

Vezmeme-li nyní do lineární kombinace jednu skupinu ($N!/2$ funkcí) se znaménkem (+) (s koeficientem +1) a druhou se znaménkem (-) (s koeficientem -1) bude získaná funkce

$$\Psi^{(a)}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_P (-1)^T \psi(\xi_{P1}, \xi_{P2}, \dots, \xi_{PN}) \quad (16)$$

(kde T udává počet transpozic) antisymetrická. Zaměníme-li totiž v $\Psi^{(a)}$ dvě souřadnice, projeví se to na pravé straně (16) přidáním jedné transpozice do všech sčítanců; ty které byly původně získány sudým počtem transpozic, budou nyní odpovídat lichému počtu transpozic a opačně. Výsledkem je jen změna znaménka u $\Psi^{(a)}(\xi_1, \dots, \xi_N)$.

2. Soubory neinteragujících stejných částic. Pauliho princip

Přesné kvantověmechanické řešení problému mnoha částic naráží na nepřekonatelné matematické obtíže. Proto je nutné se téměř vždy obracet k přibližnému řešení (později poznáte, že např. podstatná část učebnic kvantové chemie je věnována rozvíjení přibližných metod pro řešení Schrödingerovy rovnice pro atomy a molekuly). Nejběžnější aproximací, jejíž vznik spadá až do počátků kvantové mechaniky, je tzv. jednočásticová aproximace, v níž se problém N částic nahrazuje N jednočásticovými problémy. K tomu je třeba převést hamiltonián na tvar

$$\mathcal{H}(\xi_1, \dots, \xi_N) = h_1(\xi_1) + h_2(\xi_2) + \dots + h_N(\xi_N) = \sum_{i=1}^N h_i(\xi_i) \quad (17)$$

kde $h_i(\xi_i)$ ($i=1,2,\dots,N$) je operátor působící pouze na proměnnou $\xi_i \equiv (x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$.

Tím, jak se taková transformace (aproximativně) provede, se budeme zabývat v II.dílu, v souvislosti s Hartreeho a Hartreeho-Fokovou aproximací. Nejprostší, ale také nejhrubší, způsob jak dosáhnout toho, aby hamiltonián soustavy částic měl strukturu (17), je zanedbat vzájemnou interakci částic; tak např. v (9) to znamená zanedbat elektron-elektronovou interakci (poslední člen v (9)).

Předpokládejme tedy, že hamiltonián soustavy má tvar (17). V Schrödingerově rovnici

$$\mathcal{H} \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = E \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (18)$$

je pak možné separovat proměnné (setkali jsme se s tím již např. v odst. III.1.3), tj hledat vlnovou funkci Ψ ve tvaru součinu

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \psi^{(1)}(\xi_1) \psi^{(2)}(\xi_2) \dots \psi^{(N)}(\xi_N) \quad (19)$$

kde $\psi^{(i)}(\xi_i)$ ($i=1,2,\dots,N$) je funkce závislá jen na souřadnicích i -té částice.

Dosažením do Schrödingerovy rovnice (18), dostaneme

$$\sum_{i=1}^N \psi^{(1)}(\xi_1) \dots \psi^{(i-1)}(\xi_{i-1}) \psi^{(i+1)}(\xi_{i+1}) \dots \psi^{(N)}(\xi_N) h_i(\xi_i) \psi^{(i)}(\xi_i) =$$

$$= E \psi^{(1)}(\xi_1) \dots \psi^{(i)}(\xi_i) \dots \psi^{(N)}(\xi_N) \quad (20)$$

Po vydělení obou stran součinem funkcí (19) máme

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{\psi^{(i)}(\xi_i)} h_i(\xi_i) \psi^{(i)}(\xi_i) = E \quad (21)$$

Pravou stranou rovnice (21) je konstanta. Levá strana je součtem členů, z nichž každý závisí pouze na jedné z proměnných ξ_1, \dots, ξ_N . Aby platila rovnost (21) pro všechny možné hodnoty proměnných ξ_1, \dots, ξ_N , musí platit

$$h_i(\xi_i) \psi^{(i)}(\xi_i) = \varepsilon^{(i)} \psi^{(i)}(\xi_i) \quad (22a)$$

$$\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \dots + \varepsilon^{(N)} = E \quad (22b)$$

Získané výsledky mají jednoduchý fyzikální smysl. Rovnice (22a) je stacionární Schrödingerova rovnice pro i -tou částici; výraz (22b) vyjadřuje triviální fakt, že celková energie E souboru nezávislých částic je rovna součtu energií jednotlivých částic souboru.

