

# Глава 7

## Квантовая механика системы тождественных частиц

### 42. Принцип тождественности микрочастиц

Одинаковыми, неразличимыми, тождественными будем называть частицы, имеющие одинаковую массу, заряд, спин и т.д. В одинаковых условиях тождественные частицы ведут себя одинаково, любое внешнее поле действует на такие частицы одинаково. Отсюда непосредственно следует, что гамильтониан системы тождественных частиц :

$$\hat{H}(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k, \dots, n_j, \dots, n_N, t) = \sum_{k=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k + U(n_k t) \right] + \sum_{k \neq j=1}^N W(n_k n_j)$$

не изменяется при перестановке тождественных частиц , т.е. он инвариантен относительно операции перестановки таких частиц:

$$\hat{H}(n_1 n_2 n_3, \dots, n_k, \dots, n_j, \dots, n_N t) = \hat{H}(n_1 n_2 n_3, \dots, n_j, \dots, n_k, \dots, n_N t), \quad (41.1)$$

где  $n_i$  - это совокупность характеристик, определяющих состояние каждой частицы (полный набор обобщенных координат и времени или полный набор квантовых чисел), суммирование производится по всем частицам системы, в квадратных скобках первый член-это оператор кинетической энергии  $k$  - ой частицы, второй член – это оператор потенциальной энергии этой частицы во внешнем поле, последнее слагаемое в гамильтониане – это энергия взаимодействия частиц между собой.

Инвариантность гамильтониана системы тождественных частиц относительно операции перестановки частиц, утверждает, что он коммутирует с оператором перестановки частиц  $\hat{P}_{kj}$ , который, естественно, удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к операторам, применяемых в квантовой механике. Действительно, два выражения  $\hat{P}_{kj} \hat{H} \Psi$  и  $\hat{H} \hat{P}_{kj} \Psi$  эквивалентны друг другу в силу соотношения (41.1). Принцип тождественности частиц утверждает, таким образом, что в системе одинаковых, неразличимых, тождественных частиц реализуются лишь такие состояния, которые не изменяются при обмене местами (состояниями) двух

частиц. Это означает, что функции  $\Psi$  и  $\Psi' = \hat{P}_{kj} \Psi$  описывают одно и то же состояние системы тождественных частиц.

### 43. Симметричные и антисимметричные состояния

В конце предыдущего параграфа мы показали, что функции  $\Psi(n_1 \dots n_k \dots n_j \dots n_N, t)$  и  $\Psi'(n_1 \dots n_j \dots n_k \dots n_N, t)$  описывают одно и то же состояние. Поэтому они могут отличаться друг от друга лишь постоянным множителем:

$$\hat{P}_{kj} \Psi = I \Psi \quad (42.1)$$

Но выражение (42.1) есть ни что иное как операторное уравнение для собственных функций и собственных значений оператора перестановки  $\hat{P}_{kj}$ . Для нахождения собственных значений этого оператора, применим действие этого оператора независимо к обеим сторонам равенства (42.1). Выражение  $\hat{P}_{jk} \hat{P}_{kj} \Psi$  эквивалентно утверждению, что с системой ничего не происходило. Точнее, после двух кратного применения операции перестановки одних и тех же частиц, система вернулась в свое первоначальное состояние:

$$\hat{P}_{jk} \hat{P}_{kj} \Psi = \Psi . \quad (42.2)$$

Далее рассмотрим действие оператора  $\hat{P}_{jk}$  на правую сторону соотношения (42.1):

$$\hat{P}_{jk} I \Psi = I \hat{P}_{jk} \Psi = I \cdot I \Psi = I^2 \Psi . \quad (42.3)$$

Сравнивая правые стороны равенств (42.2) и (42.3), получаем:

$$I^2 = 1,$$

откуда следует, что оператор перестановки  $\hat{P}_{kj}$  имеет два собственных значения:

$$I = \pm 1 . \quad (42.4)$$

Это означает, что действие оператора перестановки частиц  $\hat{P}_{kj}$ , действуя на волновую функцию  $\Psi$ , приводит к двум следствиям:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kj} \Psi &= +\Psi \\ \hat{P}_{kj} \Psi &= -\Psi \end{aligned} \quad (42.5)$$

Функции, которые не изменяют впереди стоящего знака при действии оператора перестановки двух частиц, называются симметричными. А те функции, у которых знак меняется на обратный, получили название антисимметричных функций. Таким образом, возможны только два класса состояний для квантовых, тождественных, неразличимых частиц. Будем обозначать эти функции, расставляя соответствующие индексы:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kj} \Psi &= \Psi_s \\ \hat{P}_{kj} \Psi &= -\Psi_a \end{aligned} \quad (42.6)$$

Покажем, что симметричные состояния не могут перейти в класс антисимметричных состояний и наоборот, т.е. симметрия класса – это инвариант состояния системы тождественных, квантовых, неразличимых частиц. Для доказательства воспользуемся полным уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

или

$$d\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial t} dt = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi dt.$$

Пусть для определенности исходное состояние системы описывается симметричной волновой функцией  $\Psi_s$ . Т.к. гамильтониан системы  $\hat{H}$  не изменяется при перестановки двух частиц, то и  $\hat{H} \Psi_s$  будет симметричной функцией. Следовательно, и  $d\Psi = d\Psi_s$ , а раз приращение волновой функции за время  $dt$  не изменило своего класса, то и сама волновая функция за это время не изменила своей симметрии. Полученный результат можно продолжить до любого конечного промежутка времени  $\Delta t$ . **Вывод:** симметрия системы не изменяется ни во времени, ни под воздействием внешних полей, она носит абсолютный характер, симметричность состояния системы - инвариант этой системы, ее нельзя изменить и действием внешних полей, так как любое внешнее поле действует одинаково на тождественные частицы. Возникает вопрос: по какому критерию система частиц должна быть отнесена к одному из классов состояния? Этот критерий мы установим в следующем параграфе.

