

Мы начинаем изучать многочастичные системы. Карта темы:



В этой методичке у нас системы без взаимодействия:



Задача: пусть есть частица с гамильтонианом  $\hat{H}$ , мы знаем для неё СФ  $\varphi_n$  и энергии  $E_n$ . Пусть у нас теперь есть  $N$  невзаимодействующих частиц, каждая с гамильтонианом, для каждой, т.е. они не взаимодействуют. Записать ВФ всех частиц, зная собственные функции  $\varphi_n$ , помня про принцип Паули: при замене двух частиц местами ВФ должна поменять знак:

$$\Psi(x_1, x_2, x_3) = -\Psi(x_2, x_1, x_3)$$

$$\Psi(x_1, x_2, x_3) = -\Psi(x_3, x_2, x_1)$$

$$\Psi(x_1, x_2, x_3) = -\Psi(x_1, x_3, x_2)$$

Если бы не спин, эта задача бы решалась в два счёта детерминантом Слеттера:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_i(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_i(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_i) & \psi_2(\mathbf{r}_i) & \dots & \psi_i(\mathbf{r}_i) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_i) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_i(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

Например, для двух частиц это:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_m(\vec{r}_1)\varphi_n(\vec{r}_2) - \varphi_n(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2))$$

Но спин-то есть, и всё усложняет. Из-за него решений может быть несколько. Например, мы можем по координатам **антисимметризовать**, а по спинам **симметризовать**. (Симметризация делается аналогично антисимметризации, просто в det Слеттера все минусы заменяются на плюсы). А можем наоборот. **Неоднозначность ответа!** Как правило, в условии от нас не требуют не абы какую, а **определённую** ☺ ВФ.

Сначала я вброшу полезную табличку:

|                          |  |
|--------------------------|--|
| S=0, M <sub>S</sub> =0:  | $\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)$ |
| S=1, M <sub>S</sub> =0:  | $\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2)$ |
| S=1, M <sub>S</sub> =1:  | $\uparrow_1\uparrow_2$   |
| S=1, M <sub>S</sub> =-1: | $\downarrow_1\downarrow_2$   |

Мы ей будем активно пользоваться.

3. (25) Построить волновую функцию состояния двухэлектронного атома в конфигурации  $\exists d^1_4d^1$ , принадлежащую терму  ${}^3G$  с  $M_S = 0$ ,  $M_L = -4$  (радиальные части одночастичных ВФ считать заданными).

ВФ состоит с координатной части и спиновой.

**В случае, когда нам уже дано S и M<sub>S</sub>, лучше начинать со спиновой части.**

В данной задачи именно так: M<sub>S</sub>=0, а S... а где он?

3. (25) Построить волновую функцию состояния двухэлектронного атома в конфигурации  $\exists d^1_4d^1$ , принадлежащую терму  ${}^3G$  с  $M_S = 0$ ,  $M_L = -4$  (радиальные части одночастичных ВФ считать заданными).

Терм 3G! Внимание на цифру. Это мультиплетность 2S+1 – совершенно бесполезная физическая величина, из которой можно выцепить полезную – суммарный спин. 2S+1=3, т.е. суммарный спин S=1.

Выписываем ВФ из таблички:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2)$$

Значит, координатную часть нужно **антисимметризовать**.

**Для координатной части лучше всего составить и заполнить табличку:**

|                          |   |   |
|--------------------------|---|---|
| Электрон №               | 1 | 2 |
| Гл.квантовое число n     |   |   |
| Орбитальный момент l     |   |   |
| Проекция орбит.момента m |   |   |

n и l заполним из конфигурации: числа – pки, буквы – lки (s=0, p=1, d=2, f=3)

|                          |   |   |
|--------------------------|---|---|
| Электрон №               | 1 | 2 |
| Гл.квантовое число n     | 3 | 4 |
| Орбитальный момент l     | 2 | 2 |
| Проекция орбит.момента m |   |   |

Орбитальный момент у обоих электронов =2, т.к. они d:  $3d^14d^1$

С проекцией орбитального момента нам повезло: суммарная проекция момента -4. А т.к. каждая из проекций по модулю не больше l, т.е. 2, то иного варианта, кроме -2 и -2, у нас нет. Пишем:

|                          |    |    |
|--------------------------|----|----|
| Электрон №               | 1  | 2  |
| Гл.квантовое число n     | 3  | 4  |
| Орбитальный момент l     | 2  | 2  |
| Проекция орбит.момента m | -2 | -2 |

Теперь мы готовы конструировать ВФ.

