stato fondamentale abbia proprietà di simmetria diversa da quella assunta per ipotesi.

Pertanto

$$\langle \widehat{A}_N \Omega | \Omega \rangle = \langle \widehat{A}_N | \Omega | | \Omega | \rangle . \quad (3.2)$$

Poniamo ora $\Omega(1, 2, \dots, N) \equiv \Omega_+(1, 2, \dots, N) - \Omega_-(1, 2, \dots, N)$, dove $\Omega_{\pm}(1, 2, \dots, N)$ sono le parti positive e negative di $\Omega(1, 2, \dots, N)$ rispettivamente. Dalla (3.2) segue allora

$$\langle \Omega_+(1, 2, \dots, N) | \widehat{A}_N \Omega_-(1, 2, \dots, N) \rangle + \langle \Omega_-(1, 2, \dots, N) | \widehat{A}_N \Omega_+(1, 2, \dots, N) \rangle = 0 , \quad (3.3)$$

che contraddice la positività a meno che $\Omega_+(1, 2, \dots, N) = 0$ oppure $\Omega_-(1, 2, \dots, N) = 0$. Dunque possiamo scegliere $\Omega(1, 2, \dots, N) \geq 0$. Se $\langle \Psi | \Psi \rangle \neq 0$ e $\Psi(1, 2, \dots, N) \geq 0$, dalla positività del nucleo integrale di \widehat{A}_N segue allora che

$$0 < \langle \Psi | \widehat{A}_N \Omega \rangle = \lambda \langle \Psi | \Omega \rangle . \quad (3.4)$$

Poichè $\Psi(1, 2, \dots, N)$ è arbitraria, $\Omega(1, 2, \dots, N) > 0$ quasi dappertutto.

Finalmente, se $\Psi(1, 2, \dots, N)$ e $\Omega(1, 2, \dots, N)$ fossero autostati linearmente indipendenti di \widehat{A}_N con autovalore λ , si potrebbe ripetere il ragionamento precedente per la componente di $\Psi(1, 2, \dots, N)$ ortogonale ad $\Omega(1, 2, \dots, N)$; ma questo significa che ci sarebbero due stati ortogonali strettamente positivi, ciò che è impossibile. In conclusione λ ha molteplicità uno e $\Omega(1, 2, \dots, N)$ è unico e strettamente positivo. C.V.D.

Si può ora dimostrare il *teorema di Nerst*:

Per un sistema con N molecole identiche, racchiuso entro un recipiente di volume V e che si trova all'equilibrio termico a temperatura T , se lo stato fondamentale esiste, unico e completamente simmetrico, si ha

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S_N(T, V; \alpha) = 0 .$$

Prova. Poichè lo spettro di \widehat{H}_N è puramente discreto, indichiamo con E_k e g_k , $k = 0, 1, 2, \dots$, gli autovalori di \widehat{H}_N e la loro degenerazione rispettivamente (per ipotesi $g_0 \equiv 1$); sia poi $\widehat{P}_0 \equiv |\Omega\rangle\langle\Omega|$ il proiettore sullo stato fondamentale. Potremo scrivere

$$\begin{aligned} Z_N(T, V; \alpha) &= \text{Tr} \left(\exp \left\{ -\beta \widehat{H}_N \right\} \right) = \\ &= \text{Tr} \left(\widehat{P}_0 \exp \left\{ -\beta \widehat{H}_N \right\} \widehat{P}_0 \right) + \sum_{k=0}^{\infty} (g_k e^{-\beta E_k} - e^{-\beta E_0} \delta_{0k}) = \\ &= e^{-\beta E_0} \left\{ 1 + \sum_{k=0}^{\infty} (g_k e^{-\beta(E_k - E_0)} - \delta_{0k}) \right\} = \\ &= e^{-\beta E_0} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} g_k e^{-\beta \Delta E_k} \right\}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

dove $\Delta E_k \equiv E_k - E_0 > 0$.

L'energia libera è data da

$$F_N(T, V; \alpha) = E_0 - kT \ln \left\{ 1 + \sum_{j=1}^{\infty} g_j e^{-\beta \Delta E_j} \right\}, \quad (3.6)$$

mentre l'entropia si può scrivere nella forma

$$\begin{aligned} S_N(T, V; \alpha) &\equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V, \alpha} = \\ &= k \ln [1 + \Delta_N(T, V; \alpha)] + \frac{1}{T} \frac{\sum_{j=1}^{\infty} g_j \Delta E_j e^{-\beta \Delta E_j}}{1 + \Delta_N(T, V; \alpha)}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

in cui abbiamo posto evidentemente

$$\Delta_N(T, V; \alpha) \equiv \sum_{j=1}^{\infty} g_j e^{-\beta \Delta E_j}. \quad (3.8)$$

Abbiamo poi

$$\begin{aligned} k\beta \sum_{j=1}^{\infty} g_j \Delta E_j e^{-\beta \Delta E_j} &= \\ &= k \frac{\partial}{\partial E_0} \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} g_j \Delta E_j e^{-\beta \Delta E_j} \right\} + k \Delta_N(T, V; \alpha); \end{aligned} \quad (3.9)$$

potremo pertanto riscrivere l'entropia canonica nella forma

$$S_N(T, V; \alpha) = k \ln[1 + \Delta_N(T, V; \alpha)] + \frac{k}{1 + \Delta_N(T, V; \alpha)} \left\{ \Delta_N(T, V; \alpha) + \frac{\partial}{\partial E_0} \sum_{j=1}^{\infty} g_j \Delta E_j e^{-\beta \Delta E_j} \right\}. \quad (3.10)$$

Risulta ora che, per $T \leq \bar{T}$ e per qualunque $E_0 \neq 0$, valgono le seguenti disuguaglianze:

$$\Delta_N(T, V; \alpha) \leq \Delta_N(\bar{T}, V; \alpha) < \infty, \quad (3.11)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} g_j \Delta E_j e^{-\beta \Delta E_j} \leq \sum_{j=1}^{\infty} g_j \Delta E_j e^{-\bar{\beta} \Delta E_j} < \infty, \quad (3.12)$$

dove ovviamente $\bar{\beta} \equiv (1/k\bar{T})$.

Da queste disuguaglianze segue allora che

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} \Delta_N(T, V; \alpha) = 0, \quad (3.13)$$

mentre

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0^+} \sum_{j=1}^{\infty} g_j \Delta E_j e^{-\beta \Delta E_j} = \\ \sum_{j=1}^{\infty} g_j \Delta E_j \lim_{T \rightarrow 0^+} e^{-\beta \Delta E_j} = 0, \end{aligned} \quad (3.14)$$

uniformemente rispetto a E_0 , da cui

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S_N(T, V; \alpha) = 0. \quad \text{C.V.D.}$$

L'esperienza mostra che i costituenti stabili della materia sono particelle di momento angolare intrinseco semi-intero. D'altro canto, nell'ambito della teoria quantistica dei campi relativistici, è possibile dimostrare, sotto ipotesi del tutto generali, il cosiddetto *teorema spin-statistica*⁴, dal quale si deduce che le funzioni d'onda per i sistemi di particelle identiche con spin semi-intero risultano completamente *antisimmetriche* rispetto allo

⁴ Si veda, per esempio, R. Streater, A. Wightman (1964): *PCT, Spin and Statistics, and All That*, Benjamin, New York.

scambio delle particelle. Da quanto sopra esposto si evince che, a rigore, non è ancora possibile dedurre, in modo del tutto universale, la terza legge della termodinamica dai principii della meccanica statistica.