## 44. Фермионные и бозонные системы. Принцип Паули

Из предыдущего с очевидностью следует, что решение, к какому классу состояний принадлежит состояние системы тождественных частиц, определяется исключительно природой этих частиц. Опытным путем установлено, что частицы, обладающие спином, равным целому числу постоянных Планка:

$$s = m_s \mathbf{h}, \quad m_s = 0, 1, 2, \dots \quad (43.1)$$

описываются симметричными функциями  $\Psi_s$ . Будем называть такие частицы бозонами (в честь индийского физика Бозе, изучавшего свойства таких частиц), а систему (ансамбль) таких частиц системой Бозе-Эйнштейна (Эйнштейн обобщил выводы Бозе на всевозможные ансамбли бозонов).

Частицы, имеющие спин, равный полу целому числу постоянных Планка:

$$s = m_s \mathbf{h}, \quad m_s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \quad (43.2)$$

описываются антисимметричными функциями  $\Psi_a$ , соответствующие частицы называются фермионами (в честь итальянского физика Ферми), а ансамбль таких частиц - ансамблем Ферми-Дирака (Дирак построил квантовую электродинамику для электронов, которые являются фермионами).

Принадлежность сложной системы к тому или иному ансамблю будет определяться числом и классом составляющих сложную систему частиц. Например, атом водорода содержит два фермиона (протон и электрон), их суммарный спин (в проекции на какое-либо направление) будет целочисленным (0 или 1 в единицах постоянной Планка), атом водорода оказывается бозоном. С другой стороны, тяжелый водород содержит в ядре протон и нейтрон, а в оболочке - один электрон, всего три фермиона. Проекция их суммарного спина на некоторое направление будет полу целым числом в единицах постоянной Планка. Следовательно, тяжелый водород - фермион.

Еще задолго до создания квантовой механики швейцарский физик Паули, анализируя спектроскопические данные, ввел новый физический принцип, которому должны подчиняться частицы с полу целым спином (в единицах постоянной Планка), т.е. в нашей классификации фермионы. Этот принцип (принцип Паули) утверждает, что в одном квантовом состоянии не может находиться более одного электрона (фермиона). Выше мы установили, что состояние электрона в атоме задается четверкой квантовых чисел, следовательно, принцип Паули утверждает, что в атоме не

может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Получим еще одну эквивалентную формулировку принципа Паули, исходя из антисимметричности волновой функции фермионов. Пусть в системе содержится два электрона. Этот ансамбль описывается волновой функцией  $\Psi(n_1, n_2)$ , где числа  $n_i$  - это полный набор квантовых чисел, определяющих состояние электронов в ансамбле.

В силу антисимметричности волновой функции фермионов можно составить такое равенство :

$$\Psi(n_1, n_2) = -\Psi(n_2, n_1).$$

Сделаем допущение, что оба электрона находятся в одном и том же квантовом состоянии, т.е.  $n_1 = n_2$ . Тогда

$$\Psi(n_1, n_1) = -\Psi(n_1, n_1),$$

что возможно только при условии, что

$$\Psi(n_1, n_1) \equiv 0.$$

Таким образом, антисимметричность волновой функции – это иное выражение принципа Паули.

## 45. Построение волновой функции двух фермионов

В нулевом приближении, когда пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием, полную волновую функцию состояния можно представить в виде произведения координатной функции на спиновую. При этом мы учитываем, что спиновое состояние в рассматриваемом приближении не зависит от координатного и на основании теоремы умножения вероятностей независимых событий получаем:

$$\Psi = y \cdot S \quad (44.1)$$

Если рассматривается система из фермионов, то функция (44.1) должна быть антисимметричной. Ее антисимметричность можно построить следующими комбинациями:

$$\Psi_a = y_s S_a, \quad (44.2)$$

либо

$$\Psi_a = y_a S_s. \quad (44.3)$$

Предположим, что имеющиеся два фермиона (для определенности - два электрона) не взаимодействуют между собой (нулевое приближение).

Решая уравнение Шредингера для каждого электрона, получим две координатные волновые функции  $j_{n_1}$  и  $j_{n_2}$ , где под  $n_1$  и  $n_2$  понимается полный набор характеристик, определяющих состояния электронов. Из этих одноэлектронных координатных волновых функций можно составить две комбинации, каждая из которых обладает определенной симметрией. Действительно, комбинация

$$y_s = j_{n_1}(1)j_{n_2}(2) + j_{n_1}(2)j_{n_2}(1) \quad (44.4)$$

является симметричной координатной функцией двух электронов. В этом легко убедиться, если переставить местами цифры, символизирующие электроны, мы получим ту же комбинацию одноэлектронных координатных функций.

Из тех же одноэлектронных волновых функций построим волновую функцию двух электронов, которая будет антисимметричной :

$$y_a = j_{n_1}(1)j_{n_2}(2) - j_{n_1}(2)j_{n_2}(1). \quad (44.5)$$

Проверим, что функция (44.5) является антисимметричной, для чего произведем перестановку частиц в состояниях:

$$y_a(2,1) = j_{n_1}(2)j_{n_2}(1) - j_{n_1}(1)j_{n_2}(2) = -y_a(1,2).$$

что и требовалось доказать.

