

CAPITOLO II

ATOMI A MOLTI ELETTRONI

Prima di passare allo studio degli atomi a molti elettroni è bene richiamare alcuni proprietà importanti dei sistemi quantistici composti da più particelle identiche.

2.1 SISTEMI QUANTISTICI COMPOSTI DA PARTICELLE IDENTICHE E CONSEGUENZE DELL'INDISTINGUIBILITÀ

Come è noto in Meccanica Quantistica il principio di indeterminazione vieta la conoscenza simultanea dei valori di una coppia di variabili coniugate (ad esempio q_x e p_x della i -esima particella). Il concetto di traiettoria perde quindi di significato e diventa impossibile distinguere particelle identiche.

In virtù di questo fatto, se consideriamo un sistema composto da N particelle identiche, la funzione d'onda del sistema Ψ deve essere tale che non sia possibile rilevare sperimentalmente alcuna differenza quando due sistemi differiscono solo per una permutazione degli indici delle particelle. In particolare, questo deve essere vero per l'osservabile più direttamente legato alla Ψ :

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N)|^2$$

che caratterizza la distribuzione di probabilità di trovare le varie particelle in funzione delle loro coordinate, spaziali \vec{r}_i e di spin \vec{s}_i . Quindi $|\Psi|^2$ deve essere invariante rispetto a tutte le possibili permutazioni delle coordinate stesse. D'altra parte, notiamo che una qualunque permutazione delle coordinate spaziali e di spin, e quindi degli indici, delle particelle può essere ottenuta tramite un certo numero di scambi degli indici di coppie di particelle. Pertanto, per particelle con spin intero o semi-intero, si può dimostrare¹ che la richiesta di **invarianza del modulo quadro** della funzione d'onda comporta la richiesta che la **funzione d'onda resti invariata o cambi di segno per una qualunque operazione del tipo:**

$$(\vec{r}_1, \vec{s}_1) \leftrightarrow (\vec{r}_2, \vec{s}_2)$$

¹ NOTA

A rigore, dovendo $|\Psi|^2$ restare invariato, questo comporta solo che Ψ viene modificata di un fattore di fase. Tuttavia per particelle con spin intero o semi-intero si può vedere che questa fase deve essere reale e pertanto essa deve valere ± 1 . La dimostrazione è semplice nel caso di due particelle. Indichiamo con $\Psi(1,2)$ la funzione d'onda del sistema e con 1 e 2 l'insieme delle coordinate spaziali e di spin della particella 1 e della particella 2 rispettivamente. Scambiando $1 \leftrightarrow 2$ avremo:

$$\Psi(2,1) = e^{ia} \Psi(1,2)$$

Ma scambiando di nuovo le coordinate, la Ψ deve ritornare nello stato iniziale, cioè avremo

$$\Psi(1,2) = e^{ia} e^{ia} \Psi(1,2) = e^{2ia} \Psi(1,2) \Rightarrow e^{2ia} = 1 \Rightarrow e^{ia} = \pm 1$$

Se Ψ rimane invariata per effetto dello scambio di una coppia di particelle si dice che Ψ è **simmetrica** rispetto a tale operazione, se Ψ cambia di segno per effetto di un tale scambio si dice che Ψ è **antisimmetrica**.

Il carattere simmetrico o antisimmetrico di Ψ dipende dalla natura delle particelle. Nell'ambito della Teoria Quantistica dei Campi si può dimostrare che i sistemi composti da particelle con **spin intero o nullo** sono descritti da funzioni d'onda di tipo simmetrico e sono detti sistemi **bosonici** (e le particelle vengono chiamate **bosoni**) mentre i sistemi composti da particelle con spin semi-intero sono descritti da funzioni d'onda di tipo antisimmetrico e sono detti sistemi **fermionici** (le particelle sono chiamate in questo caso **fermioni**).

Il perché di questa terminologia è dovuto al tipo di distribuzione statistica che descrive i due sistemi. Infatti, il **carattere di simmetria di Ψ ha una profonda influenza sulle proprietà statistiche** dei sistemi composti da N particelle identiche e determina drasticamente le proprietà di tali sistemi e quindi della materia.

