

ГЛАВА V. МЕХАНИКА СИСТЕМЫ МИКРОЧАСТИЦ

Задача об атоме водорода сведена в предыдущей главе к задаче на движение одной частицы в силовом поле. Однако уже атом гелия, состоящий из ядра и двух электронов, только к одночастичной задаче не сводится. И хотя результаты, полученные при решении водородной задачи, используются при расчете многоэлектронных атомов, к ним должны быть применены положения и законы механики системы микрочастиц. К изучению их мы и приступаем в настоящей главе.

§ 14. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ МЕХАНИКИ СИСТЕМЫ МИКРОЧАСТИЦ

14.1. Волновая функция системы частиц. Операторы физических величин, характеризующих систему в целом. Квантовая механика системы частиц строится путем обобщений основных понятий и законов механики одной частицы. При этом сохраняется в основных чертах развитый ранее математический аппарат.

Состояние системы описывается волновой функцией

$$\psi = \psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t),$$

где через x_i обозначена совокупность трех координат точки пространства, в которой может оказаться i -я микрочастица. В случае системы микрочастиц определение (2.1) для вероятности нахождения одной частицы в элементе объема около точки с координатами x, y, z :

$$dW = \psi^*(x) \psi(x) dV$$

обобщается на все частицы, входящие в систему. Вероятность того, что частица 1 находится в элементе объема $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ около точки с координатами x_1, y_1 и z_1 и одновременно с этим частица 2 находится в элементе объема $dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ около точки с координатами x_2, y_2 и z_2 и т. д., задается формулой

$$dW = \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N, t) \psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t) dV_1 dV_2, \dots, dV_N.$$

Таким образом, речь идет о вероятности конфигурации системы, т. е. того или иного расположения ее частиц в заданный момент времени.

Из сказанного должно быть также ясно, что, как и ранее, в механике частицы, координаты x_i, y_i, z_i не есть координаты i -й частицы — это координаты любой точки пространства, но относятся они к описанию i -й частицы, к нахождению ее места в общей конфигурации системы.

Обычный вид имеет условие нормировки:

$$\int |\psi|^2 dV_1 dV_2, \dots, dV_n = 1.$$

Но если в механике частицы этот интеграл сводился к трехкратному, то теперь он $3N$ -кратный.

В механике системы частиц используют операторы, относящиеся к отдельным частицам, например оператор координаты \hat{x}_i , оператор импульса \hat{p}_i и др. Такие операторы можно называть *одночастичными*. При умножении на волновую функцию каждый одночастичный оператор действует только на координаты своей частицы. Поэтому операторы, относящиеся к разным частицам, коммутируют между собой.

Операторы величин, характеризующих систему в целом, найдём по принципу соответствия с классической механикой; соотношения между операторами повторяют классические формулы. Оператор *импульса системы* имеет вид

$$\hat{p} = \sum_{i=1}^N \hat{p}_i. \quad (14.1)$$

Оператор *момента импульса системы* определяется как сумма:

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{L}_i. \quad (14.2)$$

Запишем еще оператор Гамильтона для системы взаимодействующих частиц, находящихся во внешнем поле:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \sum_{i=1}^N U_i(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N \sum_{k \neq i}^N U_{ik}(x_i, x_k). \quad (14.3)$$

Первое слагаемое есть кинетическая энергия частиц, второе — потенциальная энергия их во внешнем поле, третье слагаемое выражает потенциальную энергию взаимодействия частиц друг с другом.

Основное уравнение квантовой механики для системы частиц — уравнение Шредингера — имеет тот же вид, что и для одной частицы, если использовать операторную форму записи:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \quad (14.4)$$

Это очень сложное уравнение, где \hat{H} имеет вид (14.3).

На систему частиц распространяются *постулат о допустимых значениях физических величин, о вероятностях отдельных значений, принцип суперпозиции, правило вычисления средних*. Справедливы и полученные ранее сведения о *стационарных состояниях* и *законах сохранения физических величин*.