Tuttavia, la quasi totalità delle sostanze note assume, in prossimità dello zero assoluto, lo stato di solido cristallino, la cui termodinamica viene descritta in modo completamente soddisfacente dal modello meccanico statistico di Debye. La sola sostanza nota che rimane allo stato liquido vicino allo zero assoluto (a pressioni non troppo elevate) è l'elio, le cui proprietà sono descritte in modo eccellente dalla teoria meccanico statistica di Bogoliubov, Feynman e Landau. Tutti questi modelli prevedono che, in prossimità dello zero assoluto, la materia sia descritta da un'assemblea di *quasi-particelle* identiche, i *fononi*, la cui funzione d'onda risulta completamente simmetrica rispetto allo scambio delle quasi-particelle stesse. In questo senso possiamo ritenere che la terza legge della termodinamica sia dunque compresa nell'ambito dei risultati della meccanica statistica.

VI.4. Proprietà di simmetria degli stati.

In meccanica quantistica si dicono *identiche* quelle molecole che possiedono esattamente le *stesse proprietà fisiche*: cioè, la stessa massa, carica, momento angolare intrinseco, momento magnetico intrinseco, parità, etc.. In un siffatto sistema potremo operativamente specificare per *quante* di esse una certa osservabile di singola molecola assume determinati valori: per esempio, la posizione, il momento, le componenti del momento angolare totale e/o orbitale lungo una direzione, etc.. Chiedersi *quale* molecola possieda il momento \mathbf{p}_i e quale il momento \mathbf{p}_j costituisce una domanda mal posta cui nessun esperimento può rispondere.

Al fine di costruire e rappresentare le osservabili e gli stati per un sistema di N molecole identiche, risulta conveniente riferirsi alla seguente notazione. Indichiamo con $(\hat{1}, \hat{2}, \dots, \hat{N})$ l'insieme degli operatori relativi ai gradi di libertà delle singole molecole: per esempio, gli operatori $(\hat{\mathbf{r}}_j, \hat{\mathbf{p}}_j; \hat{\xi}_j) \equiv \hat{j}$ corrisponderanno alla posizione, alla quantità di moto e ai gradi di libertà relativi alla struttura interna per la j -esima molecola rispettivamente (vale la pena sottolineare ancora che, per quanto sopra esposto, questi operatori *non* rappresentano osservabili per il sistema). Se le particelle sono indistinguibili, alle osservabili del sistema potranno corrispondere soltanto quegli operatori \hat{A}_N , funzioni degli operatori $\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{p}}_1; \hat{\xi}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N, \hat{\mathbf{p}}_N; \hat{\xi}_N$, che soddisfano

$$\hat{A}_N(\hat{1}, \hat{2}, \dots, \hat{N}) = \hat{A}_N(\hat{j}_1, \hat{j}_2, \dots, \hat{j}_N), \quad (4.1)$$

dove $(\hat{j}_1, \hat{j}_2, \dots, \hat{j}_N)$ rappresenta una qualsiasi permutazione degli operatori $(\hat{1}, \hat{2}, \dots, \hat{N})$. Da questo requisito si deduce che, se uno stato del sistema viene descritto da una funzione d'onda $\Psi_N(1, 2, \dots, N)$, allora la funzione $\Psi_N(j_1, j_2, \dots, j_N)$ rappresenterà un altro stato *fisicamente equivalente* al precedente: cioè, esso fornirà le medesime previsioni per i risultati di un qualsiasi possibile esperimento eseguito sul sistema fisico. Di qui si è in grado di

dedurre le possibili proprietà di simmetria delle funzioni d'onda relative al sistema di N molecole identiche.

Introduciamo l'operatore di permutazione $\widehat{\mathcal{P}}_{j_1, j_2, \dots, j_N}$ che agisce come segue:

$$\widehat{\mathcal{P}}_{j_1, j_2, \dots, j_N} \Psi_N(1, 2, \dots, N) = \Psi_N(j_1, j_2, \dots, j_N) . \quad (4.2)$$

Da quanto sopra esposto avremo per definizione

$$\langle \Psi_N | \widehat{A}_N \Psi_N \rangle = \langle \widehat{\mathcal{P}}_{j_1, j_2, \dots, j_N} \Psi_N | \widehat{A}_N \widehat{\mathcal{P}}_{j_1, j_2, \dots, j_N} \Psi_N \rangle ; \quad (4.3)$$

di conseguenza gli operatori di permutazione sono operatori *unitari* che soddisfano

$$\widehat{\mathcal{P}}_{j_1, j_2, \dots, j_N}^{-1} = \widehat{\mathcal{P}}_{j_1, j_2, \dots, j_N}^\dagger , \quad (4.4a)$$

$$[\widehat{A}_N, \widehat{\mathcal{P}}_{j_1, j_2, \dots, j_N}] = 0 , \quad (4.4b)$$

per qualunque osservabile \widehat{A}_N del sistema. Pertanto, se Ψ_A rappresenta un autostato di \widehat{A}_N corrispondente all'autovalore A , $\widehat{\mathcal{P}}_{j_1, j_2, \dots, j_N} \Psi_A$ è autostato corrispondente allo stesso autovalore. Gli autospazi di \widehat{A}_N sono dunque invarianti rispetto all'azione degli operatori di permutazione e, di conseguenza, lo spazio di Hilbert \mathcal{H}_N del sistema di N molecole identiche

$$\mathcal{H}_N = \overline{\mathcal{H}_1(1) \otimes \mathcal{H}_1(2) \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1(N)}$$

si decompone nella somma diretta di sottospazi ortogonali invarianti rispetto alla applicazione degli operatori unitari di permutazione.

Per illustrare questa circostanza, cominciamo con l'esaminare il caso più semplice di due molecole. Nel caso $N = 2$ gli operatori di permutazione si riducono all'identità \mathbf{Id} ed all'operatore di scambio definito da

$$\widehat{P}_{1,2} \Psi_2(1, 2) = \Psi_2(2, 1) . \quad (4.5)$$

Poichè evidentemente

$$\widehat{P}_{1,2}^2 = \mathbf{Id} , \quad (4.6)$$

l'operatore di scambio gode della proprietà di essere simultaneamente unitario ed autoaggiunto con autovalori uguali a $+1$ e -1 . Le corrispondenti autofunzioni $\Psi_2^{(+)}(1,2)$ e $\Psi_2^{(-)}(1,2)$ sono simmetriche ed antisimmetriche rispettivamente nello scambio degli argomenti 1 e 2. Avremo dunque, per $N = 2$, la decomposizione

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_2^{(+)} \oplus \mathcal{H}_2^{(-)} . \quad (4.7)$$

Detti \widehat{A}_2 , \widehat{B}_2 , \widehat{C}_2 *et cetera*, gli operatori corrispondenti ad un insieme completo di osservabili compatibili per il sistema – tali, cioè, che le autofunzioni comuni costituiscano un sistema ortonormale completo – dalla (4.4b) segue allora che le autofunzioni saranno tutte simmetriche o antisimmetriche. Un'osservazione sul sistema avrà quindi l'effetto di assegnare il vettore di stato ad uno dei due sottospazi $\mathcal{H}_2^{(+)}$ o $\mathcal{H}_2^{(-)}$, dopo di che il vettore resta sempre nello stesso sottospazio, qualunque siano le forze agenti sul sistema e le successive osservazioni su di esso eseguite. Gli spazi $\mathcal{H}_2^{(+)}$ e $\mathcal{H}_2^{(-)}$ risultano pertanto del tutto sconnessi, sovrapposizioni di funzioni d'onda simmetriche ed antisimmetriche non hanno alcun significato fisico e stati appartenenti ai due sottospazi corrispondono a situazioni fisiche assolutamente diverse.

