

## ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ ЧАСТИЦ

## § 61. Принцип неразличимости одинаковых частиц

В классической механике одинаковые частицы (скажем, электроны), несмотря на тождественность их физических свойств, не теряют все же своей «индивидуальности»: можно представить себе частицы, входящие в состав данной физической системы, в некоторый момент времени «перенумерованными» и в дальнейшем следить за движением каждой из них по своей траектории; тогда в любой момент времени частицы можно будет идентифицировать.

В квантовой же механике положение совершенно меняется. Уже неоднократно указывалось, что в силу принципа неопределенности понятие о траектории электрона полностью теряет смысл. Если положение электрона точно известно в настоящий момент времени, то уже в следующий момент его координаты вообще не имеют никакого определенного значения. Поэтому, локализовав электроны и перенумеровав их в некоторый момент времени, мы этим ничего не добьемся для целей их идентификации в дальнейшие моменты времени; локализовав один из электронов в другой момент времени в некоторой точке пространства, мы не сможем указать, какой именно из электронов попал в эту точку.

Таким образом, в квантовой механике принципиально не существует никакой возможности следить в отдельности за каждой из одинаковых частиц и тем самым различать их. Можно сказать, что в квантовой механике одинаковые частицы полностью теряют свою «индивидуальность». Одинаковость частиц по их физическим свойствам имеет здесь весьма глубокий характер — она приводит к полной неразличимости частиц.

Этот, как говорят, *принцип неразличимости* одинаковых частиц играет основную роль в квантовой теории систем, состоящих из одинаковых частиц. Начнем с рассмотрения системы, состоящей всего из двух частиц. В силу их тождественности состояния системы, получающиеся друг из друга просто перестановкой обеих частиц, должны быть физически полностью эквивалентными. Это значит, что в результате такой перестановки волновая функция системы может измениться только на несущественный фазовый множитель. Пусть  $\psi(\xi_1, \xi_2)$  — волновая функция системы, причем

$\xi_1, \xi_2$  условно обозначают совокупности трех координат и проекции спина каждой из частиц. Тогда должно быть:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha} \psi(\xi_2, \xi_1),$$

где  $\alpha$  — некоторая вещественная постоянная. В результате повторной перестановки мы вернемся к исходному состоянию, между тем как функция  $\psi$  окажется умноженной на  $e^{2i\alpha}$ . Отсюда следует, что  $e^{2i\alpha} = 1$  или  $e^{i\alpha} = \pm 1$ . Таким образом,  $\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm \psi(\xi_2, \xi_1)$ .

Мы приходим к результату, что имеется всего две возможности — волновая функция либо симметрична (т. е. совершенно не меняется в результате перестановки частиц), либо антисимметрична (т. е. при перестановке меняет знак). Очевидно, что волновые функции всех состояний одной и той же системы должны иметь одинаковую симметрию; в противном случае волновая функция состояния, представляющего собой суперпозицию состояний различной симметрии, была бы ни симметрична, ни антисимметрична.

Этот результат непосредственно обобщается на системы, состоящие из произвольного числа одинаковых частиц. Действительно, в силу одинаковости частиц ясно, что если какая-либо их пара обладает свойством описываться, скажем, симметричными волновыми функциями, то и всякая другая пара таких же частиц будет обладать тем же свойством. Поэтому волновая функция одинаковых частиц должна либо совершенно не меняться при перестановке любой пары частиц (а потому и при всякой вообще взаимной перестановке частиц), либо менять знак при перестановке каждой пары. В первом случае говорят о *симметричной*, а во втором случае — об *антисимметричной* волновой функции.

Свойство описываться либо симметричными, либо антисимметричными волновыми функциями зависит от рода частиц. О частицах, описываемых антисимметричными функциями, говорят, как о подчиняющихся *статистике Ферми — Дирака* или о *фермионах*, а о частицах, описываемых симметричными функциями, — как подчиняющихся *статистике Бозе — Эйнштейна* или о *бозонах*<sup>1)</sup>.