Jde-li o soubor N nerozlišitelných částic, potom rovnice (22a) bude pro všechny částice stejná, takže můžeme vypustit index (i) a psát

$$h(\xi) \psi(\xi) = \varepsilon \psi(\xi) \quad (23)$$

Její řešení je množina

$$\text{vlastních funkcí: } \psi_1(\xi), \psi_2(\xi), \dots, \psi_k(\xi), \dots \quad (24)$$

a

$$\text{vlastních hodnot: } \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k, \dots$$

V souboru N stejných neinteragujících částic bude každá z částic v některém ze stavů (24); nechť

1. částice	je ve stavu	$\psi_{k_1}(\xi)$	s energií	ε_{k_1}	
2. částice	- " -	$\psi_{k_2}(\xi)$	- " -	ε_{k_2}	
\vdots		\vdots		\vdots	
i -tá částice	- " -	$\psi_{k_i}(\xi)$	- " -	ε_{k_i}	
\vdots		\vdots		\vdots	
N -tá částice	- " -	$\psi_{k_N}(\xi)$	- " -	ε_{k_N}	(25)

kde k_i je soubor kvantových čísel určujících stav i -té částice ($i=1,\dots,N$).

Stav celé soustavy je potom určen souborem kvantových čísel
 k_1, k_2, \dots, k_N .

Vlnová funkce (19) pro takový stav je

$$\Psi_{k_1, k_2, \dots, k_N}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \psi_{k_1}(\xi_1) \psi_{k_2}(\xi_2) \dots \psi_{k_N}(\xi_N) \quad (26a)$$

a celková energie souboru částic v tomto stavu je

$$E_{k_1, k_2, \dots, k_N} = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} + \dots + \varepsilon_{k_N} \quad (26b)$$

Funkce (26a) je vlastní funkcí hamiltoniánu \mathcal{H} , není však obecně (pro libovolné hodnoty k_1, \dots, k_N) ani symetrická, ani antisymetrická. Funkce, které by tuto vlastnost měly a příslušely tedy stavům, které se v přírodě realizují, z ní můžeme získat postupem uvedeným v odst. 1.3.

Podle (15) bude funkce symetrická

$$\Psi_{k_1, k_2, \dots, k_N}^{(s)}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \psi_{k_1}(\xi_{P1}) \psi_{k_2}(\xi_{P2}) \dots \psi_{k_N}(\xi_N) \quad (27a)$$

Stejně dobře ovšem můžeme dělat permutace v souboru kvantových čísel (k_1, \dots, k_N) , takže také

$$\Psi_{k_1, \dots, k_N}^{(s)}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \psi_{Pk_1}(\xi_1) \psi_{Pk_2}(\xi_2) \dots \psi_{Pk_N}(\xi_N) \quad (27b)$$

kde \sum_P značí opět součet přes všech $N!$ permutací z čísel $(1, 2, \dots, N)$ v (7a) nebo z čísel (k_1, k_2, \dots, k_N) v (27b). Koeficient $1/\sqrt{N!}$ normuje funkci Ψ , jestliže všechny jednočásticové funkce (24) byly normalizované.

Funkce antisymetrická se získá obdobně podle (16). Vzpomeneme-li si ale na definici determinantu (viz. dod. A), zjistíme, že funkci (16), v níž by na pravé straně vystupovaly součiny (26a), můžeme s výhodou zapsat takto

$$\Psi_{k_1, k_2, \dots, k_N}^{(a)}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(\xi_1) & \psi_{k_2}(\xi_1) & \dots & \psi_{k_N}(\xi_1) \\ \psi_{k_1}(\xi_2) & \psi_{k_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{k_N}(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{k_1}(\xi_N) & \psi_{k_2}(\xi_N) & \dots & \psi_{k_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (28)$$

Rozvedením tohoto tzv. Slaterova determinantu získáme výsledek identický s formulí (16).

