УДК 530.145; 539.19

Коммутационные соотношения для операторов моментов в многоэлектронной задаче

Киселёв А.Г., Симахин Е.А., Скороход Е.П.

Рассмотрены различные коммутационные соотношения для оператора суммарного орбитального момента частиц со скалярным произведением операторов их моментов, с суммой квадратов и др. В рамках многоэлектронной задачи представлены операторы комбинаций спиновых моментов.

Ключевые слова:

коммутационные соотношения, оператор орбитального момента, оператор спина, многоэлектронная задача.

1. Вступительные замечания

Развиваемые А.Г.Киселёвым [1] подходы решения многоэлектронной задачи, когда состояние системы ψ, состоящей из N идентичных электронов, можно представлять с помощью редуцированной матрицы плотности 2-го порядка (РМП-2) [2.3], которая определяется как функция четырёх состояний (начальных и конечных штрихованных)

$$\rho_2(12,1'2') = \int \psi(123\cdots N)\,\psi^*(1'2'3'\cdots N')\,d(3\cdots N). \tag{1.1}$$

Гамильтониан H, описывающий многоэлектронную систему, записывается в виде суммы

$$H = \sum_{i<j}^{n} H_e(i\,j), \tag{1.2}$$

где эффективный двухчастичный гамильтониан, введённый в [1] есть

$$H_e(i\,j) = \frac{2}{n(n-1)} H_0 + \frac{1}{n-1}\left[H_1(i) + H_1(j)\right] + H_2(i\,j). \tag{1.3}$$

Здесь H_0 – оператор кинетической энергии и кулоновского взаимодействия ядер, H_1 – оператор кинетической энергии и потенциальной энергии в поле ядер одного электрона, находящегося в точке r_i, $H_2(i,j)$ – потенциал кулоновского взаимодействия пары электронов, находящихся в точках r_i и r_j. Для любой выбранной пары электронов спектр оператора $H_e(1\,2)$ можно представить набором $\{\varepsilon_k, w_k(12)\}$ собственных значений энергии ε_k и собственных волновых функций $w_k(12)$

$$H_e(1\,2)\,w_k(12) = \varepsilon_k\ w_k(12). \tag{1.4}$$

Суммарная энергия основного уровня системы может быть записана с помощью РМП-2 ρ_2

$$E = \langle\psi|H|\psi\rangle = \frac{N}{2}\left(H_e\,\rho_2\right), \tag{1.5}$$

а также в спектральном представлении

$$E = \langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_k \nu_k\,\varepsilon_k\ . \tag{1.6}$$

Полная энергия системы E (как наблюдаемая величина) выражается набором собственных значений энергии, умноженных на числа заполнения ν_k. Разные стационарные состояния отличаются разными векторами чисел заполнения, спектр же оператора H_e общий для всех состояний.

При рассмотрении таких задач обычно используются вариационные методы [4-8], вводится слэтеровский детерминант из функций, относящихся к спин-орбиталям, которые описывают электрон в кулоновском поле ядра (электростатическое взаимодействие) [9, 10].

Диагонализация гамильтониана облегчается [4], если известны интегралы движения. Для изолированных систем интегралом движения всегда будет полный момент количества движения J.

При изложении фундаментальных теоретических положений механики важным является подготовить основу для понимания соответствующих математических моделей (функционалов свободных полей, эрмитовых операторов и др.), проиллюстрировать связь между свойствами симметрии и законами сохранения. С этой целью в приложении схематически излагаются основные теоретические положения, прослеживающие развитие идей, отнесённых к концепции наблюдаемых.

2. Оператор орбитального момента

В классической механике момент импульса частицы, сохранение величины которого следует из свойства изотропии пространства, связан с импульсом этой частицы как $\vec{l} = [\vec{r}\ \vec{p}]$. В квантовой механике [7, с.105] рассматривается оператор момента импульса $\hat{\vec{l}} = \left[\hat{\vec{r}}\ \hat{\vec{p}}\right]$. В дальнейшем для удобства записи формул знаки операторов опускаются, и в атомной системы единиц имеем $\vec{l} = -i\left[\vec{r}\nabla\right]$.

Следует отметить, что для произвольной квантовой системы, например для атома, значение орбитального момента $\vec{l}$ не обязано сохраняться (этот оператор осуществляет повороты только в пространстве координат; относительно таких поворотов изолированная система не обязана быть инвариантной). Если оператор l^2, как отмечается в [4], оказывается интегралом движения, то это вытекает из частных физических особенностей гамильтониана задачи, а не из общих геометрических свойств пространства. Например, значение l^2 сохраняется для центрально-симметричного гамильтониана, но в отсутствие спин-орбитальной связи. Представление схемы уровней в $jl-$связи, с помощью которой достаточно неплохо описываются атомы тяжёлых инертных газов, показывает, что могут быть состояния, когда один из электронов находится в среднем на больших расстояниях от ядра и от остальных электронов атома. Электростатическое взаимодействие электронов атомного остатка с внешним электроном мало по сравнению с их спин-орбитальным взаимодействием. В этом случае величина электростатического взаимодействия определяется взаимной ориентацией полного момента атомного остатка J' и орбитального момента внешнего (оптического) электрона $\vec{l}$.

Для последующей работы в рамках метода Слэтера (метод сумм диагональных элементов) рассмотрим, какие коммутаторы моментов равны нулю. Обобщим коммутационные соотношения оператора момента импульса $\vec{l}$ с оператором вектора $\vec{A}$, каковым может быть оператор координаты частицы $\vec{r}$, сам оператор вектора момента $\vec{l}$ или оператор импульса $\vec{p}$. Индексами i, j, k будем обозначать проекции x, y, z, а индексами a, b – номера частиц.

1. Правила коммутации для операторов компонент момента импульса частицы l_i с оператором компонент некоторой векторной величины этой частицы A_j (см. выше) записываются в тензорном виде как [7, с.109]

$$\left\{l_i, A_j\right\} = i\, e_{i\,j\,k} A_k\ , \qquad (2.1)$$

где $e_{i\,j\,k}-$антисимметричный единичный тензор третьего ранга (по дважды повторяющимся “немым” индексам подразумевается суммирование). Подобные соотношения [7, с.110] имеет место и для операторов L_x, L_y, L_z компонент полного момента системы как суммы орбитальных моментов (приближение центрально-симметричного поля, тип $LS-$связи [10]). Они показывают, что три компоненты момента (неравные нулю) не могут одновременно иметь определённые физические значения. (В этом проявляется отличие момента импульса от самого импульса, у которого три компоненты могут иметь одновременно определённые значения).

2. Для оператора квадрата векторной величины $A^2 = A_x^{\ 2} + A_y^{\ 2} + A_z^{\ 2}$ коммутатор вида $\{l_i,\, A^2\}$ равен нулю, действительно,

$$\left\{\vec{l},\, A^2\right\} = \vec{l}\vec{A}\vec{A} - \vec{A}\vec{l}\vec{A} + \vec{A}\vec{l}\vec{A} - \vec{A}\vec{A}\vec{l} = (\vec{l}\vec{A} - \vec{A}\vec{l}\,)\vec{A} + \vec{A}(\vec{l}\vec{A} - \vec{A}\vec{l}\,) = \left\{\vec{l}\vec{A}\right\}\vec{A} + \vec{A}\left\{\vec{l}\vec{A}\right\}$$

$$\left\{l_i,\, \vec{A}^2\right\} = \sum_j \left\{l_i,\, A_j^2\right\} = \sum_j \left\{l_i,\, A_j\right\}A_j + A_j\left\{l_i,\, A_j\right\} =$$

$$= \sum_{j\,k} e_{i\,j\,k} A_k\, A_j + A_j e_{i\,j\,k}\, A_k = \sum_{j\,k} e_{i\,j\,k}\left(A_k A_j + A_j A_k\right) = 0$$

Таким образом, для любого векторного оператора $\vec{A}$ его квадрат (в частности, $\vec{p}^{\,2}$ или $\vec{l}^{\,2}$) имеем коммутатор, равный нулю

$$\{l_i,\, \vec{A}^2\} = 0 \qquad (2.2)$$

Например, составим оператор квадрата абсолютной величины компонент полного момента системы [7, 11]

$$L^2 = L_x^{\ 2} + L_y^{\ 2} + L_z^{\ 2}\,. \qquad (2.3)$$

Оператор квадрата момента импульса коммутирует с каждым из операторов L_x, L_y, L_z

$$\left\{L^2,\, L_x\right\} = 0\,, \quad \left\{L^2,\, L_y\right\} = 0\,, \quad \left\{L^2,\, L_z\right\} = 0\,. \qquad (2.4)$$

Физические величины квадрата момента импульса и его проекция могут одновременно иметь определённые значения.