Из законов релятивистской квантовой механики оказывается возможным показать (см. IV, § 25), что статистика, которой подчиняются частицы, однозначно связана с их спином: частицы

<sup>1)</sup> Эта терминология связана с названием статистик, которыми описывается идеальный газ, состоящий из частиц соответственно с антисимметричными или симметричными волновыми функциями. В действительности мы имеем здесь дело не только с различными статистиками, но и по существу с различными механиками. Статистика Ферми была предложена Ферми (E. Fermi) для электронов в 1926 г., а ее связь с квантовой механикой была выяснена Дираком (1926). Статистика Бозе была предложена Бозе (S. Bose) для световых квантов и обобщена Эйнштейном (1924).

с полуцелым спином являются фермионами, а с целым спином — бозонами.

Статистика сложных частиц определяется четностью числа входящих в их состав элементарных фермионов. Действительно, перестановка двух одинаковых сложных частиц эквивалентна одновременной перестановке нескольких пар одинаковых элементарных частиц. Перестановка бозонов не изменяет волновой функции вообще, а перестановка фермионов меняет ее знак. Поэтому сложные частицы, содержащие нечетное число элементарных фермионов, подчиняются статистике Ферми, а содержащие четное число их, — статистике Бозе. Этот результат находится, конечно, в согласии с указанным выше общим правилом: сложная частица имеет целый или полуцелый спин в зависимости от того, четно или нечетно число входящих в ее состав частиц с полуцелым спином.

Так, атомные ядра с нечетным атомным весом (т. е. состоящие из нечетного числа протонов и нейтронов) подчиняются статистике Ферми, а с четным весом — статистике Бозе. Для атомов же, содержащих наряду с ядрами также и электроны, статистика определяется, очевидно, четностью или нечетностью суммы атомного веса и атомного номера.

Рассмотрим систему, состоящую из  $N$  одинаковых частиц, взаимодействием которых друг с другом можно пренебречь. Пусть  $\psi_1, \psi_2, \dots$  — волновые функции различных стационарных состояний, в которых может находиться каждая из частиц в отдельности. Состояние системы в целом можно определять перечислением номеров состояний, в которых находятся отдельные частицы. Возникает вопрос о том, каким образом должна быть составлена из функций  $\psi_1, \psi_2, \dots$  волновая функция  $\psi$  всей системы в целом.

Пусть  $p_1, p_2, \dots, p_N$  — номера состояний, в которых находятся отдельные частицы (среди этих номеров могут быть и одинаковые). Для системы бозонов волновая функция  $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$  выражается суммой произведений вида

$$\psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) \dots \psi_{p_N}(\xi_N) \quad (61,1)$$

со всеми возможными перестановками различных индексов  $p_1, p_2, \dots$ ; такая сумма обладает, очевидно, требуемым свойством симметрии. Так, для системы из двух частиц, находящихся в различных ( $p_1 \neq p_2$ ) состояниях:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) + \psi_{p_1}(\xi_2) \psi_{p_2}(\xi_1)]. \quad (61,2)$$

Множитель  $1/\sqrt{2}$  введен для нормировки (все функции  $\psi_1, \psi_2, \dots$  взаимно ортогональны и предполагаются нормированными).

В общем же случае системы произвольного числа частиц  $N$  нормированная волновая функция

$$\psi_{N_1 N_2 \dots} = \left( \frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \right)^{1/2} \sum \psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) \dots \psi_{p_N}(\xi_N), \quad (61,3)$$

где сумма берется по всем перестановкам различных из индексов  $p_1, p_2, \dots, p_N$ , а числа  $N_i$  указывают, сколько из всех этих индексов имеют одинаковые значения  $i$  (при этом  $\sum N_i = N$ ). При интегрировании квадрата  $|\psi|^2$  по  $d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N$ <sup>1)</sup> обращаются в нуль все члены, за исключением только квадратов модулей каждого из членов суммы; поскольку общее число членов в сумме (61,3) равно, очевидно,  $N!/N_1!N_2! \dots$ , то отсюда и получается нормировочный коэффициент в (61,3).