Составим общую спиновую функцию двух электронов, используя их одноэлектронные спиновые функции (в том же нулевом приближении). Возможны следующие комбинации:

$$\begin{aligned} & S_{\frac{1}{2}}(1)S_{\frac{1}{2}}(2), \\ & S_{\frac{1}{2}}(1)S_{-\frac{1}{2}}(2). \end{aligned} \quad (44.6)$$

Симметричность комбинаций (44.6) очевидна. Составим еще одну комбинацию одноэлектронных спиновых волновых функций:

$$S_{\frac{1}{2}}(1)S_{\frac{1}{2}}(2) + S_{\frac{1}{2}}(1)S_{-\frac{1}{2}}(2). \quad (44.7)$$

Легко проверить, как мы сделали это с координатной функцией, что такая комбинация является симметричной функцией двух электронов. Итак, из одноэлектронных спиновых волновых функций мы построили три симметричные комбинации. Но антисимметричную комбинацию удастся построить только одну:

$$S_{\frac{1}{2}}(1)S_{\frac{1}{2}}(2) - S_{\frac{1}{2}}(1)S_{-\frac{1}{2}}(2). \quad (44.8)$$

Мы установили, что симметричное спиновое состояние трижды вырождено, говорят о триплетном вырождении по спину. Антисимметричное состояние – однократное, синглетное, спины частиц в этом состоянии направлены в противоположные стороны и перпендикулярны избранному направлению (в триплетном состоянии спины однонаправлены и на избранное направление дают целочисленную проекцию в единицах  $\hbar$ : +1, -1, 0).

Так как два электрона рассматриваемой системы образуют ансамбль фермионов, то их полная волновая функция должна быть антисимметричной. Но для получения антисимметричности полной волновой функции можно составить следующие комбинации координатной и спиновой волновых функций этих двух частиц (44.2) и (44.3):

$$\Psi_a = y_s S_a, \quad (44.2)$$

$$\Psi_a = y_a S_s. \quad (44.3)$$

Полной волновой функции (44.2) соответствует одно невырожденное состояние ансамбля двух электронов – синглетное состояние, а полной волновой функции (44.3) – трижды вырожденное электронное состояние системы – триплетное.

## 46. Элементарная теория атома гелия

Только одна реальная физическая задача имеет в квантовой механике точное решение. Это задача о состояниях атома водорода. Начиная с атома гелия не существует точных решений сложных атомных систем. Для решения подобных задач используются приближенные методы как-то метод теории возмущений, статистический метод, вариационный метод и их варианты.

Для решения задачи о состояниях атома гелия применим метод теории возмущений. Составим уравнение Шредингера для данной задачи. Причем, поскольку спиновая волновая функция не зависит от координат, то уравнение Шредингера для данной задачи будет составлено только для координатной функции. В общем виде уравнение Шредингера имеет вид:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (45.1)$$

Это уравнение является стационарным, так как нас интересует основное состояние атома гелия. Составим оператор Гамильтона для данной задачи:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, \quad (45.2)$$

где первые два члена – это операторы кинетической энергии электронов в атоме гелия, следующие два члена – это операторы потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром атома, заряд которого равен  $2e$ , последний член символизирует взаимодействие электронов между собой.

Будем решать задачу методом последовательных приближений. Исключим в нулевом приближении энергию взаимодействия между электронами. Тогда гамильтониан принимает вид:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}, \quad (45.3)$$

Отбрасывая последний член в гамильтониане (45.2), мы сводим задачу к двум невзаимодействующим электронам, а потому волновую функцию этой системы можно составить на основании теоремы умножения вероятностей в виде:

$$\Psi_0 = j_{n_1}(1) \cdot j_{n_2}(2). \quad (45.4)$$

Если функцию (45.4) подставить в уравнение Шредингера с оператором Гамильтона в виде (45.3), то получаем возможность произвести разделение переменных:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 j_{n_1}(1)j_{n_2}(2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}j_{n_1}(1)j_{n_2}(2) - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 j_{n_1}(1)j_{n_2}(2) - \\ & - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}j_{n_1}(1)j_{n_2}(2) = E j_{n_1}(1)j_{n_2}(2). \end{aligned}$$

Разделим обе стороны этого равенства на  $\Psi_0 = j_{n_1}(1)j_{n_2}(2)$ :

$$\frac{-\frac{\hbar^2}{2m}j_{n_2}(2)}{j_{n_1}(1)j_{n_2}(2)}\Delta_1 j_{n_1}(1) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\frac{\hbar^2}{2m}j_{n_1}(1)}{j_{n_1}(1)j_{n_2}(2)}\Delta_2 j_{n_2}(2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} = E$$

Так как электроны не взаимодействуют между собой, то полная энергия системы двух электронов равна:

$$E = E_{10} + E_{20}.$$

Подставим эту сумму в правую сторону предыдущего равенства и перегруппируем члены:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta j_{n_1}(1) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} j_{n_1}(1) - E_{10} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta j_{n_2}(2) + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} j_{n_2}(2) + E_{20}.$$

Слева в этом равенстве стоят величины, относящиеся к первому электрону, справа – ко второму. Это равенство должно выполняться всегда и везде, а это возможно, если каждая сторона равенства – постоянная величина, в частности, она может равняться нулю. Тогда мы получаем два однотипных уравнения Шредингера, каждое из которых определяет состояние одного из электронов:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta j_{n_1}(1) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} j_{n_1}(1) = E_{10} j_{n_1}(1),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta j_{n_2}(2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r} j_{n_2}(2) = E_{20} j_{n_2}(2).$$

Каждое из этих уравнений подобно уравнению Шредингера для атома водорода только с тем отличием, что заряд ядра в два раза больше, чем в атоме водорода. Задача для атома водорода решается строго и, таким образом, мы можем найти волновые функции  $j_{n_1}(1), j_{n_2}(2)$ , а также их энергии  $E_{10}, E_{20}$ .

