

ЛЕКЦИЯ 12

СПИН НА ЧАСТИЦИТЕ. УРАВНЕНИЕ НА ПАУЛИ. ОБЩА ТЕОРИЯ НА СИСТЕМИ ОТ ЕДНАКВИ ЧАСТИЦИ

1. Спин на частиците

1.1. Експериментални доказателства за съществуването на спина

Хипотезата за съществуването на собствен механичен момент (спин) на някои микрочастици (електрони, протони, неутрони и др.) е свързана с обяснението на редица експериментални данни. Тук ще разгледаме накратко някои опитни факти от които следва съществуването на спина на електрона.

Едно от най-простите и преки доказателства за съществуването на спина на електрона се получава от опитите на Щерн и Герлах (вж. Лекция 1). При тези опити е установено разцепване на снопа атоми на две компоненти, симетрично отместени относно първоначалната посока на разпространение, когато през нехомогенно магнитно поле се пропуска сноп от атоми на водорода, намиращи се в s -състояние, т.е. орбиталният механичен момент, а следователно и орбиталният магнитен момент отсъстват и снопът би трябвало да премине не изпитвайки никакво отклонение. По това разцепване може да се определи и стойността на спиновия магнитен момент.

Експерименталните данни, свързани с откриването на тънката структура на спектралните линии на атомите на алкалните метали, могат да бъдат обяснени предполагайки, че електронът притежава не само орбитален момент, но и собствен механичен момент (**спин**) и че проекцията му върху оста Oz приема две стойности, равни на $\pm \frac{\hbar}{2}$. Ако валентният (оптичният) електрон притежава спин, то той като заредена частица трябва да притежава определен спинов магнитен момент $\vec{\mu}_s$. По аналогия с класическата електродинамика, енергията на взаимодействие на спиновия и орбиталния магнитни моменти на електрона трябва да бъде $U_{sl} = -\vec{\mu}_s \cdot (\mu_o \vec{H}_l)$, където $\mu_o \vec{H}_l = \text{rot } \vec{A}_l$ е полето, създадено от орбиталния магнитен момент на електрона (\vec{A}_l е магнитният векторен потенциал). За енергията на това, така наречено, **спин-орбитално взаимодействие** се получават две стойности вследствие на това, че $(\mu_s)_z$ (оста Oz е по посока на магнитното поле) приема две стойности. От тук следва, че всяко ниво на валентния електрон в атома на алкален метал с $l \neq 0$ трябва да се разцепва на две поднива. Преходите на валентния електрон от тези поднива на нормално (неразцепено, вследствие $l=0$) дават две линии. Така се обяснява разцепването на енергетичните нива на валентния електрон в атомите на алкалните метали и появата на съответни дублетни линии в спектрите.

Наличието на собствен магнитен момент $\vec{\mu}_s$ и спин \vec{s} на електрона е потвърдено и от експериментите на Айнщайн – де Хааз, установяващи

жиромангнитното отношение $\frac{(\mu_s)_z}{s_z} = \frac{e}{m_0}$, което се оказало два пъти по-голямо от съответното отношение за орбиталния магнитен момент $\vec{\mu}_l$ на заредена частица, който е пропорционален на нейния механичен момент \vec{L} : $\vec{\mu}_l = \frac{e}{2m_0} \vec{L}$ (m_0 и e са, съответно, масата и заряда на частицата).

1.2. Оператор на спина

Ще определим оператора на спина на електрона \hat{s} . От експериментите е известно, че операторът \hat{s}_z има две собствени стойности $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$, което по аналогия със собствените стойности на \hat{L}_z можем да запишем така: $s_z = m_s \hbar$, където $m_s = \pm \frac{1}{2}$. В съответствие с основните положения на квантовата механика, спинът на електрона трябва да се изобразява с линейен ермитов оператор и операторите на проекциите на спина $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ трябва да се подчиняват на същите комутационни съотношения, на каквито се подчиняват операторите на проекциите на момента на импулса (вж. Лекция 7):

$$\hat{s}_x \hat{s}_y - \hat{s}_y \hat{s}_x = i \hbar \hat{s}_z, \quad (12,1a)$$

$$\hat{s}_y \hat{s}_z - \hat{s}_z \hat{s}_y = i \hbar \hat{s}_x, \quad (12,1b)$$

$$\hat{s}_z \hat{s}_x - \hat{s}_x \hat{s}_z = i \hbar \hat{s}_y. \quad (12,1b)$$

Въвеждаме оператор $\hat{\sigma}$, свързан с оператора \hat{s} чрез равенството

$$\hat{s} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}, \quad (12,2)$$

при което операторите \hat{s} и $\hat{\sigma}$ трябва да бъдат ермитови. Тъй като собствените стойности на оператора \hat{s}_z са $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$, то собствените стойности на оператора $\hat{\sigma}_z$, съгласно (12,2), трябва да бъдат $\sigma_z = \pm 1$.

