

Лекция 3.

Принцип неразличимости частиц.

$dV_1 \cdot dV_2 \cdot |\Psi(\xi_1, \xi_2)|^2$ - вероятность обнаружить одну из частиц в dV_1 , а вторую - в dV_2 . Если частицы одинаковые, то нет никакой принципиальной возможности определить, которая из них оказалась в dV_1 . Отсюда принцип неразличимости, который математически удобно писать так:

$$dV_1 dV_2 |\Psi(\xi_1, \xi_2)|^2 = dV_1 dV_2 |\Psi(\xi_2, \xi_1)|^2$$

$$|\Psi(\xi_1, \xi_2)|^2 = |\Psi(\xi_2, \xi_1)|^2$$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha} \cdot \Psi(\xi_2, \xi_1).$$

Введем \hat{P} - оператор перестановки.

$$\hat{P} \Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\xi_2, \xi_1) = e^{i\alpha} \Psi(\xi_1, \xi_2).$$

$$\hat{P}^2 \Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\xi_1, \xi_2) = e^{2i\alpha} \Psi(\xi_1, \xi_2).$$

Значит $e^{i\alpha} = \pm 1$.

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \Psi(\xi_2, \xi_1) & - \text{бозоны} \\ -\Psi(\xi_2, \xi_1) & - \text{фермионы.} \end{cases}$$

$\exp(i\alpha)$ - четность. ^{относительно перестановки} Поскольку оператор \hat{P} коммутирует с гамильтонианом системы двух частиц, четность сохраняется.

В кв. релятивистской теории удалось показать, что частицы (хоть элементарные, хоть составные) с целым спином - бозоны, а с полуцелым - фермионы.

Волновые функции бозонов и фермионов.

Принцип Паули.

Для простоты - две частицы. Опять-таки, для простоты, пусть они не взаимодействуют.

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad \hat{H}_{1,2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{1,2} + U(\xi_{1,2});$$

$$\hat{H}_1 \Psi_\alpha(\xi_1) = \epsilon_\alpha \Psi_\alpha(\xi_1); \quad \hat{H}_2 \Psi_\beta(\xi_2) = \epsilon_\beta \Psi_\beta(\xi_2).$$

Уравнению Шредингера вполне удовлетворяет функция $\Psi_\alpha(\xi_1) \Psi_\beta(\xi_2)$

$$\hat{H} \Psi_\alpha(\xi_1) \Psi_\beta(\xi_2) = (\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta) \Psi_\alpha(\xi_1) \Psi_\beta(\xi_2).$$

Однако она не удовлетворяет требованию симметрии.
Правильная функция:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_\alpha(\xi_1) \Psi_\beta(\xi_2) \pm \Psi_\beta(\xi_1) \Psi_\alpha(\xi_2) \right).$$

+ - для бозонов, а - - для фермионов. $1/\sqrt{2}$ - для правильной нормировки.

Очень важно: два фермиона не могут оказаться в одинаковом состоянии, ибо Ψ обратится в нуль, $\alpha \neq \beta$. Бозоны - пожалуйста, а фермионы - нет!

Например, в водородоподобный атом нельзя засунуть два электрона, у которых набор n, l, m, m_s совпадает.

Если система не двухчастичная, а N -частичная, все остается:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(\xi_1) & \Psi_\alpha(\xi_2) & \dots & \Psi_\alpha(\xi_N) \\ \Psi_\beta(\xi_1) & \Psi_\beta(\xi_2) & \dots & \Psi_\beta(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_\gamma(\xi_1) & \Psi_\gamma(\xi_2) & \dots & \Psi_\gamma(\xi_N) \end{vmatrix}.$$

Ψ меняет знак при перестановке любой пары электронов (столбцов). Состояния $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ - все разные, иначе пара одинаковых строк получится, и $\Psi \equiv 0$.

Число частиц в данном состоянии называется числом заполнения N_α . Для фермионов $N_\alpha = 0, 1$.

Рассмотрим теперь систему двух взаимодействующих частиц в нерелятивистском приближении. Взаимодействие не связано со спином.

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + U_1 + \hat{T}_2 + U_2 + V_{12}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|).$$

Спиновые и пространственные переменные разделяются.

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi(b_1, b_2) = \pm \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \cdot \chi(b_2, b_1).$$

Кто меняет знак при перестановке частиц? Ψ или χ .

А может быть так: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\alpha} \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$; $\chi(b_1, b_2) = \pm e^{-i\alpha} \chi(b_2, b_1)$?

Введем оператор \hat{I} перестановки $\vec{r}_1 \rightleftharpoons \vec{r}_2$.

$$\hat{I}^2 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{2i\alpha}. \quad e^{i\alpha} = \pm 1.$$

Итак: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ | четность одинаковая у бозонов, и разная у фермионов, и $\chi(b_1, b_2) = \pm \chi(b_2, b_1)$ | оков.

Здесь уже видна очень интересная особенность квантовой механики. Несмотря на то, что в гамильтониане взаимодействие частиц не связано со спином, спиновое состояние системы оказывает существенное влияние на возможные виды $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ и, тем самым, на спектр любой физической величины, включая энергию. Этот факт приводит к введению понятия обменного взаимодействия и обменной энергии. В термине „обменное“ содержится что-то от перестановок.