Следующий этап решения задачи – учет взаимодействия электронов между собой. Но в этом случае мы должны составить общую волновую функцию для системы двух электронов, используя их одноэлектронные выражения, найденные нами в нулевом приближении.

Как было показано выше, из одноэлектронных волновых функций в случае двух электронов можно составить две комбинации, обладающие определенной симметрией: симметричную и антисимметричную комбинации:

$$\Psi_{s,a} = j_{n_1}(1)j_{n_2}(2) \pm j_{n_1}(2)j_{n_2}(1).$$

Эти волновые функции необходимо подставить в уравнение Шредингера с полным гамильтонианом. При этом член, связанный с взаимодействием электронов между собой:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

выступает в качестве “возмущения” по отношению к двум невзаимодей-

ствующим электронам. Если подставить в уравнение Шредингера волновую функцию  $\Psi_{s,a}$ , затем умножить слева на комплексно сопряженную функцию  $\Psi_{s,a}^*$ , от полученного выражения взять интеграл по области нахождения обоих электронов, то среди членов интегрирования мы получим следующий интеграл:

$$\int \Psi_{s,a}^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Psi_{s,a} dt_1 dt_2,$$

который необходимо рассчитать, подставляя симметричную и антисимметричную волновые функции  $\Psi_{s,a}$  и  $\Psi_{s,a}^*$ .

Энергия состояния системы двух электронов при учете их взаимодействия будет равна:

$$E = E_{1,0} + E_{2,0} + K \pm A, \quad (45.5)$$

где под символами  $A$  и  $K$  понимаются следующие выражения :

$$\begin{aligned} A &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int j_{n1}^*(1) j_{n2}^*(2) \frac{1}{r_{12}} j_{n1}(2) j_{n2}(1) dt_1 dt_2, \\ K &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int j_{n1}^*(1) j_{n1}(1) \frac{1}{r_{12}} j_{n2}^*(2) j_{n2}(2) dt_1 dt_2. \end{aligned} \quad (45.6)$$

В формуле (45.5) у последнего члена стоят два знака, верхний (+) берется тогда, когда используется симметричная полная волновая функция двух электронов. Соответственно, знак (-) ставится тогда, когда была использована антисимметричная волновая функция этих электронов.

Величина  $K$  в формуле (45.6) получила название кулоновского интеграла и определяет квантово-механический аналог кулоновской энергии взаимодействия двух электронов. Мы говорим об аналоге, так как в законе Кулона фигурируют точечные заряды. В нашей же задаче рассматриваются облака вероятностей распределения электрического заряда электронов.

Величина  $A$  в формуле (45.6) называется обменным интегралом, она имеет чисто квантовое происхождение, обусловленное обменом электронов в состояниях (1) и (2).

До сих пор мы не учитывали наличие у электронов спинов. Это можно было сделать потому, что оператор Гамильтона не содержит действий на спиновое состояние. Но ранее мы установили, что спиновое состояние определяет энергетическое состояние системы. Из спиновых функций мы составили симметричную и антисимметричную комбинации спиновых функций двух электронов, причем симметричную комбинацию мы составили в трех вариантах.

Полная волновая функция системы электронов должна быть антисимметричной по отношению обмена электронов их состояниями, так как электроны – фермионы. Если мы возьмем симметричную координатную функцию, то спиновая функция должна быть взята антисимметричной. Как было показано выше, такая полная волновая функция двух электронов определяет синглетное состояние системы. Если же взята антисимметричная координатная волновая функция, то спиновая должна быть симметричной, в этом случае система из двух электронов будет находиться в триплетном состоянии.

Все, что сказано выше, имеет прямое отношение к электронам, образующих электронную оболочку атома гелия. В случае синглетного состояния атомы гелия называются **парагелий**, в триплетном состоянии атомы гелия называются **ортогелий**.

У парагелия спины электронов направлены в противоположные стороны, следовательно, суммарный спиновый момент электронной оболочки атома гелия равен нулю. На основании гироманнитного соотношения можно утверждать, что и суммарный спиновый магнитный момент электронной оболочки атома парагелия равен нулю. А это означает, что в нормальном состоянии атомы парагелия не магнитны, то есть парагелий – диамагнетик.

Соответственно, ортогелий, в атомах которого спиновые магнитные моменты обоих электронов однонаправлены, является парамагнетиком. В отсутствие внешнего магнитного поля из-за теплового движения атомов, их магнитные моменты разориентированы и в среднем результирующий момент ортогелия равен нулю. При включении же внешнего поля и его увеличении намагничивание ортогелия начинает нарастать вплоть до насыщения. При этом нужно иметь в виду, что одновременно возникает намагничивание, обусловленное явлением электромагнитной индукции с

учетом правила Ленца – это так называемый диамагнитный эффект. Намагничивание происходит против направления внешнего поля, Поэтому диамагнитный эффект ослабляет внешнее поле. Несмотря на то, что диамагнитный эффект присущ всем веществам, помещенным во внешнее магнитное поле, но в парамагнетиках парамагнитный эффект оказывается преобладающим. То же явление мы наблюдаем и в ферромагнетиках, но природа ферромагнетизма принципиально отлична от природы диамагнетизма и парамагнетизма, обусловленных орбитальным движением электронов в атомах.