3. Поскольку многоэлектронная задача (1.2) и (1.5) по сути сводится к двухчастичной (1.3), рассмотрим коммутацию, относящуюся к двум частицам a, b.

Коммутаторы компонент операторов моментов импульсов $l_{a\,i}, l_{b\,i}$ со скалярным произведением операторных векторов $\vec{A}_a$ и $\vec{B}_b$, относящихся к тем же частицам a, b, есть

$$\left\{l_{a\,i} + l_{b\,i}\,,\, \left(\vec{A}_a\vec{B}_b\right)\right\} = \sum_j \left\{l_{a\,i} + l_{b\,i}\,,\, A_{a\,j}B_{b\,j}\right\} =$$

$$= \sum_j \left[\left\{l_{a\,i}\,,\, A_{a\,j}\right\}B_{b\,j} + A_{a\,j}\left\{l_{b\,i}\,,\, B_{b\,j}\right\}\right] =$$

$$= \sum_j \left[e_{i\,j\,k}\, A_{a\,k}\, B_{b\,j} + e_{i\,j\,k}\, A_{a\,j}B_{b\,k}\right] = \sum_j \left[e_{i\,j\,k} - e_{i\,j\,k}\right]A_{a\,k}\, B_{b\,j} = 0$$

Таким образом, рассматриваемый двухчастичный коммутатор равен нулю

$$\left\{\vec{l}_{ai} + \vec{l}_b\,,\, \left(\vec{A}_a\vec{B}_b\right)\right\} = 0 \qquad (2.5)$$

Иллюстрацией (2.5) могут служить коммутационные соотношения для оператора суммарного орбитального момента двух частиц $\vec{L} = \vec{l}_{ai} + \vec{l}_b$ со скалярным произведением операторов их моментов и с суммой квадратов

$$\left\{\vec{L},\ \left(\vec{l}_{ai}\,\vec{l}_b\right)\right\} = 0\,, \qquad \left\{\vec{L},\ \left(\vec{l}_{ai}^{\ 2} + \vec{l}_b^{\ 2}\right)\right\} = 0 \tag{2.6}$$

Если рассматриваемое в задаче значение суммарного орбитального момента L сохраняется, то $\left(\vec{l}_{ai}\,\vec{l}_b\right)$ и $\left(\vec{l}_a^{\,2} + \vec{l}_b^{\,2}\right)$ также имеют определённые значение, но они, в первую очередь, зависят от состояния, а не только от L .

Следует заметить, что как в случае сферически симметричной задачи (атом водорода) [6, 7, 10] (когда справедливо операторное уравнение на собственные значения $\hat{L}^2\psi = \hbar\, L(L+1)\psi$), так и для наших целей среднее значение есть

$$< \hat{L}^2 >= L(L+1) = 2 < \left(\vec{l}_a\,\vec{l}_b\right) > + < \left(\vec{l}_a^{\,2} + \vec{l}_b^{\,2}\right) > \tag{2.7}$$

В частности, для оператора, представленного как

$$K = \left(l_a + l_b\right)^2 - \gamma\left(l_a^2 + l_b^2\right),$$

его коммутатор с суммарным двухчастичным моментом равен нулю

$$\left\{\vec{l}_{ai} + \vec{l}_b\ ,\, K\right\} = 0\ . \tag{2.8}$$

4. Обобщением формулы (2.5) является выражение для коммутатора суммы операторов орбитального момента всех частиц сорта a со скалярным произведением векторов операторов, относящихся к двум частицам из выборки a

$$\left\{\sum_a \vec{l}_a\,, \sum_{b<c}\left(\vec{A}_b\,\vec{B}_c\right)\right\} = 0\,, \tag{2.9}$$

т.к. для каждой пары индексов (a, b) сумма $\vec{l}_{ai} + \vec{l}_b$ коммутирует с $\left(\vec{A}_a\,\vec{B}_b\right)$ согласно (2.5).

5. Одним из свойств алгебры коммутаторов, необходимых для математических операций с двухчастичным гамильтонианом, являются правила коммутации оператора вектора момента со скалярными функциями φ , зависищами от модуля $\left|r_a - r_b\right|$ или скалярного произведения $(\vec{a}\,\vec{r})$.

5 а. Определим прежде простое соотношение – действие коммутатора на некую функцию ψ вида

$$\left\{\vec{l}\,,\varphi\right\}\psi = (\vec{l}\,\varphi - \varphi\,\vec{l}\,)\psi = (\vec{l}\,\varphi)\psi + \varphi\,\vec{l}\,\psi - \varphi\,\vec{l}\,\psi = (\vec{l}\,\varphi)\psi\ ,.$$

тогда, имеем $$\left\{\vec{l}\,,\varphi\right\} = \vec{l}\,\varphi * 1. \tag{2.10}$$

(символ “$*$”– простое умножение на единицу), а также градиент функции вида $\varphi(\vec{a}\,\vec{r})$

5 б. $\nabla\varphi(\vec{a}\,\vec{r}) = \nabla\varphi(a_x x + a_y y + a_z z)$.

Обозначив $\xi = (a_x x + a_y y + a_z z)$, получим

$$\nabla\varphi(\xi) = \frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial z}\vec{k} = \frac{\partial\varphi}{\partial\xi}(a_x\vec{i} + a_y\vec{j} + a_z\vec{k}) = \frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\vec{a} = \varphi'\vec{a} \qquad (2.10\text{ а})$$

5 в. С учётом сказанного (2.10) (2.10 а), рассмотрим преобразования со скалярными функциями, зависищами от модуля $|r_a - r_b|$

$$\left\{\vec{l}_a, \varphi(|\vec{r}_a - \vec{r}_b|)\right\} = \vec{l}_a \cdot \varphi(|\vec{r}_a - \vec{r}_b|) = \vec{l}_a\,\varphi(|\vec{r}_{ab}|) - i[\vec{r}_a, \nabla_a]\varphi(|\vec{r}_{ab}|) =$$

$$= -i[\vec{r}_a, \nabla_a\varphi(|\vec{r}_{ab}|)] = -i\left[\vec{r}_a, \nabla_a\left(\frac{\varphi'}{|\vec{r}_{ab}|}\vec{r}_{ab}\right)\right]$$

$$= -i\left(\frac{\varphi'}{|\vec{r}_{ab}|}\right)[\vec{r}_a, \vec{r}_{ab}] = -i\left(\frac{\varphi'}{|\vec{r}_{ab}|}\right)[\vec{r}_a, (\vec{r}_a - \vec{r}_b)] = i\left(\frac{\varphi'}{|\vec{r}_{ab}|}\right)[\vec{r}_a, \vec{r}_b]$$

Здесь символ $[\ ]$ обозначает векторное произведение, φ' - производная, $|r_a - r_b| = r_{ab}$. Итак

$$\left\{\vec{l}_a, \varphi(|\vec{r}_a - \vec{r}_b|)\right\} = i\left(\frac{\varphi'}{|\vec{r}_{ab}|}\right)[\vec{r}_a, \vec{r}_b] \qquad (2.11)$$

Отсюда следует, что при отсутствии второй частицы, когда $(\vec{r}_b = 0)$, коммутатор (2.11) равен нулю

$$\left\{\vec{l}_a, \varphi(|\vec{r}_a|)\right\} = \vec{l}_a\,\varphi(|\vec{r}_a|) = 0\ . \qquad (2.12)$$

5 г. При рассмотрении суммы $\left(\vec{l}_a + \vec{l}_b\right)$ орбитальных моментов происходит как бы взаимная компенсация. Коммутация со скалярной функцией равна нулю

$$\left\{\left(\vec{l}_a + \vec{l}_b\right), \varphi(|\vec{r}_{ab}|)\right\} = i\left(\frac{\varphi'}{|\vec{r}_{ab}|}\right)[\vec{r}_a, \vec{r}_b] + i\left(\frac{\varphi'}{|\vec{r}_{ab}|}\right)[\vec{r}_b, \vec{r}_a] = 0\ . \qquad (2.13)$$

Предыдущие выкладки важны, поскольку именно отсюда следует коммутация оператора орбитального момента с гамильтонианом в многоэлектронной задаче.