В системе необходимо учитывать спин частиц. Используются операторы спина отдельных частиц \hat{S}_i и вводится *оператор спина системы*

$$\hat{S} = \sum_{i=1}^N \hat{S}_i. \quad (14.5)$$

Спиновые моменты дают вклад в полный момент импульса системы. Обозначая его оператор через \widehat{J} , имеем

$$\widehat{J} = \sum_{i=1}^N \widehat{L}_i + \sum_{k=1}^N \widehat{S}_k. \quad (14.6)$$

Волновая функция при учете спина зависит как от пространственных, так и от спиновых переменных. Для системы из электронов

$$\Psi = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_N; m_{s_1}, m_{s_2}, \dots, m_{s_N}),$$

где m_{s_i} — спиновые переменные отдельных частиц, принимающие значения $\pm 1/2$. Для нас важен случай, когда магнитными взаимодействиями можно пренебречь. Тогда

$$\Psi = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_N) u(m_{s_1}, m_{s_2}, \dots, m_{s_N}). \quad (14.7)$$

Координатная часть волновой функции находится из решения уравнения Шредингера (14.4). Физический смысл спинового множителя заключается в том, что он позволяет определить вероятность той или иной ориентации спина всех частиц в системе.

14.2. Задача двух частиц. В классической механике движение системы двух взаимодействующих материальных точек может быть сведено к равномерному перемещению в пространстве центра масс системы и относительному движению некоторой точки в системе центра масс. При изучении относительного движения рассматривается изображающая точка, масса которой равна приведенной массе системы:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{см. ч. I, § 15, п. 1}).$$

Сходные результаты могут быть получены и в квантовой теории. Волновая функция системы двух частиц зависит от координат \vec{r}_1 и \vec{r}_2 обеих частиц. Оператор Гамильтона найдем с помощью принципа соответствия между классической и квантовой механикой.

Энергия аналогичной классической системы равна сумме кинетической энергии частиц и потенциальной энергии их взаимодействия:

$$E = T_1 + T_2 + U(r).$$

(Последнее слагаемое зависит только от расстояния между частицами.) Соответственно оператор Гамильтона имеет вид

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + U(r).$$

Запишем уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + U(r) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (14.8)$$

где \vec{r}_1 и \vec{r}_2 — радиус-векторы точек пространства для обеих частиц.

Перейдем в уравнении к новым переменным:

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad (14.9)$$

$$\vec{r}_c = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad (14.10)$$

где \vec{r}_c — радиус-вектор центра масс системы.

Заметим, что

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_1} = \frac{\partial \psi}{\partial x_c} \frac{\partial x_c}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial \psi}{\partial x_c} + \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial \psi}{\partial x_c} - \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_c^2} + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial x_c} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_c^2} - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial x_c} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

Отсюда видно, что

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_c^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

Поэтому уравнение (14.8) в новых переменных принимает вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta_c - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(r) \right] \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_c) = E \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_c).$$

Подстановка

$$\psi(\vec{r}_1 \vec{r}_c) = \varphi(\vec{r}_c) f(\vec{r})$$

позволяет разделить переменные. Полагая $E = E_1 + E_2$, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta_c \varphi(\vec{r}_c) = E_1 \varphi(\vec{r}_c), \quad (14.11)$$

$$\Delta f + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_2 - U(\vec{r})] f(\vec{r}) = 0. \quad (14.12)$$

Уравнение (14.11) описывает поступательное движение системы как единого целого. Система уподобляется одной частице с массой, равной сумме масс $m_1 + m_2$, положение этой точки в пространстве совпадает с центром масс.

Уравнение (14.12) описывает движение изображающей частицы с массой, равной приведенной, относительно центра масс. Энергия E_2 , полученная в результате решения уравнения (14.11), отличается от энергии движения одной частицы относительно неподвижного силового центра только тем, что вместо m в нее входит μ — приведенная масса. (Этим мы пользовались ранее при решении задачи об атоме водорода.) Что касается волновой функции $f(\vec{r})$, то она записана в системе центра масс для изображающей точки. Переход к функции состояния реальных частиц выполняется с учетом связей (14.9) и (14.10). В то же время $f(\vec{r})$ непосредственно описывает движение первой точки *относительно* второй, т. е. может считаться функцией состояния (реальной) первой частицы в системе отсчета, начало которой совпадает со второй частицей.