#### **47. Квантово-механическое рассмотрение заполнения таблицы химических элементов Д.И. Менделеева**

Расположение химических элементов в таблице Д.И. Менделеева нашло свое теоретическое объяснение в квантовой механике. Введя выше квантовые числа, определяющие состояние электрона в атомной оболочке, мы установили, что энергетическое состояние определяется главным квантовым числом  $n$ , которое может принимать положительные значения целых чисел: 1, 2... Орбитальное квантовое число  $l$ , определяющее размер и форму электронного облака вероятности, может принимать значения от нуля до  $(n-1)$ . Далее, от магнитного квантового числа  $m$  зависит проекция магнитного момента электрона на выделенное направление, оно принимает значения от  $-l$  до  $+l$ . При данном  $n$ , благодаря возможным значениям квантовых чисел  $l$  и  $m$ , состояние электрона в атоме оказывается вырожденным  $n^2$  раз. Если учесть еще и спиновое квантовое число  $s$ , то степень вырождения увеличивается в два раза:  $N=2n^2$ . Именно это число определяет максимальное число электронов с данным главным квантовым числом. Все эти электроны заполняют одну и ту же оболочку, которой соответствует главное квантовое число  $n$ . Далее мы воспользуемся спектроскопической символикой: оболочка с  $n=1$  называется  $K$ -оболочка, если  $n=2$ , то оболочка называется  $L$  – оболочкой и т.д. В каждой оболочке электроны заполняют определенные слои, для этих электронов общим является значение орбитального квантового числа. Слой, определяемый значением  $l=0$ , содержит электроны в  $s$  – состоянии, если  $l=1$ , то состояние электронов определяется как  $p$  – состояние, далее –  $d$  – со-

стояние и т.д. Легко подсчитать, что в  $K$  – оболочке максимально может находиться два электрона, в  $L$  – оболочке – 8 электронов и т.д. Заполнение состояний подчиняется двум законам: 1. Энергетической выгоды данного состояния; 2. Принципу Паули.

Запишем символически электронное состояние единственного электрона в атоме водорода :  $1s^1$ . У парагелия оба электрона располагаются в  $K$  – оболочке :  $1s^2$ , у ортогелия спины электронов однонаправлены, поэтому у этих электронов все 4 квантовых числа оказываются одинаковыми, что недопустимо по принципу Паули. Поэтому один из электронов в атоме гелия занимает состояние в следующей оболочке, символическая запись состояний электронов в ортогелии такова:  $1s^1 2s^1$ . Так как электронная  $K$  – оболочка у гелия оказывается полностью заполненной, то у следующего элемента в таблице Д.И.Менделеева начинается заполнение следующей  $L$  – оболочки. Так у лития символика электронной оболочки такова  $1s^2 2s^1$ . В  $2s$  – состоянии может находиться только два электрона, поэтому у бериллия это состояние оказывается заполненным:  $1s^2 2s^2$ . У элемента бора пятый электрон начинает заполнение  $p$  -состояний, находящихся в  $L$  – оболочке (напомним, что при  $l = 1$ , магнитное квантовое число может иметь значения  $-1, 0, +1$ . Учитывая два значения спинового квантового числа, получаем, что в  $p$  – состояниях может находиться 6 электронов. У атома неона  $L$  – оболочка оказывается полностью заполненной и его 10 электронов занимают следующие состояния :  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Первое отступление от такой “простой” схемы заполнения обнаруживается у элемента калия. Его последний – 19 –й электрон заполняет не  $3d$  – состояние в  $M$  - оболочке, в котором есть вакантные места, а в следующей электронной  $N$ - оболочке и его электронное состояние определяется формулой:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . Конечно, никакого нарушения законов природы здесь нет. До сих пор мы использовали явно принцип Паули, но принцип энергетической выгоды заполнения электронных состояний выполнялся автоматически. Вслучае же калия этот принцип (принцип энергетической выгоды) требует, чтобы 19-й электрон калия занял состояние  $4s$ , которое оказывается энергетически более выгодным (т.е. расположенным “ниже”), чем состояние  $3d$ . У следующего далее элемента – кальция (№20) тоже заполняется  $4s$  – состояние, однако у 21 элемента – скан-

дия- снова продолжается заполнение 3d – состояния в М – оболочке. Такая же ситуация повторяется у никеля с его 28 электронами:  $KL3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ , где для краткости записи полностью заполненные оболочки отобразены их символами. Слой 3d оказался заполненным не полностью, но в силу энергетической выгоды началось заполнение состояния 4s. Однако, уже у следующего элемента меди (с 29 электронами) происходит еще большее “нарушение” последовательности:  $KL3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . Подобные ситуации мы встречаем и далее у элементов рубидия и стронция, у которых оболочка N оказывается незаполненной, а уже начинается заполнение оболочки O. Еще одно крупное отклонение от “идеальности” заполнения состояний электронов начинается в так называемой группе редкоземельных элементов, которая начинается с элемента лантана, поэтому вся группа элементов называется лантаноидами (57-71). Существует еще одна группа элементов с одинаковыми химическими свойствами. Первым элементом такой группы элементов является актиний (89), вся группа получила название актиноиды. И у лантаноидов и у актиноидов соответственно постоянное число электронов на внешнем слое, именно поэтому они проявляют одинаковые химические свойства. Отсюда можно сделать вывод, что химические свойства (в том числе валентность) определяется электронами во внешнем слое (ниже мы уточним природу химических связей). К актиноидам относятся не только имеющиеся на Земле элементы, но также и трансурановые элементы, полученные учеными в экспериментах с элементарными частицами.

Построенная нами квантово-механическая интерпретация расположения элементов в таблице Д.И. Менделеева, конечно, является приближенной. Например, мы не учитывали взаимодействие электронов между собой, не только электрическое, но и магнитное. Конечно, это определит более тонкие эффекты в свойствах элементов, но не нарушит принципиально построенную нами картину.