Passiamo ora al caso $N > 2$. Le considerazioni precedenti non sono suscettibili di generalizzazione immediata in quanto, per $N > 2$, gli operatori di permutazione non commutano tutti fra di loro e non ammettono perciò un sistema completo di autovettori comuni. D'altro canto, se introduciamo gli operatori di scambio relativi a coppie di particelle

$$\widehat{P}_{j,k} \Psi_N(1, 2, \dots, j, \dots, k, \dots, N) = \Psi_N(1, 2, \dots, k, \dots, j, \dots, N) , \quad (4.8)$$

si ha, per la ben nota proprietà del gruppo delle permutazioni, che il generico operatore $\widehat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N}$ potrà sempre essere espresso come prodotto di operatori di scambio. Nella

ricerca degli autostati comuni a tutti i $\widehat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N}$ conviene iniziare dalla ricerca di autostati comuni a tutti gli operatori di scambio.

Questi ultimi, come per il caso $N = 2$, risultano ovviamente unitari, autoaggiunti e con autovalori $+1$ e -1 . Le autofunzioni dei $\widehat{P}_{j,k}$ relative all'autovalore $+1$ sono evidentemente le funzioni simmetriche negli argomenti di indici j, k , quelle relative all'autovalore -1 le corrispondenti funzioni antisimmetriche.

L'equazione per gli autostati comuni a *tutti* gli operatori di scambio si scriverà

$$\widehat{P}_{j,k} \Phi_N(1, 2, \dots, N) = \varepsilon_{jk} \Phi_N(1, 2, \dots, N) , \quad \varepsilon_{jk} = \pm 1 . \quad (4.9)$$

Dalla relazione evidente

$$\widehat{P}_{j,k} = \widehat{P}_{2,j} \widehat{P}_{1,k} \widehat{P}_{1,2} \widehat{P}_{2,j} \widehat{P}_{1,k} , \quad (4.10)$$

segue subito

$$\varepsilon_{jk} = \varepsilon_{12} \varepsilon_{2j}^2 \varepsilon_{1k}^2 = \varepsilon_{12} . \quad (4.11)$$

Possono pertanto presentarsi due casi: gli ε_{jk} sono *tutti uguali a (+1) oppure tutti uguali a (-1)*. Nel primo caso $\Phi_N(1, 2, \dots, N)$ è completamente simmetrica rispetto allo scambio di due qualunque degli argomenti, nel secondo è completamente antisimmetrica rispetto alla medesima operazione. *Le autofunzioni comuni a tutti gli operatori di scambio sono quindi le funzioni completamente simmetriche e completamente antisimmetriche rispetto a permutazioni qualsivoglia degli argomenti.* Per quanto precedentemente osservato queste autofunzioni sono comuni anche a tutti i generici operatori di permutazione $\widehat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N}$. Chiaramente questi ultimi hanno tutti autovalori $+1$ in corrispondenza delle autofunzioni completamente simmetriche, mentre hanno autovalore $+1$ o -1 a seconda del tipo pari o dispari della permutazione in corrispondenza di quelle completamente antisimmetriche.

Detti ora $\mathcal{H}_N^{(+)}$ e $\mathcal{H}_N^{(-)}$ rispettivamente i sottospazi costituiti da stati completamente simmetrici e antisimmetrici rispetto a permutazioni qualunque degli argomenti, potremo

scrivere

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_N^{(+)} \oplus \mathcal{H}_N^{(-)} \oplus \mathcal{H}'_N, \quad (4.12)$$

dove \mathcal{H}'_N è il complemento ortogonale di $\mathcal{H}_N^{(+)} \oplus \mathcal{H}_N^{(-)}$ che, nel caso $N > 2$, risulta non banale. In virtù della (4.4b) i sottospazi $\mathcal{H}_N^{(+)}$ e $\mathcal{H}_N^{(-)}$ sono ancora sottospazi invarianti per tutti gli operatori relativi ad osservabili fisiche; della stessa proprietà gode allora anche \mathcal{H}'_N , in quanto il complemento ortogonale di un sottospazio invariante è a sua volta invariante. La (4.12) non è tuttavia la più fine scomposizione possibile dello spazio di Hilbert in sottospazi invarianti: in generale \mathcal{H}'_N può essere ulteriormente decomposto secondo

$$\mathcal{H}'_N = \mathcal{H}_N^{(1)} \oplus \mathcal{H}_N^{(2)} \oplus \dots \quad (4.13)$$

Ciascuno di questi sottospazi $\mathcal{H}_N^{(1)}, \mathcal{H}_N^{(2)}, \dots$, sarà generato dall'insieme degli autostati, relativi ad un dato insieme di autovalori, di opportune funzioni \widehat{F}_a , $a = 1, 2, \dots$, degli operatori di permutazione che godono della proprietà di commutare con *tutti* questi ultimi.

Al fine di costruire esplicitamente gli operatori \widehat{F}_a si può procedere nel modo seguente. Ricordiamo⁵ che, per ogni permutazione di N oggetti, esiste una corrispondente partizione di N in una somma di interi non crescenti che sono uguali alle *lunghezze dei cicli* della permutazione stessa - ogni permutazione, infatti, può essere espressa come risultato di un certo numero di *permutazioni cicliche* che coinvolgono elementi distinti - e dunque $N = p + q + r + \dots$, $p \geq q \geq r \geq \dots$. Pertanto l'insieme di tutte le permutazioni che corrispondono ad assegnati valori di p, q, r, \dots si dice che costituiscono una *classe* ed esistono evidentemente tante classi quante sono le partizioni di N in somme di interi non crescenti. Ora, gli operatori di permutazione $\widehat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N}$ godono della proprietà di trasformare un generico operatore di permutazione \widehat{P}_a in un altro operatore \widehat{P}'_a appartenente alla

⁵ Cfr., per esempio, G. Ya. Lyubarskii (1960): *The Applications of Group Theory in Physics*, Pergamon Press, Oxford.

stessa classe e cioè

$$\widehat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N} \widehat{P}_a \widehat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N}^{-1} = \widehat{P}'_a, \quad (4.14)$$

dove \widehat{P}_a e \widehat{P}'_a appartengono alla stessa classe $[a]$ costituita di n_a elementi - in modo che $\sum_a n_a = N!$.

Risulta allora evidente dalla (4.14) che gli operatori

$$\widehat{F}_a \equiv \frac{1}{n_a} \sum \widehat{P}_a, \quad (4.15)$$

dove la somma è estesa a tutti gli n_a elementi della a -esima classe, godono della proprietà

$$[\widehat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N}, \widehat{F}_a] = 0, \quad (4.16)$$

come cercato; inoltre gli operatori \widehat{F}_a risultano autoaggiunti in quanto il coniugato hermiteano di un dato operatore di permutazione corrisponde all'operatore relativo alla permutazione inversa che appartiene, ovviamente, alla stessa classe della precedente.

Ritorniamo ora alla decomposizione (4.13) dello spazio di Hilbert. Gli elementi di $\mathcal{H}_N^{(+)}$ sono palesemente autostati comuni a tutti gli \widehat{F}_a con autovalori tutti uguali a +1, mentre gli elementi di $\mathcal{H}_N^{(-)}$ corrispondono all'autovalore +1 per gli \widehat{F}_a associati a classi di permutazioni pari, all'autovalore -1 per gli \widehat{F}_a associati a classi di permutazioni dispari - tutte le permutazioni appartenenti ad una data classe sono dello stesso tipo. Di conseguenza, i sottospazi $\mathcal{H}_N^{(1)}, \mathcal{H}_N^{(2)}, \dots$, corrispondono agli altri possibili sistemi di autovalori per gli operatori \widehat{F}_a : tali autovalori possono essere calcolati per via puramente algebrica.