Для системы фермионов волновая функция  $\psi$  есть антисимметричная комбинация произведений (61,1). Так, для системы из двух частиц имеем

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) - \psi_{p_1}(\xi_2) \psi_{p_2}(\xi_1)]. \quad (61,4)$$

В общем же случае  $N$  частиц волновая функция системы записывается в виде определителя

$$\psi_{N_1 N_2 \dots} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_1}(\xi_N) \\ \psi_{p_2}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{p_N}(\xi_1) & \psi_{p_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (61,5)$$

Перестановке двух частиц соответствует здесь перестановка двух столбцов определителя, в результате чего последний меняет знак.

Из выражения (61,5) следует важный результат: если среди номеров  $p_1, p_2, \dots$  есть два одинаковых, то две строки определителя окажутся одинаковыми и весь определитель обратится тождественно в нуль. Он будет отличным от нуля только в тех случаях, когда все номера  $p_1, p_2, \dots$  различны. Таким образом в системе одинаковых фермионов не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии две (или более) частицы. Это — так называемый *принцип Паули* (*W. Pauli, 1925*).

## § 62. Обменное взаимодействие

Тот факт, что в уравнении Шредингера не учитывается наличие у частиц спина, отнюдь не обесценивает это уравнение и все получающиеся с его помощью результаты. Дело в том, что элек-

<sup>1)</sup> Под интегрированием по  $d\xi$  условно подразумевается (здесь и в § 64, 65) интегрирование по координатам вместе с суммированием по  $\sigma$ .

трическое взаимодействие частиц не зависит от их спинов<sup>1)</sup>. Математически это означает, что гамильтониан системы электрически взаимодействующих частиц (в отсутствие магнитного поля) не содержит операторов спина и потому при применении его к волновой функции никак не воздействует на спиновые переменные. Поэтому уравнению Шредингера удовлетворяет в действительности каждая из компонент волновой функции; другими словами, волновая функция системы частиц может быть написана в виде произведения

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \varphi(r_1, r_2, \dots),$$

где функция  $\varphi$  зависит только от координат частиц, а функция  $\chi$  — только от их спинов; о первой будем говорить как о *координатной* или *орбитальной*, а о второй — как о *спиновой* волновой функции. Уравнение Шредингера определяет по существу только координатную функцию  $\varphi$ , оставляя функцию  $\chi$  произвольной. Во всех случаях, когда сам спин частиц нас не интересует, можно, следовательно, применять уравнение Шредингера, рассматривая в качестве волновой функции одну только координатную функцию, что и делалось в предыдущих главах.

Однако оказывается, что, несмотря на указанную независимость электрического взаимодействия частиц от их спина, существует своеобразная зависимость энергии системы от ее полного спина, проистекающая в конечном итоге из принципа неразличимости одинаковых частиц.

Рассмотрим систему, состоящую всего из двух одинаковых частиц. В результате решения уравнения Шредингера мы найдем ряд уровней энергии, каждому из которых соответствует определенная симметричная или антисимметричная координатная волновая функция  $\varphi(r_1, r_2)$ . Действительно, в силу одинаковости частиц гамильтониан (а с ним и уравнение Шредингера) системы инвариантен по отношению к их перестановке. Если уровни энергии не вырождены, то при перестановке координат  $r_1$  и  $r_2$  функция  $\varphi(r_1, r_2)$  может измениться только на постоянный множитель; производя же перестановку еще раз, убедимся, что этот множитель может быть равен только  $\pm 1$ <sup>2)</sup>.

Предположим сначала, что частицы имеют спин нуль. Спиновый множитель для таких частиц вообще отсутствует, и волновая функция сводится к одной лишь координатной функции  $\varphi(r_1, r_2)$ , которая должна быть симметричной (поскольку частицы со спином

<sup>1)</sup> Это справедливо лишь постольку, поскольку речь идет о нерелятивистском приближении. При учете релятивистских эффектов взаимодействие заряженных частиц оказывается зависящим от спина.

<sup>2)</sup> При наличии же вырождения можно всегда выбрать такие линейные комбинации функций, относящихся к данному уровню, которые тоже удовлетворяют этому условию.

нуль подчиняются статистике Бозе). Таким образом, не все из уровней энергии, получающихся при формальном решении уравнения Шредингера, могут в действительности осуществляться; те из них, которым соответствуют антисимметричные функции  $\psi$ , для рассматриваемой системы невозможны.

