

## ЛЕКЦИЯ 14. 12.09.2001

### МНОГОЧАСТИЧНЫЕ СИСТЕМЫ

Чтобы описать события в системе, состоящей из многих частиц, например,  $N$  электронов,  $M$  протонов, ... нужно

- 1) выбрать операторы  $\hat{Q}_e, \hat{Q}_p, \dots$ , соответствующие динамическим переменным системы;
- 2) уточнить структуру гильбертового пространства, в котором действуют эти операторы.

Поясним, что это означает. Предположим, что мы имеем дело с системой из  $N$  электронов. Можно определить пространство состояний такой системы как совокупность квадратично интегрируемых функций  $\Psi(q_1, \dots, q_N)$ :

$$\mathcal{H} = \left\{ \Psi(q_1, \dots, q_N), \int dq_1 \dots dq_N |\Psi(q_1, \dots, q_N)|^2 \leq \infty \right\}$$

со скалярным произведением

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int dq \Psi_1^*(q) \Psi_2(q).$$

Однако, такое определение вызывает следующий вопрос: если у нас нет какой-либо причины для выбора того или иного порядка в нумерации электронов, то задав функцию  $\Psi(q_1, \dots, q_N)$ , мы в общем случае определяем  $N!$  функций, получающихся из первоначальной после перестановок переменных  $q_1, \dots, q_N$ . Какую же функцию следует выбрать?

На этот вопрос в 1925 году, еще до открытия Гайзенберга, ответил Паули, сформулировав **принцип исключения**. Поскольку в то время еще не было понятий операторов, векторов состояния, ... Паули говорил на языке квантовых чисел. Нам удобнее говорить о принципе исключения в терминах условий, которым должна удовлетворять функция  $\Psi(q_1, \dots, q_N)$ .

Пространство состояний системы  $N$  образуют полностью антисимметричные волновые функции  $\Psi(q_1, \dots, q_N)$ , удовлетворяющие соотношениям

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = - \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N)$$

для любой пары переменных  $q_i, q_j$ .

Рассмотрим случай двух электронов. Пусть  $\{\phi_a(q)\}$  — базис в пространстве состояний одного электрона. Произвольный вектор состояния системы из двух электронов можно представить в форме

$$\Psi(q_1, q_2) = \sum_{a_1, a_2} \phi_{a_1}(q_1) \phi_{a_2}(q_2) C_{a_1 a_2}.$$

Переменная  $q$  включает в себя пространственную часть,  $\vec{r}$  и принимающую два значения спиновую переменную  $\sigma = \pm 1$ . Среди базисов  $\phi_a(q)$  есть функции, распадающиеся на произведения

$$\phi(q) = \phi(\vec{r}) \chi(\sigma).$$

Спиновую функцию, в свою очередь, можно представить в форме

$$\chi(\sigma) = b_1 \xi(\sigma) + b_2 \eta(\sigma),$$

после чего функция  $\Psi$  примет вид

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2) = & f_{++}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \xi(\sigma_1) \xi(\sigma_2) + f_{+-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \xi(\sigma_1) \eta(\sigma_2) + \\ & f_{-+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \eta(\sigma_1) \xi(\sigma_2) + f_{--}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \eta(\sigma_1) \eta(\sigma_2). \end{aligned}$$

Если функция  $\Psi$  антисимметрична по переменным  $q$ , то функции  $f$  таковы, что

$$\begin{aligned} f_{++}(2, 1) &= -f_{++}(1, 2), & f_{+-}(2, 1) &= -f_{+-}(1, 2), \\ f_{-+}(2, 1) &= -f_{-+}(1, 2), & f_{--}(2, 1) &= -f_{--}(1, 2). \end{aligned}$$

Из произведений  $\xi\eta$  также можно построить симметричные и антисимметричные комбинации

$$\begin{aligned} \chi_{11}(\sigma_1, \sigma_2) &= \xi(\sigma_1) \xi(\sigma_2), \\ \chi_{10}(\sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi(\sigma_1) \eta(\sigma_2) + \xi(\sigma_2) \eta(\sigma_1)), \\ \chi_{1,-1}(\sigma_1, \sigma_2) &= \eta(\sigma_1) \eta(\sigma_2), \\ \chi_{00}(\sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi(\sigma_1) \eta(\sigma_2) - \xi(\sigma_2) \eta(\sigma_1)), \end{aligned}$$