## 48. Элементарная теория молекулы водорода. Природа химической связи

Следующей задачей, которую мы будем решать методом последовательных приближений, является задача об энергетических состояниях молекулы водорода. Воспользуемся идеей, на которой было построено решение об энергетических состояниях атома гелия: свести задачу к задаче об атоме водорода. Схема молекулы водорода изображена на рис.13.

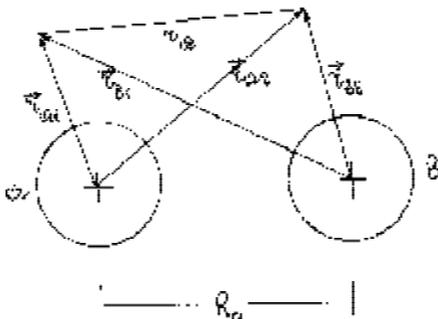


Рис. 13.

Составим гамильтониан системы :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \quad (47.1)$$

В качестве нулевого приближения возьмем гамильтониан двух изолированных атомов водорода (это первые 4 слагаемых в формуле (47.1)). Тогда остальные 4 члена составляют энергию возмущения. Зная точные решения для атомов водорода, мы составим из них симметричную и антисимметричную комбинации. Это позволит нам перейти к решению уравнения Шредингера в первом приближении с полным гамильтонианом (47.1). Последующее умножение членов этого уравнения на комплексно сопряженную функцию и интегрирование всех членов по пространству “размазанности” электронных облаков вероятности, приводит к следующей формуле для энергии молекулы водорода в первом приближении:

$$E = E_{10} + E_{20} + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2} \quad (47.2)$$

$$\begin{aligned} K &= \int |j_{n_1}(1)|^2 V |j_{n_2}(2)|^2 dt_1 dt_2, \\ A &= \int j_{n_1}(1) j_{n_1}(2) V j_{n_2}(1) j_{n_2}(2) dt_1 dt_2, \\ S &= \int j_{n_1}(1) j_{n_2}(1) j_{n_2}(2) dt_1 dt_2, \\ V &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{R_0} - \frac{1}{r_{12}} \right) \end{aligned} \quad (47.3)$$

Выясним физический смысл этих интегралов (под  $V$ , очевидно, понимается энергия возмущения, обусловленная перестановкой электронов по состояниям, взаимодействием ядер атомов молекулы водорода и взаимодействием электронов между собой).

Величина  $K$ , как и в теории атома гелия, носит название кулоновского интеграла и имеет то же толкование. Интеграл  $A$  связан с обменом электронов в атомах водорода, поэтому, как и в теории атома гелия, получил название обменного интеграла. Его толкование естественно связано с тем, что электронные облака вероятности в действительности перекрывают места нахождения ядра другого атома, а потому часть времени, можно сказать, электрон проводит вблизи “чужого” ядра. Именно благодаря этому “обменному” характеру поведения электронов в молекуле водорода осуществляется химическая связь между атомами в рассматриваемой молекуле. Интеграл  $A$  носит название обменного интеграла. Интеграл  $S$  учитывает наложение электронных облаков друг на друга и потому называется интегралом перекрытия.

Рассмотрим, в каком интервале значений может изменяться величина  $S$ . Если бы атома молекулы водорода находились далеко друг от друга, т.е. не было бы молекулы как таковой, то ни о каком перекрытии электронных облаков говорить было бы нельзя. Тогда в этом случае интеграл  $S$  принимает вид:

$$S = \int |j_{n_1}(1)|^2 |j_{n_2}(2)|^2 dt_1 dt_2 = \int |j_{n_1}(1)|^2 dt_1 \int |j_{n_2}(2)|^2 dt_2 = 1,$$

что следует из условий нормировки каждой волновой функции атома водорода.

Если рассматривать другой предельный случай – совпадения ядер атомов молекулы, то вообще о двух электронных облаках не имеет смыс-

ла говорить. Такое состояние атомов даст наименьшее значение интеграла перекрытия. Таким образом, интеграл перекрытия всегда меньше единицы. В формуле (47.2) знаменатель всегда положительная величина. Расчеты показывают, что кулоновский интеграл тоже всегда положителен, так как наибольший вклад в его значение дают члены, обусловленные взаимодействием ядер атомов молекулы и электронных облаков между собой. С другой стороны, возникновение молекулы водорода обусловлено обменным интегралом, поэтому он должен быть отрицательной величиной и по модулю превосходить значение кулоновского интеграла. Поэтому устойчивое состояние молекулы водорода возникает, когда в формуле энергии (47.2) мы возьмем только знак (+). Более строгие расчеты позволяют построить график энергии молекулы водорода в зависимости от расстояния ядер между собой (рис. 14). Из рисунка видно, что только в том случае, когда координатная функция симметрична (а, следовательно, спиновая-антисимметрична), возможно образование молекулы водорода: на графике имеется минимум, свидетельствующий о возможности устойчивого состояния атомов в молекуле водорода.

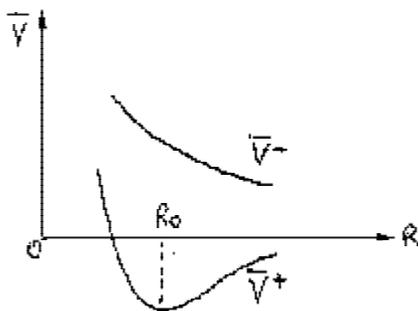


Рис. 14.

