

В общем же случае системы произвольного числа частиц  $N$  нормированная волновая функция

$$\Psi_{N_1 N_2 \dots} = \left( \frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \right)^{1/2} \sum \Psi_{p_1}(\xi_1) \Psi_{p_2}(\xi_2) \dots \Psi_{p_N}(\xi_N), \quad (61,3)$$

где сумма берется по всем перестановкам различных из индексов  $p_1, p_2, \dots, p_N$ , а числа  $N_i$  указывают, сколько из всех этих индексов имеют одинаковые значения  $i$  (при этом  $\sum N_i = N$ ). При интегрировании квадрата  $|\Psi|^2$  по  $d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N$  обращаются в нуль все члены, за исключением только квадратов модулей каждого из членов суммы; поскольку общее число членов в сумме (61,3) равно, очевидно,  $N!/N_1!N_2! \dots$ , то отсюда и получается нормировочный коэффициент в (61,3).

Для системы фермионов волновая функция  $\Psi$  есть антисимметричная комбинация произведений (61,1). Так, для системы из двух частиц имеем

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{p_1}(\xi_1) \Psi_{p_2}(\xi_2) - \Psi_{p_1}(\xi_2) \Psi_{p_2}(\xi_1)]. \quad (61,4)$$

В общем же случае  $N$  частиц волновая функция системы записывается в виде определителя

$$\Psi_{N_1 N_2 \dots} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{p_1}(\xi_1) & \Psi_{p_1}(\xi_2) & \dots & \Psi_{p_1}(\xi_N) \\ \Psi_{p_2}(\xi_1) & \Psi_{p_2}(\xi_2) & \dots & \Psi_{p_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{p_N}(\xi_1) & \Psi_{p_N}(\xi_2) & \dots & \Psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (61,5)$$

Перестановке двух частиц соответствует здесь перестановка двух столбцов определителя, в результате чего последний меняет знак.

Из выражения (61,5) следует важный результат: если среди номеров  $p_1, p_2, \dots$  есть два одинаковых, то две строки определителя окажутся одинаковыми и весь определитель обратится тождественно в нуль. Он будет отличным от нуля только в тех случаях, когда все номера  $p_1, p_2, \dots$  различны. Таким образом в системе одинаковых фермионов не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии две (или более) частицы. Это — так называемый *принцип Паули* (*W. Pauli, 1925*).

## § 62. Обменное взаимодействие

Тот факт, что в уравнении Шредингера не учитывается наличие у частиц спина, отнюдь не обесценивает это уравнение и все получающиеся с его помощью результаты. Дело в том, что элек-

<sup>1)</sup> Под интегрированием по  $d\xi$  условно подразумевается (здесь и в § 64, 65) интегрирование по координатам вместе с суммированием по  $\sigma$ .

трическое взаимодействие частиц не зависит от их спинов <sup>1)</sup>. Математически это означает, что гамильтониан системы электрически взаимодействующих частиц (в отсутствие магнитного поля) не содержит операторов спина и потому при применении его к волновой функции никак не воздействует на спиновые переменные. Поэтому уравнению Шредингера удовлетворяет в действительности каждая из компонент волновой функции; другими словами, волновая функция системы частиц может быть написана в виде произведения

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots),$$

где функция  $\Phi$  зависит только от координат частиц, а функция  $\chi$  — только от их спинов; о первой будем говорить как о *координатной* или *орбитальной*, а о второй — как о *спиновой* волновой функции. Уравнение Шредингера определяет по существу только координатную функцию  $\Phi$ , оставляя функцию  $\chi$  произвольной. Во всех случаях, когда сам спин частиц нас не интересует, можно, следовательно, применять уравнение Шредингера, рассматривая в качестве волновой функции одну только координатную функцию, что и делалось в предыдущих главах.

Однако оказывается, что, несмотря на указанную независимость электрического взаимодействия частиц от их спина, существует своеобразная зависимость энергии системы от ее полного спина, проистекающая в конечном итоге из принципа неразличимости одинаковых частиц.

Рассмотрим систему, состоящую всего из двух одинаковых частиц. В результате решения уравнения Шредингера мы найдем ряд уровней энергии, каждому из которых соответствует определенная симметричная или антисимметричная координатная волновая функция  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Действительно, в силу одинаковости частиц гамильтониан (а с ним и уравнение Шредингера) системы инвариантен по отношению к их перестановке. Если уровни энергии не вырождены, то при перестановке координат  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  функция  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  может измениться только на постоянный множитель; производя же перестановку еще раз, убедимся, что этот множитель может быть равен только  $\pm 1$  <sup>2)</sup>.