14.3. Волновая функция системы невзаимодействующих частиц.

Если частицы в системе не взаимодействуют, то оператор Гамильтона для системы имеет вид

где

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^N \widehat{H}_i,$$

$$\widehat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U_i(x_i). \quad (14.13)$$

Операторы \widehat{H}_i можно назвать одночастичными операторами Гамильтона.

Внешние поля предполагаются стационарными, поэтому энергия системы сохраняется. Ее волновая функция равна произведению координатного и временного множителей:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

Для нахождения функции $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ требуется решить уравнение Шредингера без времени:

$$\widehat{H}\psi = E\psi,$$

или

$$\sum_{i=1}^N \widehat{H}_i \psi = E\psi. \quad (14.14)$$

Одночастичные гамильтонианы \widehat{H}_i действуют только на координаты одной i -й частицы. Поэтому переменные в уравнении (14.14) разделяются. Выполним подстановку:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2), \dots, \psi_N(x_N).$$

Получим

$$\sum_{i=1}^N \psi_1 \psi_2, \dots, \psi_{i-1} \psi_{i+1}, \dots, \psi_N \widehat{H}_i \psi_i = E \psi_1 \psi_2, \dots, \psi_N.$$

Последнее соотношение разделим на $\psi_1 \psi_2, \dots, \psi_N$. Тогда приходим к равенству

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{\psi_i} \widehat{H}_i \psi_i = E.$$

Представим энергию системы E в виде слагаемых, имеющих смысл энергии отдельных частиц. Значения последних находятся из уравнений

$$\widehat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i, \quad (14.15)$$

на которые распадается уравнение (14.14).

Решив уравнение (14.15), мы найдем уровни энергии и волновые функции для каждой частицы. Каждый уровень и каждая функция определяются некоторым набором квантовых чисел, обозначаемых далее через n_i (например, для электрона в кулоновском поле набор представлен совокупностью четырех чисел: n, l, m, m_s (см. § 13, п. 2)). Индекс i дает номер частицы, к которой относится набор.

Итак, для системы

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N},$$

$$\psi_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2), \dots, \psi_{n_N}(x_N). \quad (14.16)$$

Вывод об энергии системы как сумме энергий невзаимодействующих частиц тривиален, однако вид функции состояния (14.16) весьма существен: *функция состояния системы невзаимодействующих частиц находится как произведение одночастичных функций.*

Во многих случаях функции состояния систем взаимодействующих частиц удастся представить разложением по функциям типа (14.16), т. е. представить через произведения одночастичных. (Это делают с учетом временных множителей.) Отсюда сразу следует важный вывод: четность состояния системы равна произведению четностей состояний отдельных частиц:

$$\rho = \rho_1 \rho_2, \dots, \rho_N.$$

Если частицы в системе одинаковы, например это электроны, то все уравнения (14.15) имеют один и тот же вид. Это означает, что спектр функций состояния и уровней энергии один и тот же для всех частиц. Квантовые состояния системы можно получить, составляя различные комбинации по N -одночастичных состояний. Все эти состояния определяются выборками по N из бесконечного числа наборов квантовых чисел n , определяющих состояние одного электрона в некотором поле.

Пример 14.1. Энергия квантового ротатора.

Ротатором называется система из двух жестко связанных между собой материальных точек, вращающихся вокруг общего центра масс. Молекулы двухатомных газов могут успешно моделироваться ротатором, если условия позволяют пренебречь колебаниями атомов относительно друг друга. (Так обычно бывает при комнатных или более низких температурах.)

