

ГЛАВА VI

АТОМНЫЕ СИСТЕМЫ СО МНОГИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

* *

§ 46. Принцип тождественности одинаковых частиц. Принцип Паули

1. В отличие от макроскопических тел, однотипные частицы микромира (электроны, протоны, нейтроны, все так называемые элементарные частицы, атомы и пр.) обладают *совершенно одинаковыми* свойствами: у них одинаковы масса, электрический заряд, спин и пр. В связи с этим возникает вопрос, как отличить одну частицу от другой такой же частицы. Возьмем в качестве примера систему, состоящую из двух электронов. В некоторый момент времени (принимаемый за начальный) отметим положение обоих электронов, снабдив один из них номером 1, а другой номером 2. С классической точки зрения электрон движется по определенной траектории, так что принципиально возможно проследить за движением каждого из рассматриваемых электронов. Обнаружив электрон в какой-то последующий момент времени, можно в принципе сказать, будет ли это электрон 1 или электрон 2. Поменяв местами и скоростями оба электрона, мы получим *новое состояние* системы. Во всех отношениях оно обладает теми же свойствами, что и исходное состояние, но отличается от него нумерацией электронов. С изложенной точки зрения одинаковые частицы *принципиально различимы* или *индивидуализированы*.

Совсем иначе обстоит дело с точки зрения квантовой механики, отвергающей классическое представление о движении частицы по траектории. Состояние системы частиц описывается в квантовой механике волновой функцией, которой дается вероятностное истолкование. В нашем примере она является функцией времени и координат обоих электронов. Обнаружив в какой-то момент времени один из электронов, *принципиально невозможно* решить, будет ли это электрон 1 или электрон 2. Невозможность принципиального решения того или иного вопроса означает, что самый вопрос поставлен *неправильно*. К таким искусственно поставленным вопросам с точки зрения квантовой механики относится и разбираемый нами вопрос о различении двух одинаковых частиц. Если две одинаковые частицы поменять местами, то результат такого обмена *никак нельзя обнаружить экспериментально*. От всякой теории естественно требовать, чтобы два состояния, *принципиально неразличимые* никак

кими опытами, она рассматривала как *одно и то же состояние*. Именно так поступает квантовая механика, которая принимает, что при перестановке двух одинаковых частиц не возникает нового состояния системы: оно остается абсолютно тем же, что и до перестановки. Одинаковые частицы *принципиально неразличимы* или *обезличены*. Можно говорить о состоянии *системы одинаковых частиц только в целом*, а не о состоянии каждой частицы в отдельности. Это положение можно формулировать в виде *принципа тождественности одинаковых частиц*:

в системе одинаковых частиц реализуются только такие состояния, которые не меняются при перестановке местами двух любых частиц.

Этот принцип в квантовой механике является существенно новым, т. е. логически не вытекает из остальных основных положений ее, но можно доказать, что он не противоречит им. Его следует принять, поскольку он подтверждается всей совокупностью опытных фактов.

2. Состояние системы частиц в квантовой механике характеризуется волновой функцией. Какие же волновые функции допустимы, т. е. удовлетворяют принципу тождественности одинаковых частиц? Для решения этого вопроса достаточно ограничиться рассмотрением системы из двух одинаковых частиц. От зависимости волновой функции от времени t можно отвлечься и писать ее в виде $\psi(q_1, q_2)$. В случае бессpinовых частиц под q_1 следует понимать совокупность трех пространственных координат первой частицы, а под q_2 — второй. Если же частица обладает спином, то к тройке пространственных координат следует еще добавить *спиновые координаты*, которые могут принимать дискретный ряд значений. Например, в случае электронов проекция спина может принимать два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Эти значения в рассматриваемом случае и являются спиновыми координатами.

Переставив теперь местами частицы 1 и 2, получим функцию $\psi(q_2, q_1)$. Эту операцию можно рассматривать как действие на функцию $\psi(q_1, q_2)$ линейного оператора P , называемого *оператором перестановки*:

$$\psi(q_2, q_1) = \hat{P}\psi(q_1, q_2).$$

Переставив рассматриваемые частицы вторично, получим исходную функцию

$$\psi(q_1, q_2) = \hat{P}\psi(q_2, q_1) = \hat{P}^2\psi(q_1, q_2).$$

Отсюда $\hat{P}^2 = 1$, а потому $\hat{P} = \pm 1$. Значит, допустимы волновые функции двух типов:

$$\psi_s(q_1, q_2) = \psi_s(q_2, q_1) \quad (46.1)$$

и

$$\psi_a(q_1, q_2) = -\psi_a(q_2, q_1). \quad (46.2)$$

В первом случае волновая функция при перестановке частиц не изменяется. Она называется *симметричной*, а потому и снабжается индексом *s*. Во втором случае функция называется *антисимметричной* и снабжается индексом *a*. Антисимметричная функция при перестановке одинаковых частиц меняет знак.