Съгласно теорията на представянията (вж. Лекция 4), ако един оператор притежава дискретен спектър, то в собствено представяне той е диагонална матрица, по главния диагонал на която стоят собствените му стойности. Следователно, в $\hat{\sigma}_z$ -представяне (\hat{s}_z -представяне) имаме

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (12,3)$$

и $\hat{\sigma}_z^2 = \hat{I}$, където \hat{I} е единичната матрица. Тъй като оста Oz е произволно избрана, то и операторите $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ в своите собствени представяния, както и $\hat{\sigma}_z$, ще бъдат диагонални матрици и $\sigma_x = \pm 1, \sigma_y = \pm 1$. Квадратите на тези диагонални

матрици са равни на единичната матрица \hat{I} . Тъй като единичната матрица, съгласно общата теория, остава единична във всички представяния, винаги се изпълняват съотношенията

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{I} . \quad (12,4)$$

Ще покажем, че $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ и $\hat{\sigma}_z$ антикомутират. За тази цел в (12,1а), (12,1б) и (12,1в) заместяваме $\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x$, $\hat{s}_y = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y$, $\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$ и получаваме

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z , \quad (12,5а)$$

$$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_x , \quad (12,5б)$$

$$\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_y . \quad (12,5в)$$

Умножаваме (12,5в) първо отляво със $\hat{\sigma}_x$

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x^2\hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y \quad (12,6)$$

и втори път – отдясно със $\hat{\sigma}_x$

$$\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x^2 - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x . \quad (12,7)$$

Събирайки равенствата (12,6) и (12,7) и отчитайки, че $\hat{\sigma}_x^2 = \hat{I}$, получаваме

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0 . \quad (12,8а)$$

Аналогично

$$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 0 , \quad (12,8б)$$

$$\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 0 . \quad (12,8в)$$

От равенствата (12,5) и (12,8) имаме

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z , \quad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x , \quad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y . \quad (12,9)$$

Преминаваме към намиране на матриците $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ в представяне, в което $\hat{\sigma}_z$ е дигонална ($\hat{\sigma}_z$ -представяне), т.е. зададена е с (12,3). Първо ще запишем матриците $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ в общ вид

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} . \quad (12,10)$$

Всичките 8 елемента на тези матрици са неизвестни. Като заместим $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ от (12,10) и $\hat{\sigma}_z$ от (12,3) в (12,5б) и (12,5в), получаваме $a_{11} = a_{22} = b_{11} = b_{22} = 0$. За

намиране на останалите 4 неизвестни, използваме съотношенията (12,4), откъдето получаваме

$$a_{12}a_{21} = 1, \quad b_{12}b_{21} = 1. \quad (12,11)$$

Тъй като матриците $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ са ермитови, то $a_{12} = a_{21}^*$ и $b_{12} = b_{21}^*$. Така, равенствата (12,11) приемат вида $|a_{12}|^2 = 1$ и $|b_{12}|^2 = 1$. Следователно, матриците $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ могат да бъдат записани във вида

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{pmatrix}, \quad (12,12)$$

където α и β са произволни реални константи. След заместване на (12,12) в (12,8a), получаваме :

$$e^{i(\alpha-\beta)} = -e^{-i(\alpha-\beta)} \Rightarrow \alpha - \beta = \frac{\pi}{2}.$$

Така, матриците $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ са определени с точност до една произволна константа (например α). Полагайки $\alpha = 0$, получаваме

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (12,13)$$

Матриците $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ и $\hat{\sigma}_z$ се наричат **матрици на Паули**. И така, $\hat{s} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$,

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (12,14)$$

Използвайки матриците на Паули, намираме оператора на квадрата на спина $\hat{s}^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \hat{\sigma}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \hat{I}$, откъдето се вижда, че неговите собствени стойности са $s^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) \hbar^2$ (този израз е аналогичен на (7,33) за собствените стойности на оператора на квадрата на орбиталния момент на импулса \hat{L}^2). Следователно, квантовото число, определящо спина на електрона, е равно на $\frac{1}{2}$.