Начнём с конструирования ВФ первого электрона. n=3, l=2, m=-2.

Поэтому поставяем в общий вид

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Цифры:

$$\Psi_{3,2,-2}(r, \theta, \varphi) = R_{3,2}(r)Y_{2,-2}(\theta, \varphi)$$

Сконструируем и ВФ второго электрона, где n=4, l=2, m=-2.

Получим

$$\Psi_{4,2,-2}(r, \theta, \varphi) = R_{4,2}(r)Y_{2,-2}(\theta, \varphi)$$

Теперь давайте сконструировать двухчастичную ВФ. У нас есть выбор: или симметричную

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{3,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1)\Psi_{4,2,-2}(r_2, \theta_2, \varphi_2) + \Psi_{4,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1)\Psi_{3,2,-2}(r_2, \theta_2, \varphi_2))$$

или антисимметричную

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{3,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1)\Psi_{4,2,-2}(r_2, \theta_2, \varphi_2) - \Psi_{4,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1)\Psi_{3,2,-2}(r_2, \theta_2, \varphi_2))$$

Раньше мы уже узнали, что координатную часть нужно **антисимметризовать**.

Так что итоговая ВФ:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Psi_{3,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Psi_{4,2,-2}(r_2, \theta_2, \varphi_2) - \Psi_{4,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Psi_{3,2,-2}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \right) \\ * \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \uparrow_2 + \downarrow_1 \downarrow_2)$$

где  $\Psi_{3,2,-2}(r, \theta, \varphi) = R_{3,2}(r)Y_{2,-2}(\theta, \varphi)$ ,  $\Psi_{4,2,-2}(r, \theta, \varphi) = R_{4,2}(r)Y_{2,-2}(\theta, \varphi)$ .

А вот другая задача:

3. (25) Построить волновую функцию состояния, принадлежащего конфигурации  $3d^2$  и имеющего следующие значения квантовых чисел:  $S=1$ ,  $L=3$ ,  $M_S=-1$ ,  $M_L=-3$  (радиальные части одночастичных функций считать заданными).

На этот раз начнём со спина.  $S=1$ ,  $M_S=-1$ . Берём готовую спиновую ВФ:

$$\downarrow_1 \downarrow_2$$

Ага, значит, координатную нам придётся **антисимметризовать**. Приступим.

Составим табличку:

|                          |   |   |
|--------------------------|---|---|
| Электрон №               | 1 | 2 |
| Гл.квантовое число n     |   |   |
| Орбитальный момент l     |   |   |
| Проекция орбит.момента m |   |   |

Начинаем заносить данные из условия. n и l заполним из конфигурации: числа – пки, буквы – лки ( $s=0$ ,  $p=1$ ,  $d=2$ ,  $f=3$ ). Поэтому

|                          |   |   |
|--------------------------|---|---|
| Электрон №               | 1 | 2 |
| Гл.квантовое число n     | 3 | 3 |
| Орбитальный момент l     | 2 | 2 |
| Проекция орбит.момента m |   |   |

Теперь с m-ками разберёмся. Полная проекция равна -3. Иного варианта, как  $-2+(-1)=-3$  (или  $-1+(-2)$ , что одно и то же), придумать нельзя:

|                          |    |    |
|--------------------------|----|----|
| Электрон №               | 1  | 2  |
| Гл.квантовое число n     | 3  | 3  |
| Орбитальный момент l     | 2  | 2  |
| Проекция орбит.момента m | -2 | -1 |

Конструируем ВФ каждого электрона:

$$\Psi_{3,2,-2}(r, \theta, \varphi) \text{ и } \Psi_{3,2,-1}(r, \theta, \varphi)$$

Антисимметризуем:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Psi_{3,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Psi_{3,2,-1}(r_2, \theta_2, \varphi_2) - \Psi_{3,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Psi_{3,2,-1}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \right)$$

