

Simmetrizzazione delle funzioni d'onda di particelle identiche

(Le note seguenti aiutano ad introdurre lo studio del caso di particelle identiche (Griffiths 5.2 e 5.3)

e la trattazione degli atomi con N elettroni (McQuarrie cap. 9))

Per poter descrivere un sistema composto da più particelle identiche (ad esempio elettroni), dobbiamo attenerci al principio di simmetrizzazione delle funzioni d'onda, che di fatto è un postulato della meccanica quantistica:

Postulato 5. Gli stati permessi in un sistema di particelle identiche rispettano il principio di simmetria per scambio di particelle. In particolare sono simmetrici se le particelle sono a spin intero (bosoni); antisimmetrici se le particelle hanno spin semintero (fermioni).

Vediamo cosa significa e cosa comporta questo postulato e lo vediamo nel caso specifico degli elettroni (spin $\frac{1}{2}$), che è il caso più importante.

Innanzitutto dobbiamo introdurre il concetto di spin-orbitale. Abbiamo visto che atomi idrogenoidi hanno orbitali atomici definiti da tre numeri quantici, n, l, m_l . L'orbitale si può indicare con il simbolo ket $|nlm_l\rangle$. In ognuno di questi orbitali però, l'elettrone può avere due diversi stati di spin, con componente z di spin $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. Per descrivere pienamente lo stato dovrò indicare perciò in quale stato di spin l'elettrone vive in un certo orbitale atomico. L'osservabile S_z , componente z dello spin, entra perciò a far parte del CSCO dei sistemi di atomi idrogenoidi. Si assume che gli stati possano essere espressi come le funzioni d'onda orbitaliche $|nlm_l\rangle$ moltiplicate per lo stato di spin, ovvero:

$$|nlm_l m_s\rangle = |nlm_l\rangle |m_s\rangle$$

Gli stati di così definiti sono gli spin-orbitali.

Essi definiscono una base ortonormale completa per lo spazio delle funzioni d'onda degli atomi idrogenoidi.

Consideriamo ora l'atomo di elio ($Z=2$). Vedremo che l'hamiltoniana per esso non è risolvibile e ci sono dei metodi per arrivare a delle soluzioni approssimative. Proviamo però a costruire una possibile funzione d'onda per il suo stato fondamentale.

Diciamo che la funzione d'onda la scriviamo come il prodotto dei due spin-orbitali che gli elettroni occupano. Abbiamo diverse possibilità, ma siccome stiamo cercando lo stato fondamentale, ragionevolmente pensiamo che entrambi occupino il livello più basso e quindi entrambi siano nello stato orbitalico $1s$ ($|100\rangle$). Assumiamo poi che uno sia spin *up* α e l'altro spin *down* β . Quindi il primo elettrone (elettrone 1) sarà nello spinorbitale $\psi_{1s}\alpha$ ($|100\frac{1}{2}\rangle$); il secondo (elettrone 2) sarà nello spin-orbitale $\psi_{1s}\beta$ ($|100-\frac{1}{2}\rangle$). La funzione d'onda sarà:

$$\psi(1,2) = \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\beta(2) \quad (1)$$

Il problema della (1) però è che non soddisfa il postulato 5. Infatti se scambio gli elettroni tra loro ottengo

$$\psi(2,1) = \psi_{1s}(2)\alpha(2)\psi_{1s}(1)\beta(1) \neq -\psi(1,2)$$

Alla base della richiesta di simmetrizzazione delle funzioni d'onda del postulato, c'è una questione legata al fatto che se ho particelle identiche, esse sono di fatto indistinguibili in meccanica quantistica. Non posso,

nel nostro esempio dell'atomo di elio, etichettare gli elettroni con le label 1 e 2 e considerarli distinguibili come fossi in meccanica classica. Questo vuol dire che deve essere $|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$ ovvero che la probabilità di trovare le particelle 1 e 2 in una certa configurazione è la stessa che quella di trovarle nella configurazione in cui le scambio.

Costante di normalizzazione a parte, il modo per costruire delle funzioni d'onda simmetriche per scambio a partire dalla (1) è definire:

$$\psi_{\pm}(1,2) = \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\beta(2) \pm \psi_{1s}(1)\beta(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2) \quad (2)$$

Delle due, $\psi_{-}(1,2)$ è antisimmetrica e quindi valida per il caso di fermioni.

$$\psi_{-}(1,2) = \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\beta(2) - \psi_{1s}(1)\beta(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2) \quad (3)$$

Si noti che nel caso specifico che stiamo analizzando (stato fondamentale dell'elio, 2 elettroni con lo stesso orbitale), nella (3) posso raccogliere a fattor comune la parte orbitale e scrivere

$$\psi_{-}(1,2) = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

separando la parte orbitale dalla parte di spin. Questo però in generale non si può fare. Vedremo nella prossima sezione come si costruiscono in generale delle funzioni antisimmetriche.