1.3. Вълнова функция, описваща движението на частица със спин

Вълновата функция, описваща движението на частица със спин, зависи не само от трите пространствени координати, но и от четвърта променлива – характеризираща състоянията на частицата, различаващи се по знака на проекцията на спина върху произволно ориентирана ос в пространството $\left(s_z = \pm \frac{\hbar}{2}\right)$. Четвъртата променлива може да приема две стойности. Следователно, необходимо е да се различават две вълнови функции, описващи двете различни спинови състояния на електрона : $\varphi_1(x, y, z, s_z = \frac{\hbar}{2}, t)$ и

$\varphi_2(x, y, z, s_z = -\frac{\hbar}{2}, t)$. Удобно е да представим вълновата функция, отчитаща двете различни спинови състояния на електрона, като матрица-стълб

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}. \quad (12,15)$$

Тогава и уравнението на Шрьодингер за функцията Ψ , дадена от (12,15), трябва да се запише в матричен вид. Спрегнатата функция на Ψ ще означим с Ψ^+ :

$$\Psi^+ = (\varphi_1^* \quad \varphi_2^*). \quad (12,16)$$

Ако точно знаем, че проекцията на спина на частицата е равна на $\frac{\hbar}{2}$ или $-\frac{\hbar}{2}$, вълновата функция трябва да има вида

$$\Psi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{или} \quad \Psi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}. \quad (12,17)$$

Лесно се проверява, че тези две функции са собствени функции на оператора \hat{s}_z , принадлежащи съответно на двете негови различни собствени стойности $s_z = \frac{\hbar}{2}$ и $s_z = -\frac{\hbar}{2}$.

Вълновите функции $\Psi_{\frac{1}{2}}$ и $\Psi_{-\frac{1}{2}}$ могат да се представят във вид на произведение от два множителя – единият от които е функция на координатите, а другият не зависи от тях:

$$\Psi_{\frac{1}{2}} = \varphi_1(x, y, z, t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_{-\frac{1}{2}} = \varphi_2(x, y, z, t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (12,18)$$

Матриците-стълбове $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ се наричат **спинови вълнови функции** или **спинори**. Те се явяват също собствени функции на оператора \hat{s}_z , принадлежащи на собствените му стойности $\frac{\hbar}{2}$ и $-\frac{\hbar}{2}$, съответно. Спинорите можем да запишем във вида

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = S_{\frac{1}{2}}(s_z = \frac{\hbar}{2}), \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = S_{-\frac{1}{2}}(s_z = -\frac{\hbar}{2}). \quad (12,19)$$

Ще определим функциите $S_{\frac{1}{2}}^+(s_z = \frac{\hbar}{2})$ и $S_{-\frac{1}{2}}^+(s_z = -\frac{\hbar}{2})$, спрегнати на функциите $S_{\frac{1}{2}}(s_z = \frac{\hbar}{2})$ и $S_{-\frac{1}{2}}(s_z = -\frac{\hbar}{2})$. Съгласно (12,16), (12,17) и (12,18), спрегнатите функции $\Psi_{\frac{1}{2}}^+$ и $\Psi_{-\frac{1}{2}}^+$ имат вида

$$\Psi_{\frac{1}{2}}^+ = \varphi_1^* (1 \ 0), \quad \Psi_{-\frac{1}{2}}^+ = \varphi_2^* (0 \ 1) \quad (12,20)$$

и, следователно, спрегнатите спинови вълнови функции са матрици-редове с два стълба :

$$S_{\frac{1}{2}}^+(s_z = \frac{\hbar}{2}) = (1 \ 0), \quad S_{-\frac{1}{2}}^+(s_z = -\frac{\hbar}{2}) = (0 \ 1). \quad (12,21)$$

Скаларното произведение на две функции от вида (12,15) се определя по следния начин :

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \Psi'' \rangle &\equiv \int (\Psi')^+ \Psi'' \, dv = \\ &= \int (\varphi_1'^* \ \varphi_2'^*) \begin{pmatrix} \varphi_1'' \\ \varphi_2'' \end{pmatrix} dv = \int (\varphi_1'^* \varphi_1'' + \varphi_2'^* \varphi_2'') \, dv, \end{aligned} \quad (12,22)$$

а нормата на функция от вида (12,15) е

$$\| \Psi \|^2 \equiv \langle \Psi | \Psi \rangle = \int (|\varphi_1|^2 + |\varphi_2|^2) \, dv. \quad (12,23)$$

Средната стойност на физична величина F , изобразявана с оператора \hat{F} , съгласно Постулат 4, е $\langle F \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle$, когато $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ (вж. Лекция 2). Да допуснем, че операторът \hat{F} може да се представи с 2×2 -матрица

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix}.$$

Тогава, при $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$,

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \int \Psi^+ \hat{F} \Psi \, dv = \\ &= \int (F_{11} |\varphi_1|^2 + F_{12} \varphi_1^* \varphi_2 + F_{21} \varphi_2^* \varphi_1 + F_{22} |\varphi_2|^2) \, dv. \end{aligned} \quad (12,24)$$