Supponiamo ora di eseguire una osservazione sul sistema fisico in oggetto e che questa comprenda l'osservazione delle grandezze F_a che sono compatibili con tutte le altre osservabili, come recita la (4.16). Come risultato dell'esperimento, lo stato del sistema verrà assegnato ad uno dei sottospazi $\mathcal{H}_N^{(+)}, \mathcal{H}_N^{(-)}, \mathcal{H}_N^{(1)}, \mathcal{H}_N^{(2)}, \dots$, dopo di che esso, per gli stessi motivi del caso $N = 2$, resterà sempre nel medesimo sottospazio, qualunque siano le forze

che agiscono sul sistema fisico in oggetto e le successive operazioni di misura - *regola di superselezione*.

Ciò premesso, nell'ambito della meccanica quantistica non relativistica, vale il seguente *principio di simmetria* della funzione d'onda, che bisogna considerare come ulteriore postulato fondamentale⁶:

lo spazio di Hilbert associato ad un sistema di molecole identiche è uno dei sottospazi \mathcal{H}_λ , invarianti rispetto al gruppo delle permutazioni delle N molecole, dello spazio prodotto tensoriale degli spazi di Hilbert di singola molecola. La particolare natura di \mathcal{H}_λ è caratteristica della specie di molecola considerata.

Vale la pena notare che i sottospazi $\mathcal{H}_N^{(+)}$ e $\mathcal{H}_N^{(-)}$ sono in posizione privilegiata rispetto agli altri sottospazi invarianti. Infatti, è solo in questi sottospazi che si realizza, a meno di una fase, la corrispondenza biunivoca fra stati fisici e vettori. Per convincersene, consideriamo un insieme di osservabili $\hat{A}_N, \hat{B}_N, \hat{C}_N, \dots$, che soddisfano la (4.4b) ed indichiamo con $\Psi_{\alpha,\beta,\gamma,\dots}$ un autovettore comune, corrispondente al rispettivo sistema di autovalori $\alpha, \beta, \gamma, \dots$. Il vettore $\hat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N} \Psi_{\alpha,\beta,\gamma,\dots}$ deve, come già visto, essere anch'esso autovettore relativo al medesimo sistema di autovalori $\alpha, \beta, \gamma, \dots$. D'altra parte, se non appartiene ad $\mathcal{H}_N^{(+)}$ o $\mathcal{H}_N^{(-)}$, il vettore $\Psi_{\alpha,\beta,\gamma,\dots}$ deve essere, per una qualche scelta della permutazione j_1, j_2, \dots, j_N , linearmente indipendente dal vettore $\hat{P}_{j_1, j_2, \dots, j_N} \Psi_{\alpha,\beta,\gamma,\dots}$ poichè, in caso contrario, sarebbe autovettore comune a tutti gli operatori di permutazione. Si vede quindi che, negli spazi $\mathcal{H}_N^{(1)}, \mathcal{H}_N^{(2)}, \dots$, il sottospazio corrispondente ad un qualsiasi sistema di autovalori $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ha sempre dimensione maggiore di uno e, di conseguenza, bisogna ivi rinunciare alla corrispondenza biunivoca, a meno di una fase, tra stati fisici e vettori - la

⁶ Il postulato vale per sistemi in dimensioni spaziali $d \geq 3$; per sistemi lineari e planari si possono avere i casi delle cosiddette *statistiche frazionarie* - cfr., per esempio, F. Wilczek (1990): *Fractional Statistics and Anyons Superconductivity*, World Scientific (Singapore).

cosiddetta *degenerazione di scambio*.

Come in precedenza già osservato, nell'ambito della teoria dei campi quantistici relativistici in $3+1$ dimensioni, è possibile dimostrare, sotto ipotesi del tutto generali, il cosiddetto *teorema spin-statistica*. Da quest'ultimo segue che ai sistemi di particelle identiche di spin semi-intero corrispondono funzioni d'onda completamente antisimmetriche nello scambio di due qualunque particelle, ciò che segue dalle regole di anticommutazione cui necessariamente soddisfano i campi quantizzati relativi a momento angolare intrinseco semi-intero. D'altro canto, ai sistemi di particelle identiche di spin intero corrispondono funzioni d'onda completamente simmetriche, a causa delle relazioni di commutazione cui soddisfano i relativi campi quantizzati.

Di conseguenza, anche nella meccanica quantistica non relativistica, assumeremo il *postulato* sulle proprietà di simmetria delle funzioni d'onda: ai sistemi di particelle identiche di spin semi-intero (*fermioni*) si associano funzioni d'onda completamente antisimmetriche, mentre a quelli di spin intero (*bosoni*) funzioni d'onda completamente simmetriche.

Nonostante in linea di principio, come sopra illustrato, esistano altre possibili proprietà di simmetria nell'ambito della meccanica quantistica non relativistica, il postulato sopra enunciato trova il suo naturale fondamento nell'ambito della teoria dei campi quantistici relativistici.

VI.5. Gas ideali quantistici.

Consideriamo ora un gas ideale composto da N molecole identiche non interagenti: l'operatore hamiltoniano per il sistema sarà quindi dato da

$$\hat{H}_N \equiv \sum_{j=1}^N \hat{H}(j), \quad (5.1)$$

dove $\hat{H}(j)$ indica l'operatore hamiltoniano della generica j -esima molecola; supporremo che l'operatore hamiltoniano di singola molecola abbia spettro puramente discreto. Siano $\{(\varepsilon_k, d_k) \mid k+1 \in \mathbf{N}\}$ autovalori e relativa degenerazione, rispettivamente, dell'operatore hamiltoniano di singola molecola ed indichiamo con u_α^k , $\alpha = 1, 2, \dots, d_k$, le corrispondenti autofunzioni in una generica rappresentazione.

Le autofunzioni dell'operatore hamiltoniano (5.1) si potranno esprimere nel modo seguente:

$$\begin{aligned} \Psi_N(1, 2, \dots, N) &= \Psi_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N}^{k_1, k_2, \dots, k_N}(1, 2, \dots, N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P [u_{\alpha_1}^{k_1}(P_1) u_{\alpha_2}^{k_2}(P_2) \dots u_{\alpha_N}^{k_N}(P_N)] , \end{aligned} \quad (5.2)$$

dove P indica la generica permutazione $(1, 2, \dots, N) \mapsto (P_1, P_2, \dots, P_N)$ degli N argomenti $(1, 2, \dots, N)$, mentre $\delta_P = 1$ nel caso dei bosoni (funzione d'onda completamente simmetrica) e $\delta_P = \pm 1$, $(+1)$ per permutazioni pari e (-1) per permutazioni dispari, nel caso dei fermioni (funzione d'onda completamente antisimmetrica). Notiamo che, nel caso dei fermioni, la funzione d'onda del sistema si può esprimere attraverso il cosiddetto *determinante di Slater*, cioè:

$$\Psi_N(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\alpha_1}^{k_1}(1) & \dots & u_{\alpha_N}^{k_N}(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{\alpha_1}^{k_1}(N) & \dots & u_{\alpha_N}^{k_N}(N) \end{vmatrix}, \quad (5.3)$$

da cui segue immediatamente il *principio di Pauli*.

