

1 Particelle identiche (non interagenti)

Abbiamo visto piu' e piu' volte che quando l' Hamiltoniana e' somma di Hamiltoniane indipendenti gli autovalori del sistema sono scrivibili come somma di autovalori delle Hamiltoniane indipendenti e l' autofunzione come prodotto delle autofunzioni delle Hamiltoniane indipendenti.

Un caso in cui questo si applica e' il caso di un sistema di N particelle quantistiche descritte dalla stessa hamiltoniana.

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + V(\mathbf{R}_i) \right)$$

con

$$E = \sum_i \epsilon_i \quad \psi(\{\mathbf{R}_i\}) = \prod \psi_i(\mathbf{R}_i)$$

dove ϵ_i e ψ_i sono l' autovalore e la corrispondente autofunzione della particella i -esima.

Ma che succede se le particelle sono indistinguibili ? Come possiamo dire chi e' chi se non abbiamo modo di seguire l' identita' delle particelle nel tempo ? Quello che possiamo sicuramente misurare e' la probabilita' di trovare una particella in un luogo, non certo quale specifica particella e'. Questo fa si che la funzione d' onda al quadrato debba essere invariante per scambio di particelle.

Guardiamo nello specifico il caso di due particelle, trascurando lo spin. La Hamiltoniana e' invariante per scambio di particelle. Quindi, anche la densita' di probabilita' di trovare la particella 1 in \mathbf{r}_1 e la 2 in \mathbf{r}_2 deve rimanere identica per scambio di particelle. Quindi

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2$$

Ne consegue che $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\phi} \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ In piu', se permuto due volte, devo tornare alla stessa funzione d'onda, per cui $e^{2i\phi} = 1$. Formalmente questo si puo' scrivere definendo un operatore permutazione \mathcal{P}_{12} la cui azione e'

$$\mathcal{P}_{12} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

L' applicazione successiva di \mathcal{P}_{12}

$$\mathcal{P}_{12}^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Questa ultima relazione puo' essere vista come una equazione con autovalore 1. Quindi l'autovalore di \mathcal{P}_{12} puo' essere solo ± 1 . Dunque,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

La invarianza della Hamiltoniana per scambio di particelle dunque pone un vincolo notevole alla funzione d'onda, che puo' essere solo simmetrica (+1) o anti-simmetrica (-1) per scambio di particelle.

Se includiamo lo spin, lo scambio include anche la variabile di spin, ma resta sempre valido che una funzione d'onda può essere solo simmetrica (+1) o anti-simmetrica (-1) per scambio di particelle. La teoria quantistica relativistica mostra che le proprietà di simmetria per scambio (il + od il -) sono legate allo spin. Particelle con spin semi-intero (fermioni) hanno funzioni d'onda antisimmetriche (-), mentre particelle con spin intero (bosoni) hanno funzioni d'onda simmetriche (+)

Per chiarire il profondo effetto di questa regola, guardiamo le possibili funzioni d'onda di un sistema a due particelle.

Se le due particelle sono in stati diversi, α e β la funzione d'onda per particelle distinguibili $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ va mescolata con $\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)$ per ottenere una funzione d'onda simmetrica o antisimmetrica, dipendentemente dal tipo di particella (bosone o fermione)

$$\psi(1,2)_{fermione} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)]$$

$$\psi(1,2)_{bosone} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)]$$

Il caso di due orbitali uguali $\beta = \alpha$ è più sorprendente. Nel caso di bosoni, se poniamo $\beta = \alpha$ troviamo una funzione simmetrica,

$$\psi(1,2)_{bosone} = \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)$$

ma nel caso dei fermioni, tale funzione d'onda non esiste. In modo semplice, si dice che i bosoni possono occupare lo stesso stato, mentre i fermioni non possono.

1.1 Fermioni: Determinante di Slater

Per generalizzare a molte particelle, occorre trovare una maniera conveniente di antisimmetrizzare la funzione d'onda, in modo che essa descriva propriamente l'aspetto fermionico del sistema.

Utilizziamo gli operatori di permutazione, operatori che scambiano l'identità delle particelle, applicati alla funzione d'onda per particelle distinguibili. In termini di questi operatori, una maniera di scrivere la funzione d'onda antisimmetrizzata è data dalla scrittura

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_1^{N!} (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\gamma(q_N)$$

dove P indica una delle possibili $N!$ permutazioni delle N coordinate q (posizione e spin). Il termine $(-1)^P$ è un simbolo per +1 o -1 in base al numero pari o dispari di permutazioni. Ad esempio, per $N = 3$, P include

$$123, 213, 321, 132, 231, 312$$

e

$$\psi(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}}(1 - P_{12} - P_{13} - P_{23} + P_{23}P_{12} + P_{23}P_{13})u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2)u_\gamma(q_3)$$

e la funzione d'onda e'

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}}[& u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2)u_\gamma(q_3) - u_\alpha(q_2)u_\beta(q_1)u_\gamma(q_3) - \\ & u_\alpha(q_3)u_\beta(q_2)u_\gamma(q_1) - u_\alpha(q_1)u_\beta(q_3)u_\gamma(q_2) + u_\alpha(q_2)u_\beta(q_3)u_\gamma(q_1) + u_\alpha(q_3)u_\beta(q_1)u_\gamma(q_2)] \end{aligned}$$

Utilizzando le proprieta' dei determinanti, che cambiano segno per scambio di riga e/o colonna, possiamo ottenere lo stesso risultato scrivendo la funzione d'onda come un determinante

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\gamma(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\gamma(q_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \cdots & u_\gamma(q_N) \end{vmatrix}$$

La funzione d'onda e' dunque scritta come il determinante di una matrice che ha come colonne i diversi orbitali (n, l, m_l, m_s) e come righe l'indice della particella. Il termine $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ garantisce la normalizzazione. E' facile convincersi che per 2 particelle la funzione d'onda sara' data da 2 termini (ad-bc), per 3 particelle da 6 termini (3 minori 2x2), per 4 particelle da 24 termini (4 minori 3x3) etc.

1.2 Bosoni

Nel caso di N bosoni, dobbiamo prestare particolare attenzione al verificarsi di particelle che si trovano nello stesso stato. Non e' difficile vedere che, per ottenere una funzione d'onda che non cambia scambiando due particelle, evitando allo stesso tempo "ripetizioni" insignificanti, dobbiamo sommare tutti e solo i contributi corrispondenti alle diverse permutazioni degli indici delle particelle, cio, che differiscono solo per gli scambi di particelle che non si trovano nello stesso stato.

Quante permutazioni abbiamo? Supponiamo che siano occupati r diversi livelli energetici e consideriamo i numeri di occupazione N_k di questi stati, con $k = 1, \dots, r$. Il numero totale di permutazioni di N oggetti e' ovviamente $N!$. Di questi, tuttavia, $N_1!$ sono permutazioni di particelle tutte giacenti nello stato corrispondente a $k = 1$, $N_2!$ sono permutazioni di particelle che sono nello stato $k = 2$, e cos via fino a $k = r$. Ciascuno di questi gruppi deve essere considerato come una singola permutazione distinta. Quindi, il numero totale M di permutazioni distinte uguale al coefficiente multinomiale

$$M = \frac{N!}{N_1!N_2!N_r!} = \frac{N!}{\prod_k N_k!}$$

Una funzione d'onda completamente simmetrica per l'intero sistema quindi

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{M!}} \sum_1^M P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\gamma(q_N)$$

dove la somma funziona su tutte le permutazioni distinte degli indici, e la costante di normalizzazione $\frac{1}{\sqrt{M!}}$ assicura che $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ sia correttamente normalizzata.