2. Уравнение на Паули

Функцията на Хамилтон за частица в потенциално поле, съгласно класическата механика, има вида

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + U(x, y, z), \quad (12,25)$$

където \vec{p} е импулсът на частицата, а $U(x, y, z)$ е потенциалната ѝ енергия. Ако на заредена частица действа електромагнитно поле, то импулсът \vec{p} във функцията на Хамилтон (12,25), съгласно класическата електродинамика, се заменя с $\vec{p} - e\vec{A}$, където e е зарядът на частицата, а \vec{A} – векторният потенциал

на електромагнитното поле. Освен това, в хамилтониана (12,25) трябва да се добави енергията на взаимодействие на заряда на частицата с полето ($e\varphi$, където φ е скаларният потенциал на електромагнитното поле). Тогава операторът на Хамилтон ще има вида

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\vec{p}} - e\vec{A})^2}{2m} + U(x, y, z) + e\varphi, \quad (12,26)$$

а общото уравнение на Шрьодингер е

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} - e\vec{A})^2}{2m} + U(x, y, z) + e\varphi \right\} \Psi. \quad (12,27)$$

Уравнението на Шрьодингер за двумоментната вълнова функция Ψ , имаща вида (12,15) и описваща движението на електрон, намиращ се във външно електромагнитно поле, с отчитане на взаимодействието на неговия собствен магнитен момент $\vec{\mu}_s$ с външното магнитно поле \vec{H} , има вида

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} - e\vec{A})^2}{2m} + e\varphi - \hat{\mu}_s (\mu_o \vec{H}) \right\} \Psi, \quad (12,28)$$

където $\mu_o \vec{H} = \text{rot } \vec{A}$, а

$$\hat{\mu}_s = \frac{e}{m} \hat{s} = \frac{e}{m} \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}. \quad (12,29)$$

Уравнението (12,28) се нарича **уравнение на Паули**.

3. Обща теория на системи от еднакви частици

3.1. Системи от много частици

Нека разгледаме система от N частици. Движението на всяка частица се описва с 4 променливи – 3 пространствени координати и проекцията на спина върху произволно ориентирана ос в пространството. Ще означаваме четворката променливи за всяка частица по следния начин :

$$(x_i, y_i, z_i, s_{iz}) - q_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (12,30)$$

Тогава вълновата функция на системата е $\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$. Тази функция удовлетворява съответното уравнение на Шрьодингер, а за да го напишем е необходимо да знаем функцията на Хамилтон с отчитане на всички или най-значимите взаимодействия между частиците в системата. Операторът на Хамилтон за система от N частици има вида

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{p}_k^2}{2m_k} + \sum_{k=1}^N U_k(q_k) + \sum_{k \neq j} W_{k,j}(q_k, q_j), \quad (12,31)$$

където първата сума е сумата от кинетичните енергии на частиците, втората – сумата от потенциалните им енергии, а третата – сумата от енергиите на взаимодействие между всеки две от частиците. Тъй като операторът \hat{H} не зависи явно от времето, то функцията Ψ удовлетворява стационарното уравнение на Шрьодингер :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi. \quad (12,32)$$

Физическият смисъл на $|\Psi|^2 dq_1 \dots dq_N$ представлява вероятността едновременно координатите на първата частица да са в интервала $(q_1, q_1 + dq_1)$, на втората – в интервала $(q_2, q_2 + dq_2)$, ..., на N -тата – в интервала $(q_N, q_N + dq_N)$, а $|\Psi|^2$ е плътността на тази вероятност. Нормировъчното условие е $\int |\Psi|^2 d\Omega = 1$, където $d\Omega$ е елементарният обем в конфигурационното пространство на N -те частици. Вероятността координатите на i -тата частица да са в интервала $(q_i, q_i + dq_i)$, при произволни положения на останалите частици, е $dq_i \int |\Psi|^2 d\Omega_i$, където $d\Omega_i = \frac{d\Omega}{dq_i}$. В интегрирането е включено и сумиране по спиновите променливи.