Introduciamo ora i **numeri di occupazione** degli stati di singola molecola:

$$\{n_{k,\alpha}^{(\pm)}\}; \quad k+1 \in \mathbf{N}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, d_k < \infty.$$

Nel caso dei bosoni, che corrisponde al segno $(-)$, essi rappresentano il numero di molecole che occupano lo stato di singola molecola con funzione d'onda $u_\alpha^k(\mathbf{r})$ e, pertanto, sarà $n_{k,\alpha}^{(-)} = 0, 1, 2, \dots$. Nel caso dei fermioni, che corrisponde al segno $(+)$, sarà evidentemente $n_{k,\alpha}^{(+)} = 0, 1$. Vale inoltre ovviamente il vincolo

$$\{n\} \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^{d_k} n_{k,\alpha}^{(\pm)} = N. \quad (5.4)$$

Dalla proprietà di completa simmetria o antisimmetria delle funzioni d'onda rispetto ad una qualunque permutazione delle molecole, appare chiaro che un'assegnata sequenza di numeri d'occupazione

$$\{n_{k,\alpha}^{(\pm)} \mid k+1 \in \mathbf{N}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, d_k\},$$

soddisfacente la (5.4), individua *univocamente* un'autofunzione di (5.1) con autovalore dato da

$$E_N = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon_k \sum_{\alpha=1}^{d_k} n_{k,\alpha}^{(\pm)}. \quad (5.5)$$

Pertanto, tenendo conto di quest'ultima osservazione, dalle formule (5.2) e (5.5) possiamo ottenere la funzione di partizione canonica per i gas ideali quantistici nella forma

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &\equiv \text{Tr} \left(\exp\{-\beta \hat{H}_N\} \right) \\ &= \prod_{j=0}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^{d_j} \sum_{n_{j,\alpha}^{(\pm)}} \exp\{-\beta \varepsilon_j n_{j,\alpha}^{(\pm)}\} \delta_{\{n\}N}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

dove

$$\delta_{\{n\}N} \equiv \begin{cases} 1, & \text{se } \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^{d_k} n_{k,\alpha}^{(\pm)} = N; \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases}$$

Si noti che il numero di fattori non banali è sicuramente finito in virtù della presenza del vincolo (5.4). Risulta per altro evidente che abbiamo in effetti

$$\prod_{\alpha=1}^{d_j} \sum_{n_{j,\alpha}^{(\pm)}} \exp \left\{ -\beta \varepsilon_j n_{j,\alpha}^{(\pm)} \right\} = \left(\sum_{n_j^{(\pm)}} \exp \left\{ -\beta \varepsilon_j n_j^{(\pm)} \right\} \right)^{d_j}, \quad (5.7)$$

dove

$$n_j^{(\pm)} \equiv n_{j,1}^{(\pm)} = n_{j,2}^{(\pm)} = \dots = n_{j,d_j}^{(\pm)}$$

è ancora tale che $n_j^{(+)} = 0, 1$, mentre $n_j^{(-)} = 0, 1, 2, 3, \dots$.

Ora, proprio a causa della presenza del vincolo (5.4), però, non è possibile dare una espressione esplicita per la (5.6): a questo scopo è necessario passare al calcolo della funzione di partizione grancanonica per i gas quantistici ideali. Quest'ultima è definita da

$$\mathcal{Z}(\mu, T, V) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N(T, V). \quad (5.8)$$

Tenendo conto della identità

$$\exp\{\beta \mu N\} \delta_{\{n\}, N} = \delta_{\{n\}, N} \prod_{k=0}^{\infty} \left(\exp \left\{ \beta \mu n_k^{(\pm)} \right\} \right)^{d_k},$$

si può evidentemente ricondurre la (5.6) alla forma

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\mu, T, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \delta_{\{n\}, N} \prod_{k=0}^{\infty} \left(\sum_{n_k^{(\pm)}} \exp \left\{ n_k^{(\pm)} (\beta \mu - \beta \varepsilon_k) \right\} \right)^{d_k} \\ &= \prod_{k=0}^{\infty} \left(\sum_{n_k^{(\pm)}} \exp \left\{ n_k^{(\pm)} (\beta \mu - \beta \varepsilon_k) \right\} \right)^{d_k}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Una dimostrazione alternativa e matematicamente più accurata si ottiene utilizzando la rappresentazione integrale per la delta di Kronecker data da

$$\delta_{rs} = \int_0^{2\pi} \frac{dt}{2\pi} e^{it(r-s)}, \quad (5.10)$$

da cui si può evidentemente ricondurre la (5.6) alla forma

$$\mathcal{Z}(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{dt}{2\pi} e^{-itN} \prod_{k=0}^{\infty} \left(\sum_{n_k^{(\pm)}} \exp \left\{ n_k^{(\pm)} (\beta\mu - \beta\varepsilon_k + it) \right\} \right)^{d_k} .$$

Eseguendo le sommatorie sui numeri di occupazione otteniamo

$$\mathcal{Z}(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{dt}{2\pi} e^{-itN} \prod_{k=0}^{\infty} (1 \pm \exp \{ \beta\mu - \beta\varepsilon_k + it \})^{\pm d_k} . \quad (5.11)$$

Al fine di eseguire correttamente la somma su N , conviene definire il membro sinistro della (5.11) a mezzo della seguente prescrizione – continuazione analitica – vale a dire

$$\mathcal{Z}(\mu, T, V) \equiv \prod_{k=0}^{\infty} \lim_{\epsilon \downarrow 0} \int_0^{2\pi} \frac{dt}{2\pi} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-iN(t-i\epsilon)} (1 \pm \exp \{ \beta\mu - \beta\varepsilon_k + it \})^{\pm d_k} . \quad (5.12)$$

Eseguendo ora la sommatoria su N arriviamo all'espressione

$$\mathcal{Z}(\mu, T, V) \equiv \prod_{j=0}^{\infty} \lim_{\epsilon \downarrow 0} \int_0^{2\pi} \frac{dt}{2\pi} \frac{e^{it}}{e^{it} - e^{-\epsilon}} (1 \pm \exp \{ \beta\mu - \beta\varepsilon_j + it \})^{\pm d_j} . \quad (5.13)$$

L'integrale può essere ora facilmente calcolato con la tecnica dei residui: infatti, ponendo $z \equiv \exp\{it\}$, l'integrale si mette nella forma

$$\oint_{\gamma^+} \frac{dz}{2\pi i} \frac{(1 \pm z \exp\{\beta\mu - \beta\varepsilon_j\})^{\pm d_j}}{z - \exp\{-\epsilon\}} , \quad (5.14)$$

dove γ^+ indica il cerchio unitario orientato in senso anti-orario. Osserviamo che, $\forall \mu \in \mathbf{R}$ nel caso dei fermioni e per $\mu < \varepsilon_0$ nel caso dei bosoni, l'integrando ha un solo polo semplice in $z = \exp\{-\epsilon\}$ all'interno del cerchio γ^+ . Dal teorema dei residui e prendendo il limite $\epsilon \downarrow 0$, si arriva allora al risultato finale

$$\mathcal{Z}(\mu, T, V) = \prod_{j=0}^{\infty} (1 \pm \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_j)\})^{\pm d_j} \equiv \left(\det \left[1 \pm \exp\{\beta(\mu - \hat{H})\} \right] \right)^{\pm 1} , \quad (5.15)$$

che coincide con la (5.9) e da cui appare evidente, come ci si aspetta, che le medie statistiche all'equilibrio termico per un gas ideale quantistico risultano determinate dall'operatore hamiltoniano di singola molecola e dalle *funzioni di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac*

– Satyendra Nath Bose: Zeitschrift der Physik **26** (1924) 178; Albert Einstein: Berliner Ber. **22** (1924) 261; *ibid.* **1** (1925) 3; Enrico Fermi: Zeitschrift der Physik **36** (1926) 902; Paul Adrien Maurice Dirac: Proc. Roy. Soc. London **A112** (1926) 661, 671.