5 д. В самом общем случае имеем

$$\left\{\sum_a \vec{l}_a, \sum_b a_b\,\varphi_1(|\vec{r}_b|) + \sum_{b<c} \varphi_{12}(|\vec{r}_a - \vec{r}_b|)\right\} = 0 \qquad (2.14)$$

5 е. Приведём преобразования со скалярными функциями, зависищами от скалярного произведения $(\vec{a}\,\vec{r})$

$$\left\{\hat{\vec{l}}, \varphi(\vec{a}\,\vec{r})\right\} = \hat{\vec{l}}\,\varphi(\vec{a}\,\vec{r}) = -i[\vec{r}\nabla]\,\varphi(\vec{a}\,\vec{r}) = -i\varphi'\cdot[\vec{r}\,\vec{a}] = i\varphi'\cdot[\vec{a}\,\vec{r}]. \qquad (2.15)$$

5 ж Коммутаторы, зависящие от $(\vec a\,\vec r)$ и $(\vec b\,\vec r)$

$$\left\{\hat{\vec l},\varphi((\vec a\,\vec r)\,(\vec b\,\vec r))\right\}=\hat{\vec l}\cdot\varphi((\vec a\,\vec r)\,(\vec b\,\vec r))=-i\,\left[\vec r,\varphi((\vec a\,\vec r)\,(\vec b\,\vec r))\right]=$$
$$=-i\left[\vec r,\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\cdot\frac{\partial((\vec a\,\vec r)\,(\vec b\,\vec r))}{\partial r}\right)\right]=-i\left[\vec r,\,\varphi'\left(\vec a(\vec b\vec r)+\vec b(\vec a\,\vec r)\right)\right]=-i\,\varphi'\cdot\left[\vec r,\,(\vec a\,\vec r)\vec b+(\vec b\,\vec r)\,\vec a\right] \quad .(2.16)$$

5 з. Усложним соотношение (2.11) умножением на функцию $f(\vec r_a)$

$$\left\{\vec l_a,\varphi(|\vec r_{ab}|)\cdot f(\vec r_a)\right\}=\vec l_a,\varphi(|\vec r_{ab}|)\cdot f(\vec r_a)=-i\left[\vec r_a,\nabla_{r_a}\left(\varphi(|\vec r_{ab}|)\cdot f(\vec r_a)\right)\right]=$$
$$=-i\left[\vec r_a,\varphi'\cdot f(\vec r_a)\cdot\vec e_{r_{ab}}+f'(\vec r_a)\cdot\varphi\cdot\vec e_{r_a}\right]=-i\left[\vec r_a,\varphi'\cdot f(\vec r_a)\cdot\frac{\vec r_{ab}}{|\vec r_{ab}|}\right]-i\left[\vec r_a,\,f'(\vec r_a)\cdot\varphi\cdot\frac{\vec r_a}{|\vec r_a|}\right]=$$
$$=i\,f(\vec r_a)\cdot\left(\frac{\varphi'}{|\vec r_{ab}|}\right)\left[\vec r_a,\vec r_b\right]$$

Таким образом,

$$\left\{\vec l_a,\varphi(|\vec r_{ab}|)\cdot f(\vec r_a)\right\}=i\,f(\vec r_a)\cdot\left(\frac{\varphi'}{|\vec r_{ab}|}\right)\left[\vec r_a,\vec r_b\right]. \qquad (2.17)$$

Когда второй частицы нет, коммутатор как и в случае (2.12) равен нулю $\left\{\vec l_a,f(\vec r_a)\right\}=0$.

5 и.

$$\left\{\left(\vec l_a+\vec l_b\right)\varphi(|\vec r_a-\vec r_b|)\cdot f(\vec r_a,\vec r_b)\right\}=\varphi(|\vec r_a-\vec r_b|)\cdot\left(\vec l_a+\vec l_b\right)\cdot f(\vec r_a,\vec r_b)\;. \qquad (2.18)$$

Действительно,

$$\left\{\left(\vec l_a+\vec l_b\right),\varphi(|\vec r_a-\vec r_b|)\cdot f(\vec r_a,\vec r_b)\right\}=\left(\vec l_a+\vec l_b\right)\cdot\varphi(|\vec r_{ab}|)\cdot f(\vec r_a,\vec r_b)=$$
$$\left\{\left(\vec l_a+\vec l_b\right),\,\varphi(|\vec r_{ab}|)\right\}f(\vec r_a,\vec r_b)+\varphi(|\vec r_{ab}|)\left\{\left(\vec l_a+\vec l_b\right),\,f(\vec r_a,\vec r_b)\right\}=\varphi(|\vec r_{ab}|)\left\{\left(\vec l_a+\vec l_b\right),\,f(\vec r_a,\vec r_b)\right\},$$

т.к. первое слагаемое из суммы двух коммутаторов равно нулю.

5 к. Как упоминалось в начале параграфа, оператором вектора $\vec A$ может быть либо оператор координаты частицы $\vec r$, либо сам оператор вектора момента $\vec l$, либо оператор импульса $\vec p$. В разделах **5 в, 5 г, 5 д** вычислялись коммутаторы, куда входили функции от модуля $\varphi(|\vec r_a-\vec r_b|)$. Далее рассмотрим коммутационные соотношения для суммы орбитальных моментов двух частиц со скалярным произведением оператора вектора $\vec A$ и вектора разности $(\vec r_a-\vec r_b)$

$$\left\{\left(\vec l_a+\vec l_b\right),\left(\vec A\cdot(\vec r_a-\vec r_b)\right)\right\}=\left(\vec l_a+\vec l_b\right)\left(\vec A\cdot(\vec r_a-\vec r_b)\right)=-i\left[\vec r_a,\nabla_{r_a}\left(\vec A,(\vec r_a-\vec r_b)\right)\right]-i\left[\vec r_b,\nabla_{r_b}\left(\vec A,(\vec r_a-\vec r_b)\right)\right]=$$
$$=-i\left[\vec r_a,\,\vec A\right]-i\left[\vec r_b,-\vec A\right]=i\left[\vec A,(\vec r_a-\vec r_b)\right]$$

Таким образом, имеем

$$\left\{\left(\vec l_a+\vec l_b\right),\left(\vec A\cdot(\vec r_a-\vec r_b)\right)\right\}=i\left[\vec A,(\vec r_a-\vec r_b)\right]. \qquad (2.19)$$

5 л. Коммутационные соотношения для двух скалярных произведений можно преобразовать как

$$\left\{\left(\vec{l}_a+\vec{l}_b\right),\left((\vec{A}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\,(\vec{B}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\right)\right\}=\left(\vec{l}_a+\vec{l}_b\right)\cdot\left((\vec{A}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\,(\vec{B}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\right)=$$

$$=-i\left[\vec{r}_a,\nabla_{r_a}\left((\vec{A}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\,(\vec{B}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\right)\right]-i\left[\vec{r}_b,\nabla_{r_b}\left((\vec{A}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\,(\vec{B}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\right)\right]=$$

$$=-i\left[\vec{r}_a,\vec{A}\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_{ab})+\vec{B}(\vec{A}\cdot\vec{r}_{ab})\right]-i\left[\vec{r}_b,\ \vec{A}\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_{ab})+\vec{B}(\vec{A}\cdot\vec{r}_{ab})\ \right]=$$

$$=-i\left[\vec{r}_a,\vec{A}\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_a)-\vec{A}\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)+\vec{B}(\vec{A}\cdot\vec{r}_a)-\vec{B}(\vec{A}\cdot\vec{r}_a)\right]-$$