В классической механике задача о вращении ротатора сводится к изучению движения изображающей точки с приведенной массой μ по поверхности сферы радиусом a , где a — расстояние между частицами. Кинетическая энергия точки в таком случае выражается через приведенную массу (см. ч. I, пример 15.4):

$$T = \frac{\mu v^2}{2}.$$

Чтобы перейти к операторному выражению квантовой механики, представим T через момент импульса и момент инерции:

$$T = \frac{\mu^2 v^2 a^2}{2\mu a^2} = \frac{L^2}{2I}.$$

Запишем по принципу соответствия оператор Гамильтона для квантового ротатора в системе координат, связанной с центром масс:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}.$$

Стационарное уравнение Шредингера для ротатора имеет вид

$$\frac{\hat{L}^2}{2I} \psi(\Theta\Phi) = E\psi(\Theta\Phi).$$

Таким образом, задача сводится к отысканию собственных значений и собственных функций оператора \hat{L}^2 . Но они нам известны (см. § 10), и это позволяет сразу записать волновые функции и уровни энергии ротатора. Для последних имеем

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}. \quad (14.17)$$

Этот результат относится и к твердому телу — шаровому волчку — с моментом инерции I ; формула (14.17) широко используется в атомной и ядерной физике.

Уровни энергии $2l+1$ кратно вырождены по магнитному квантовому числу m , определяющему проекцию момента импульса. Физически такой результат означает, что при свободном вращении тела энергия не зависит от ориентации момента импульса.

Пример 14.2. Система двух частиц в потенциальной яме.

Рассмотрим систему двух невзаимодействующих частиц, находящихся в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Для одной частицы эта задача была решена в § 5. Согласно полученным результатам с учетом § 14, п. 3 состояние системы определяется двумя квантовыми числами: n_1 и n_2 ($n_i = 1, 2, 3, \dots$). Система в состоянии (n_1, n_2) описывается волновой функцией

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{2}{a} \sin k_1 x_1 \sin k_2 x_2, \quad (14.18)$$

где

$$k_i = \frac{\pi n_i}{a}, \quad i = 1, 2.$$

Ее энергия

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2).$$

14.4. Тождественность частиц одного и того же вида и принцип Паули. В системе микрочастиц проявляются физические закономерности, которые не могут быть установлены при анализе движения одной частицы. Это заставляет расширить число исходных принципов квантовой теории.

Квантовая система, состоящая из одинаковых частиц, например электронов, протонов, фотонов и т. д., обладает некоторыми новыми свойствами, не имеющими аналога в классической физике. Они связаны с абсолютной тождественностью частиц одного и того же вида или сорта. В макром мире в принципе всегда можно различить два тела по их массе, заряду, энергии и др. Все эти величины в классической физике считаются изменяющимися непрерывно, так что вопрос о различии параметров частиц сводится к степени точности измерений. Более того, при совпадении всех характеристик частиц одного и того же вида всегда можно отличить частицы друг от друга, постоянно следя за движением каждой частицы по своей траектории.

В микромире имеют место дискретные значения величин, характеризующих микрочастицы. Так называемые внутренние параметры совершенно одинаковы для двух частиц одного вида. Так, у всех электронов одна и та же масса, заряд, спин. Если частицы находятся в одинаковых состояниях, то совпадают и параметры состояния: у них одинаковые энергия в связанном состоянии, момент импульса и его проекция, проекция спина. *Абсолютное совпадение характеристик микрочастиц одного вида приводит к их тождественности, принципиальной неразличимости.* Это положение носит название *принципа тождественности* частиц и является постулатом квантовой механики (системы частиц).

Принцип тождественности связан и с тем, что при тесном сближении невозможно проследить за каждой частицей в отдельности вследствие неопределенности положения частиц в пространстве. Обратимся к рисунку 14.1. В случае столкновения классических тел всегда можно установить, какое из них отскочило вверх или вниз. Для квантовых объектов вместо траектории приходится рас-