Полученные результаты обобщаются и для систем, состоящих из какого угодно числа одинаковых частиц. В этом случае, как показывает опыт, симметрия или антисимметрия волновой функции имеет место при перестановке *любых двух* одинаковых частиц.

3. Частицы, состояние которых описывается симметричными волновыми функциями, называются *бозе-частицами* или *бозонами*. Частицы же, описываемые антисимметричными волновыми функциями, называются *ферми-частицами* или *фермионами*. Такие названия приняты потому, что системы, состоящие из бозонов, подчиняются *статистике Бозе — Эйнштейна*, а состоящие из фермионов — *статистике Ферми — Дирака* (см. т. II, § 82). К бозонам относятся фотоны, π - и K -мезоны — вообще все частицы с нулевым или целым спином. К фермионам относятся электроны, протоны, нейтроны, нейтрино и все элементарные частицы и античастицы с полуцелым спином. Связь между спином и статистикой, установленная сначала эмпирически для фотонов и электронов, была в 1940 г. распространена теоретически Паули на все элементарные частицы и античастицы. Паули установил эту связь, исходя из самых общих принципов квантовой теории — релятивистской инвариантности, неотрицательности полной энергии, причинности и т. п.

Указанная связь между спином и статистикой справедлива и для сложных частиц, построенных из элементарных, т. е. для атомных ядер, атомов и молекул, если только рассматриваются явления при достаточно низких энергиях, в которых каждая из сложных частиц ведет себя как целое. Принадлежность сложной частицы к бозонам или фермионам определяется ее спином.

Например, атом водорода состоит из двух ферми-частиц: протона и электрона, спин каждой из которых равен $1/2$. Суммарный механический момент, т. е. спин атома водорода в нормальном состоянии, может быть равен либо 0 (спины протона и электрона антипараллельны), либо 1 (спины параллельны). В обоих случаях атом водорода в нормальном состоянии будет бозоном.

Приведем второй пример. Ядро атома гелия ^4He , т. е. α -частица, состоит из двух протонов и двух нейтронов. Спин этого ядра равен нулю, т. е. оно является бозоном. Бозоном будет и сам атом ^4He в нормальном состоянии. Но ядро ^3He состоит из нечетного числа (3) частиц со спинами $1/2$: двух протонов и одного нейтрона. Спин этого ядра нечетный, т. е. оно является фермионом. Фермионом будет и сам атом ^3He . Ядра и атомы

^4_2He подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, ядра и атомы ^3_2He — статистике Ферми — Дирака. Это проявляется в том, что вблизи абсолютного нуля температуры ^4_2He обладает сверхтекучестью, в то время как ^3_2He не обладает (уточнение дается в § 61, п. 7).

4. Применим принципы симметрии и антисимметрии к системе одинаковых частиц, не взаимодействующих между собой. При этом сначала будем рассуждать так, как если бы эти частицы не обладали спинами (уравнения для волновых функций при наличии спина в этом курсе не рассматриваются), а затем обобщим полученные результаты на случай наличия спина.

Начнем с простейшего случая, когда система состоит всего из двух одинаковых частиц, декартовы координаты которых обозначим соответственно через x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 . Если \hat{H} — оператор Гамильтона всей системы, а \hat{H}_1 и \hat{H}_2 — каждой из частиц, то $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. Уравнение Шредингера для системы частиц в стационарных состояниях будет

$$\hat{H}\psi \equiv (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (46.3)$$

где оператор \hat{H}_1 , поскольку частицы не взаимодействуют между собой, зависит только от координат первой частицы, а \hat{H}_2 — только от координат второй частицы, а именно:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + U(x_1, y_1, z_1), \\ \hat{H}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + U(x_2, y_2, z_2). \end{aligned} \quad (46.4)$$

Оба оператора \hat{H}_1 и \hat{H}_2 совершенно одинаковы, так как одинаковы сами частицы, но эти операторы зависят от разных координат.