Consideriamo ora **due particelle identiche non interagenti** fra di loro e sottoposte ad un potenziale esterno (non dipendente dal tempo). Adottando le seguenti notazioni:

$$1 \equiv (\vec{r}_1, \vec{s}_1) \text{ e } 2 \equiv (\vec{r}_2, \vec{s}_2)$$

l'equazione di Schrödinger stazionaria per il sistema è:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_2}^2 + V(1) + V(2) \right] \Psi(1,2) = E\Psi(1,2) \quad (1)$$

Da un punto di vista matematico, possiamo scrivere l'operatore come somma di due operatori, uno che agisce sulle coordinate spaziali e di spin della particella 1 e l'altro che agisce sulle coordinate spaziali e di spin della particella 2:

$$\hat{H} = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_1}^2 + V(1) \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_2}^2 + V(2) \right) \right] = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

Definendo inoltre φ come autostato dell'equazione a singola particella:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}, \vec{s}) \right] \varphi_{n_1 n_2 n_3 m_s}(\vec{r}, \vec{s}) = E_{n_1 n_2 n_3 m_s} \varphi_{n_1 n_2 n_3 m_s}(\vec{r}, \vec{s}) \quad (2)$$

la funzione seguente rappresenta, da un punto di vista strettamente matematico, una soluzione possibile della (1):

$$\Psi(1,2) = \varphi_{n_1 n_2 n_3 m_s}(1) \varphi_{n'_1 n'_2 n'_3 m'_s}(2) \equiv \varphi_\alpha(1) \varphi_\beta(2) \quad (3)$$

dove $\alpha \equiv n_1 n_2 n_3 m_s$ e $\beta \equiv n'_1 n'_2 n'_3 m'_s$ sono due set di numeri quantici. Nel caso di fermioni deve valere la condizione $\alpha \neq \beta$ imposta dal Principio di Pauli. Tuttavia Ψ , pur essendo una soluzione matematicamente accettabile, non ha nessuna simmetria per lo scambio $1 \leftrightarrow 2$; infatti:

$$\Psi(2,1) = \varphi_\alpha(2) \varphi_\beta(1) \neq \varphi_\alpha(1) \varphi_\beta(2) = \Psi(1,2)$$

A questo punto è quindi conveniente trattare separatamente i due casi di sistema fermionico e di sistema bosonico.

2.2 SISTEMI FERMIONICI

Se le due particelle sono fermioni possiamo costruire una funzione d'onda antisimmetrica rispetto alla permutazione $1 \leftrightarrow 2$ nel seguente modo:

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2) - \varphi_\beta(1)\varphi_\alpha(2)] \quad (4)$$

Il fattore $\frac{1}{\sqrt{2}}$ deriva¹ dalla condizione di normalizzazione:

$$\langle \Psi_A, \Psi_A \rangle = \sum_{\bar{s}_1} \sum_{\bar{s}_2} \int |\Psi_A|^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2$$

dove per le coordinate di spin (variabile discreta) il simbolo di sommatoria compare al posto del simbolo di integrazione. Quindi la Ψ antisimmetrica di due particelle non interagenti e negli stati di singola particella φ_α e φ_β si può scrivere come:

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(1) & \varphi_\beta(1) \\ \varphi_\alpha(2) & \varphi_\beta(2) \end{vmatrix} \quad (5)$$

dove il determinante che figura nella (5) è detto **determinante di Slater**. Prima di generalizzare al caso di più particelle facciamo alcune osservazioni importanti.

1. Le funzioni d'onda $\varphi_\alpha(1) = \varphi_{n_1 n_2 n_3 s}(\bar{r}_1, \bar{s}_1)$ sono dette **funzioni d'onda di particella singola**. Siccome dipendono dalle coordinate spaziali e dalle coordinate di spin si chiamano anche **spin-orbitali**. Quando nell'operatore hamiltoniano non ci sono termini che accoppiano lo spin con le coordinate spaziali (quindi stiamo trascurando l'interazione spin-orbita) allora possiamo scrivere l'operatore hamiltoniano di singola particella nel seguente modo:

¹ Infatti, utilizzando l'espressione (4) per la Ψ_A abbiamo:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A, \Psi_A \rangle &= \sum_{\bar{s}_1, \bar{s}_2} \frac{1}{2} \int d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 [\varphi_\alpha^*(1)\varphi_\beta^*(2) - \varphi_\beta^*(1)\varphi_\alpha^*(2)] \cdot [\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2) - \varphi_\beta(1)\varphi_\alpha(2)] = \\ &= \sum_{\bar{s}_1, \bar{s}_2} \frac{1}{2} \left\{ \int |\varphi_\alpha(1)|^2 d\bar{r}_1 \int |\varphi_\beta(2)|^2 d\bar{r}_2 + \int |\varphi_\beta(1)|^2 d\bar{r}_1 \int |\varphi_\alpha(2)|^2 d\bar{r}_2 - \right. \\ &\quad \left. - \int \varphi_\alpha^*(1)\varphi_\beta(1) d\bar{r}_1 \int \varphi_\beta^*(2)\varphi_\alpha(2) d\bar{r}_2 - \int \varphi_\beta^*(1)\varphi_\alpha(1) d\bar{r}_1 \int \varphi_\alpha^*(2)\varphi_\beta(2) d\bar{r}_2 \right\} \end{aligned}$$

Ma le φ costituiscono un set ortonormale: $\langle \varphi_\alpha(1), \varphi_\beta(1) \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ oppure, esplicitamente:

$$\langle \varphi_{n_1 n_2 n_3 s}(\bar{r}_1, \bar{s}_1), \varphi_{n'_1 n'_2 n'_3 s'}(\bar{r}_1, \bar{s}_1) \rangle = \sum_{\bar{s}_1} \int d\bar{r}_1 \varphi_{n_1 n_2 n_3 s}^*(\bar{r}_1, \bar{s}_1) \varphi_{n'_1 n'_2 n'_3 s'}(\bar{r}_1, \bar{s}_1) = \delta_{ss'} \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \delta_{n_3 n'_3}$$

pertanto:

$$\langle \Psi_A, \Psi_A \rangle = \frac{1}{2} (1 + 1 - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\beta\alpha} - \delta_{\beta\alpha} \delta_{\alpha\beta}) = 1 \quad (\text{per } \alpha \neq \beta)$$

$$\hat{h} = \hat{h}_{spaziali} + \hat{h}'_{spin}$$

è possibile **separare** le variabili e scrivere φ come:

$$\varphi_a(1) = \varphi_{n_1 n_2 n_3 m_s}(\vec{r}_1, \vec{s}_1) = \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1) \chi_{m_s}(\vec{s}_1) \quad (6)$$

Nella (6) $\psi(\vec{r})$ è chiamato **orbitale** mentre $\chi(\vec{s})$ sono gli autostati degli operatori di spin \hat{s}^2 e \hat{s}_z .

2. Le espressioni (4) o (5) sono soluzioni esatte dell'equazione di Schrödinger (1) (posto che le φ siano soluzioni della (2)). Ma la (1) si riferisce al caso di **particelle non interagenti**, cioè al caso in cui l'energia potenziale del sistema composto dalle due particelle è della forma:

$$V = V(1) + V(2)$$

Tuttavia, in generale le particelle di un sistema fisico interagiscono fra loro. In questo caso, come vedremo in seguito, è possibile introdurre un **Campo Medio Efficace** in grado di tener conto, in maniera approssimata ma matematicamente conveniente, dell'interazione fra le particelle. Si può cioè introdurre l'**approssimazione a particelle non interagenti** (anche detta a particelle indipendenti) e considerare ogni particella sottoposta ad un potenziale, che possiamo trattare come un potenziale "esterno", e che esprime il campo medio agente su ogni particella come risultato dell'interazione con tutte le altre particelle oltre che con un eventuale campo realmente esterno. Su questo argomento torneremo nel prossimo capitolo. Per il momento quindi tratteniamo l'informazione che è possibile, sia pure in maniera approssimata, scrivere la funzione d'onda di un sistema di due fermioni interagenti fra di loro nella maniera espressa dalla (4) o (5) in modo da soddisfare automaticamente la richiesta di antisimmetria. Sottolineamo tuttavia che le (4) e (5) sono in generale **espressioni approssimate**.