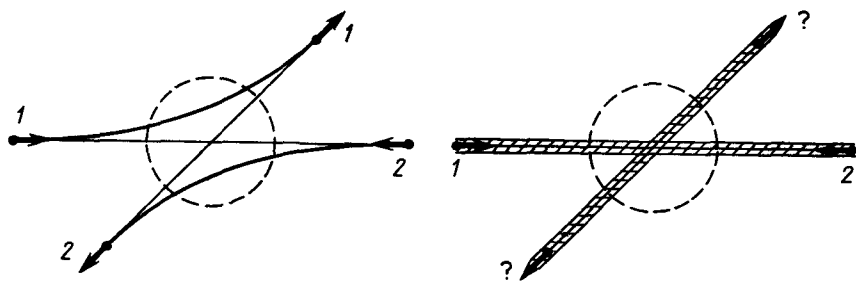


Рис 14.1

смагивать «трубку», в которой движется волновой пакет. Если нет перекрывания волновых пакетов, то частицы можно различить по их положению в пространстве. Однако при взаимодействии или даже при сближении без взаимодействия трубки пересекаются, и нельзя установить, где какая частица находится. Поэтому после соударения можно сказать только, что одна из частиц полетела вверх, а другая — вниз. В микроскопической системе, например в атоме, волновые функции отдельных электронов перекрываются, т. е. отличны от нуля в одних и тех же точках пространства. Поэтому при одинаковых характеристиках частицы совершенно неотличимы друг от друга.

Принцип тождественности приводит к важнейшему выводу: *в силу абсолютной неразличимости частиц одного и того же вида перестановка местами любых двух частиц в системе не приводит к изменению физического состояния системы.*

Посмотрим, какие ограничения накладывает принцип тождественности на операторы физических величин и функции состояния системы. Для этого учтем, что перестановка частиц в системе отображается в операторах и функциях состояния *перестановкой соответствующих координат*. Так, перестановка j -й и k -й частиц означает перестановку x_j с x_k .

Операторы физических величин должны быть симметричными относительно индексов частиц одного сорта, т. е. они не должны зависеть от нумерации этих частиц в системе. Этому правилу удовлетворяют все операторы, введенные ранее для системы.

Волновая функция системы при перестановке аргументов, относящихся к двум разным частицам, может изменяться только на физически несущественный фазовый множитель $e^{i\alpha}$. Поэтому для функции состояния системы должно выполняться равенство

$$\psi(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots) = e^{i\alpha} \psi(\dots, x_k, \dots, x_j, \dots).$$

Сделаем вторую перестановку координат двух рассматриваемых частиц в правой части этого равенства:

$$\psi(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots) = e^{2i\alpha} \psi(\dots, x_j, \dots, x_k, \dots).$$

Отсюда

$$e^{2i\alpha} = 1, \quad e^{i\alpha} = \pm \sqrt{1} = \pm 1.$$

Следовательно, при перестановке координат любых двух частиц волновая функция либо только меняет знак, либо не изменяется вовсе. Функции первого типа называются *антисимметричными*, а второго — *симметричными* (слова «по отношению к перестановке частиц местами» обычно опускаются).

Симметрия или антисимметрия волновых функций системы микрочастиц — новое важное их свойство.

Симметрия функции состояния системы сохраняется во времени, т. е. при любых взаимодействиях система не переходит из симметричного в антисимметричное состояние. Это можно установить, если ввести оператор перестановки частиц:

$$\hat{P}_{kj} \psi(x_k, x_j) = \psi(x_j, x_k).$$

Его собственные значения определяются уравнениями

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kj} \psi_C &= \psi_C, & \psi_C(x_k x_j) &= \psi_C(x_j x_k), \\ \hat{P}_{kj} \psi_A &= -\psi_A, & \psi_A(x_k x_j) &= -\psi_A(x_j x_k), \end{aligned}$$

т. е. собственное значение для симметричной функции ψ_C равно $+1$, а для антисимметричной ψ_A равно -1 .

Так как оператор Гамильтона не изменяется при перестановке координат двух одинаковых частиц, он коммутирует с оператором перестановки:

$$\hat{P}_{kj} \hat{H} = \hat{H} \hat{P}_{kj}.$$

Отсюда следует сохранение собственного значения оператора перестановки $+1$ или -1 во времени, т. е. сохранение класса симметрии функции.

Симметрия функций состояния не зависит от взаимодействия и движения частиц в системе.

Свойства симметрии функций состояния оказались связанными с величиной спина. В. Паули в 1924—1925 гг. установил, что *частицы с полуцелым спином (они позднее были названы фермионами) описываются антисимметричными волновыми функциями, а частицы с целым или нулевым спином (бозоны) — симметричными функциями*. Это положение носит название *принципа Паули*, оно также входит в число аксиом квантовой механики.