Предположим сначала, что частицы имеют спин нуль. Спиновый множитель для таких частиц вообще отсутствует, и волновая функция сводится к одной лишь координатной функции  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , которая должна быть симметричной (поскольку частицы со спином

<sup>1)</sup> Это справедливо лишь постольку, поскольку речь идет о нерелятивистском приближении. При учете релятивистских эффектов взаимодействие заряженных частиц оказывается зависящим от спина.

<sup>2)</sup> При наличии же вырождения можно всегда выбрать такие линейные комбинации функций, относящихся к данному уровню, которые тоже удовлетворяют этому условию.

нуль подчиняются статистике Бозе). Таким образом, не все из уровней энергии, получающихся при формальном решении уравнения Шредингера, могут в действительности осуществляться; те из них, которым соответствуют антисимметричные функции  $\psi$ , для рассматриваемой системы невозможны.

Перестановка двух одинаковых частиц эквивалентна операции инверсии системы координат (начало которой выбрано посередине прямой, соединяющей обе частицы). С другой стороны, в результате инверсии волновая функция  $\psi$  должна умножиться на  $(-1)^l$ , где  $l$  — орбитальный момент относительного движения обеих частиц (см. § 30). Сопоставляя эти соображения со сказанным выше, мы приходим к выводу, что система из двух одинаковых частиц со спином нуль может обладать только четным орбитальным моментом.

Далее, пусть система состоит из двух частиц со спином  $1/2$  (скажем, электронов). Тогда полная волновая функция системы (т. е. произведение функции  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и спиновой функции  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ ) должна быть непременно антисимметричной по отношению к перестановке обеих частиц. Поэтому при симметричной координатной функции спиновая функция должна быть антисимметричной, и наоборот. Будем писать спиновую функцию в спинорном виде, т. е. в виде спинора второго ранга  $\chi^{\lambda\mu}$ , каждый из индексов которого соответствует спину одного из электронов. Симметричной по спинам обеих частиц функции соответствует симметричный спинор ( $\chi^{\lambda\mu} = \chi^{\mu\lambda}$ ), а антисимметричной — антисимметричный спинор ( $\chi^{\lambda\mu} = -\chi^{\mu\lambda}$ ). Но мы знаем, что симметричный спинор второго ранга описывает систему с равным единице полным спином, а антисимметричный спинор сводится к скаляру, что соответствует равному нулю спину.

Таким образом, мы приходим к следующему результату. Те уровни энергии, которым соответствуют симметричные решения  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  уравнения Шредингера, могут фактически осуществляться при равном нулю полном спине системы, т. е. когда спины обоих электронов «антипараллельны», давая в сумме нуль. Значения же энергии, связанные с антисимметричными функциями  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , требуют равного единице полного спина, т. е. спины обоих электронов должны быть «параллельными».

Другими словами, возможные значения энергии системы электронов оказываются зависящими от ее полного спина. На этом основании можно говорить о некотором своеобразном взаимодействии частиц, приводящем к этой зависимости. Это взаимодействие называют *обменным*. Оно представляет собой чисто квантовый эффект, полностью исчезающий (как и самый спин) при предельном переходе к классической механике.

Для разобранного нами случая системы двух электронов характерно следующее обстоятельство. Каждому уровню энергии соответствует одно определенное значение полного спина: 0 или 1.

Такое однозначное соответствие значений спина уровням энергии сохраняется, как мы увидим ниже (§ 63), и в системах из произвольного числа электронов. Оно, однако, не имеет места для систем, состоящих из частиц со спином, превышающим  $1/2$ .

Рассмотрим систему из двух частиц с произвольным спином  $s$ . Ее спиновая волновая функция есть спинор ранга  $4s$ :

$$\chi_{\lambda\mu\dots\rho\sigma\dots},$$

половина ( $2s$ ) индексов которого соответствует спину одной, а другая половина — спину другой частицы. По индексам каждой из этих групп индексов спинор симметричен. Перестановке обеих частиц соответствует перестановка всех индексов  $\lambda, \mu, \dots$  первой группы с индексами  $\rho, \sigma, \dots$  второй группы. Для того чтобы получить спиновую функцию состояния системы с полным спином  $S$ , надо упростить этот спинор по  $2s - S$  парам индексов (каждая пара содержит один индекс из  $\lambda, \mu, \dots$  и один из  $\rho, \sigma, \dots$ ) и симметризовать по остальным; в результате получится симметричный спинор ранга  $2S$ .