Для решения уравнения (46.3) применим тот же метод, какой был использован в § 26. Так как оператор \hat{H}_1 действует только на координаты x_1, y_1, z_1 , а оператор \hat{H}_2 — только на координаты x_2, y_2, z_2 , то уравнение (46.3) распадается на два:

$$\hat{H}_1\psi = \mathcal{E}_1\psi, \quad \hat{H}_2\psi = \mathcal{E}_2\psi, \quad (46.5)$$

где \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 — постоянные, удовлетворяющие условию $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}$. Решение первого уравнения (46.5) имеет вид $\phi_\beta\varphi_\alpha(1)$, где для краткости совокупность координат x_1, y_1, z_1 первой частицы обозначена цифрой 1. Аналогично, совокупность координат x_2, y_2, z_2 второй частицы будем обозначать цифрой 2. В общем случае коэффициент ϕ_β может зависеть от координат 2, т. е. $\phi_\beta = \phi_\beta(2)$. Функцию $\varphi_\alpha(2)$ следует выбрать так, чтобы удовлетворялось и второе уравнение (46.5). Для этого должно быть

$$\hat{H}_1\varphi_\alpha(1) = \mathcal{E}_1\varphi_\alpha(1) \quad \text{и} \quad \hat{H}_2\varphi_\beta(2) = \mathcal{E}_2\varphi_\beta(2). \quad (46.6)$$

Таким образом, функция $\varphi_\alpha(1)$ описывает состояние первой частицы с энергией \mathcal{E}_1 , а функция $\varphi_\beta(2)$ — состояние второй частицы с энергией \mathcal{E}_2 . Соотношение $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ означает, что энергия системы двух невзаимодействующих частиц равна сумме энергий этих частиц, как этого и следовало ожидать. Решение уравнения (46.3) принимает вид $\psi = \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)$, т. е. оно является, как принято говорить, решением с *разделяющимися переменными*.

Уравнения (46.6) по существу одинаковы. Они отличаются одно от другого только обозначениями независимых переменных и значениями постоянных \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 . Конечно, собственному значению \mathcal{E}_1 могут соответствовать несколько независимых решений первого уравнения (46.6). В общем случае под $\varphi_\alpha(1)$ следует понимать их линейную суперпозицию с постоянными коэффициентами, которая также является решением уравнения (46.3). То же относится к функции $\varphi_\beta(2)$.

Прежде чем идти дальше, учтем наличие спина. Для этого достаточно понимать под 1 и 2 совокупность не только пространственных, но и *спиновых координат* частиц. По-прежнему находится функция $\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)$, являющаяся решением уравнения, заменяющего уравнение Шредингера при наличии спина (такое уравнение называется уравнением Паули). В силу тождественности частиц функция $\varphi_\alpha(2)\varphi_\beta(1)$ является решением того же уравнения. Она получается из функции $\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)$, если поменять местами частицы 1 и 2, т. е. произвести перестановку их пространственных и спиновых координат.

Однако ни одна из этих функций не удовлетворяет принципу симметрии или антисимметрии. Но из них можно составить линейные комбинации с постоянными коэффициентами, которые также являются решениями уравнения типа Шредингера. Среди этих комбинаций есть *симметричная функция*

$$\psi_s = \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2) + \varphi_\alpha(2)\varphi_\beta(1) \quad (46.7)$$

и *антисимметрическая*

$$\psi_a = \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2) - \varphi_\alpha(2)\varphi_\beta(1). \quad (46.8)$$

Состояние, описываемое функцией ψ_s , может действительно реализоваться в природе в случае системы двух одинаковых бозонов, а состояние, описываемое функцией ψ_a , — в случае системы двух одинаковых фермионов.

5. Приведенное рассуждение без всяких затруднений распространяется на случай системы, состоящей из произвольного числа N тождественных частиц. Прежде всего получается волновая функция

$$\psi = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3)\dots\psi_\omega(N)$$

с разделяющимися переменными, в которой сохранены прежние обозначения. Отсюда, последовательно меняя местами каждые две частицы, получаем новые волновые функции с разделяющимися переменными:

$$\begin{aligned}\psi' &= \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1) \psi_\gamma(3) \dots \psi_\omega(N), \\ \psi'' &= \psi_\alpha(3) \psi_\beta(2) \psi_\gamma(1) \dots \psi_\omega(N)\end{aligned}$$

и т. д., которым соответствует то же значение параметра \mathcal{E} . Состояние с таким значением \mathcal{E} N -кратно вырождено. Однако ни одно из этих состояний не реализуется в природе.