Повторим: если координатная функция симметрична, то спиновая-антисимметрична. Следовательно, в молекуле водорода спины электронов направлены в противоположные стороны, соответственно и магнитные спиновые моменты противоположно направлены. И результирующий спиновый магнитный момент молекулы водорода равен нулю (орбитальный магнитный момент атомов водорода в основном состоянии также равен нулю). Отсюда мы сделаем два вывода: 1. В молекуле водорода не может быть трех атомов, ибо у третьего проекция спина электрона на некоторое направление была бы параллельна проекции спина электрона одного из первых двух атомов; 2. Молекула водорода должна быть немагнитной. Первый вывод связан со свойствами химической связи, основанной на обменном характере: обменная связь обладает свойством насыщения. Второй вывод, однако, противоречит эксперименту: существуют магнитные молекулы водорода.

Тщательное обсуждение проблемы привело к выводу, что ядра атомов в молекуле водорода (простого водорода  $H_1^1$ ) оказывают влияние на

магнитные свойства молекулы. Каждое ядро водорода содержит только один протон, который является фермионом и обладает спином, равным

$$\frac{\hbar}{2}$$

. Если спины протонов в атомах параллельны, то их результирующий спиновый момент в молекуле равен  $\hbar$ . На основании гиромагнитного соотношения получаем, что и спиновый магнитный момент протонов в молекуле водорода отличен от нуля, молекула такого водорода (называемого ортоводородом) магнитна. Если же спиновые магнитные моменты протонов в атомах водорода антипараллельны, то такая молекула водорода (называемая параводородом) не магнитна. При составлении спиновых волновых функций двух фермионов (мы тогда для определенности говорили об электронах, а теперь мы рассматриваем другую пару фермионов-протоны в ядрах атомов водорода, входящих в молекулу водорода) мы установили, что в случае результирующего спина, равного  $\hbar$ , возможны три проекции этого суммарного спина на некоторое направление. Следовательно, возможны три различающиеся состояния системы фермионов. Отсюда очередной вывод : молекул ортоводорода должно быть в три раза больше, чем молекул параводорода. Наш вывод соответствует эксперименту.

#### **49. Квантово-полевая картина мира (вместо заключения)**

Мы завершили построение квантовой механики де Бройля, Шредингера, Гейзенберга, Бора, Борна и др. классиков физики XX века. Критерий перехода к классической физике (принцип соответствия нами установлен), огромное влияние квантовой механики на другие разделы физики нами неоднократно упоминались. Неоспоримо значение квантовой механики на философию, мировоззрение. Однако, развитие физики не остановилось на квантовой механике. Она не учитывала созданную за два десятилетия до этого специальную теорию относительности, то есть построенная нами квантовая механика является нерелятивистской. Обнаружение новых элементарных частиц, их взаимная превращаемость с возможностью рождения новых частиц требовало создания релятивистской квантовой электродинамики, объединяющей квантовую механику со специальной теорией относительности. И такая теория была создана в конце 20-х г.г. XX века. Но это, как говорится “другая история”, она вне тематики данного пособия, любознательные читатели найдут соответствующую литературу в прилагаемом списке.

А сейчас мы подведем итоги, построив квантово-механическую картину мира, которая пришла на смену электродинамической картине мира,

основанной на классической электродинамике и специальной теории относительности.

Напомним, что понимается под физической картиной мира.

В процессе познания свойств окружающего мира в науке выделяются наиболее общие понятия и идеи, принципы и теории, с помощью которых на данном этапе развития физики создается общая модель природы. Этот идеализированный в рамках существующих представлений образ природы и носит название физической картины мира (ФКМ). Первой физической картиной мира была механическая картина мира, основанная на ньютоновской механике с ее принципом дальнего действия, принципом относительности Галилея, абсолютной причинно – следственной связью, с убежденностью, что мир, в основном, познан на основе законов механики. Только две “маленькие тучки” (Жолли) омрачали “горизонт” физики: 1. Проблема “ультра фиолетовой катастрофы” в теории излучения нагретых тел; 2. Проблема эфира. Из первой маленькой “тучки” выросла квантовая физика, из второй – специальная теория относительности. Эти две теории легли в основы построения новых ФКМ: на базе классической электродинамики и специальной теории относительности возникла электродинамическая картина мира с ее принципом относительности Эйнштейна, принципом близкого действия, введением пространственно-и временно-подобных абсолютных интервалов, изменением понимания законов классической механики и раскрытия новых тайн природы.

Как электродинамическая картина мира возникла в недрах механической физики, так и квантово-полевая картина мира зарождалась в связи с невозможностью и электродинамическими представлениями объяснить вновь обнаруженные свойства материи. В декабре 1900 г. немецкий физик Макс Планк для преодоления трудностей в объяснении законов излучения нагретых тел выдвигает гипотезу о том, что атомы излучают и поглощают энергию не непрерывно, а порциями, квантами. Эта идея, обобщенная затем А. Эйнштейном (в 1905 г. он объясняет законы фотоэффекта, предполагая, что кванты и распространяются в пространстве в виде корпускул, названных впоследствии американским физиком Льюисом – “фотонами” и причисливший их к элементарным частицам) является характерным признаком квантовой физики : физические характеристики элементарных частиц ( энергия, импульс, момент импульса, четность и т.д.) изменяются дискретно, скачками на определенную величину.

Французский физик Луи де Бройль, занимаясь историей физики, заметил, что электромагнитное поле (и свет) в одних явлениях проявляет волновые свойства (интерференция, дифракция, поляризация), в других (фотоэффект, эффект Комптона) – корпускулярные. Исходя из идеи о диа-

лектическом единстве свойств природы, де Бройль выдвигает “безумную” для того состояния науки идею: элементарные частицы (а их было известно ему лишь две: электрон и протон !) также должны проявлять не только корпускулярные, но и волновые свойства. Так родилась идея о корпускулярно - волновом дуализме свойств элементарных частиц.