$$-i\left[\vec{r}_b,\ -\vec{A}\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_a)+\vec{A}\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)-\vec{B}(\vec{A}\cdot\vec{r}_a)+\vec{B}(\vec{A}\cdot\vec{r}_a)\ \right]=$$

$$-i(\vec{B}\cdot\vec{r}_a)\left[\vec{r}_a,\vec{A}\right]+i\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)\left[\vec{r}_a,\vec{A}\right]-i\,(\vec{A}\cdot\vec{r}_a)\left[\vec{r}_a,\vec{B}\right]+i(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)\left[\vec{r}_a,\vec{B}\right]+$$

$$+i(\vec{B}\cdot\vec{r}_a)\left[\vec{r}_b,\vec{A}\right]-i\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)\left[\vec{r}_b,\vec{A}\right]+i\,(\vec{A}\cdot\vec{r}_a)\left[\vec{r}_b,\vec{B}\right]-i(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)\left[\vec{r}_b,\vec{B}\right]=$$

$$-i(\vec{B}\cdot\vec{r}_a)\left(\left[\vec{r}_a,\vec{A}\right]-\left[\vec{r}_b,\vec{A}\right]\right)+i\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)\left(\left[\vec{r}_a,\vec{A}\right]-\left[\vec{r}_b,\vec{A}\right]\right)-$$

$$-i(\vec{A}\cdot\vec{r}_a)\left(\left[\vec{r}_a,\vec{B}\right]-\left[\vec{r}_b,\vec{B}\right]\right)+i\,(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)\left(\left[\vec{r}_a,\vec{B}\right]-\left[\vec{r}_b,\vec{B}\right]\right)=$$

$$=i\left((\vec{B}\cdot\vec{r}_a)-(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)\right)\left[\vec{A},\vec{r}_a-\vec{r}_b\right]+i\left((\vec{A}\cdot\vec{r}_a)-(\vec{B}\cdot\vec{r}_b)\right)\left[\vec{B},\vec{r}_a-\vec{r}_b\right]=$$

$$=i\left(\vec{A}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b)\right)\left[\vec{B},\vec{r}_a-\vec{r}_b\right]+i\left(\vec{B}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b)\right)\left[\vec{A},\vec{r}_a-\vec{r}_b\right].$$

В результате имеем

$$\left\{\left(\vec{l}_a+\vec{l}_b\right),\left((\vec{A}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\,(\vec{B}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\right)\right\}=\left(\vec{l}_a+\vec{l}_b\right)\cdot\left((\vec{A}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\,(\vec{B}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b))\right)=$$

$$=i\left(\vec{A}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b)\right)\left[\vec{B},\vec{r}_a-\vec{r}_b\right]+i\left(\vec{B}\cdot(\vec{r}_a-\vec{r}_b)\right)\left[\vec{A},\vec{r}_a-\vec{r}_b\right]. \qquad (2.20)$$

6. Оператор Гамильтона вида

$$\hat{H}=\frac{1}{2M}\hat{P}_n^2+\frac{1}{2m}\sum_a\hat{p}_a^2-Z\sum_a\frac{1}{r_{a\,n}}+\sum_{b<c}\frac{1}{r_{b\ c}}$$

коммутирует с общим оператором орбитального момента (включая момент ядра), а гамильтониан

$$\hat{H}=+\frac{1}{2m}\sum_a\hat{p}_a^2-Z\sum_a\frac{1}{r_{a\,n}}+\sum_{b<c}\frac{1}{r_{b\ c}}$$

коммутирует с оператором общего электронного момента $L=\sum_a L_a$.

3. Оператор спина

Спин электрона (собственный момент) [6-8] можно изучать, исходя из коммутационных соотношений для обычного (орбитального) момента количества движения (2.1), если предположить, что спиновый момент удовлетворяет тем же перестановочным соотношениям, а операторы для каждой из составляющих спинового момента электрона имеют только два собственных значения, которые отличаются лишь знаком [8 с. 239].

Для одного электрона действие операторов спина S_x, S_y, S_z на двухкомпонентную волновую функцию ψ^{σ} (спинор [7, с.231]) описывается эрмитовыми матрицами

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};\quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix};\quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix};\quad \hat{S}_x^{\,2} = \hat{S}_y^{\,2} = \hat{S}_z^{\,2} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix};\quad \hat{S}^2 = \frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (3.1)$$

Комплексные комбинации операторов $S_{\pm} = S_x \pm i\,S_y$ имеют простой вид

$$\hat{S}_+ = \begin{pmatrix} 0\,1 \\ 0\,0 \end{pmatrix};\qquad \hat{S}_- = \begin{pmatrix} 0\,0 \\ 1\,0 \end{pmatrix}. \qquad .$$

Следует заметить, что правые части этих выражений являются числом (не оператором) и коммутируют с любым оператором, например, $\hat{S}_z$.

Операторы (3.1) подчиняются правилам коммутации [6-8]

$$\hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta - \hat{S}_\beta \hat{S}_\alpha = i\,e_{\alpha\beta\gamma}\hat{S}_\gamma;\qquad \hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta + \hat{S}_\beta \hat{S}_\alpha = 0;\qquad 2\hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta = i\,e_{\alpha\beta\gamma}\hat{S}_\gamma, \qquad (3.2)$$

где $e_{\alpha\beta\gamma}$ – антисимметричный единичный тензор третьего ранга (по дважды повторяющимся “немым” индексам подразумевается суммирование). Матрицы [6-8]

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};\qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix};\qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (3.3)$$

называют матрицами Паули. Их можно рассматривать либо как двурядные матрицы, либо как операторы, действующие на функцию от некоторой новой (дополнительной к координатам) переменной σ.

Действие спиновых операторов (3.1) на спинор $\psi^{\sigma} = \begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \end{pmatrix}$ можно описать также в виде

$$\hat{S}_x \psi^{\sigma} = \frac{1}{2}\psi^{\bar{\sigma}};\qquad \hat{S}_y \psi^{\sigma} = -i\,s(\sigma)\,\psi^{\bar{\sigma}};\qquad \hat{S}_z \psi^{\sigma} = s(\sigma)\,\psi^{\sigma}, \qquad (3.4)$$

где $s(1) = \frac{1}{2}$, $s(2) = -\frac{1}{2}$, а $\bar{\sigma}$ – означает дополнительный (противоположный) индекс $(\bar{1} = 2,\ \bar{2} = 1)$. (В последней формуле $\hat{S}_z \hat{\psi}^{\sigma} = s(\sigma)\,\psi^{\sigma}$ черта у индекса сигма отсутствует). Действительно, в первом случае для (3.4) имеем

$$\hat{S}_x \begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \psi^2 \\ \psi^1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\psi^{\bar{\sigma}}. \qquad (3.4\text{ а})$$

Рассмотрение многоэлектронной задачи (например, [8, с.266]) для системы из n электронов, как действие операторов $\hat{S}_{kx}, \hat{S}_{ky}, \hat{S}_{kz}$ на спинор $\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_n}$, сводится к соотношениям, аналогичным (3.4)

$$\hat{S}_{kx}\,\psi^{\cdots\sigma_k\cdots} = \frac{1}{2}\,\psi^{\cdots\bar{\sigma}_k\cdots}\,; \quad \hat{S}_{ky}\,\psi^{\cdots\sigma_k\cdots} = -i\,s(\sigma_k)\,\psi^{\cdots\bar{\sigma}_k\cdots}\,; \quad \hat{S}_{kz}\,\psi^{\cdots\sigma_k\cdots} = s(\sigma_k)\,\psi^{\cdots\sigma_k\cdots}\,. \tag{3.5}$$

Оператор z – проекции суммарного спина $\hat{S}_z = \sum\limits_k \hat{S}_{kz}$ действует на спинор по правилу

$$\hat{S}_z\,\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_n} = \left(\sum_k s(\sigma_k)\right)\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_n}\,. \tag{3.6}$$

Если $\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_n}$ есть собственная функция оператора $\hat{S}_z$, то у неё не равны нулю лишь те компоненты, сумма индексов которых постоянна и соответствует спиновой проекции m (для $m = 0$ не равны нулю компоненты, у которых одинаковое количество единиц и двоек в индексах).