Ответ:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Psi_{3,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Psi_{3,2,-1}(r_2, \theta_2, \varphi_2) - \Psi_{3,2,-2}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Psi_{3,2,-1}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \right)$$

$$* \downarrow_1 \downarrow_2$$

где  $\Psi_{3,2,-2}(r, \theta, \varphi) = R_{3,2}(r)Y_{2,-2}(\theta, \varphi)$ ,  $\Psi_{3,2,-1}(r, \theta, \varphi) = R_{3,2}(r)Y_{2,-1}(\theta, \varphi)$

А вот задача от меня: опять  $3d^2$ , но на этот раз  $M_L=4$ . Про спин ничего неизвестно. Выписать все возможные ВФ.

*Если про спин ничего не известно, лучше начать с координатной части.*

|                          |   |   |
|--------------------------|---|---|
| Электрон №               | 1 | 2 |
| Гл.квантовое число n     |   |   |
| Орбитальный момент l     |   |   |
| Проекция орбит.момента m |   |   |

n и l заполняем на автомате:

|                          |   |   |
|--------------------------|---|---|
| Электрон №               | 1 | 2 |
| Гл.квантовое число n     | 3 | 3 |
| Орбитальный момент l     | 2 | 2 |
| Проекция орбит.момента m |   |   |

С m тоже всё просто:  $2+2=4$ , иначе никак:

|                          |   |   |
|--------------------------|---|---|
| Электрон №               | 1 | 2 |
| Гл.квантовое число n     | 3 | 3 |
| Орбитальный момент l     | 2 | 2 |
| Проекция орбит.момента m | 4 | 4 |

Два одинаковых электрона! Тут нельзя иначе, кроме как **симметризовать**, потому что **антисимметризация** даст ноль.

Получаем координатную часть  $\Psi_{3,2,2}(r_1, \theta_1, \varphi_1)\Psi_{3,2,2}(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ . Смотрим в табличку в поисках хоть чего-то **антисимметричного**:

|                |   |
|----------------|---|
| $S=0, M_S=0:$  | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)$ |
| $S=1, M_S=0:$  | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2)$ |
| $S=1, M_S=1:$  | $\uparrow_1\uparrow_2$  |
| $S=1, M_S=-1:$ | $\downarrow_1\downarrow_2$  |

Вот и получается единственно возможная ВФ

$$\Psi_{3,2,2}(r_1, \theta_1, \varphi_1)\Psi_{3,2,2}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)$$

с  $S=0, M_S=0$ .

### Общий случай. Схема Юнга

Схема Юнга – обожаемая вещь всех теоретиков. Парфёнов на семинарах её рассказывает.

**ПОЖАЛУЙСТА, НЕ ИСПОЛЬЗУЙТЕ СХЕМУ ЮНГА, ЕСЛИ ЧАСТИЦ ВСЕГО ДВЕ, как было в предыдущих задачах (прям совсем не используйте) – воспользуйтесь готовой табличкой от меня.**

Если частиц 3 – схему Юнга всё равно не рекомендую, тоже «пушкой по воробьям». Она хорошо работает, когда частиц много.

Мы посмотрим задачу Парфёнова, которая в списке обязательных и которую он разбирает - с тремя частицами.

9. Построить волновые функции системы из трех свободных тождественных частиц спина  $\frac{1}{2}$ , описывающие состояния с определенной полной энергией, полным импульсом и полным спином  $S=1/2$ .

Чуть переформулирую вопрос: у нас есть три частицы. Мы знаем их импульсы  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$  и радиус-векторами  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ . Цель – построить ВФ (с учётом спина).

Для одной частицы было бы что-то в духе  $\exp\left(-\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{h}\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ , а что для трёх?

Студенты иногда пишут нечто в духе  $\exp\left(-\frac{i(\mathbf{p}_1\mathbf{r}_1+\mathbf{p}_2\mathbf{r}_2+\mathbf{p}_3\mathbf{r}_3)}{h}\right) \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$ . Но это не так! Должно выполняться требование Паули неразличимости частиц, т.е. ВФ при замене двух любых частиц должна домножаться на -1.