Допускаме, че за всяка частица имаме 4 комутиращи помежду си оператора, които се явяват интегрални на движение, т.е. $[\hat{H}, \hat{L}_k^{(i)}] = 0$, $i = 1, 2, 3, 4$; $k = 1, \dots, N$. Тогава операторите $\hat{L}_k^{(1)}, \hat{L}_k^{(2)}, \hat{L}_k^{(3)}, \hat{L}_k^{(4)}$ имат поне една обща собствена функция $\varphi(q_k)$:

$$\begin{aligned} \hat{L}_k^{(1)} \varphi(q_k) &= \lambda_k^{(1)} \varphi(q_k); & \hat{L}_k^{(2)} \varphi(q_k) &= \lambda_k^{(2)} \varphi(q_k); \\ \hat{L}_k^{(3)} \varphi(q_k) &= \lambda_k^{(3)} \varphi(q_k); & \hat{L}_k^{(4)} \varphi(q_k) &= \lambda_k^{(4)} \varphi(q_k), \end{aligned} \quad (12,33)$$

където $\lambda_k^{(i)}$, $i = 1, 2, 3, 4$; $k = 1, \dots, N$ са собствените стойности на операторите $\hat{L}_k^{(i)}$. Всичките $4N$ оператора се явяват интегрални на движение, комутират помежду си и притежават общи собствени функции

$$\varphi_{\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}}(q_1, \dots, q_N) = \varphi_{\lambda_1^{(i)}}(q_1) \dots \varphi_{\lambda_N^{(i)}}(q_N).$$

Вълновата функция Ψ , в представяне на операторите $\hat{L}_1^{(i)}, \dots, \hat{L}_N^{(i)}$, е съвокупността от коефициентите на Фурие в разложението

$$\Psi = \sum_{\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}} C(\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}, t) \varphi_{\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}}(q_1, \dots, q_N). \quad (12,34)$$

3.2. Принцип за неразличимост на еднаквите частици

Еднакви наричаме частиците с еднаква маса m_o , еднакъв спин \vec{s} , собствен магнитен момент $\vec{\mu}_s$ и заряд e . Операторът на Хамилтон за система от N еднакви частици ще има по-различен вид, отколкото за система от N различни частици, (12,31). Тъй като $m_k = m_o, U_k = U, W_{kj} = W$, операторът \hat{H} , зададен със съотношението (12,31), добива вида

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_o} \Delta_k + U(q_k) + \sum_{j \neq k} W(q_j, q_k) \right]. \quad (12,35)$$

Този оператор на Хамилтон е симетричен относно индексите k и j . Въвеждаме оператор на пермутацията \hat{P}_{jk} :

$$\hat{P}_{jk} f(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = f(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) . \quad (12,36)$$

Оказва се, че операторът на Хамилтон за система от еднакви частици комутира с оператора на пермутацията, т.е.

$$\hat{P}_{jk} \hat{H} = \hat{H} \hat{P}_{jk} . \quad (12,37)$$

За да покажем това, действаме с оператора на пермутацията на уравнение (12,32) с \hat{H} , зададен от (12,35). За лявата страна (с отчитане на равенството $\hat{P}_{jk} \hat{H} = \hat{H}$) имаме

$$(\hat{P}_{jk} \hat{H}) \Psi = \hat{P}_{jk} (\hat{H} \Psi) = (\hat{P}_{jk} \hat{H}) (\hat{P}_{jk} \Psi) = \hat{H} \hat{P}_{jk} \Psi ,$$

което трябваше да докажем.

Да разгледаме уравнението на Шрьодингер (12,32) с \hat{H} , зададен от (12,35) и да допуснем, че отсъства израждане, т.е. на всяка собствена стойност E съответства само една собствена функция Ψ . Като подействаме на това уравнение с оператора на пермутацията и отчетем (12,37), получаваме

$$\hat{H} (\hat{P}_{jk} \Psi) = E (\hat{P}_{jk} \Psi) . \quad (12,38)$$

Следователно, ако уравнението на Шрьодингер за система от еднакви частици се удовлетворява от някаква вълнова функция, то се удовлетворява и от всяка друга функция, получена от тази чрез пермутация на координатите. Но операторите \hat{H} и \hat{P}_{jk} комутират, следователно притежават общи собствени функции. Така, функциите Ψ и $\hat{P}_{jk} \Psi = \lambda \Psi$ описват едно и също състояние на системата от еднакви частици. И така, да се различат еднаквите частици по положенията и състоянията е невъзможно. Това е **принципът за неразличимост (тъждественост) на еднаквите частици**. Това твърдение може да се формулира и по друг начин : състоянията на системи от еднакви частици не се изменят, ако частиците си разменят своите положения или състояния.