14.5. Волновые функции для систем, состоящих из одинаковых бозонов и фермионов. Запрет Паули. При обсуждении свойств симметрии функций состояния нами не обсуждалось одно обстоятельство: частицы можно различать по ориентации спина. Поэтому принцип Паули следует формулировать так, чтобы он учитывал и спиновое состояние частиц. Для функции состояния системы частиц должно выполняться равенство

$$\psi(\dots, x_j, m_{sj}, \dots, x_k, m_{sk}, \dots) = \pm \psi(\dots, x_k, m_{sk}, \dots, x_j, m_{sj}, \dots).$$

Таким образом, вид симметрии волновой функции определяется ее поведением при перестановке как пространственных, так и спиновых переменных. Последнее утверждение становится очевидным, если учесть, что при перестановке частиц местами происходит и перестановка их спинов.

Допустим, что волновую функцию системы можно представить в виде произведения координатного и спинowego множителей:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \text{ и } (m_{s1}, m_{s2}, \dots, m_{sN}).$$

Если данные частицы являются бозонами, то как координатный, так и спиновой множители должны иметь одинаковую симметрию, т. е. волновая функция такой бозонной системы имеет структуру $\varphi_A u_A$ или $\varphi_C u_C$ (индексы С и А означают симметричные или антисимметричные функции). Только в этих двух случаях она будет симметричной в отношении перестановки частиц.

Волновая функция фермионной системы антисимметрична относительно перестановки двух любых частиц, и поэтому она должна иметь структуру $\varphi_A u_C$ или $\varphi_C u_A$.

Вид координатной и спиновой частей волновой функции легко находится для системы невзаимодействующих частиц. В общем случае введенные ранее функции (14.16), записанные как произведения одночастичных функций состояния, определенной симметрией не обладают, поэтому непригодны для описания состояний системы одинаковых частиц. Однако можно взять их линейные комбинации, состоящие из слагаемых, отличающихся перестановкой частиц, сделав их симметричными или антисимметричными. Так, для системы двух частиц из $\varphi_{n_1}(x)$ и $\varphi_{n_2}(x)$ — одночастичных функций — образуем произведения, а из них получаем нужные функции состояния:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_C &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_{n_1}(x_1) \varphi_{n_2}(x_2) + \varphi_{n_1}(x_2) \varphi_{n_2}(x_1))], \\ \Psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(x_1) \varphi_{n_2}(x_2) - \varphi_{n_1}(x_2) \varphi_{n_2}(x_1)]. \end{aligned} \right\} \quad (14.19)$$

Пример 14.3. Составление симметричной и антисимметричной функций.

Применим найденные выражения к двум частицам, находящимся в потенциальной яме. Используя формулы (14.18), имеем

$$\begin{aligned} \Psi_C &= \frac{\sqrt{2}}{a} (\sin k_1 x_1 \sin k_2 x_2 + \sin k_1 x_2 \sin k_2 x_1), \\ \Psi_A &= \frac{\sqrt{2}}{a} (\sin k_1 x_1 \sin k_2 x_2 - \sin k_1 x_2 \sin k_2 x_1). \end{aligned}$$

Заметим, что вследствие тождественности частиц уровни энергии оказываются двукратно вырожденными, так как в зависимости от выбора знака в квадратных скобках имеются две разные функции при одних и тех же значениях: n_1 и n_2 .

Если система состоит из двух электронов, то можно предложить следующие конструкции спиновой части волновой функции

$$\left. \begin{aligned} &u(m_{s_1}, m_{s_2}); \\ \uparrow\uparrow u_C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= u_1\left(\frac{1}{2}\right) u_2\left(\frac{1}{2}\right), \\ \uparrow\uparrow u_C\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= u_1\left(-\frac{1}{2}\right) u_2\left(-\frac{1}{2}\right), \\ \uparrow\uparrow u_C\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_1\left(\frac{1}{2}\right) u_2\left(-\frac{1}{2}\right) + u_1\left(-\frac{1}{2}\right) u_2\left(\frac{1}{2}\right) \right], \\ \uparrow\downarrow u_A\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_1\left(\frac{1}{2}\right) u_2\left(-\frac{1}{2}\right) - u_1\left(-\frac{1}{2}\right) u_2\left(\frac{1}{2}\right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (14.20)$$

Если использовать не совсем строгое, но наглядное толкование, то можно сказать, что симметричный спиновый множитель $u_C(m_{s_1}, m_{s_2})$ соответствует одинаковой ориентации спинов электронов ($\uparrow\uparrow$), а антисимметричный относится к случаю, когда направления спинов противоположны ($\uparrow\downarrow$). Точный смысл функций (14.20) выяснится в следующем параграфе. Коэффициент $\frac{1}{\sqrt{2}}$ нормирует функции системы (14.19) и (14.20) на единицу (при нормированных одночастичных функциях).