Il granpotenziale si può esprimere nella forma

$$\beta\Omega_{\pm}(\mu, T, V) = \pm \text{Tr} \left(\ln[1 \pm \exp\{\beta\mu - \beta\hat{H}\}] \right), \quad (5.16)$$

mentre l'equazione di stato in forma parametrica si scrive

$$pV = kT \sum_{i=0}^{\infty} (\pm d_i) \ln \left(1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right); \quad (5.17a)$$

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \Omega_{\pm}}{\partial \mu} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{d_i \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\}}{1 \pm \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\}}. \quad (5.17b)$$

Da quest'ultima formula seguono i *numeri di occupazione medi* dei livelli energetici di singola molecola dati da

$$\langle n_i^{(\pm)} \rangle = \frac{d_i \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\}}{1 \pm \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\}} = \frac{d_i}{\exp\{\beta(\varepsilon_i - \mu)\} \pm 1}; \quad (5.18)$$

dall'ovvio requisito $0 \leq \langle n_i^{(\pm)} \rangle < +\infty$ si ritrova che il potenziale chimico μ può assumere un valore reale qualunque nel caso di Fermi-Dirac, mentre nel caso di Bose-Einstein deve essere $\mu < \varepsilon_0$. Se introduciamo la *fugacità* $z := \exp\{\beta\mu\}$, osserviamo che nel caso di Fermi-Dirac risulta $z \geq 0$ mentre per Bose-Einstein abbiamo $0 \leq z \leq z_0 := \exp\{\beta\varepsilon_0\}$. Nel caso in cui $z \simeq 0$ il granpotenziale e l'equazione di stato si riducono evidentemente a

$$\Omega_{\pm}(\mu, T, V) = kT \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \stackrel{z \simeq 0}{\approx} kT \sum_{i=0}^{\infty} d_i z \exp\{-\beta\varepsilon_i\} \quad (5.19a)$$

$$pV \stackrel{z \simeq 0}{\approx} kT \sum_{i=0}^{\infty} d_i z \exp\{-\beta\varepsilon_i\} = z kT \text{Tr} \exp\{-\beta\hat{H}\} \quad (5.19b)$$

$$\langle N \rangle \stackrel{z \simeq 0}{\approx} \sum_{i=0}^{\infty} d_i z \exp\{-\beta\varepsilon_i\} = z \text{Tr} \exp\{-\beta\hat{H}\} \quad (5.19c)$$

da cui ricaviamo immediatamente

$$pV \stackrel{z \approx 0}{\approx} \langle N \rangle kT, \quad \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \stackrel{z \approx 0}{\approx} \sum_{i=0}^{\infty} d_i z \exp \{-\beta \varepsilon_i\} = z \operatorname{Tr} \exp \{-\beta \hat{H}\}.$$

Da queste ultime relazioni segue che nel limite di bassa fugacit , cio  di basso potenziale chimico, bassa densit  e/o alta temperatura, i gas ideali quantistici si comportano come un *gas perfetto di Boltzmann*, in quanto la funzione di partizione gran canonica si pu  scrivere in tale limite come

$$\mathcal{Z}(z, T, V) \stackrel{z \approx 0}{\approx} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} [Z(T, V)]^N$$

dove $Z(T, V) := \operatorname{Tr} \exp \{-\beta \hat{H}\}$ indica la funzione di partizione canonica di singola molecola in meccanica quantistica. Vale la pena sottolineare il fatto che l'equazione di stato del gas perfetto, che risulta valida nel regime di piccola fugacit , non dipende dalla forma specifica dell'operatore hamiltoniano di singola molecola del gas.

Bibliografia

1. L.D. Landau, E.M. Lifchitz (1967): *Physique Statistique*, MIR, Mosca.
2. R.P. Feynman (1972): *Statistical Mechanics. A set of Lectures*, Benjamin, Reading.
3. R.K. Pathria (1972): *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford.
4. K. Huang (1987): *Statistical Mechanics*, Wiley, New York.
5. P. Caldirola, R. Cirelli, G.M. Prosperi (1982): *Introduzione alla Fisica Teorica*, UTET, Torino.

PROBLEMI

Problema VI.1 Si consideri un gas ideale monoatomico nelle condizioni tali per cui gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda siano trascurabili (gas perfetto di Boltzmann). Studiare la termodinamica di un tale sistema.

Soluzione

Un gas ideale si può considerare monoatomico per temperature tali che l'energia termica kT sia inferiore all'energia di ionizzazione dell'atomo $E_{ion} = kT_{ion}$. Per la gran parte degli atomi la temperatura di ionizzazione risulta compresa tra $T_{ion} \approx 5.0 \times 10^4$ °K (atomi dei metalli alcalini) e $T_{ion} \approx 2.8 \times 10^5$ °K (elio). Per temperature $T \ll T_{ion}$ il numero di atomi ionizzati risulta insignificante. Lo stesso vale per il numero di atomi che si trovano negli stati eccitati, per la semplice ragione che la separazione tra l'energia di un qualunque livello eccitato dal livello fondamentale è dello stesso ordine di grandezza dell'energia di ionizzazione $E_{ion} \approx 1 \div 10$ eV. Dunque, per temperature $T \ll T_{ion}$ si potrà assumere che tutti gli atomi del gas si trovino nello stato fondamentale. Teniamo poi conto del fatto che il volume medio per atomo in condizioni standard, supponendo cioè valida l'equazione di stato dei gas perfetti, risulta pari a $V_{molare}/N_A = k(273.15 \text{ °K})/(101325 \text{ Pa}) = 3.72 \times 10^{-20}$ cm³, da cui un numero medio di atomi per cm³ pari a $n \simeq 2.68 \times 10^{19}$. Questo significa che, nel caso di un gas leggero come l'elio, l'intervallo tipico in cui vale l'approssimazione di gas perfetto di Boltzmann è compreso tra $10^2 \div 10^5$ °K oppure, nel caso dei vapori di metalli alcalini, tra $10 \div 10^4$ °K.

Consideriamo dapprima il caso, ad esempio i gas nobili, in cui lo stato fondamentale corrisponde a valori nulli del momento angolare orbitale e dello spin della configurazione

elettronica $L = S = 0$ e, di conseguenza, lo stato elettronico fondamentale é un singoletto: $d_0 = 1$. Tuttavia, il nucleo dá luogo ad una degenerazione che proviene dalle possibili diverse orientazioni dello spin nucleare, il corrispondente fattore di degenerazione essendo $d_n = (2S_n + 1)$. La presenza dello spin nucleare porta alla cosiddetta *struttura iperfina* degli stati elettronici. Le separazioni in energia della struttura iperfina sono però tali che per tutte le temperature d'interesse esse risultano molto piú piccole di kT : tipicamente $k^{-1}\Delta E_{\text{iperfina}} \approx 10^{-1} \div 10$ °K. Dunque, la funzione di partizione canonica quantistica di un atomo di gas nobile risulta

$$Z(T, V) = (2S_n + 1)(V/\lambda_T)^3 \exp\{-\beta\varepsilon_0\}$$

dove $\lambda_T = h/\sqrt{2m\pi kT}$ é la lunghezza d'onda termica mentre ε_0 é l'energia dello stato elettronico fondamentale. Da quest'ultima espressione si ricavano subito l'energia libera di Helmholtz e l'entalpia libera di Gibbs

$$F_N(T, V) = N\varepsilon_0 - NkT \left\{ 1 + \ln \left[(2S_n + 1)v/\lambda_T^3 \right] \right\}$$

$$\Phi = N\mu = N \left\{ \varepsilon_0 + kT \ln \left[(2S_n + 1)v/\lambda_T^3 \right] \right\} ,$$

mentre per l'energia interna e la capacità termica a volume costante si ottiene subito

$$U_N(T, V) = \frac{3}{2} NkT + N\varepsilon_0 , \quad C_V = \frac{3}{2} Nk .$$

da cui l'entropia

$$S_N(T, V) = Nk \ln \left[(2S_n + 1)v/\lambda_T^3 \right] .$$

Queste formule ci mostrano come il contributo della configurazione elettronica degli atomi dei gas nobili non influisca sulla capacità termica degli stessi. D'altro canto, per esempio, il potenziale chimico di un gas nobile atomico riceve dalla configurazione elettronica il contributo aggiuntivo $\Delta\mu = \varepsilon_0 + kT \ln(2S_n + 1)$ rispetto al caso puntiforme classico.