3.3. Симетрични и антисиметрични вълнови функции

Вълновата функция $\hat{P}_{jk}\Psi$ може да се отличава от вълновата функция Ψ само по постоянен множител, т.е.

$$\hat{P}_{jk}\Psi = \lambda\Psi . \quad (12,39)$$

За да определим λ , действаме на (12,39) с оператора \hat{P}_{jk} и получаваме

$$\hat{P}_{jk}^2\Psi = \hat{P}_{jk}(\hat{P}_{jk}\Psi) = \Psi = \lambda^2\Psi \Rightarrow \lambda^2 = 1, \lambda = \pm 1 ,$$

т.е. вълновата функция, под действието на оператора на пермутацията, може само да промени знака си или да остане непроменена. Ако $\hat{P}_{jk}\Psi_s = \Psi_s$, то вълновата функция се нарича **симетрична** ($\lambda=1$), а ако $\hat{P}_{jk}\Psi_a = -\Psi_a$ – **антисиметрична** ($\lambda=-1$).

Теорема 1. Ако някаква система от еднакви частици се описва в началния момент време със симетрична (или антисиметрична) вълнова функция, то във всеки следващ момент време тя ще се описва пак с такава функция.

Доказателството на тази теорема е аналогично на доказателството на закона за запазване на четността [9] (вж. Лекция 3).

Теорема 2. Ако някаква система, състояща се от N еднакви частици, се описва със симетрична Ψ_s (или антисиметрична Ψ_a) вълнова функция в представяне на N четворки независими променливи $q_i(x_i, y_i, z_i, s_{iz})$, $i=1, 2, \dots, N$ или в представяне на N четворки взаимно комутиращи и независими един от друг оператори $\hat{L}_i(\hat{L}_i^{(1)}, \hat{L}_i^{(2)}, \hat{L}_i^{(3)}, \hat{L}_i^{(4)})$, притежаващи собствени стойности $\lambda_i(\lambda_i^{(1)}, \lambda_i^{(2)}, \lambda_i^{(3)}, \lambda_i^{(4)})$, то тази система ще се описва със симетрична (или антисиметрична) вълнова функция и във всяко друго представяне от същия тип.

В качеството на примери за пълни набори от $4N$ оператора, образувачи представяне на вълновата функция на система от N електрона, могат да се посочат: операторите $\hat{p}_{ix}, \hat{p}_{iy}, \hat{p}_{iz}, \hat{s}_{ip_i}$ $i=1, \dots, N$, където \hat{s}_{ip_i} е оператора на проекцията на спина на i -тия електрон върху посоката на неговия импулс; операторите $\hat{H}_i, \hat{L}_i^2, \hat{L}_{iz}, \hat{s}_{iz}$, $i=1, \dots, N$, където \hat{H}_i е операторът на пълната енергия на i -тия електрон, а $\hat{L}_i^2, \hat{L}_{iz}, \hat{s}_{iz}$ са, съответно, операторите на квадрата на неговия орбитален момент, проекцията на този момент и проекцията на спина му върху оста Oz .

Ще докажем Теорема 2. Предполагаме, че вълновата функция на системата от еднакви частици Ψ_a е зададена като функция на променливите (12,30) и е антисиметрична. Ще напишем тази функция в представяне на $4N$ взаимнокомутиращи независими един от друг оператори \hat{L}_k , $k=1, \dots, N$, където с \hat{L}_k означаваме четворката оператори $\hat{L}_k^{(1)}, \hat{L}_k^{(2)}, \hat{L}_k^{(3)}, \hat{L}_k^{(4)}$. Ако знаем собствените функции на операторите за отделните частици

$$\hat{L}_1\varphi_{\lambda_1}(q_1) = \lambda_1\varphi_{\lambda_1}(q_1), \dots, \hat{L}_N\varphi_{\lambda_N}(q_N) = \lambda_N\varphi_{\lambda_N}(q_N), \quad (12,40)$$

то общата собствена функция на всички оператори ще има вида

$$\varphi = \varphi_{\lambda_1}(q_1)\varphi_{\lambda_2}(q_2)\dots\varphi_{\lambda_N}(q_N) = \varphi_{\lambda_1,\lambda_2,\dots,\lambda_N}(q_1, q_2, \dots, q_N), \quad (12,41)$$

където λ_i е наборът $(\lambda_i^{(1)}, \lambda_i^{(2)}, \lambda_i^{(3)}, \lambda_i^{(4)})$. Разлагайки функцията Ψ_a в ред на Фурие по пълната ортонормирана система от собствени функции (12,41), имаме

$$\Psi_a = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t} C(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t) \varphi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(q_1, \dots, q_N). \quad (12,42)$$

От теорията на представянията е известно, че съвкупността от коефициенти $C(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t)$ се явява вълновата функция Ψ_a в \hat{L} -представяне. Квадратът на модула $|C(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t)|^2$ е вероятността да получим при едновременно измерване на физичните величини, изобразявани с операторите $\hat{L}_1, \dots, \hat{L}_i, \dots, \hat{L}_k, \dots, \hat{L}_N$, в момент време t , стойности на тези величини $\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N$.