Но, как мы знаем, упрощение спинора по паре индексов означает составление комбинации, антисимметричной по этим индексам. Поэтому при перестановке частиц спиновая волновая функция умножится на  $(-1)^{2s-s}$ .

С другой стороны, полная волновая функция системы двух частиц при их перестановке должна умножаться на  $(-1)^{2s}$  (т. е. на  $+1$  при целом  $s$  и на  $-1$  при полужелом). Отсюда следует, что симметрия координатной волновой функции по отношению к перестановке частиц определяется множителем  $(-1)^S$ , зависящим только от  $S$ .

Таким образом, мы приходим к результату, что координатная волновая функция системы двух одинаковых частиц симметрична при четном и антисимметрична при нечетном полном спине.

Вспоминая сказанное выше о связи между перестановкой частиц и инверсией системы координат, заключаем также, что при четном (нечетном) спине  $S$  система может обладать только четным (нечетным) орбитальным моментом.

Мы видим, что и здесь обнаруживается некоторая зависимость между возможными значениями энергии системы и полным спином, но эта зависимость не вполне однозначна. Уровни энергии, которым соответствуют симметричные (антисимметричные) координатные волновые функции, могут осуществляться при всех четных (нечетных) значениях  $S$ .

Подсчитаем, сколько имеется всего различных состояний системы двух частиц с четными и нечетными значениями  $S$ . Величина  $S$  пробегает  $2s + 1$  значений:  $2s, 2s - 1, \dots, 0$ . Для каждого данного  $S$  имеется  $2S + 1$  состояний, отличающихся значением

$z$ -компоненты спина (всего  $(2s + 1)^2$  различных состояний). Пусть  $s$  — целое. Тогда среди  $2s + 1$  значений  $S$  есть  $s + 1$  четных и  $s$  нечетных. Полное число состояний с четными  $S$  равно сумме

$$\sum_{S=0, 2, \dots, 2s} (2S + 1) = (2s + 1)(s + 1);$$

остальные  $s(2s + 1)$  состояний обладают нечетными  $S$ . Подобным же образом найдем, что при полуцелом  $s$  имеется  $s(2s + 1)$  состояний с четными и  $(s + 1)(2s + 1)$  с нечетными значениями  $S$ .

### Задачи

1. Определить обменное расщепление уровней энергии системы двух электронов; взаимодействие электронов рассматривается как возмущение.

Решение. Пусть частицы находятся (без учета их взаимодействия) в состояниях с орбитальными волновыми функциями  $\varphi_1(\mathbf{r})$  и  $\varphi_2(\mathbf{r})$ . Состояниям системы с полным спином  $S = 0$  и  $S = 1$  отвечают соответственно симметризованное и антисимметризованное произведения:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_1(\mathbf{r}_2) \varphi_2(\mathbf{r}_1)].$$

Средние значения оператора взаимодействия частиц  $U(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$  в этих состояниях равны  $A \pm J$ , где

$$A = \iint U |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dV_1 dV_2,$$

$$J = \iint U \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_1^*(\mathbf{r}_2) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \varphi_2^*(\mathbf{r}_1) dV_1 dV_2$$

(интеграл  $J$  называют *обменным*). Опуская не имеющую обменного характера аддитивную постоянную  $A$ , находим, таким образом, смещения уровней:  $\Delta E_0 = J$ ,  $\Delta E_1 = -J$  (индекс указывает значение  $S$ ). Эти величины можно представить как собственные значения спинового обменного оператора <sup>1)</sup>

$$\widehat{V}_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} J (1 + \widehat{s}_1 \widehat{s}_2) \quad (1)$$

(собственные значения произведения  $s_1 s_2$  — см. задачу 2 § 55).