Разложение  $\Psi(q_1, q_2)$  по функциям  $\chi$  имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2) = & f_{++}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{11}(\sigma_1, \sigma_2) + \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{+-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + f_{-+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) \chi_{10}(\sigma_1, \sigma_2) + \\ & f_{--}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{1,-1}(\sigma_1, \sigma_2) + \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{+-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - f_{-+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) \chi_{00}(\sigma_1, \sigma_2). \end{aligned}$$

В этом разложении каждое слагаемое состоит из произведения сомножителей определенной симметрии. Функции  $\chi_{s\mu}(\sigma_1, \sigma_2)$  — это собственные векторы операторов квадрата полного спина и проекции полного спина на ось  $0z$ :

$$\begin{aligned} (\vec{S}^2 \chi_{1\mu})(\sigma_1, \sigma_2) &= 2 \chi_{1\mu}(\sigma_1, \sigma_2), & (\vec{S}_3 \chi_{1\mu})(\sigma_1, \sigma_2) &= \mu (\vec{S}_3 \chi_{1\mu}(\sigma_1, \sigma_2)), \\ (\vec{S}^2 \chi_{00})(\sigma_1, \sigma_2) &= 0, & (\vec{S}_3 \chi_{00})(\sigma_1, \sigma_2) &= 0. \end{aligned}$$

Три вектора  $\chi_{1\mu}(\sigma_1, \sigma_2)$  принадлежат **триплетному** состоянию, а вектор  $\chi_{00}(\sigma_1, \sigma_2)$  — **синглетному**. Естественно возникают обозначения

$$\chi_{1\mu}(\sigma_1, \sigma_2) = {}^3\zeta_{\mu}(\sigma_1, \sigma_2), \quad \chi_{00}(\sigma_1, \sigma_2) = {}^1\zeta_0(\sigma_1, \sigma_2),$$

Эта терминология переносится и на первоначальный вектор  $\Psi$ . Функцию  $\Psi(q_1, q_2)$  можно представить в форме

$$\Psi(q_1, q_2) = \sum_{\mu} f_{a\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)^3 \zeta_{\mu}(\sigma_1, \sigma_2) + f_{s0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)^1 \zeta_0(\sigma_1, \sigma_2).$$

Говорят, что три первые функции соответствуют **триплетному**, четвертая — **синглетному** состояниям.

Найдем основное состояние системы из двух электронов. Предположим, что гамильтониан системы равен

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(1, 2),$$

где

$$\hat{H}_0 = \hat{h}(1) + \hat{h}(2),$$

а оператор

$$\hat{h} = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V(r),$$

представляет собой энергию электрона в заданном внешнем поле, а потенциал

$$V(1, 2) = V(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} -$$

энергию отталкивания электронов. Поскольку гамильтониан не содержит спиновых переменных, то функцию  $\Psi(q_1, q_2)$  — решение уравнения

$$(\hat{H}\Psi)(q_1, q_2) = \Psi(q_1, q_2)E -$$

можно представить как произведение координатной и спиновой функций:

$$\Psi(q_1, q_2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2).$$

В этом случае можно говорить (несколько косноязычно) о координатном и спиновом состояниях по отдельности. Поскольку гамильтониан системы содержит лишь координатные переменные, можно думать, что уровни энергии будут одинаковыми для всех спиновых состояний. Однако, это предположение оказывается неверным. Поскольку гамильтониан системы — симметричная функция координат, то его собственными функциями могут быть как симметричная, так и антисимметричная функция:

$$\begin{aligned} \phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \phi_s(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \\ \phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -\phi_a(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \end{aligned}$$

Заметим, что уравнение

$$\hat{H}_0\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

допускает решение

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u(\vec{r}_1)w(\vec{r}_2).$$

Если потенциал взаимодействия можно считать малой добавкой к оператору  $\hat{H}_0$ , то вектор стационарного состояния системы можно считать близким к одному из векторов

$$\begin{aligned}\phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= C_s(u(\vec{r}_1)w(\vec{r}_2) + u(\vec{r}_1)w(\vec{r}_2)), \\ \phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= C_a(u(\vec{r}_1)w(\vec{r}_2) - u(\vec{r}_1)w(\vec{r}_2)).\end{aligned}$$

Если функции  $u$  и  $w$  нормированы на единицу, то нормирующие множители  $C_s$  и  $C_a$  равны

$$\begin{aligned}C_s &= \frac{1}{\sqrt{2(1+C)}}, \\ C_a &= \frac{1}{\sqrt{2(1-C)}},\end{aligned}$$

где

$$C = \left| \int u(\vec{r})^* w(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2.$$