В рамках многоэлектронной задачи оператор квадрата спинового момента есть

$$S^2 = \sum_i \left(S_i\right)^2 + \sum_{i\neq j}\left(S_i S_j\right) = \frac{3}{4}n + \sum_{i\neq j}\left(S_i S_j\right) \tag{3.7}$$

Как и ранее (3.4 а), рассмотрим действие операторов разных компонент на спинор $\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_n}$ (второго слагаемого в (3.7), когда $i \neq j$)

$$S_{ix}\,S_{jx}\,\psi^{\cdots\sigma_i,\,\sigma_j\cdots} = \frac{1}{4}\,\psi^{\cdots\bar{\sigma}_i,\,\bar{\sigma}_j\cdots}\;;$$

$$S_{iy}\,S_{jy}\,\psi^{\cdots\sigma_i,\,\sigma_j\cdots} = -s(\sigma_i)\,s(\sigma_j)\,\psi^{\cdots\bar{\sigma}_i,\,\bar{\sigma}_j\cdots}\;;$$

$$S_{iz}\,S_{jz}\,\psi^{\cdots\sigma_i,\,\sigma_j\cdots} = +s(\sigma_i)\,s(\sigma_j)\,\psi^{\cdots\sigma_i,\,\sigma_j\cdots}\;;$$

т.е.
$$\left(S_i S_j\right)\psi^{\sigma} = s(\sigma_i)\,s(\sigma_j)\,\psi^{\sigma} + \left[\frac{1}{4} - s(\sigma_i)\,s(\sigma_j)\right]\psi^{\cdots\bar{\sigma}_i,\,\bar{\sigma}_j\cdots} \tag{3.8}$$

в частности
$$4\left(S_i S_j\right)\psi^{\cdots1\cdots1\cdots} = \psi^{\cdots1\cdots1\cdots},$$

$$4\left(S_i S_j\right)\psi^{\cdots2\cdots2\cdots} = \psi^{\cdots2\cdots2\cdots},$$

$$4\left(S_i S_j\right)\psi^{\cdots1\cdots2\cdots} = -\psi^{\cdots1\cdots2\cdots} + 2\psi^{\cdots2\cdots1\cdots},$$

$$4\left(S_i S_j\right)\psi^{\cdots2\cdots1\cdots} = -\psi^{\cdots2\cdots1\cdots} + 2\psi^{\cdots1\cdots2\cdots}.$$

Отсюда следует правило

$$4\left(S_i S_j\right) = \left(2\,P^{\sigma}_{ij} - 1\right), \qquad \left(S_i S_j\right) = \frac{1}{4} - A^{\sigma}_{ij} = S^{\sigma}_{ij} - \frac{3}{4}, \tag{3.9}$$

где введены операторы [4, с.23]:

$2\,P^{\sigma}_{ij}$ – оператор перестановки по спиновым индексам, (3.10)

$S^{\sigma}_{ij} = \frac{1}{2}\left(1 + P^{\sigma}_{ij}\right)$ – оператор симметризации, (3.11)

$$A_{i\,j}^{\sigma}=\frac{1}{2}\left(1-P_{i\,j}^{\sigma}\right)$$ – оператор антисимметризации (3.12)

Если $\psi^{\sigma_1\,\dots\,\sigma_n}$ симметрична по спиновым индексам $i\ j$, то $\left(S_iS_j\right)$ имеет определённое значение, равное $\frac{1}{4}$; если ψ^{σ} антисимметрична по спиновым индексам $i\ j$, то $\left(S_iS_j\right)$ имеет также определённое значение $\left(S_iS_j\right)=-\frac{3}{4}$, т.е. в антисимметричном состоянии спины полностью антипараллельны. В симметричном состоянии они параллельны, но частично ($\cos\gamma=\frac{(S_iS_j)}{S_i^2}=\frac{1}{3}$).

Для матричных элементов:

$$4\left\langle\psi_{\alpha}{}^{\sigma}\left|\left(S_iS_j\right)\right|\psi_b{}^{\sigma}\right\rangle=2\left\langle\psi_{\alpha}{}^{\sigma}\left|P_{i\,j}^{\sigma}\right|\psi_b{}^{\sigma}\right\rangle-\left\langle\psi_{\alpha}{}^{\sigma}\middle\|\psi_b{}^{\sigma}\right\rangle. \quad (3.13)$$

Для квадрата спинового момента системы:

$$S^2=\frac{3}{4}n+2\sum_{i<j}S_iS_j=\frac{3}{4}n+\frac{2}{4}\sum_{i<j}\left(2P_{i\,j}^{\sigma}-1\right)=n-\frac{n^2}{4}+\sum_{i<j}P_{i\,j}^{\sigma}=\frac{3}{4}n+\sum_{i<j}(P_{i\,j}^{\sigma}-\frac{1}{2}) \quad (3.14).$$

Чем более асимметрична ψ^{σ} по спиновым индексам, тем меньшее значение имеет $<S^2>$ и наоборот, чем более симметрична ψ^{σ} по спиновым индексам, тем большее значение имеет $<S^2>$. Полностью симметричному спинору соответствует $<S^2>=\frac{n}{2}$. Спинор не может быть полностью антисимметричным по трём индексам (тогда он равен нулю). Максимально антисимметричному (по любым непересекающимся парам) спинору соответствует спин $S=0$ (n – чётное) и $S=\frac{1}{2}$ (n – нечётное).

Правила коммутации для операторов перестановки:

1. Так как от перестановки спиновых индексов значение суммы $\sum_k s(\sigma_k)$ не меняется, то соответствующие коммутаторы равны нулю

$$\left\{\hat{P}_{i\,j}^{\sigma},\ \hat{S}_z\right\}=0, \text{ и, следовательно, } \left\{\hat{A}_{i\,j}^{\sigma},\ \hat{S}_z\right\}=0; \quad \left\{\hat{S}_{\ i\,j}^{\ \sigma},\ \hat{S}_z\right\}=0\ . \quad (3.15)$$

Перестановка, как таковая, является интегралом движения.

2. Если $L(\hat{P})-$ произвольный полином от $\hat{P}_{i\,j}^{\sigma}$, то оператор квадрата спинового момента коммутирует с этим полиномом

$$\left\{\hat{S}^2,L(\hat{P})\right\}=0 \quad (3.16)$$

Докажем это. Пусть $\hat{S}'^{\,2}=\sum_{i<j}\hat{P}_{i\,j}^{\sigma}$, тогда, если $\left\{\hat{S}'^{\,2},L(\hat{P})\right\}=0$, то и $\left\{\hat{S}^2,L(\hat{P})\right\}=0$.

Рассмотрим коммутатор $\left\{\hat{S}'^{2}, L(\hat{P})\right\}$, где полином

$$L(\hat{P}) = a_q (\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})^q + a_{q-1}(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})^{q-1} + \ldots + a_0, \qquad q = 0\cdots r, \quad (r - \text{ степень полинома})$$

$$\left\{\hat{S}'^{2}, L(\hat{P})\right\}\psi^{\sigma} = S'^{2}\cdot\left(a_q(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})^q\psi^{\sigma} + a_{q-1}(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})^{q-1}\psi^{\sigma} + \ldots + a_0\psi^{\sigma}\right) - L(\hat{P})\cdot\left(\sum_{i<j}\hat{P}^{\sigma}_{i\,j}\psi^{\sigma}\right) =$$

$$= \sum_{i<j}\left(\hat{P}^{\sigma}_{i\,j}a_q(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})^q\psi^{\sigma} + \hat{P}^{\sigma}_{i\,j}a_{q-1}(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})^{q-1}\psi^{\sigma} + \ldots + \hat{P}^{\sigma}_{i\,j}a_0\psi^{\sigma}\right) -$$

$$-\sum_{i<j}\left(a_q(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})^q\hat{P}^{\sigma}_{i\,j}\psi^{\sigma} + a_{q-1}(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})^{q-1}\hat{P}^{\sigma}_{i\,j}\psi^{\sigma} + \ldots + a_0\hat{P}^{\sigma}_{i\,j}\psi^{\sigma}\right) =$$

$$\sum_{i<j}\sum_{q=0}^{r}\left(a_q\hat{P}^{\sigma}_{i\,j}(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})\psi^{\sigma}\right) - \sum_{i<j}\sum_{q=0}^{r}\left(a_q(\hat{P}^{\sigma}_{k\,l})\hat{P}^{\sigma}_{i\,j}\psi^{\sigma}\right) = 0\,.$$

Значит $\left\{\hat{S}^{2}, L(\hat{P})\right\} = 0$.