3. Le (4) e (5) soddisfano automaticamente il **Principio di Pauli**:

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(1) & \varphi_\beta(1) \\ \varphi_\alpha(2) & \varphi_\beta(2) \end{vmatrix}$$

Infatti, quando $\alpha = \beta$ allora $\Psi_A(1,2) = 0$. E' tuttavia importante sottolineare un'altra conseguenza dell'antisimmetria della funzione d'onda di un sistema fermionico:

$$\text{se } 1 = 2, \quad \text{cioè se } (\vec{r}_1, \vec{s}_1) \equiv (\vec{r}_2, \vec{s}_2) \Rightarrow \Psi_A(1,2) = 0$$

Due fermioni con lo stesso spin non possono quindi trovarsi nella stessa posizione; è come se ci fosse una forza repulsiva tra due fermioni con lo stesso spin, anche su questo argomento ritorneremo nel seguito, ma è importante sottolineare subito questa conseguenza

della richiesta di antisimmetria per la funzione d'onda fermionica che è alla base delle cosiddette **“forze” di scambio**.

In generale, nel caso di **N fermioni identici non interagenti** oppure nel caso di N fermioni identici **interagenti** ma descritti adottando **l'approssimazione a particelle indipendenti**, la Ψ_A può essere scritta come:

$$\Psi_A(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_\beta(1) & \cdots & \varphi_\xi(1) \\ \varphi_a(2) & \varphi_\beta(2) & \cdots & \varphi_\xi(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \varphi_a(N) & \varphi_\beta(N) & \cdots & \varphi_\xi(N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Anche in questo caso è automaticamente soddisfatto il Principio di Pauli. Come vedremo in seguito, l'espressione (8) della funzione d'onda di un sistema fermionico, può anche essere assunta come punto di partenza per un altro tipo di approccio in cui le particelle **non sono assunte indipendenti, nemmeno formalmente**, ed in cui si tiene conto, sia pure parzialmente, degli **effetti a multi-corpi** (infatti la (8) può essere assunta come *trial function* di una procedura variazionale, senza bisogno di introdurre *a priori* un campo medio). In ogni caso va sottolineato che il determinante di Slater fornisce solo una delle possibili espressioni di una Ψ antisimmetrica e che esistono altri modi, più generali, di esprimere Ψ (per esempio come combinazione lineare di determinanti di Slater).

In conclusione, il principio di Pauli può quindi essere generalizzato nella richiesta che la funzione d'onda di un sistema di N Fermioni identici sia antisimmetrica rispetto allo scambio di una qualunque coppia di particelle. Questa richiesta è, come abbiamo già detto, del tutto generale e vale anche quando non è possibile usare l'approssimazione a particelle non interagenti (e pertanto non è possibile attribuire dei numeri quantici che definiscono lo stato di una singola particella) cioè quando occorre tenere conto degli effetti a multi-corpi. Per questo, oltre naturalmente per il fatto che si riferisce NON solo agli elettroni in un atomo ma ad un qualunque sistema fermionico, questa formulazione del Principio di Pauli viene detta **formulazione forte del principio di Pauli**.

2.3 SISTEMI BOSONICI

Consideriamo ora un sistema composto da N Bosoni identici ed evidenziamo una conseguenza importante della richiesta di simmetria della Ψ per l'operazione di scambio di una coppia di particelle. Consideriamo dapprima il caso di **due Bosoni identici e non interagenti fra loro**. In questo caso possiamo scrivere la funzione d'onda del sistema come:

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_\beta(2) + \varphi_\beta(1)\varphi_a(2)] \quad (9)$$

Vediamo che cosa succede quando tutti e due i bosoni si trovano nello stesso stato, cioè quando $a = \beta$:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_a(1)\varphi_a(2)] = \frac{2}{\sqrt{2}} \varphi_a(1)\varphi_a(2) = \sqrt{2}\varphi_a(1)\varphi_a(2)$$