Перестановка двух одинаковых частиц эквивалентна операции инверсии системы координат (начало которой выбрано посередине прямой, соединяющей обе частицы). С другой стороны, в результате инверсии волновая функция  $\psi$  должна умножиться на  $(-1)^l$ , где  $l$  — орбитальный момент относительного движения обеих частиц (см. § 30). Сопоставляя эти соображения со сказанным выше, мы приходим к выводу, что система из двух одинаковых частиц со спином нуль может обладать только четным орбитальным моментом.

Далее, пусть система состоит из двух частиц со спином  $1/2$  (скажем, электронов). Тогда полная волновая функция системы (т. е. произведение функции  $\psi(r_1, r_2)$  и спиновой функции  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ ) должна быть непременно антисимметричной по отношению к перестановке обеих частиц. Поэтому при симметричной координатной функции спиновая функция должна быть антисимметричной, и наоборот. Будем писать спиновую функцию в спинорном виде, т. е. в виде спинора второго ранга  $\chi^{\lambda\mu}$ , каждый из индексов которого соответствует спину одного из электронов. Симметричной по спинам обеих частиц функции соответствует симметричный спинор ( $\chi^{\lambda\mu} = \chi^{\mu\lambda}$ ), а антисимметричной — антисимметричный спинор ( $\chi^{\lambda\mu} = -\chi^{\mu\lambda}$ ). Но мы знаем, что симметричный спинор второго ранга описывает систему с равным единице полным спином, а антисимметричный спинор сводится к скаляру, что соответствует равному нулю спину.

Таким образом, мы приходим к следующему результату. Те уровни энергии, которым соответствуют симметричные решения  $\psi(r_1, r_2)$  уравнения Шредингера, могут фактически осуществляться при равном нулю полном спине системы, т. е. когда спины обоих электронов «антипараллельны», давая в сумме нуль. Значения же энергии, связанные с антисимметричными функциями  $\psi(r_1, r_2)$ , требуют равного единице полного спина, т. е. спины обоих электронов должны быть «параллельными».

Другими словами, возможные значения энергии системы электронов оказываются зависящими от ее полного спина. На этом основании можно говорить о некотором своеобразном взаимодействии частиц, приводящем к этой зависимости. Это взаимодействие называют *обменным*. Оно представляет собой чисто квантовый эффект, полностью исчезающий (как и самый спин) при предельном переходе к классической механике.

Для разобранный нами случая системы двух электронов характерно следующее обстоятельство. Каждому уровню энергии соответствует одно определенное значение полного спина: 0 или 1.

Такое однозначное соответствие значений спина уровням энергии сохраняется, как мы увидим ниже (§ 63), и в системах из произвольного числа электронов. Оно, однако, не имеет места для систем, состоящих из частиц со спином, превышающим  $1/2$ .

Рассмотрим систему из двух частиц с произвольным спином  $s$ . Ее спиновая волновая функция есть спинор ранга  $4s$ :

$$\chi_{\lambda\mu\dots\rho\sigma\dots},$$

половина ( $2s$ ) индексов которого соответствует спину одной, а другая половина — спину другой частицы. По индексам каждой из этих групп индексов спинор симметричен. Перестановке обеих частиц соответствует перестановка всех индексов  $\lambda, \mu, \dots$  первой группы с индексами  $\rho, \sigma, \dots$  второй группы. Для того чтобы получить спиновую функцию состояния системы с полным спином  $S$ , надо упростить этот спинор по  $2s - S$  парам индексов (каждая пара содержит один индекс из  $\lambda, \mu, \dots$  и один из  $\rho, \sigma, \dots$ ) и симметризовать по остальным; в результате получится симметричный спинор ранга  $2S$ .

Но, как мы знаем, упрощение спинора по паре индексов означает составление комбинации, антисимметричной по этим индексам. Поэтому при перестановке частиц спиновая волновая функция умножится на  $(-1)^{2s-S}$ .

С другой стороны, полная волновая функция системы двух частиц при их перестановке должна умножаться на  $(-1)^{2s}$  (т. е. на  $+1$  при целом  $s$  и на  $-1$  при полуцелом). Отсюда следует, что симметрия координатной волновой функции по отношению к перестановке частиц определяется множителем  $(-1)^S$ , зависящим только от  $S$ .