В частности,

$$\left\{\hat{P}^{\sigma}_{i\,j}, \hat{S}^{2}\right\} = 0; \qquad \left\{\hat{A}^{\sigma}_{i\,j}, \hat{S}^{2}\right\} = 0; \qquad \left\{\hat{S}^{\,\sigma}_{\,i\,j}, \hat{S}^{2}\right\} = 0\,. \tag{3.17}$$

$$\left[L(\hat{P}^{\sigma}, \hat{A}^{\sigma}, \hat{S}^{\sigma}),\ \hat{S}^{2}\right] = 0$$

Из правила $\left[P_{kl},\ \sum_{i<j}P_{i\,j}\right] = 0$ следует, что

$$\left[P^{\sigma}_{i\,j},\ S_z\right] = \left[A^{\sigma}_{i\,j},\ S_z\right] = \left[S^{\sigma}_{i\,j},\ S_z\right] = 0, \tag{3.18}$$

$$\left[A^{\sigma}_{i\,j},\ A^{\sigma}_{k\,l}\right] = \left[S^{\sigma}_{i\,j},\ S^{\sigma}_{k\,l}\right] = -\left[A^{\sigma}_{i\,j},\ S^{\sigma}_{k\,l}\right] = \left[S^{\sigma}_{i\,j},\ A^{\sigma}_{k\,l}\right] = \frac{1}{4}\left[P^{\sigma}_{i\,j},\ P^{\sigma}_{k\,l}\right] \tag{3.19}$$

3. Правила сложения спинов:

$$s_i\,s_j - s_j\,s_i = i\,e_{i\,j\,k}\,s_k\,; \qquad s_i\,s_j + s_j\,s_i = \frac{1}{2}\,\delta_{i\,j}\,; \qquad s_i\,s_j = \frac{1}{2}i\,e_{i\,j\,k}\,s_k + \frac{1}{4}\delta_{i\,j}\,;$$

$$s_j\,s_j = \frac{1}{4}; \qquad (\vec{s}\,\vec{s}) = \frac{3}{4}; \qquad \{\,s_i, (\vec{s}\,\vec{s})\,\} = 0 \tag{3.20}$$

4. Сложение и разность орбитального момента и спина.

Обозначим сумму и разность орбитального момента и спина как $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, $\vec{j}\,' = \vec{l} - \vec{s}$. Выпишем коммутационные соотношения

$$\{\,j_i\,,\,j_j\,\} = \{\,j_i',\,j_j'\,\} = i\,e_{i\,j\,k}\ j_k\ , \qquad \{\,j_i\,,\,j_j'\,\} = \{\,j_i',\,j_j\,\} = i\,e_{i\,j\,k}\ j_k'$$

$$\{\,j_i\,, (\vec{j}\,\vec{j}\,')\,\} = \{\,j_i', (\vec{j}\,\vec{j}\,')\,\} = 0 \tag{3.21}$$

$$\{\,l_i\,, (\vec{l}\,\vec{s})\,\} = \sum_j\ \{\,l_i\,, (l_j\,s_j)\,\} = i\,e_{i\,j\,k}\,l_k\,s_j = i\left[\vec{s}\times\vec{l}\,\right]_i\ -\ \text{векторное произведение} \tag{3.22}$$

$\{\,s_i\,, (\vec{l}\,\vec{s})\,\} = i\left[\vec{l}\times\vec{s}\,\right]_i$, поэтому $\{\,l_i + s_i\,, (\vec{l}\,\vec{s})\,\} = \{\,j_i\,, (\vec{l}\,\vec{s})\} = 0$

$$\left\{l_i\,,\left[\vec{l}\;\vec{s}\right]_j\right\}=\left\{l_i\,,e_{jkl}\;l_k\;s_l\right\}=i\,e_{jkl}\;e_{i\,kn}\;l_n s_l \tag{3.23}$$

$$\left\{s_i\,,\left[\vec{s}\,\vec{l}\,\right]_j\right\}=\left\{s_i\,,e_{jkl}\;s_k\,l_l\right\}=i\,e_{jkl}\;e_{i\,kn}\;s_n\,l_l=\left\{l_j\,,\left[\,\vec{l}\vec{s}\,\right]_j\right\} \tag{3.24}$$

$$\left\{l_i+s_i\,,\left[\vec{l}\;\vec{s}\right]_j\right\}=i\,e_{jkl}\;e_{i\,k\,n}\;(l_n s_l \mp s_n\,l_l \tag{3.25}$$

$$\sum_i\;\left\{l_i+s_i\,,\;\left[\vec{l}\;\vec{s}\right]_i\right\}=i\sum_{i\,k}\;e_{ikl}\;e_{i\,k\,n}\;(l_n s_l \mp s_n\,l_l\,)=2i\delta_{l\,n}\,(l_n s_l \mp s_n\,l_l\,)=4\,i\,(\vec{l}\vec{s})*\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

5. Рассмотрим коммутационные соотношения для суммы орбитальных моментов электронов и их спинов. Пусть $L=\sum\limits_a\;l_a$, $S=\sum\limits_a\;s_a$, $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$, $\vec{J}'=\vec{L}-\vec{S}$,

а $\vec{L}=\dfrac{\left(\vec{J}+\vec{J}'\right)}{2}$, $\vec{S}=\dfrac{\left(\vec{J}-\vec{J}'\right)}{2}$.

Тогда $\left\{J_i\,,J_j\right\}=\left\{J_i{}',J_j{}'\right\}=i\,e_{i\,jk}\;J_k$, $\left\{J_i\,,J_j{}'\right\}=\left\{J_i{}',J_j\right\}=i\,e_{i\,jk}\;J_k{}'$ (3.26)

$$\left\{J_i\,,(\vec{J}\,\vec{J})\right\}=\left\{J_i{}',(\vec{J}\,\vec{J})\right\}=\left\{J_i\,,(\vec{J}'\,\vec{J}')\right\}=\left\{J'_i\,,(\vec{J}'\,\vec{J}')\right\}=0 \tag{3.27}$$

$$\left\{J_i\,,(\vec{J}\,\vec{J}')\right\}=\left\{J_i{}',(\vec{J}\,\vec{J}')\right\}=0 \tag{3.28}$$

$\left\{L_i\,,(\vec{L}\;\vec{S})\right\}=\sum\limits_j\;\left\{L_i\,,(L_j\,S_j)\right\}=i\,e_{i\,jk}\,L_k\,S_j=i\left[\vec{S}\times\vec{L}\right]_i$ ($i-$ компонента векторного произведения) $\left\{S_i\,,(\vec{L}\vec{S})\right\}=i\left[\vec{L}\times\vec{S}\right]_i$, поэтому $\left\{L_i+S_i\,,(\vec{L}\,\vec{S})\right\}=\left\{J_i\,,(\vec{L}\,\vec{S})\right\}=0$

Библиографический список

1. Киселёв А.Г., Скороход Е.П. Многоконфигурационное приближение и матрица плотности. Электронный журнал «Труды МАИ», 2011, т.49.

2. Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул. – Киев, Наукова думка. 1977, 352 с.

3. Reduced-density-matrix mechanics with application to many-electron atoms and molecules. Edited by Mazziotty D.A. Advances in chemical physics v.134. Hoboken, New Jersey in Canada. Wiley-interscience. 2007.

4. Бете Г. Квантовая механика. – М.: Мир,1965, 333 с.

5. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. – М.: Мир. 1965, 587 с.

6. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. –. М.: Наука, 1976, 664 с.

7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивисткая теория. Т.3. – М.: Физматгиз. 1963. 702 с.

8. Фок В. А. Начала квантовой механики. –. М.: Наука, 1976, 376 с.

9. Левинсон И.Б., Никитин А.А. Руководство по вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах. – Л.: Из-во ЛГУ. 1972,

10. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров.– М.:Физматгиз. 1963, 640 с.