La forma della funzione d'onda espressa dalla (3) contiene un'informazione fondamentale. Se fossimo partiti considerando entrambi gli elettroni non solo nello stesso orbitale ma anche con lo stesso stato di spin (esempio entrambi spin up, cioè in α), la (3) darebbe $\psi_{-}(1,2) = 0$.

Ovvero, 2 fermioni non possono occupare lo stesso spin-orbitale. Questo è il **Principio di esclusione di Pauli**, che è evidentemente una conseguenza del postulato 5. Il principio di Pauli ci insegna come possiamo disporre degli elettroni (in generale dei fermioni identici) a formare lo stato del sistema ed è alla base della struttura elettronica degli atomi. Esso spiega perché se ho N elettroni devo disporli su orbitali atomici diversi e non possono ad esempio occupare tutti l'orbitale corrispondente allo stato fondamentale.

Funzioni di stato per N fermioni identici: Determinanti di Slater

C'è un modo per generalizzare la scrittura delle funzioni antisimmetriche per N particelle partendo da altrettanti spin-orbitali ed è l'utilizzo dei cosiddetti determinanti di Slater. Vediamolo prima di nuovo per il caso N=2 che abbiamo appena affrontato. Gli spin orbitali sono $\psi_{1s}\alpha$ e $\psi_{1s}\beta$.

Si scrive la matrice in cui le colonne sono un certo orbitale e ad ogni riga si cambia la particella:

$$\begin{pmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{pmatrix}$$

La funzione d'onda antisimmetrica si ottiene scrivendo il determinante di tale matrice, per un fattore di normalizzazione:

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (4)$$

La relazione precedente è equivalente alla (3) con in più la normalizzazione corretta.

La generalizzazione a N particelle che occupino N spin orbitali u_i diventa:

$$\psi(1,2, \dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_N(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_1(N) & u_2(N) & \dots & u_N(N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

La (5) fornisce una funzione d'onda antisimmetrica per scambio di particelle (proprietà del determinante: se scambio due righe della matrice il determinante cambia di segno) e quindi compatibile con il postulato 5.

Attenzione: nella (5) sono sempre gli spin-orbitali a comparire (gli u_j hanno sia la parte orbitale che quella di spin) perché la funzione d'onda deve essere antisimmetrica considerando sia la parte di spin che la parte orbitale.

Esempio: stato fondamentale dell'atomo di elio

L'esempio da cui siamo partiti, lo stato fondamentale dell'atomo di elio, costituisce un caso speciale in quanto gli orbitali che mi entrano nel determinante di Slater sono uguali, sono entrambi di tipo 1s. Come abbiamo visto in precedenza, questo fa sì che, una volta che scrivo il determinante e quindi la funzione d'onda, i termini orbitali si possano separare da quelli di spin. Infatti, riprendendo la funzione d'onda data dalla (4):

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\beta(2) - \psi_{1s}(2)\alpha(2)\psi_{1s}(1)\beta(1)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \end{aligned} \quad (6)$$

dove sono evidenziate in blu la parte orbitale e in rosso la parte di spin. Per sistemi a più particelle, questa divisione NON è possibile. Questa caratteristica viene quasi sempre sfruttata nei testi (vd anche Griffiths) per trattare l'atomo di elio prima ignorando lo spin e proponendo una soluzione orbitale data dal prodotto degli orbitali. Tale funzione è simmetrica per scambio degli elettroni e quindi da sola non sarebbe adeguata a descrivere lo stato di due elettroni. In un secondo momento si introduce quindi la parte di spin, che è antisimmetrica e quindi si ottiene la soluzione giusta. Qui siamo partiti direttamente dalle richieste del postulato (5) e abbiamo ottenuto la (6) come soluzione accettabile. Si noti che la parte di spin è la soluzione di stato di singoletto che abbiamo incontrato quando abbiamo affrontato lo spin di un sistema di due particelle (Griffiths 4.4.3). Gli elettroni nello stato fondamentale dell'elio sono in uno stato di singoletto, e questo è richiesto dal postulato 5.