Если электроны относятся, например, к различным атомам, то обменный интеграл экспоненциально убывает при увеличении расстояния  $R$  между атомами. Из структуры подынтегрального выражения ясно, что этот интеграл определяется «перекрытием» волновых функций состояний  $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$  и  $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$ ; учитывая асимптотический закон убывания волновых функций состояний дискретного спектра (ср. (21.6)), найдем, что

$$J \sim e^{-(\kappa_1 + \kappa_2) R}, \quad \kappa_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m |E_1|}, \quad \kappa_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m |E_2|},$$

где  $E_1, E_2$  — уровни энергии электрона в обоих атомах.

2. То же для системы трех электронов.

Решение. Учитывая формулу (1) задачи 1, пишем оператор попарного обменного взаимодействия системы трех электронов в виде

$$\widehat{V}_{\text{обм}} = -\sum J_{ab} \left( \frac{1}{2} + 2\widehat{s}_a \widehat{s}_b \right), \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Этот оператор был введен Дираком.

где суммирование производится по парам частиц 12, 13 и 23. Матричные элементы операторов  $\hat{s}_a \hat{s}_b$  между состояниями с различными значениями пар чисел  $\sigma_a, \sigma_b$  определяются с помощью формул (55,6) и равны

$$\begin{aligned} \langle 1/2, 1/2 | s_a s_b | 1/2, 1/2 \rangle &= 1/4, & \langle 1/2, -1/2 | s_a s_b | 1/2, -1/2 \rangle &= -1/4, \\ \langle 1/2, -1/2 | s_a s_b | -1/2, 1/2 \rangle &= 1/2. \end{aligned}$$

Начинаем с определения энергии, отвечающей наибольшему возможному значению проекции полного спина  $M_S = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$ , т. е. значению  $M_S = 3/2$ ; тем самым мы определим энергию состояния с полным спином  $S = 3/2$ . Вычисляя соответствующий диагональный матричный элемент оператора (1), найдем

$$\Delta E_{3/2} = - (J_{12} + J_{13} + J_{23}).$$

Далее переходим к состояниям с  $M_S = 1/2$ . Это значение  $M_S$  может осуществиться тремя способами, в зависимости от того, какое из чисел  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  равно  $-1/2$  (а два других  $1/2$ ). Поэтому мы получили бы для этих состояний секулярное уравнение третьей степени. Однако вычисление может быть сразу упрощено, если заметить, что один из корней этого уравнения должен отвечать найденной уже энергии состояния с  $S = 3/2$ , и потому секулярное уравнение должно делиться на  $\Delta E - \Delta E_{3/2}$ ; это обстоятельство позволяет в данном случае обойтись без вычисления свободного члена в кубическом уравнении<sup>1)</sup>.

Именно, вычисляя старшие члены уравнения, получим

$$\begin{aligned} (\Delta E)^3 + (J_{12} + J_{13} + J_{23}) (\Delta E)^2 + \\ + [J_{12} J_{13} + J_{12} J_{23} + J_{13} J_{23} - (J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2)] \Delta E + \dots = 0, \end{aligned}$$

и разделив на  $\Delta E + J_{12} + J_{13} + J_{23}$ , найдем два уровня энергии, отвечающие состояниям со спином  $S = 1/2$ :

$$\Delta E_{1/2} = \pm [J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2 - J_{12} J_{13} - J_{12} J_{23} - J_{13} J_{23}]^{1/2}.$$

Таким образом, имеется всего три уровня энергии в соответствии с подсчетом, произведенным в задаче 1 § 63.

3. В каких состояниях ядро  ${}^8\text{Be}$  может распасться на две  $\alpha$ -частицы?

Решение. Поскольку  $\alpha$ -частица не обладает спином, система двух  $\alpha$ -частиц может обладать лишь четным орбитальным моментом (совпадающим с полным моментом), и ее состояния четны. Поэтому указанный распад возможен лишь из четных состояний ядра  ${}^8\text{Be}$  с четным полным моментом.

## § 63. Симметрия по отношению к перестановкам

Рассматривая систему, состоящую всего из двух частиц, мы могли утверждать, что ее координатные волновые функции стационарных состояний  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  должны быть либо симметричны, либо антисимметричны. В общем же случае системы из произвольного числа частиц решения уравнения Шредингера (координатные волновые функции) отнюдь не должны непременно быть симметричными или антисимметричными по отношению к перестановке любой пары частиц, как это имеет место для полных волновых функций (включающих спиновой множитель). Это связано с тем, что перестановка одних только координат двух частиц

<sup>1)</sup> Такой прием в особенности полезен при аналогичных вычислениях для систем с большим числом частиц.