Здесь от нас требуют *любую* ВФ. Показываю громоздкий и неудобный алгоритм Юнга:

Начнём со спиновой составляющей. Начертим вот такую вот схему (схему Юнга):

|   |   |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 3 |   |

Для её составления нужно произвольно раскидать числа 1-2-3. Можно сделать и

|   |   |
|---|---|
| 2 | 3 |
| 1 |   |

так: , это ничего не поменяет.

И возьмём какую-нибудь затравочную функцию, например

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Теперь нам нужно её симметризовать по всем строкам и по всем переменным в одной строке, а затем антисимметризовать по всем столбцам и по всем переменным в одном столбце.

С симметризацией в данном случае всё просто: по 1 и 2-й частице ВФ уже симметризована:

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$



Так что осталось лишь антисимметризовать по 1-й и 3-й частице (потому что

|   |   |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 3 |   |

они в одном столбце):

$$\begin{aligned} \chi : \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\} \xleftrightarrow{S} A\uparrow &= \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}_{A\uparrow} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}. \end{aligned}$$

Теперь переходим к координатной части. В качестве затравочной функции выступит

$$\Phi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{9/2}} \left\{ \exp \frac{i}{\hbar} \vec{p}_1 \vec{r}_1 \cdot \exp \frac{i}{\hbar} \vec{p}_2 \vec{r}_2 \cdot \exp \frac{i}{\hbar} \vec{p}_3 \vec{r}_3 \right\} =$$

Приступаем к процедуре симметризации-антисимметризации. Отмечу, что для координатной ВФ нужно наоборот: по строкам антисимметризация, а по столбцам симметризация. Но начинать нужно всегда со строк. Итак, коли у нас

|   |   |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 3 |   |

, то **антисимметризуем** по 1 и 2:

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{9/2}} \left\{ \exp\frac{i}{\hbar}\vec{p}_1\vec{r}_1 \cdot \exp\frac{i}{\hbar}\vec{p}_2\vec{r}_2 \cdot \exp\frac{i}{\hbar}\vec{p}_3\vec{r}_3 \right\}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1\vec{r}_1 + \vec{p}_2\vec{r}_2 + \vec{p}_3\vec{r}_3) - \exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1\vec{r}_2 + \vec{p}_2\vec{r}_1 + \vec{p}_3\vec{r}_3) \right\}$$

А затем **симметризуем** по 1 и 3:

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1\vec{r}_1 + \vec{p}_2\vec{r}_2 + \vec{p}_3\vec{r}_3) - \exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1\vec{r}_2 + \vec{p}_2\vec{r}_1 + \vec{p}_3\vec{r}_3) \right\}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{1}{2(2\pi\hbar)^{9/2}} \left\{ \exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1\vec{r}_1 + \vec{p}_2\vec{r}_2 + \vec{p}_3\vec{r}_3) + \exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1\vec{r}_3 + \vec{p}_2\vec{r}_2 + \vec{p}_3\vec{r}_1) - \exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1\vec{r}_2 + \vec{p}_2\vec{r}_1 + \vec{p}_3\vec{r}_3) - \exp\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1\vec{r}_2 + \vec{p}_2\vec{r}_3 + \vec{p}_3\vec{r}_1) \right\}$$

Ответ получен.

Замечание. Если вы слушаете Парфёнова, то он расскажет про т.н.

|   |   |
|---|---|
| 1 | 3 |
| 2 |   |

транспонированную схему Юнга <sup>\*</sup> и якобы для координатной составляющей надо использовать именно её. На самом деле это вопрос удобства: у него 2 схемы Юнга, также он считает, что для координатной составляющей надо начинать со столбцов, зато у него всегда по строкам **симметризация**, а по столбцам **антисимметризация**. У меня всё попроще: одна схема Юнга, всегда начинаем со строк, просто для спинов мы по строкам **симметризуем**, а для координатной составляющей – **антисимметризуем** (для столбцов, конечно, наоборот).

С вероятностью 95% у вас на контрольных будут задачи с двумя частицами, что от вас НЕ ПОТРЕБУЕТ СХЕМЫ ЮНГА.