Обобщим теперь прием симметризации, примененный для системы двух частиц, на систему N частиц. Рассмотрим снова систему невзаимодействующих частиц. Пусть символ $\psi_{n_i}(x_i)$ обозначает волновую функцию одной частицы с учетом ее спина. Индекс n_i характеризует квантовое состояние. Запишем симметричную волновую функцию системы из N частиц:

$$\psi_C = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2), \dots, \psi_{n_N}(x_N).$$

Сумма берется по всевозможным перестановкам переменных x_1, x_2, \dots, x_N и содержит $N!$ слагаемых. Антисимметричная функция имеет вид

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(x_1) & \psi_{n_1}(x_2), \dots, \psi_{n_1}(x_N) \\ \psi_{n_2}(x_1) & \psi_{n_2}(x_2), \dots, \psi_{n_2}(x_N) \\ \vdots & \vdots \\ \psi_{n_N}(x_1) & \psi_{n_N}(x_2), \dots, \psi_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (14.21)$$

Перестановке частиц соответствует перестановка двух столбцов определителя (14.21).

Известно, что определитель равен нулю при совпадении любых двух строк. Это будет иметь место в формуле (14.21) при равенстве какой-нибудь пары квантовых чисел n_j и n_k . Волновая функция фермионной системы обращается в нуль, если состояния двух частиц совпадают. Следовательно, такие случаи в системе фермионов никогда не осуществляются.

Этот вывод справедлив независимо от того, разделены в ψ -функции координаты и спиновые переменные или нет. Рассмотрим отдельно случай, когда функция состояния системы может быть построена в виде произведения координатного и спинового множителей. Обратимся к системе из двух электронов и допустим, что взаимодействия между частицами нет. Если спины электронов ориентированы одинаково, то спиновый множитель полной волновой функции системы симметричен, а координатная часть антисимметрична и может быть представлена выражением (14.19). Если при этом $n_1 = n_2$, то $\psi_A = 0$. Наборы квантовых чисел n_1 и n_2 (не включающие спиновое) могут совпадать, если спины электронов ориентированы противоположно друг другу. Но тогда квантовые состояния обеих частиц являются различными.

Допустим, что имеется N невзаимодействующих частиц с полуцелым спином. Пусть, например, все $m_s = \frac{1}{2}$. Тогда

$$u_C = u_1\left(\frac{1}{2}\right) u_2\left(\frac{1}{2}\right), \dots, u_N\left(\frac{1}{2}\right).$$

Это означает, что спины всех электронов направлены вверх. Координатная часть волновой функции в таком случае антисимметрична. Ее можно взять в виде определителя (14.21), где сейчас $\Psi_A(x_i)$ — функция только от координат частиц. Волновая функция системы будет отлична от нуля только тогда, когда среди квантовых чисел n_i нет одинаковых.

Итак, существует правило, которое можно называть *запретом Паули*: *в системе, состоящей из одинаковых фермионов, не может быть двух и более частиц, находящихся в одном и том же квантовом состоянии*. (Иногда полезно ориентацию спина рассматривать отдельно, т. е. добавлять в текст слева «и имеющих одну и ту же ориентацию спина».)

Запрет Паули справедлив и для систем взаимодействующих частиц, если взаимодействие не исключает возможности введения квантовых состояний отдельных частиц.

Как было показано ранее, запрет Паули вытекает из утверждения, что волновая функция системы фермионов непременно антисимметрична по отношению к перестановке местами координат и спиновых переменных каких-либо двух частиц. Поэтому такого запрета не существует для бозонов. Число бозонов в любом квантовом состоянии не ограничено.