Да подействаме с оператора \hat{P}_{ik} на Ψ_a :

$$\hat{P}_{ik} \Psi_a = -\Psi_a. \quad (12,43)$$

Вземайки предвид (12,42) и (12,41), имаме

$$\begin{aligned} & \hat{P}_{ik} \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} C(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t) \varphi_{\lambda_1}(q_1) \dots \varphi_{\lambda_i}(q_i) \dots \varphi_{\lambda_k}(q_k) \dots \varphi_{\lambda_N}(q_N) = \\ & = - \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} C(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t) \varphi_{\lambda_1}(q_1) \dots \varphi_{\lambda_i}(q_i) \dots \varphi_{\lambda_k}(q_k) \dots \varphi_{\lambda_N}(q_N) = \\ & = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} C(\lambda_1, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) \varphi_{\lambda_1}(q_1) \dots \varphi_{\lambda_k}(q_k) \dots \varphi_{\lambda_i}(q_i) \dots \varphi_{\lambda_N}(q_N). \end{aligned} \quad (12,44)$$

Резултатът от сумирането в (12,44) не трябва да зависи от размяната на местата на λ_i и λ_k . Следователно

$$C(\lambda_1, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) = -C(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t), \quad (12,45)$$

т.е. вълновата функция $C(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t)$ в новото представяне също е антисиметрична. Така, теорема 2 е доказана за антисиметрични вълнови функции. Аналогично е доказателството ѝ за симетрични вълнови функции Ψ_s .

Симетричността или антисиметричността на вълновите функции на система от еднакви частици, както следва от теореми 1 и 2, се определя от вътрешните свойства на тези частици. Теоретични и експериментални изследвания са показали, че в **симетрични състояния** се намират еднакви частици с **цял** и **нулев спин**, подчиняващи се на статистиката на Бозе-Айнщайн (така наречените **бозони**), а в **антисиметрични** – частици с **полуцял спин**, подчиняващи се на статистиката на Ферми-Дирак (така наречените **фермиони**). Теоретично това е доказано от Паули (теорема на Паули). Примери за частици с полуцял спин, равен на $1/2$, са електроните, протоните, неутроните, μ -

мезоните, неутриното, а елементарни частици с цял или нулев спин са фотоните ($s=1$), π -мезоните ($s=0$) и K -мезоните ($s=0$). Неелементарните (съставни) частици (например, ядра, атоми и молекули) могат да притежават както цял, така и полуцял спин.

3.4. Принцип на Паули

Системите от еднакви частици, описвани с антисиметрични вълнови функции, се подчиняват на принципа на забраната (**принцип на Паули**): в многоелектронна система в едно и също състояние не могат да се намират два електрона. Тази формулировка на принципа на Паули не е точна. Проблемът е в това, че в многоелектронна система само при пренебрегване на взаимодействията между електроните, състоянието на отделния електрон е строго определено. Ще преформулираме принципа на Паули така, че да е приложим при всякакви достатъчно силни взаимодействия между електроните.

Както е известно, електроните в атома, при неподвижно ядро, се описват с антисиметрични вълнови функции $\Psi_a(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N, t)$. Преминаваме към представяне на $4N$ оператора $\hat{L}_i^{(1)}, \hat{L}_i^{(2)}, \hat{L}_i^{(3)}, \hat{L}_i^{(4)}$, $i=1, \dots, N$, в което вълновата функция Ψ_a ще се представя от съвокупността коефициенти $C_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t)$ където $\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N$ са четворки собствени стойности на операторите \hat{L}_i , $i=1, \dots, N$, при което, съгласно (12,45), имаме

$$\hat{P}_{ik} C_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t) = - C_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t) \quad (12,46)$$

Допускаме, че $\lambda_i = \lambda_k$. Тогава

$$\hat{P}_{ik} C_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k = \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) = C_a(\lambda_1, \dots, \lambda_k = \lambda_i, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) \quad (12,47)$$

Двете съотношения, (12,46) и (12,47), се изпълняват едновременно само ако

$$C_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k = \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) = 0 \quad (12,48)$$

Използвайки физическата интерпретация на $|C_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t)|^2$, от (12,47) може да се направи следния извод: вероятността да се получат в даден момент време, при едновременно измерване на две четворки физични величини, характеризиращи състоянието на два отделни електрона в многоелектронна система и изобразявани с четворките оператори \hat{L}_i и \hat{L}_k , две еднакви четворки на техните собствени стойности λ_i и $\lambda_k = \lambda_i$, е равна на нула. Това твърдение е най-общата формулировка на принципа на Паули. Ще я приложим за атом, когато в качеството на пълен набор оператори, определящи представянето, са взети операторът на Хамилтон \hat{H}_i , операторът на квадрата на орбиталния момент на импулса \hat{L}_i^2 и операторите на проекциите на този момент и на спина върху оста Oz (\hat{L}_{iz} и \hat{s}_{iz}) за всеки отделен i -ти електрон, движещ се