Nel caso in cui lo stato fondamentale della configurazione elettronica dell'atomo abbia momento angolare orbitale totale nullo $L = 0$ ma momento di spin non nullo $S \neq 0$, come nel caso importante dei vapori dei metalli alcalini, allora lo stato fondamentale della configurazione elettronica non presenterá struttura fina ma degenerazione dovuta allo spin. In tale situazione valgono tutte le formule precedentemente ottenute a patto di sostituire il fattore di degenerazione nucleare con il prodotto $(2S_n + 1)(2S + 1)$.

Se lo stato fondamentale dell'atomo é dotato di *struttura fina*, dovuta agli effetti relativistici che producono gli accoppiamenti detti di *Russel-Saunders* (1925), si deve tenere conto del fatto che le separazioni in energia di questa struttura possono essere, in generale, comparabili con kT ; pertanto, nella funzione di partizione canonica di singola molecola, si dovrá tenere opportunamente conto di tutte le componenti della struttura fine dello stato fondamentale dell'atomo. A titolo d'esempio, nel doppietto dello stato fondamentale dell'atomo di cloro abbiamo $\Delta E_{\text{fina}}/k \approx 1300$ °K, nel tripletto dello stato fondamentale dell'ossigeno monoatomico abbiamo $\Delta E_{\text{fina}}/k \approx 230 \div 320$ °K, mentre nel quintupletto del ferro monoatomico si ha $\Delta E_{\text{fina}}/k \approx 600 \div 1400$ °K.

Come noto [si veda, ad esempio, L.D. Landau & E.M. Lifšits (1976): *Meccanica quantistica - teoria non relativistica*, Editori Riuniti, Roma, §72 pp. 319-324] le componenti della struttura fina si distinguono per i valori del momento angolare totale J dell'atomo, per valori fissati del momento orbitale L e del momento di spin S totali dell'atomo stesso, in modo che $|L - S| \leq J \leq L + S$. Indichiamo l'energie di questi livelli con ε_{0J} , ove $\varepsilon_{0|L-S|} < \varepsilon_{0|L-S|+1} < \dots < \varepsilon_{0L+S}$, e teniamo conto del fatto che ogni livello con dato J risulta $2J + 1$ volte degenerare. Pertanto, la funzione di partizione canonica di singola molecola si scrive in questo caso come

$$Z(T, V) = (2S_n + 1)(V/\lambda_T)^3 \sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J + 1) \exp \{-\beta\varepsilon_{0J}\} .$$

Quest'ultima espressione si semplifica molto in due casi limite. Supponiamo dapprima che la temperatura sia sufficientemente elevata in modo tale che $kT \gg \varepsilon_{0L+S}$. Si potrà allora porre $\exp\{-\beta\varepsilon_{0J}\} \simeq 1$ e la somma su J diviene semplicemente uguale al numero totale delle componenti della struttura fina pari a $(2L+1)(2S+1)$. A temperature elevate avremo dunque una capacità termica a volume costante $C_V = (3/2)Nk$ e un potenziale chimico $\mu = NkT \ln \left[(2L+1)(2S+1)(2s_n+1)v/\lambda_T^3 \right]$.

Nell'altro caso limite, in cui kT risulta piccolo rispetto alle separazioni in energia del multipletto di struttura fina, potremo omettere nella somma su J tutti i termini con l'eccezione della componente di energia più bassa del multipletto di struttura fina, cioè il livello fondamentale dell'atomo ε_{0j} cui corrisponde il momento angolare totale j dell'atomo. In questo limite avremo pertanto una capacità termica a volume costante ancora data da $C_V = (3/2)Nk$ e un potenziale chimico $\mu = N\varepsilon_{0j} + NkT \ln \left[(2j+1)(2s_n+1)v/\lambda_T^3 \right]$.

La conseguenza di quest'analisi è che, in presenza di struttura fina del termine fondamentale dell'atomo, come nel caso dei vapori di metalli alcalini pesanti e dell'ossigeno monoatomico, la capacità termica del gas per valori sufficientemente bassi e sufficientemente alti della temperatura ha un medesimo valore costante ma, per temperature intermedie, essa dipende esplicitamente dalla temperatura, passando per un massimo, a causa del contributo tipicamente quantistico dovuto alla configurazione elettronica.

Problema VI.2 Si consideri un gas ideale biatomico eteronucleare nelle condizioni tali per cui gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda siano trascurabili (gas perfetto di Boltzmann). Studiare la termodinamica di un tale sistema.

Soluzione

Così come non è possibile considerare monoatomico un gas se non a temperature per cui l'energia termica kT risulta piccola rispetto all'energia di ionizzazione dell'atomo, per lo

stesso motivo non si può parlare di gas biatomici o diatomici se non a temperature tali che l'energia termica kT risulti piccola rispetto all'energia di dissociazione della molecola. Per la quasi totalità delle molecole diatomiche si ha $T_{\text{diss}} := k^{-1}E_{\text{diss}} \simeq 14^4 \div 10^5$ °K. Per temperature $T \ll T_{\text{diss}}$ il numero di molecole dissociate risulta insignificante, così come il numero di molecole poste negli stati eccitati dell'operatore hamiltoniano \hat{H} di singola molecola, per il semplice motivo che la separazione in energia tra un qualunque stato eccitato e lo stato fondamentale è comparabile con E_{diss} . Un'importante eccezione è costituita dall'ossigeno biatomico O_2 , in cui la separazione tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato è di circa 0.92×10^{-3} eV mentre $E_{\text{diss}} \simeq 4.74 \times 10^{-3}$ eV.

Il modello di molecola biatomica eteronucleare cui faremo riferimento è quello in cui si hanno due nuclei di diverse masse m_1 ed m_2 che, all'equilibrio, sono posti all'estremità di un manubrio rigido di lunghezza r_0 . I nuclei possono compiere piccole oscillazioni elastiche lungo la direzione del manubrio rigido. La configurazione elettronica fondamentale sarà poi caratterizzata dal momento angolare totale Λ rispetto all'asse del manubrio e dallo spin totale S . Per un tale modello si sa [*cf.* L.D. Landau & E.M. Lifšits (1976): *Meccanica quantistica – teoria non relativistica*, Editori Riuniti, Roma, §82 pp. 374–380] che i livelli energetici relativi della molecola diatomica si possono approssimativamente scrivere come somma di tre parti indipendenti: l'energia elettronica, in cui si include l'interazione coulombiana dei nuclei nella posizione d'equilibrio, l'energia di rotazione del manubrio rigido e l'energia vibrazionale di oscillazione dei nuclei. A tutto ciò si dovrà poi aggiungere l'energia traslazionale del baricentro della molecola.

In definitiva, indicando con $m := m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ la massa ridotta dei due atomi, con $M \simeq m_1 + m_2$ la massa totale della molecola, con $I := m r_0^2$ il momento d'inerzia del manubrio rigido, potremo esprimere con ottima approssimazione lo spettro dell'operatore

hamiltoniano di singola molecola nella forma

$$E_{\mathbf{P},\Lambda,S,K,v} \approx \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \varepsilon_0(\Lambda, S) + \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1) + \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) .$$

Di conseguenza, la funzione di partizione canonica di singola molecola si fattorizza come segue:

$$Z(T, V) \approx V (2\pi M k T / h^3)^{3/2} Z_0(\Lambda, S) Z_{\text{rot}}(T, I) Z_{\text{vib}}(T, \omega) ,$$

dove $Z_0(\Lambda, S)$ é il contributo dovuto alla configurazione elettronica fondamentale della molecola, mentre

$$Z_{\text{rot}}(T, I) = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) \exp \left\{ -\beta \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2I} \right\} ,$$

$$Z_{\text{vib}}(T, \omega) = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \hbar \omega (v + 1/2) \right\} = \frac{\exp \left\{ -\beta \hbar \omega / 2 \right\}}{1 - \exp \left\{ -\beta \hbar \omega \right\}} .$$