14.6. Обменное взаимодействие. Необходимость описания системы частиц функциями состояния определенной симметрии, запрет Паули и другие следствия тождественности частиц означают наличие между одинаковыми частицами своеобразного взаимодействия, которое непосредственно не учтено каким-либо силовым полем и поэтому не включается в гамильтониан системы. Это взаимодействие не имеет классического аналога. Оно называется обменным и выражается в корреляции между спинами и движением частиц. Обменное взаимодействие зависит от ориентации спинов.

Обменное взаимодействие проявляется прежде всего в том, что две частицы не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии. Но этим взаимодействием можно пренебречь, если области пространственной локализации микрочастиц не перекрываются. Так, не нужно учитывать тождественность электронов в различных молекулах какого-либо газа, но нужно учитывать тождественность самих молекул при изучении газа, так как они могут «встретиться в одной точке». Точно так же совершенно необходим учет тождественности электронов в объеме всего кристалла, где электроны движутся, или протонов в ядре атома. Конкретные критерии на этот счет зависят от характера задачи, строения системы, наличия тех или иных взаимодействий и т. д.

Далее мы увидим, что обменное взаимодействие приводит к возникновению дополнительных сил, действующих на микрочастицы. Сам термин «обменное взаимодействие» связан с видом функций (14.19). При учете тождественности частиц теряет смысл утверждение, что в системе первая частица находится в состоянии n_1 , а вторая — в состоянии n_2 . Можно лишь утверждать, что *одна* из частиц находится в состоянии n_1 , а *другая* — в состоянии n_2 без конкретизации, к какой частице какое состояние относится.

Так как при использовании указанных соотношений отдельным частицам уже нельзя сопоставлять конкретные квантовые состояния, то предполагается, что происходит непрерывный обмен состояниями. Первая частица переходит из состояния n_1 в состояние n_2 , а вторая совершает обратный переход. Далее они снова меняются состояниями, и так на протяжении всего взаимодействия. (Обмен состояниями не следует понимать буквально и представлять как процесс, происходящий в пространстве и времени. Это, скорее, условный образ, чем наблюдаемое перемещение.) Подробнее об обменных силах говорится ниже, в § 17, 19.

Пример 14.4. Зависимость плотности вероятности от ориентации спинов.
Система двух одинаковых частиц со спином $1/2$, находящихся в потенциальном яме, описывается в зависимости от ориентации спина двумя различными координатными функциями (см. пример 14.3):

$$\begin{aligned}\psi_{\downarrow\uparrow} &= \frac{\sqrt{2}}{a} (\sin k_1 x_1 \sin k_2 x_2 + \sin k_1 x_2 \sin k_2 x_1), \\ \psi_{\uparrow\uparrow} &= \frac{\sqrt{2}}{a} (\sin k_1 x_1 \sin k_2 x_2 - \sin k_1 x_2 \sin k_2 x_1).\end{aligned}$$

Найдем плотность вероятности попадания обеих частиц в одни и те же точки пространства ($x_1 = x_2$):

$$\begin{aligned}\omega_{\downarrow\uparrow} &= \frac{8}{a^2} \sin^2 k_1 x \sin^2 k_2 x, \\ \omega_{\uparrow\uparrow} &= 0.\end{aligned}$$

Различные плотности распределения частиц отвечают и различному взаимодействию их в случае, если частицы заряжены.

Таким образом, ориентация спинов вызывает существенное влияние на выбор функции состояния, а через нее — на энергию взаимодействия частиц в системе.

§ 15. МОМЕНТ ИМПУЛЬСА ДЛЯ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ. ПРАВИЛО СЛОЖЕНИЯ МОМЕНТОВ

15.1. Свойства оператора момента импульса системы. В приложениях квантовой механики к атомам и молекулам особое значение приобретает оператор момента импульса. Анализ его свойств выливается в целое учение о моменте импульса системы и ее частей. В данном параграфе будут кратко изложены только те положения, без которых невозможно понять изучаемые ниже закономерности строения многоэлектронных атомов.

Запишем оператор полного механического момента системы в виде суммы:

$$\widehat{J} = \sum_{n=1}^N \widehat{L}_n. \quad (15.1)$$