Ze zápisu $\Psi^{(a)}$ ve tvaru determinantu bezprostředně vyplývá známý Pauliho princip, který W. Pauli odvodil, na základě analýzy experimentálních dat, ještě před vznikem kvantové mechaniky; jeho běžná formulace je:

v soustavě stejných fermionů nemohou být dvě nebo více částic v témže kvantovém stavu.

Stav částice je zadán úplným souborem kvantových čísel (odst. IV.3.3); např. stav elektronu v atomu vodíku je určen čísly (n, l, m_l, m_s) , stav nelokalizované volné částice (s přesně zadaným impulsem) je určen složkami impulsu a spinem (p_x, p_y, p_z, m_s) apod. V našem obecném značení představují úplné soubory kvantových čísel čísla k_1, k_2, \dots, k_N . Jestliže by byly dvě (nebo více) částic v témže kvantovém stavu, potom by příslušné sloupce v determinantu byly stejné (např. pro $k_1 = k_2$ by to byly dva první sloupce) a jak je známo z algebry, determinant se dvěma nebo více sloupci (řádky) stejnými je roven nule. Je-li $\Psi^{(a)} \equiv 0$, je i pravděpodobnost realizace (rovná $|\Psi^{(a)}|^2$) takového stavu nulová, což je právě tvrzení Pauliho principu.

Z toho, že i determinant se dvěma nebo více shodnými řádky je roven nule, vyplývá druhá, sice méně častá, ale pro aplikace užitečná, formulace Pauliho principu :

v soustavě stejných fermionů nemohou mít dvě nebo více částic všechny souřadnice shodné.

Zde je pochopitelně opět míněn úplný soubor souřadnic, tj. včetně spinové proměnné.

Pro soubory stejných bosonů žádná omezení, podobná Pauliho principu, neexistují. Symetrická vlnová funkce (27) dává nenulovou pravděpodobnost realizace stavů s libovolnými počty částic v jednotlivých jednočásticových stavech (24).

Výrazný rozdíl mezi bosony a fermiony se projeví již v základním stavu souboru. Předpokládejme, že vlastní hodnoty jednočásticového hamiltoniánu (viz (24)) jsou uspořádány tak, že platí

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_i < \dots \quad (29a)$$

Potom základním stavem (stavem s nejnižší energií) souboru N bosonů bude stav, v němž $k_1 = k_2 = \dots = k_N = 1$, tj. stav s vlnovou funkcí

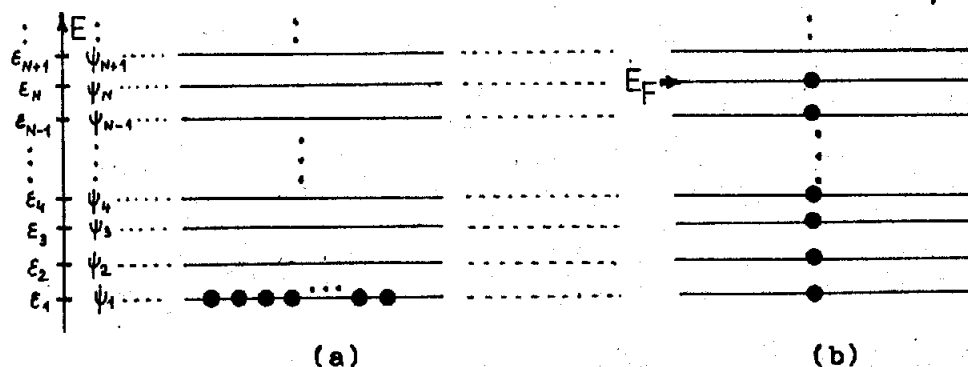
$$\Psi_{1,1,\dots,1}^{(s)}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \psi_1(\xi_1) \psi_1(\xi_2) \dots \psi_1(\xi_N) \quad (30a)$$

a energií

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_1 = N \varepsilon_1 \quad (30b)$$

Všechny bosony jsou v jednočásticovém stavu $\psi_1(\xi)$ s energií ε_1 (obr. 68).

Diametrálně odlišný je základní stav souboru N fermionů. Zde již není možné aby všechny fermiony byly ve stavu $\psi_1(\xi)$; v souladu s Pauliho principem se rozmístí na N nejnižších hladin $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$.



Obr. 68. Obsazení jednočásticových hladin (a) bosony, (b) fermiony v základním stavu. Fermiony (b) obsadí všechny hladiny pod Fermiho hladinou s energií E_F .