Средние значения энергии в этих состояниях равны

$$E_s = \frac{E+A}{1+C}, \quad E_a = \frac{E-A}{1-C}.$$

Величину

$$A = \int u^*(\vec{r}_1)w^*(\vec{r}_2)V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)w(\vec{r}_1)u(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2$$

называют **обменным интегралом**. Роль таких величин в теории впервые выяснил Гайзенберг. Знакоопределенность величины  $A$  доказать трудно. Однако, если функции  $u$  и  $w$  знакоопределены, то справедливо неравенство  $A > 0$ . Пока не учитывается взаимодействие между электронами, значение энергии определяется лишь средними расстояниями электронов от ядра. Взаимодействия электронов изменяет энергию системы. Чтобы уменьшить энергию отталкивания электроны должны находиться в таком состоянии, при котором среднее расстояние между электронами максимально. Этому требованию отвечает состояние, соответствующее антисимметричной волновой функции. Симметрия волновой функции — свойство, которое практически невозможно проверить. Поэтому в качестве характеристики состояния с наименьшей энергией удобно взять спиновую волновую функцию. При максимально антисимметричной координатной волновой функции должна быть максимально симметричной. В случае двух электронов — это просто симметричная функция. Ей отвечает значение полного спина, равное единице, т.е. максимально возможное. Взаимодействие электронов несколько уменьшает кратность вырождения: четыре состояния с равной энергией разделяются на две группы: триплет и синглет.

Необходимо отметить еще одно обстоятельство: если пространственные квантовые числа отдельных электронов совпадают, то антисимметричная координатная

волновая функция обращается в нуль и вырождение, связанное с симметрией гамильтониана, связанное с неразличимостью одинаковых частиц, в этом случае снимается. Именно так обстоит с атомом гелия: его основное состояние определяется квантовыми числами электронов  $n = 1$ ,  $l = 0$ . В силу принципа Паули волновая функция этого состояния равна

$$\Psi(q_1, q_2) = u_{1s}(r_1)u_{1s}(r_2)\chi_{00}(\sigma_1, \sigma_2),$$

поэтому гелий — это инертный газ.

Аналогичные соображения справедливы и в случае атомов с большим числом электронов. Если пренебречь релятивистскими поправками к энергии, то гамильтониан атома с  $Z$  электронами будет равен

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq Z} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Решение уравнения

$$(\hat{H}\Psi)(q_1, \dots, q_Z) = E\Psi(q_1, \dots, q_Z)$$

можно представить в форме произведения

$$\Psi(q_1, \dots, q_Z) = \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)\chi(\sigma_1, \dots, \sigma_Z).$$

Число различных спиновых функций равно в общем случае  $2^Z$ , их можно классифицировать по значениям полного спина  $S$  и проекций спина на ось  $0Z$  —  $M_S$ . Как и в случае двух частиц классификация состояний по значениям полного спина совпадает с классификацией по свойствам симметрии спиновых волновых функций. Далее, гамильтониан коммутирует с проекциями полного момента импульса электронов

$$\hat{L}_\alpha = \sum_{i=1}^Z \hat{l}_{i\alpha},$$

поэтому для классификации координатных волновых функций можно использовать собственные значения операторов  $\vec{L}^2$  и  $\hat{L}_z$  — числа  $L$  и  $M_L$ . Таким образом, стационарные состояния нерелятивистского атома можно перечислить квантовыми числами  $\{\gamma, L, M_L, S, M_S\}$ . Значения уровней энергии атома определяются квантовыми числами  $\{\gamma, L, S\}$ .

Дальнейшая детализация описания стационарных состояний требует дополнительных предположений.

Оказывается, что к вполне удовлетворительным результатам приводит предположение о том, что с числами  $\gamma$  можно связать квантовые числа отдельных электронов  $\{n, l\}$ . Числа  $l$  связываются с моментами импульса отдельных электронов, а число  $n$ , которое как и в теории атома водорода, называют **главным квантовым числом**, и которое при заданном  $l$  принимает значения  $n = l + 1, l + 2, \dots$ . Оказывается, что энергия атомов (по крайней мере атомов, находящихся в начале таблицы Менделеева, где релятивистские поправки к энергии должны быть малыми) представляется формулой

$$E = E(\{nl\}, L, S) = E_0(\{nl\}) + E_1(\{nl\}, L, S),$$

в которой величину  $E_1$  можно считать малой поправкой к  $E_0$ . Зависимость энергии  $E_1$  от спина определяется принципом Паули: т.к. координатная волновая функция должна быть максимально антисимметричной, то спиновая функция максимально симметрична, определяя максимально возможный спин.