11. Иродов И.Е. Задачи по квантовой физике. – М.: Высшая школа. 1991, 175 с.

Приложение

П.1. Вариационный принцип и скобки Пуассона

В физике законы, формулированные обычно в локальном дифференциальном виде, можно сформулировать на языке вариационного исчисления, фундаментальным примером которого является принцип наименьшего действия. Под ***действием*** [1, 2] за промежуток времени $t_1 - t_0$ понимают величину

$$S = \int_{t_0}^{t_1} L\,dt\,, \qquad (\text{П.1.1})$$

где L – функция Лагранжа [3]. $L = L(q_i, \dot{q}_i, t)$, $i = 1,2,\cdots,s$, выраженная через обобщённую координату q_i и её производную $\dot{q}_i$ (обобщённую скорость), записывается в виде суммы по всем s материальным точкам системы. В простейшем случае консервативной системы функция Лагранжа равна разности между кинетической и потенциальной энергиями системы.

Принцип наименьшего действия [3, 4] устанавливает, что из всех кинематически возможных перемещений, совершаемых за один и тот же промежуток времени, действительным является то перемещение, для которого действие будет наименьшим

$$\delta S = 0 \qquad (\text{П.1.2})$$

Лагранжев формализм можно определить, как основанная на вариационном принципе формулировка механики, когда, исходя из лагранжиана системы, с помощью вариационного принципа наименьшего действия получают уравнения движения (уравнение Лагранжа) [3]

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0\,. \qquad (\text{П.1.3})$$

При движении механической системы имеем $2s$ величин, определяющих её состояние во времени. Существуют, однако, функции этих величин, зависящие только от начальных условий. Такие функции [3, с.23] называют ***интегралом движения*** (динамическим инвариантом), так например: полная энергия системы (в качестве закона сохранения энергии как однородности времени); сохранение импульса как однородности пространства и др.

Лагранжев формализм лег в основу построения теории квантовых полей [4]. Для непрерывной системы типа волнового поля функция Лагранжа выражается пространственным интегралом от плотности функции Лагранжа (лагранжиана) $\Xi(t) = \int L(t, \vec{x})\,d\,\vec{x}$. Лагранжиан L обычно считают действительной функцией (эрмитовым оператором) от переменных поля $u_i(x)$ и их первых производных $\partial u_i / \partial x^k$ не зависящих явно от координат и обладающих свойством релятивисткой инвариантности, где $x = \{t, \vec{x}\}$. Локальный лагранжиан записывается в виде $L(x) = L\left(u_i(x), \frac{\partial u_i(x)}{\partial x^k} \right)$

Сохраняющие во времени динамические величины типа энергии, импульса, заряда и т.п. с помощью теоремы Нётер рассматриваются как инварианты, соответствующие различным преобразованиям системы координат и функций поля [4]. Интеграл от лагранжиана по некоторому объёму пространства-времени называется опять же действием

$$S = \int L(x)\,dx, \qquad dx = dt\,d\vec{x} \qquad \text{(П1.4)}$$

Из вариационного принципа наименьшего действия $\delta S = 0$, полагая, что вариации функций поля δu_i исчезают на границе 4-объёма интегрирования, с помощью интегрирования по частям получаем уравнение Лагранжа-Эйлера

$$\frac{\partial L}{\partial u_i(x)} - \frac{\partial}{\partial x^k} \frac{\partial L}{\partial (\frac{\partial u_i}{\partial x^k})} = 0\,. \qquad \text{(П.1.5)}$$

Описываемая ***гамильтоновым формализмом*** динамическая система [2, 3] (или гамильтонова система) соотносится с пространством её состояний как с фазовым пространством. В этом случае описание ведётся с помощью обобщённых координат q_i и обобщённых импульсов p_i (не скоростей, как в лагранжевом формализме). Независимыми вариациями принципа наименьшего действия $\delta S = 0$ являются δq_i и δp_i, а функция Гамильтона есть

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t)\,, \qquad \text{(П.1.6)}$$

где импульс $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$. Действие S выражается через функцию Гамильтона [3, с.166, 173] как

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \left[\sum_i p_i \dot{q}_i - H(q, \dot{q}, t) \right] dt\,, \qquad \text{(П.1.7)}$$

а в качестве уравнений движений имеем Гамильтона уравнения

$$\dot{q}_i = \partial H / dp_i, \qquad \dot{p}_i = \partial H / \partial q_i\,. \qquad \text{(П.1.8)}$$

В гамильтоновом формализме любая динамическая переменная f является функцией переменных канонических q_i и p_i (и, возможно, времени). Для того, чтобы функция $f(q, p, t)$ была интегралом движения, необходимо и достаточно, чтобы её полная производная по времени тождественно равнялась нулю. Выразим это условие через скобку Пуассона $\{\ \}$

$$\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_i\left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t}+\frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}\right)=\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_i\left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)=\frac{\partial f}{\partial t}+\{H,f\}=0\,. \quad (\text{П.1.9})$$

В системах, сохраняющих фазовый объём (консервативные системы), в случаях, когда f явно не зависит от времени, условие (П.1.9) принимает вид

$$\{H,f\}=0\,. \quad (\text{П.1.10})$$

Гамильтонов формализм допускает широкий класс замен в фазовом пространстве – канонические преобразования, при которых уравнения Гамильтона и скобка Пуассона не меняются. Выполнение условия

$$\{q_i,q_k\}=0\,,\quad \{p_i,p_k\}=0\,,\quad \{p_i,q_k\}=\delta_{ik} \quad (\text{П.1.11})$$

является критерием каноничности.

В более общем виде с***кобкой Пуассона*** [2] двух динамических величин $f=f(q,p,t)$ и $g=g(q,p,t)$ как функций гамильтоновых (канонических) переменных $q_1,\cdots,p_n$, где $n-$ число степеней свободы системы, называют выражение

$$\{f,g\}=\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial p_k}\frac{\partial g}{\partial q_k}-\frac{\partial f}{\partial q_k}\frac{\partial g}{\partial p_k}\right) \quad (\text{П.1.12})$$

Из определения (П.1.12) для скобок Пуассона (см. алгебра Ли [2, 5, 6]) следуют свойства

$$\{f,g\}=-\{g,f\}; \quad (\text{П1.13})$$

$$\{\alpha f+\beta g,h\}=\alpha\{f,h\}+\beta\{g,h\} \quad (\text{где } \alpha,\beta - \text{некоторые константы}); \quad (\text{П.1.14})$$

$$\{f\,g,h\}=\{f,h\}g+f\{g,h\}; \quad (\text{П.1.15})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\{f,g\}=\left\{\frac{\partial f}{\partial t},g\right\}+\left\{f,\frac{\partial g}{\partial t}\right\}; \quad (\text{П.1.16})$$

тождество Якоби $\{f,\{g,h\}\}+\{h,\{f,g\}\}+\{g,\{h,f\}\}=0\,.$ (П.1.17)

Теорема Пуассона [1, т. 4, с.175] – скобка Пуассона двух интегралов движения F и G есть также интеграл движения

$$\{F,G\}=0\,. \quad (\text{П.1.18})$$

П.2. Кинематическая структура состояния квантовой системы

Теория представлений, являющая основой математического аппарата квантовой механики, изучает схемы конкретных реализаций квантово-физических наблюдаемых как самосопряжённых операторов (действующих в гильбертовом пространстве) и состояний (векторов этого пространства) [5]. Гильбертовым пространством называется множество H, удовлетворяющее следующим условиям [5]:

1. H – линейное (векторное) пространство;
2. На множестве H определено скалярное произведение; (П.2.1)
3. H – полное нормированное пространство.

Таким образом, гильбертово пространство является обобщением конечномерного линейного пространства (например, евклидова пространства) со скалярным произведением на бесконечномерный случай.

Для квантовой механики важное значение имеет утверждение: ***гильбертово пространство сепарабельно тогда и только тогда, когда оно имеет счётный ортонормированный базис,*** (сепарабельным гильбертовым пространством называется гильбертово пространство, в котором существует счётное, всюду плотное множество).