Notiamo che in assenza della condizione di indistinguibilità, in altri termini per particelle “classiche” cioè distinguibili, potremmo scrivere $\Psi_{classica}(1,2) = \varphi_\alpha(1)\varphi_\alpha(2)$ pertanto:

$$\Psi_S = \sqrt{2}\Psi_{classica}$$

e quindi:

$$|\Psi_S|^2 = 2|\Psi_{classica}|^2$$

Allo stesso modo, per **tre bosoni** abbiamo:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_{n=1}^{3!} \hat{P}_n \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)\varphi_\gamma(3)$$

dove \hat{P}_n è **l'operatore di permutazione degli indici di una coppia di particelle** e la somma nell'espressione sopra scritta è su tutte le possibili permutazioni delle 3 particelle. Abbiamo 3! termini del tipo $\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)\varphi_\gamma(3)$ quindi, per $\alpha = \beta = \gamma$ abbiamo:

$$\Psi_S = \sqrt{3!}[\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)\varphi_\gamma(3)] = \sqrt{3!}\Psi_{classica}$$

cioè

$$|\Psi_S|^2 = 3!|\Psi_{classica}|^2$$

Questo risultato si può estendere al caso di **N bosoni identici non interagenti** nello stesso stato: infatti si può mostrare che la probabilità di avere n bosoni identici nello stesso stato è $n!$ volte la probabilità che si riscontrerebbe per n particelle identiche “classiche” (nel senso di distinguibili). In particolare, notiamo che per particelle classiche non interagenti si avrebbe:

$$P_n^{class} = (P_1)^n$$

cioè la probabilità di trovare le n particelle in un determinato stato è data dal prodotto delle probabilità di trovare ognuna delle particelle in quello stato, cioè **in meccanica classica non c'è correlazione fra l'occupazione degli stati da parte di particelle non interagenti**. Mentre, per n bosoni non interagenti in uno stesso stato si ha:

$$P_n^{bosoni} = n!P_n^{class} = n!(P_1)^n$$

Allo stesso modo, per $(n + 1)$ bosoni abbiamo:

$$P_{n+1}^{bosoni} = (n + 1)!P_{n+1}^{class} = (n + 1)n!(P_1)^{n+1} = (n + 1)n!(P_1)^n P_1$$

ovvero:

$$\boxed{P_{n+1}^{bosoni} = (n + 1)P_1 P_n^{bosoni}} \quad (10)$$

Questo significa che più bosoni ci sono in uno stato, più alta è la probabilità di trovarne altri in quello stesso stato. Possiamo anche riscrivere la (10) come:

$$\boxed{\frac{P_{n+1}^{bosoni}}{P_n^{bosoni}} = (n + 1)P_1} \quad (11)$$

il coefficiente $(n + 1)$ si dice **fattore di esaltazione bosonica**.

E' il caso, dunque, di sottolineare questa importante differenza fra un sistema di particelle non interagenti (gas ideale) di tipo classico e un gas ideale fermionico oppure bosonico.

In un gas ideale classico, le particelle sono **realmente indipendenti**, nel senso che la presenza di una particella in uno stato non influenza la probabilità delle altre di occupare lo stesso stato: le probabilità di occupazione degli stati di particella singola sono indipendenti!

In un gas ideale fermionico, invece, la presenza di una particella in uno stato influenza negativamente la probabilità di presenza di altre particelle nello stesso stato: se lo stato è occupato da una particella non può essere occupato da altre.

In un gas ideale bosonico, infine, la presenza di una particella in un dato stato influenza positivamente la probabilità di presenza di altre particelle nello stesso stato: maggiore è il numero di particelle che occupano un dato stato, maggiore sarà la probabilità che altre particelle occupino quello stesso stato.

Pertanto, **per sistemi quantistici**, esiste sempre una **correlazione nella occupazione degli stati di particella singola anche se le particelle sono non interagenti o trattate come tali**.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI:

- 1) A. Messiah, Mécanique Quantique, vol. I e II, Ed. Dunod, Paris, 1969.
- 2) M. Weissbluth, Atoms and Molecules, Ed. Academic Press, New York, 1978.
- 3) J. C. Slater, Teoria Quantistica della Materia, Ed. Zanichelli, Bologna, 1985.
- 4) J.J. Brehm, W.J. Mullin, Introduction to the Structure of Matter, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1989.
- 5) R. Eisberg, R. Resnick, Quantum physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- 6) L. Landau, E. Lifchitz, Mécanique Quantique, Course en Physique Théorique, vol. III, Ed. MIR.