Первое подтверждение этой гипотезы (видимо, не было известно де Бройлю) было дано еще в 1921 г. в опытах Таунсенда и Рамзауэра : поток электронов при определенной скорости при встрече с центрами рассеивания (атомами инертных газов) дифрагировали, как если бы электроны обладали волновыми свойствами. В 1925 – 1927 г.г. волновые свойства электронов были твердо установлены при наблюдении их рассеивания на монокристаллах (Джермер и Девиссон) и поликристаллах (Томсон и Тартаковский). В 1949 г. наши соотечественники Сушкин, Фабрикант и Биберман показали, что волновыми свойствами обладает каждый электрон(а не есть свойство только коллектива-потока электронов).

Идея де Бройля была положена Э.Шредингером в основу построения новой физической теории – теории свойств элементарных частиц и их систем – **квантовой механики**.

Итак, элементарные частицы обладают и корпускулярными и волновыми свойствами. Однако, из этой идеи не следует, что элементарные частицы – это и корпускулы и волны одновременно. Обладать волновыми свойствами – это еще не означает быть волной. Можно сказать наоборот, что элементарные частицы – это ни корпускулы и не волны, они обладают корпускулярно – волновым дуализмом. На вопрос: так что же такое элементарная частица? – и сегодня мы не можем дать однозначный ответ. Еще не построена теория элементарных частиц, хотя мы и знаем много свойств этих частиц. Мы не можем ответить, например, на такие вопросы: почему у элементарных частиц такая, а не другая масса; почему электрон не “взрывается”, хотя он содержит лишь электричество одного знака и т.д.

Не надо представлять элементарные частицы некими кентаврами. Дело в том, что в определенных условиях (опытах) они проявляют либо корпускулярные, либо волновые свойства. И никогда – и те и другие свойства одновременно в одном опыте. Об этом говорит основополагающий принцип современной физики – принцип дополнительности, сформулированный Нильсом Бором в 1926 году: корпускулярные и волновые свойства являются дополнительными, физические приборы делятся на два класса. С помощью одних приборов можно изучать волновые, с помощью других – корпускулярные свойства частиц.

Ту же мысль, на языке математики, выражают соотношения неопределенностей Гейзенберга. При этом неопределенности не являются неточ-

ностями, а есть внутренне присущее свойство элементарных частиц, следующее из корпускулярно – волнового дуализма, из необходимости использовать словарь классической физики для описания объектов, принципиально отличных от классических частиц.

В 1926 году австрийским физиком Э.Шредингером, на основе гипотезы де Бройля, было построено дифференциальное уравнение, решением которого является волновая функция  $\Psi(x, y, z, t)$ . В том же году немецкий физик Макс Борн дал вероятностное толкование волновой функции: не она сама, а квадрат ее модуля  $|\Psi|^2$  определяет плотность вероятности нахождения частицы в окрестности некоторой точки в данный момент времени. Зная начальное состояние частицы (системы)  $\Psi(x, y, z, 0)$ , можно найти волновую функцию в любой момент времени. Учитывая вероятностное толкование ее, можно утверждать, что и закон причинности в квантовой механике имеет вероятностное содержание. Если в классической механике господствует абсолютный детерминизм, то в квантовой механике частица (система) может занимать свои состояния только с определенной вероятностью. Квантовая механика является нерелятивистской физикой, квантовые переходы в ней совершаются мгновенно. Обобщение квантовой механики и специальной теории относительности привело к созданию квантовой электродинамики, релятивистской теории электрона.

В 30 – 50 г.г. XX века было открыто много новых элементарных частиц: позитроны, нейтроны, мезоны, их античастицы и т.д. Характерным свойством всех элементарных частиц является их взаимопревращаемость или в силу определенного времени жизни, либо при взаимодействии друг с другом, что свидетельствует о материальном единстве мира на уровне элементарных процессов. При этом проявляются следующие виды взаимодействий: 1. Сильное (ядерное); 2. Электромагнитное; 3. Слабое; 4. Гравитационное. Если ядерное взаимодействие оценить (в условных единицах) единицей, то в указанной выше последовательности “силы” этих взаимодействий относятся как

$$1 : 1/137 : 10^{-16} : 10^{-41} .$$

В 70-х г.г. XX века физикам удалось показать, что электромагнитное и слабое взаимодействия являются проявлениями единого электрослабого взаимодействия. Осуществляется мечта А.Эйнштейна, пытавшегося объединить все известные в его время взаимодействия. В настоящее время успешно разрабатывается теория “великого объединения”, включающего первых три взаимодействия. Если нерелятивистская квантовая

механика является физикой дальнего действия (квантовые переходы совершаются мгновенно, несилуемое взаимодействие, определяемое принципом Паули, также требует мгновенности передачи информации и т.д.), квантовая электродинамика и хромодинамика (теория элементарных частиц, основанная на идее о существовании кварков) по сути дела, учитывая положения специальной теории относительности, являются теориями, основанными на принципе близкого действия. На том же принципе основана и общая теория относительности А.Эйнштейна, являющаяся современной теорией пространства, времени и тяготения.

Новым моментом в квантово- полевой картине мира является установление взаимосвязи микро- и мега-миров. Столетиями считалось, что в космосе основным взаимодействием является гравитационное. Установление неразрывности указанных объектов произошло из – за бурного развития космологии, выдвинувшей на базе общей теории относительности модель “Большого взрыва”, в сценарии которого существует этап “рождения” элементарных частиц, атомов, молекул и уже затем макроскопических небесных тел, образующих галактика, содержащих миллиарды звезд.

Еще много загадок Природы не отгаданы учеными, поэтому квантово-полевую картину мира нельзя считать завершенной.

Процесс познания мира бесконечен, процесс познания мира продолжается.