в ефективното централно поле на ядрото на атома. Собствените стойности на указаните оператори за всеки електрон се определят от съвокупността от всички възможни четворки квантови числа n, l, m_l и m_s . Тогава принципът на Паули ще гласи: вероятността да се получат в даден момент време, при измерване на пълните енергии, на квадратите на орбиталните моменти, на проекциите на орбиталните и спиновите моменти върху оста Oz на два отделни електрона, две еднакви четворки квантови числа n, l, m_l и m_s , е равна на нула.

3.5. Вълнови функции в нулево приближение, описващи системи от еднакви частици

Ще намерим решение на уравнението на Шрьодингер $\hat{H}\Psi = E\Psi$ в нулево приближение, ако \hat{H} е зададен от (12,35). Решаваме уравнението без отчитане на оператора на смущението $W = \sum_{i \neq k} W(q_i, q_k)$. Тогава $\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)}$, където

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + U(q_i) \right). \quad (12,49)$$

Вълновата функция може да се представи като произведение от едночастичните вълнови функции, т.е. $\Psi^{(0)} = \Psi_1(q_1) \dots \Psi_i(q_i) \dots \Psi_N(q_N)$, където всяка функция $\Psi_i(q_i)$ е решение на уравнението на Шрьодингер за една частица $\hat{H}_i \Psi_i(q_i) = E_i \Psi_i(q_i)$, а $E^{(0)} = \sum_{i=1}^N E_i$ (вж. Лекция 3). Тук имаме случай на така нареченото **обменно изразждане**: на една фиксирана стойност $E^{(0)}$ съответстват много различни функции $\Psi^{(0)}$. Можем да запишем

$$\Psi_{n_1, \dots, n_N}^{(0)} = \sum_{P(n_1, \dots, n_N)} C(n_1, \dots, n_N) \Psi_{n_1}(q_1) \dots \Psi_{n_N}(q_N), \quad (12,50)$$

където сумирането е по всички възможни пермутации на квантовите числа n_i , характеризиращи енергиите E_i , $i=1, \dots, N$. Разменяме местата на две числа n_i и n_k . Ако системата се описва със симетрична вълнова функция, тя не променя знака си при тази размяна, но ако се описва с антисиметрична вълнова функция – знакът и се променя. Следователно, при всички пермутации коефициентът $C(n_1, \dots, n_N)$ не се изменя. Може да се промени само знакът пред него. Затова го изнасяме пред сумата. Така, в случай на симетрична вълнова функция, имаме

$$\Psi_s^{(0)} = C \sum_{P(n_1, \dots, n_N)} \Psi_{n_1}(q_1) \dots \Psi_{n_N}(q_N). \quad (12,51)$$

За антисиметрична вълнова функция, при размяната $n_i \leftrightarrow n_k$ величината $C(n_1, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots, n_N)$ променя знака си. Тогава

$$\Psi_a^{(0)} = C \sum_{P(n_1, \dots, n_N)} (\pm) \Psi_{n_1}(q_1) \dots \Psi_{n_N}(q_N), \quad (12,52)$$

където знакът е “+” при четна пермутация и “-” – при нечетна. Антисиметричната функция (12,52) може да се запише с помощта на детерминанта:

$$\Psi_a^{(o)} = C \begin{vmatrix} \Psi_{n_1}(q_1) & \cdots & \cdots & \Psi_{n_N}(q_1) \\ \Psi_{n_1}(q_2) & \cdots & \cdots & \Psi_{n_N}(q_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_{n_1}(q_N) & \cdots & \cdots & \Psi_{n_N}(q_N) \end{vmatrix}. \quad (12,53)$$

Ако функциите $\Psi_{n_i}(q_i)$ са нормирани, то C лесно се намира, налагайки условието за нормировка на функциите $\Psi_s^{(o)}$ и $\Psi_a^{(o)}$. Предполагайки, че в (12,51), както и в (12,53), всички n_i са различни и отчитайки, че броят на всички възможни пермутации $P(n_1, \dots, n_N)$ е $N!$, получаваме $C = \frac{1}{\sqrt{N!}}$.

Функциите $\Psi_s^{(o)}$ и $\Psi_a^{(o)}$ са вълновите функции в нулево приближение, които могат да се използват при решаване на уравнението на Шрьодингер $\hat{H}\Psi = E\Psi$ с теория на пертурбациите.