Per quanto riguarda il contributo alle funzioni termodinamiche della configurazione fondamentale elettronica si possono sostanzialmente ripetere, *mutatis mutandis*, tutte le considerazioni precedentemente esposte a proposito dei gas monoatomici. La funzione di partizione canonica relativa ai gradi di libert  di rotazione della molecola a manubrio risulta

$$Z_{\text{rot}}(T, I) = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 K(K+1)}{2IkT} \right\} .$$

Se la temperatura é sufficientemente alta in modo che $T \gg \hbar^2/2Ik := T_{\text{rot}}$, allora nella serie che definisce la funzione di partizione canonica saranno i termini con K grande quelli dominanti. Si osservi che, in pratica, questa condizione é sempre verificata per tutti i gas eccetto che per i due isotopi dell'idrogeno. A titolo d'esempio indichiamo i valori della temperatura di rotazione $T_{\text{rot}} = \hbar^2/2Ik$ per alcune molecole:

H₂ 85.4 °K

D₂ 43.0 °K

HD 64.0 °K

N₂ 2.90 °K

O₂ 2.10 °K

Cl₂ 0.36 °K

NO 2.40 °K

HCl 15.2 °K

In questo caso é possibile valutare la funzione di partizione canonica trattando K come una variabile continua e sostituendo la sommatoria con un integrale ricaviamo

$$Z_{\text{rot}}(T, I) \stackrel{\beta\hbar^2 \ll 2I}{\sim} \int_0^\infty dl (2l+1) \exp\left\{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT}\right\} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

e pertanto

$$U_{\text{rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{rot}}(T, I) \stackrel{\beta\hbar^2 \ll 2I}{\sim} NkT .$$

Di conseguenza, quando si considerano temperature non troppo basse, il contributo alla capacità termica del gas che corrisponde alla rotazione dei manubri risulta costante e uguale ad R per una mole di gas, in accordo con il teorema classico di equipartizione. Infatti, il contributo dei gradi di libertà di rotazione alla funzione di partizione canonica classica di un singolo manubrio é dato proprio da

$$Z_{\text{rot}} = \frac{2\pi}{h^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \exp\left\{-\frac{\beta p_\theta^2}{2I}\right\} \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \exp\left\{-\frac{\beta p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}\right\} = \frac{2I}{\beta\hbar^2} .$$

Nell'altro caso limite delle basse temperature $T \ll \hbar^2/2Ik$ é sufficiente tenere conto dei primi due termini della serie che definisce Z_{rot} e quindi

$$Z_{\text{rot}}(T, I) \stackrel{T \ll \hbar^2/2Ik}{\sim} 1 + 3 \exp\{-\hbar^2/IkT\} ,$$

da cui otteniamo il contributo all'entropia

$$S_{\text{rot}} = Nk \left(1 + T \frac{\partial}{\partial T} \right) \ln Z_{\text{rot}}(T, I) \stackrel{\beta \hbar^2 \gg 2I}{\sim} Nk \left(1 + \frac{3\hbar^2}{IkT} \right) \exp \{ -\hbar^2 / IkT \}$$

e alla capacità termica nel regime di basse temperature

$$C_{\text{rot}} \stackrel{\beta \hbar^2 \gg 2I}{\sim} 3Nk \left(\frac{\hbar^2}{IkT} \right)^2 \exp \{ -\hbar^2 / IkT \} .$$

Per quanto riguarda il contributo alle funzioni termodinamiche del gas dato dalle vibrazioni dei nuclei, bisogna subito osservare che quest'ultimo diviene importante per temperature elevate e tali che $kT > \hbar\omega/k$ in quanto, per tutte le molecole diatomiche, risulta $T_{\text{rot}} \ll T_{\text{vib}} := \hbar\omega/k$. A titolo di esempio riportiamo i valori della temperatura di vibrazione T_{vib} per alcune molecole biatomiche:

H₂ 6100 °K

N₂ 3340 °K

O₂ 2230 °K

NO 2690 °K

HCl 4140 °K

Dovremo poi considerare temperature non troppo elevate, comunque molto inferiori alla temperatura di dissociazione, in modo tale che le vibrazioni dei nuclei si possano sempre considerare come piccole oscillazioni armoniche intorno alla posizione d'equilibrio in cui i nuclei distano r_0 l'uno dall'altro. In definitiva, nell'intervallo $T_{\text{vib}} < T \ll T_{\text{diss}}$ dovremo tenere conto della funzione di partizione canonica di vibrazione: vale a dire

$$Z_{\text{vib}}(T, \omega) = \frac{\exp \{ -\beta \hbar \omega / 2 \}}{1 - \exp \{ -\beta \hbar \omega \}}$$

da cui l'energia libera

$$F_{\text{vib}} = N\hbar\omega/2 + NkT \ln(1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}) ,$$

l'entropia

$$S_{\text{vib}} = -Nk \ln(1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}) + \frac{N\beta\hbar\omega \exp\{-\beta\hbar\omega\}}{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}} ,$$

l'energia interna

$$U_{\text{vib}} = \frac{N\hbar\omega \exp\{-\beta\hbar\omega\}}{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}}$$

e la capacità termica di vibrazione

$$C_{\text{vib}} = \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{\exp\{\beta\hbar\omega\}}{(1 - \exp\{\beta\hbar\omega\})^2} .$$

Si osservi poi che la capacità termica di vibrazione si annulla esponenzialmente per temperature basse e tende al valore classico Nk per temperature alte. Risulta quantunque che, a temperature sufficientemente elevate, gli effetti di anarmonicità delle oscillazioni così come l'interazione tra i modi normali di vibrazione e quelli di rotazione cominciano a divenire importanti e non trascurabili. Si può mostrare [*cfr.* L.D. Landau & E.M. Lifchitz (1967): *Physique Statistique*, Editions MIR, Mosca, §49, pp. 170–173] che il contributo di questi effetti alla capacità termica è approssimativamente proporzionale alla temperatura.

Problema VI.2 Si consideri un gas ideale poliatomico eteronucleare nelle condizioni tali per cui gli effetti quantistici dovuti alle proprietà di simmetria della funzione d'onda siano trascurabili (gas perfetto di Boltzmann). Studiare la termodinamica di un tale sistema.

Soluzione

Nel caso di un gas poliatomico si possono sostanzialmente ripetere, *mutatis mutandis*, tutte le considerazioni esposte a proposito dei gas diatomici. Le peculiarità dei gas poliatomici sono le seguenti.

- (i) I gradi di libertà di rotazione di una molecola poliatomica sono generalmente tre, a parte i rari casi di simmetrie e allineamenti particolari. La rotazione delle molecole dei gas poliatomici può sempre essere considerata classica in quanto, a causa dei grandi momenti principali d'inerzia delle molecole, le temperature di rotazione risultano essere estremamente basse, con l'unica eccezione del metano CH_4 per cui $T_{\text{rot}} \simeq 50 \text{ }^\circ\text{K}$.
- (ii) Per quanto riguarda i gradi di libertà di vibrazione, in una molecola costituita da n atomi essi risultano evidentemente pari a $3n - 6$. Indicando con ω_α , $\alpha = 1, 2, \dots, 3n - 6$, le frequenze principali di oscillazione dei nuclei attorno alle rispettive posizioni d'equilibrio, per temperature alte seppure molto inferiori alla temperatura di dissociazione della molecola – sempre dell'ordine di $T_{\text{diss}} \approx 10^4 \div 10^5 \text{ }^\circ\text{K}$ – potremo scrivere

$$F_{\text{vib}} = N \sum_{\alpha=1}^{3n-6} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_\alpha + kT \ln \left(1 - \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega_\alpha}{kT} \right\} \right) \right]$$

da cui si ottengono facilmente tutte le altre funzioni termodinamiche.