В случае бозонов реализуется только их симметричная комбинация

$$\psi_s = \sum \hat{P} \psi, \quad (46.9)$$

где \hat{P} — оператор перестановки координат двух частиц, причем сумма распространяется на всевозможные перестановки. К числу таких перестановок относится и тождественная перестановка, не меняющая координаты всех частиц, при которой функция ψ не изменяется. Таким образом, сумма (46.9) содержит N слагаемых.

В случае фермионов реализуется антисимметрическая комбинация

$$\psi_a = \sum \pm \hat{P} \psi, \quad (46.10)$$

причем знаку плюс соответствует четное число транспозиций (т. е. перестановок двух частиц), а знаку минус — нечетное. Таким образом, антисимметричная функция может быть записана в форме определителя

$$\psi_a = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \dots & \psi_\omega(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \dots & \psi_\omega(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \dots & \psi_\omega(N) \end{vmatrix}. \quad (46.11)$$

Обычно волновые функции (46.10) и (46.11) нормируют, умножая их на определенные числовые коэффициенты. Однако в разбираемом нами вопросе нормировка не имеет значения и поэтому не производится.

6. В случае невзаимодействующих одинаковых частиц имеет смысл говорить о состоянии не только системы в целом, но и о *состоянии одной частицы*. Например, можно сказать, что одна какая-то частица находится в состоянии ψ_α , а другая в состоянии ψ_β . При этом волновые функции фермионов ведут себя существенно иначе, чем волновые функции бозонов.

В системе одинаковых фермионов не может быть двух частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Для частного случая системы, состоящей из двух частиц, это непосредственно видно из формулы (46.8), так как в случае $\psi_\alpha \equiv \psi_\beta$ волновая

функция ψ_a обращается в нуль, что физически не соответствует никакому состоянию. В общем случае N частиц это видно из формулы (46.10) и в особенности из формулы (46.11), так как, например, при $\psi_a \equiv \psi_b$ получился бы определитель с двумя одинаковыми столбцами, а такой определитель обращается в нуль.

Таким образом, *в системе тождественных фермионов не может быть двух частиц, находящихся в одном и том же состоянии*. Это положение называется *принципом или запретом Паули*, который высказал его для электронов в атоме еще до создания квантовой механики. В первоначальной формулировке принципа Паули утверждал, что *в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми четверками квантовых чисел*.

В смысле ясности и точности принцип Паули уступает *принципу антисимметрии волновых функций*. Последний принцип справедлив и при наличии взаимодействия частиц, тогда как в принципе Паули речь идет о состояниях отдельных частиц, о которых, строго говоря, можно говорить лишь в отсутствие взаимодействия. Тем не менее принцип Паули, даже в первоначальной формулировке самого Паули, оказался очень плодотворным, например, для обоснования периодической системы Менделеева, а также некоторых закономерностей в спектрах. Принцип антисимметрии волновых функций фермионов иногда называют *обобщенным принципом Паули*.

Что касается бозонов, то на их состояния *принцип симметрии волновых функций* не накладывает никаких ограничений, аналогичных запрету Паули. В одном и том же состоянии может находиться любое число одинаковых бозонов. Это непосредственно видно из выражений (46.7) и (46.9) для волновых функций таких бозонов.

§ 47. Объяснение периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева

1. Периодическая повторяемость свойств химических элементов, открытая Д. И. Менделеевым (1834—1907) в 1869 г. и отраженная в его *периодической системе*, была объяснена Бором в 1922 г. на основе созданной им теории строения атома. Оказалось, что не атомная масса (атомный вес по старой терминологии), а заряд ядра лежит в основе систематики химических элементов. Если за единицу принять элементарный заряд e , то заряд ядра будет выражаться целым числом, которое принято обозначать через Z . Число Z и определяет номер химического элемента в периодической системе. В этой связи его называют также *порядковым номером* элемента. Заряд ядра численно равен числу электронов в электронной оболочке, окружающей ядро нейтрального атома. Свойства же элемента зависят прежде