Как спиновое состояние влияет на $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$?
 Пусть имеем 2 электрона. $S_1 = S_2 = 1/2$.
 Полный $S = 1/2 + 1/2 = 1$, либо $1/2 - 1/2 = 0$.

$S=1$ - триплетное состояние
 $S=0$ - синглетное состояние.

В триплетном состоянии $S_z = 1, 0, -1$.
 В синглетном состоянии $S_z = 0$.

Построим $\chi_{S, S_z}(b_1, b_2)$. $\chi_{1,1}, \chi_{1,0}, \chi_{1,-1}, \chi_{0,0}$

В качестве строительного материала - одноэлектронные $\chi_{\pm 1/2}(b)$ и $\chi_{\pm 1/2}(b)$.

Функцию $\chi_{1,1}(b_1, b_2)$ мы уже строим:

$\chi_{1,1}(b_1, b_2) = \chi_{1/2}(b_1) \chi_{1/2}(b_2)$. Именно она дает $S_z = 1$ при действии $\hat{S}_z = \hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}$. Эта функция симметрична относительно перестановки частиц.

Теперь найдем $\chi_{1,0}(b_1, b_2)$. Для этого подействуем на $\chi_{1,1}$ оператором $\hat{S}_- = \hat{S}_{x1} + \hat{S}_{x2} - i\hat{S}_{y1} - i\hat{S}_{y2}$. Получим:
 $\hat{S}_- \chi_{1,1}(b_1, b_2) = \sqrt{S(S+1) - S_z(S_z-1)} \cdot \chi_{1,0} = \sqrt{2} \chi_{1,0}$.

$\chi_{1,0}(b_1, b_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{-1/2}(b_1) \chi_{1/2}(b_2) + \chi_{1/2}(b_1) \chi_{-1/2}(b_2)]$ - симметрична.
 Точно так же:

$\chi_{1,-1} = \chi_{-1/2}(b_1) \chi_{-1/2}(b_2)$ - симметрична.

Функции

$$X_{0,0}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\underset{\text{актисим.}}{\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)} - \underset{\text{спиновое}}{\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2)} \right]$$

Таким образом, триплетные ^{спиновое} состояния - симметричны относительно перестановки, а синглетное - антисим.

Теперь рассмотрим координатную часть волновой функции $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. От переменных \vec{r}_1 и \vec{r}_2 перейдем к $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ и $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Если потенциал взаимодействия зависит только от $|\vec{r}|$, то в такой системе сохраняется орбитальный момент импульса, связанный с относительным движением. Теперь произведем перестановку частиц $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$. \vec{R} не меняется, а \vec{r} меняет знак. При этом $\Psi(\vec{r}) \rightarrow (-1)^l \Psi(-\vec{r})$. Это означает, что в триплетном спиновом состоянии пара электронов характеризуется пространственным моментом только с четным l , а в синглетном - четным l . Споровое состояние влияет на пространственное движение.

Наиболее ярко такая корреляция проявляется в следующем важном факте. Пусть имеем триплетное состояние системы двух электронов. $\Psi(\vec{r}) = -\Psi(-\vec{r})$. Это означает, что $\Psi(0) = -\Psi(0) = 0$. Частицы не могут оказаться в одной точке. Параллельные спины эффективно, за счет обменного взаимодействия (не фигурирующего явно в гамильтониане) отталкиваются.

Обменное взаимодействие.

Пусть между двумя электронами есть слабое взаимодействие с потенциалом $V_{12}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$.

Тогда в первом приближении энергия взаимодействия (поправка к энергии) есть

$$E^{(1)} = \sum \int \Psi_0^* V_{12} \Psi_0 dV_1 dV_2$$

(суммирование по спинам)

Волновые функции Ψ_0 нулевого приближения содержат разделенные спиновые и пространственные части:

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} (\Psi_n(\vec{r}_1)\Psi_m(\vec{r}_2) - \Psi_m(\vec{r}_1)\Psi_n(\vec{r}_2)), & S=1 \\ (\Psi_n(\vec{r}_1)\Psi_m(\vec{r}_2) + \Psi_m(\vec{r}_1)\Psi_n(\vec{r}_2)), & S=0. \end{cases}$$

Имеем

$$E^{(1)} = \int V_{12}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) |\Psi_n(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_m(\vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 \pm \int V_{12}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \Psi_n^*(\vec{r}_1)\Psi_m^*(\vec{r}_2)\Psi_n(\vec{r}_2)\Psi_m(\vec{r}_1) dV_1 dV_2$$

$$E_{\uparrow\downarrow}^{(1)} = C + A ; \quad E_{\uparrow\uparrow}^{(1)} = C - A.$$

A - обменный интеграл. C - энергия, которая была бы без принципа неразличимости. Обменный интеграл A связан с перекрытием волновых функций $\Psi_n(\vec{r})$ и $\Psi_m(\vec{r})$. Он выглядит как матричный элемент перехода из $\Psi_n(\vec{r}_1)\Psi_m(\vec{r}_2) \rightarrow \Psi_m(\vec{r}_1)\Psi_n(\vec{r}_2)$ - частицы как-бы меняются местами.