Таким образом, мы приходим к результату, что координатная волновая функция системы двух одинаковых частиц симметрична при четном и антисимметрична при нечетном полном спине.

Вспоминая сказанное выше о связи между перестановкой частиц и инверсией системы координат, заключаем также, что при четном (нечетном) спине  $S$  система может обладать только четным (нечетным) орбитальным моментом.

Мы видим, что и здесь обнаруживается некоторая зависимость между возможными значениями энергии системы и полным спином, но эта зависимость не вполне однозначна. Уровни энергии, которым соответствуют симметричные (антисимметричные) координатные волновые функции, могут осуществляться при всех четных (нечетных) значениях  $S$ .

Подсчитаем, сколько имеется всего различных состояний системы двух частиц с четными и нечетными значениями  $S$ . Величина  $S$  пробегает  $2s + 1$  значений:  $2s, 2s - 1, \dots, 0$ . Для каждого данного  $S$  имеется  $2S + 1$  состояний, отличающихся значением

$z$ -компоненты спина (всего  $(2s + 1)^2$  различных состояний). Пусть  $s$  — целое. Тогда среди  $2s + 1$  значений  $S$  есть  $s + 1$  четных и  $s$  нечетных. Полное число состояний с четными  $S$  равно сумме

$$\sum_{S=0, 2, \dots, 2s} (2S + 1) = (2s + 1)(s + 1);$$

остальные  $s(2s + 1)$  состояний обладают нечетными  $S$ . Подобным же образом найдем, что при полуцелом  $s$  имеется  $s(2s + 1)$  состояний с четными и  $(s + 1)(2s + 1)$  с нечетными значениями  $S$ .

### Задачи

1. Определить обменное расщепление уровней энергии системы двух электронов; взаимодействие электронов рассматривается как возмущение.

Решение. Пусть частицы находятся (без учета их взаимодействия) в состояниях с орбитальными волновыми функциями  $\varphi_1(\mathbf{r})$  и  $\varphi_2(\mathbf{r})$ . Состояниям системы с полным спином  $S = 0$  и  $S = 1$  отвечают соответственно симметризованное и антисимметризованное произведения:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_1(\mathbf{r}_2) \varphi_2(\mathbf{r}_1)].$$

Средние значения оператора взаимодействия частиц  $U(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$  в этих состояниях равны  $A \pm J$ , где

$$A = \int \int U |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dV_1 dV_2,$$

$$J = \int \int U \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_1^*(\mathbf{r}_2) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \varphi_2^*(\mathbf{r}_1) dV_1 dV_2$$

(интеграл  $J$  называют *обменным*). Опуская не имеющую обменного характера аддитивную постоянную  $A$ , находим, таким образом, смещения уровней:  $\Delta E_0 = J$ ,  $\Delta E_1 = -J$  (индекс указывает значение  $S$ ). Эти величины можно представить как собственные значения спинового *обменного оператора*<sup>1)</sup>

$$\hat{V}_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} J (1 + 4\hat{s}_1 \hat{s}_2) \quad (1)$$

(собственные значения произведения  $s_1 s_2$  — см. задачу 2 § 55).

Если электроны относятся, например, к различным атомам, то обменный интеграл экспоненциально убывает при увеличении расстояния  $R$  между атомами. Из структуры подынтегрального выражения ясно, что этот интеграл определяется «перекрытием» волновых функций состояний  $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$  и  $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$ ; учитывая асимптотический закон убывания волновых функций состояний дискретного спектра (ср. (21.6)), найдем, что

$$J \sim e^{-(\kappa_1 + \kappa_2) R}, \quad \kappa_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m |E_1|}, \quad \kappa_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m |E_2|},$$

где  $E_1, E_2$  — уровни энергии электрона в обоих атомах.

2. То же для системы трех электронов.

Решение. Учитывая формулу (1) задачи 1, пишем оператор попарного обменного взаимодействия системы трех электронов в виде

$$\hat{V}_{\text{обм}} = - \sum J_{ab} \left( \frac{1}{2} + 2\hat{s}_a \hat{s}_b \right), \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Этот оператор был введен Дираком.