Celková energie souboru fermionů v základním stavu potom je

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N \quad (31a)$$

a odpovídající normalizovaná (předpokládáme normalizaci jednočásticových funkcí (24)) vlnová funkce je

$$\Psi_{1,2,\dots,N}^{(a)}(\xi_1,\dots,\xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_2(\xi_1) & \dots & \psi_N(\xi_1) \\ \psi_1(\xi_2) & \psi_2(\xi_2) & \dots & \psi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\xi_N) & \psi_2(\xi_N) & \dots & \psi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (31b)$$

Energie, která přísluší nejvyšší obsazené hladině v základním stavu, (v našem případě ϵ_N), se nazývá Fermiho energie.

Častý případ je, že hladiny ϵ_i ($i=1,2,\dots$) jsou degenerované; místo (29a) bychom pak měli uspořádání

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \leq \dots \leq \epsilon_i \leq \dots$$

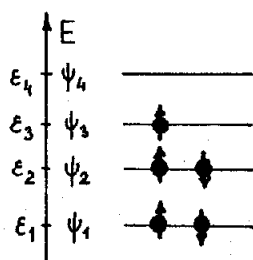
Logičtější potom ovšem je označení, které jsme užívali již v kap. IV:

$$\epsilon_1^{(g_1)} < \epsilon_2^{(g_2)} < \dots < \epsilon_i^{(g_i)} < \dots \quad (29b)$$

kde g_i značí stupeň degenerace hladiny s energií ϵ_i . Na hladině $\epsilon_i^{(g_i)}$ se pak může v souladu s Pauliho principem umístit g_i fermionů.

Nejběžnější je případ degenerace vzhledem ke spinu, který nastane když energie soustavy elektronů nezávisí na orientaci spinu. Potom na každou hladinu ϵ_i mohou být umístěny 2 elektrony s opačně orientovanými spiny (obr.69).

Z povědění je zřejmé, že Pauliho princip hraje významnou roli ve všech oblastech fyziky, v nichž se vyskytují soubory mnoha elektronů



Obr. 69.

Rozmístění pěti elektronů na energiové hladiny dvojnásobně degenerované vzhledem ke spinu (energie částice nezávisí na orientaci spinu).

(atomy, molekuly, pevné látky apod) nebo soubory mnoha protonů a neutronů (např. jaderná fyzika). Nejběžnější (a také nejstarší) je zajisté aplikace Pauliho principu na objasnění výstavby elektronového obalu atomů. Musíme si uvědomit, že existující pestrá škála vlastností atomů (projevující se markantně např. tím, že dva atomy lišící se pouze o jeden elektron, mají diametrálně odlišné chemické vlastnosti) je výsledkem rozmístění elektronů na energiové hladiny podle obr. 68b, 69. Atomy, které by v základním stavu měly všechny elektrony na nejnižší hladině (obr. 68a), by se musely lišit svými vlastnostmi (zvláště při blízkých atomových číslech) nepatrně.

3. Soustava dvou stejných částic se spinem 1/2

Vzhledem k mnoha aplikacím je vhodné si podrobněji všimnout vlnové funkce soustavy, která je tvořena dvěma stejnými částicemi (fermiony) se spinem 1/2, např. dvěma elektrony nebo protony.

Úplná vlnová funkce takové soustavy

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) \quad (32)$$

závisí na prostorových ($\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$, $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$) a spinových (σ_1, σ_2) souřadnicích obou částic.

Za předpokladu, že soustava není ve vnějším magnetickém poli a interakce mezi oběma částicemi nezávisí na orientaci jejich spinů (viz např. interakční člen v (9)), nezávisí hamiltonián na spinových proměnných, takže

$$\mathcal{H}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \mathcal{H}_r(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \mathcal{H}_s(\sigma_1, \sigma_2) \quad (33)$$

kde operátor $\mathcal{H}_s(\sigma_1, \sigma_2) = 0$.

Hamiltonián s touto strukturou vždy umožňuje separovat ve vlnové funkci \vec{r} - a σ - proměnné, tzn psát

$$\psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot X(\sigma_1, \sigma_2) \quad (34)$$

Prostorová část vlnové funkce - $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ - se určí řešením Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem $\mathcal{H}_r(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (příkladem je třeba (9))