Одним из основных кинематических постулатов квантовой теории является ***постулат о наблюдаемых*** – каждой наблюдаемой квантовой системе соответствует линейный самосопряжённый оператор, который действует в гильбертовом пространстве (комплексном бесконечномерном). Таким линейным (векторным) пространством называется множество элементов, для которых определены (П.2.1) норма, операции сложения и операция умножения [5]. (Оператор $\hat{A}$ называется самосопряжённым, если он совпадает со своим сопряжённым).

Важнейшими свойствами самосопряжённых (эрмитовых) операторов, обуславливающим их применение в квантовой механике, являются [5-8]:

– *собственными значения самосопряжённых (эрмитовых) операторов являются действительные числа;*

– *лишь для самосопряжённых операторов выполняется спектральная теорема, т.е. возможность разложить оператор по базису.*

Искомый оператор не меняет степень и саму волновую функция, с помощью которой полностью определяется состояние квантовой системы, а приводит к умножению функции на некоторый постоянный множитель

$$\hat{A}\varphi = a\varphi. \qquad (\text{П.2.2})$$

Функция φ, являющая решением этого уравнения, называется ***собственной функцией*** оператора $\hat{A}$, а число a – ***собственным значением*** [6-8]. Собственные значения оператора могут принимать различные значения. Совокупность всех значений $\{a_n\}$ называется ***спектром собственных значений*** оператора $\hat{A}$. В тех случаях, когда спектр собственных значений оператора $\hat{A}$ является дискретным, собственные значения $\{a_n\}$ и соответствующие им собственные функции $\{\varphi_n\}$ нумеруются целочисленным индексом, а уравнение для собственных функций принимает вид

$$\hat{A}\varphi_n(q) = a_n\,\varphi_n(q)\,. \qquad (\text{П.2.3})$$

Таким образом, ***наблюдаемой*** квантовой системы является линейный самосопряжённый оператор, действующий на сепарабельном гильбертовом пространстве. Напомним, что оператор $\hat{A}$ называется линейным, если для любых функций $\varphi_1(q)$ и $\varphi_2(q)$ справедливо равенство

$$\hat{A}\big(c_1\varphi_1(q) + c_2\varphi_{21}(q)\big) = c_1\hat{A}\varphi_1(q) + c_2\hat{A}\varphi_{21}(q)\,, \qquad (\text{П.2.4})$$

где c_1 и c_2 – произвольные постоянные. Функция $\hat{A}\varphi\,(q)$, являющаяся результатом действия линейного оператора $\hat{A}$ на функцию $\varphi\,(q)$, может быть представлено как линейное интегральное преобразование

$$\hat{A}\varphi\,(q) = \int a(q,q')\varphi\,(q')\,dq'\,. \qquad (2.5)$$

В квантовой механике функция $a(q,q')$, являющая ядром интегрального преобразования, называют матрицей, представляющей оператор $\hat{A}$.

Операторы $\hat{A}$ и $\hat{A}^{+}$ называются *сопряжёнными* (эрмитово сопряжёнными), если представляющие их матрицы $a(q,q')$ и $a^{+}(q,q')$ связаны соотношением

$$a^{+}(q,q') = a^{*}(q',q) = \tilde{a}^{*}(q,q')\,, \qquad (\text{П.2.6})$$

что записывается $\hat{A}^{+} = \tilde{\hat{A}}^{*}$. (П.2.6 а),

Если операторы $\hat{A}$ и $\hat{A}^{+}$ совпадают, то оператор $\hat{A}$ называется *самосопряжённым* или *эрмитовым* [6-8].

Собственные функции эрмитова оператора, соответствующие различным собственным значениям, ортогональны. Это означает, что при $a_m \neq a_n$ выполняется

$$\int \varphi_m^{*}(q)\,\varphi_n(q)dq = 0 \qquad (\text{П.2.7})$$

Если в квантовомеханических состояниях с волновыми функциями $\{\varphi_n\}$ физическая величина имеет определённые значения $\{a_n\}$ и одновременно с ней другая физическая величина имеет набор $\{b_n\}$, то соответствующие квантовомеханические операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют между собой, $\{\hat{A}\hat{B}\} = 0$.

Справедливо и обратное. Если в квантовомеханических состояниях с волновыми функциями $\{\varphi_n\}$ физическая величина имеет определённые значения $\{a_n\}$ и оператор $\hat{B}$

коммутирует с оператором $\hat{A}$, а именно, $\{\hat{A}\hat{B}\}=0$, то в этих же состояниях набор физических величин $\{b_n\}$ имеет строго определённые значения.

Обобщая вышесказанное, отмечаем – квантованием называется алгоритм, согласно которому классической системе сопоставляется квантовая система, а понятие физической системы включает в себя кинематическую структуру. Полагают [5], что задать процедуру квантования, означает установить правило, согласно которому каждой наблюдаемой классической системы, то есть функции на гладком многообразии, ставится в соответствие некоторая квантовая наблюдаемая. В квантовой механике наблюдаемыми являются операторы в гильбертовом пространстве. В качестве гильбертова пространства обычно выбирают комплексное бесконечномерное сепарабельное гильбертово пространство, а постулат о наблюдаемых формализуется как *каждой наблюдаемой A ставится в соответствие линейный самосопряжённый оператор* $\pi(A)$*, действующий на некотором гильбертовом пространстве.*

П.3. Коммутационные соотношения в квантовой механике

В квантовой механике аналогом (П.1.12) являются квантовые скобки Пуассона

$$\{f,g\}=\frac{i}{\hbar}\{\hat{f},\hat{g}\}\equiv\frac{i}{\hbar}(\hat{f}\,\hat{g}-\hat{g}\,\hat{f}),$$

которые обладают теми же свойствами, что и классические (П.1.13)-(П.1.18).

Переход от классического к квантовому описанию физической системы можно трактовать как замену классических скобок Пуассона коммутаторами операторов соответствующих величин (перестановочными соотношениями [1]). Из канонических скобок Пуассона (П.1.11)) следует, что каждая пара канонических переменных q_i, p_i удовлетворяет соотношению неопределённостей.

В квантовой механике также используется понятие – интеграл движения [8]. Диагонализация гамильтониана облегчается, если известны интегралы движения. Если $\hat{P}$ есть такой интеграл, то операторы $\hat{P}$ и $\hat{H}$ коммутируют Так, в задаче о движении частицы в центральном поле попарно перестановочными соотношениями (коммутаторами) являются гамильтониан $\hat{H}$, оператор квадрата момента импульса $\hat{L}^2$ и оператор $\hat{L}_z$ проекции момента импульса. Это позволяет использовать стандартную классификацию состояний частицы с помощью квантовых чисел n, l, m.

Часто вместо координат и импульсов используют операторы рождения $a_j^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_j - i\,\hat{p}_j)$ и уничтожения $a_j^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_j + i\,\hat{p}_j)$. Перестановочные соотношения для них принимают форму $[a_j, a_j^+ = \hbar \hat{I}$ (выписаны только ненулевые коммутаторы).

Разделы в приложении написаны для того, чтобы предыдущие не выглядели математическими упражнениями. Конкретные воплощения связанны с физическими величинами наряду с общими теоретическими формулировками.

Библиографический список для приложения

1. Физическая энциклопедия – М.: Научное из-во «Большая Российская энциклопедия». 1992 , т.1-т.5.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. Т.1. – М.: Физматгиз. 1958. 206 с.
3. Маркеев А.П. Теоретическая механика. – М.: ЧеРо, 1999. – 572 с.
4. Боголюбов Н.Н., Ширков Д.В. Введение в теорию квантовых полей. – М.: Гос. из-во технико-теоретической литературы. 1957, – 442 с.
5. Тарасов В.Е. Математическое введение в квантовую механику. – М.: Изд-во МАИ, 2000, 331 с.
6. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. –. М.: Наука, 1976, 664 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивисткая теория. Т.3. – М.: Физматгиз. 1963. 702 с.
8. Бете Г. Квантовая механика. – М.: Мир,1965, 333 с.

Скороход Елена Пантелеймоновна, профессор Московского авиационного института (национального исследовательского университета), тел.:89099665757,
e-mail:e.p.skorohod@mail.ru
Симахин Евгений Александрович, студент Московского авиационного института (национального исследовательского университета), тел.:89266254986, e-mail:se29@mail.ru