

VI. SOUSTAVY STEJNÝCH ČÁSTIC

V kap. IV jsme uvedli základní postuláty nerelativistické kvantové mechaniky částic a v kap. V jsme je doplnili postulováním spinu částic. Nyní ukážeme, že ani potom ještě není soubor postulátů dostačující, jestliže bychom ho aplikovali na úlohy spojené se soustavami stejných částic; dostávali bychom totiž nejednoznačné předpovědi o chování studované soustavy. Na rozdíl od předcházející kapitoly, provedeme podstatnou část výkladu v obvyklé souřadnicové reprezentaci a až v závěru se stručně zmíníme o reprezentaci obsazovacích čísel, která je pro tuto oblast kvantové mechaniky mnohem vhodnější.

1. Problém stejných částic

1.1) Nerozlišitelnost identických mikročástic

Dvě částice jsou identické, jestliže všechny jejich vnitřní charakteristiky (hmotnost, náboj, spin atd) jsou přesně stejné a žádný experiment nemůže tyto částice rozlišit. Tak např. všechny elektrony ve vesmíru jsou identické, stejně jako třeba všechny protony nebo vodíkové atomy. Na rozdíl od klasické mechaniky, má nerozlišitelnost identických mikročástic fundamentální důsledky v chování souborů z těchto částic a tedy i v aparátu kvantové mechaniky.

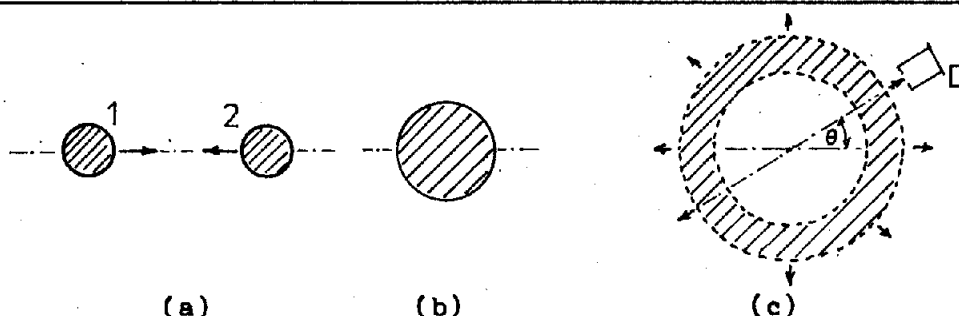
V klasické mechanice se předpokládá (i když víceméně implicitně), že sledované částice lze vždy rozlišovat, aniž by to nějak měnilo dynamický stav soustavy těchto částic. Tak např. kulečnickové koule lze rozlišit barvou nebo napsanými čísly a přitom nic nezměnit na jejich pohybu. A i když tento "primitivní" způsob rozlišení není možný (např u hmotných bodů, což je základní abstrakce s níž klasická mechanika pracuje), vždy zde zbývá možnost rozlišovat částice podle jejich trajektorie. Každá částice má totiž svou spojitou a z Newtonových rovnic jednoznačně určenou trajektorii (spojité křivka v matematickém slova smyslu); podle toho, že v daném časovém okamžiku se nachází částice v určitém bodě některé trajektorie, můžeme vždy rozhodnout o kterou částici jde.

V kvantové mechanice však i tato poslední a principiální možnost mizí. Příčiny by měly vyplynout ze závěrů v kap.II. Doplníme si je ještě následující úvahou o rozptylu dvou mikročástic.

Z hlediska klasické mechaniky je stav (souřadnice + impuls) každé z částic v čase $t=0$ určen počátečními podmínkami. Částice se pohybují po přesně určených trajektoriích, v nějakém bodě prostoru se srazí (interagují) a pohybují se dále po jednoznačně určených drahách. Z počátečních podmínek a zadaného silového působení mezi částicemi, se dá z Newtonových

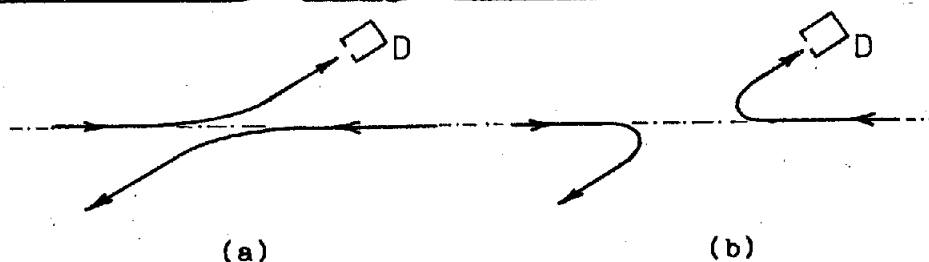
rovníc určit trajektorie každé z částic a podle toho na které trajektorii se částice nachází, je možné v každém okamžiku určit o kterou z nich jde.

Zcela jinak probíhá srážka dvou mikročástic. Předpokládejme, že před srážkou jsme měli částice reprezentované dvěma zcela separovanými vlnovými klubky, která se pohybovala (v souřadné soustavě spojené s těžištěm částic) proti sobě. Pro určitost říkejme, že zleva přichází částice 1 a zprava částice 2 (obr.65a). Během srážky dojde k překrytí klubek (obr.65b).



Obr. 65. Srážka dvou identických mikročástic v souřadné soustavě spojené s těžištěm. Před srážkou (a) jsou částice zcela separované. Během srážky (b) dojde k překrytí vlnových klubek. Po srážce (c) je pravděpodobnost nalezení částice nenulová v kulové vrstvě, jejíž poloměr se s časem zvětšuje. Protože částice jsou identické, nemůžeme rozhodnout, kterou z nich registroval detektor D.

Po srážce (obr.65c) je nenulová pravděpodobnost nalézt částici v kulové vrstvě, jejíž poloměr se s časem zvětšuje. Jestliže detektor D, umístěný ve směru určeném úhlem θ (vzhledem k počátečním rychlostem částic) registruje částici, znamená to, že druhá z částic se musí (vzhledem k zachování impulsu) pohybovat v opačném směru. Není však možné rozhodnout, zda detektor registroval částici původně označenou 1 nebo 2. Není tedy možné rozhodnout, která ze dvou alternativ na obr. 66 se realizovala.



Obr. 66. Schematické znázornění dvou možných "drah" při srážce dvou identických částic (obr.65); není principiálně možné rozhodnout, která z nich se realizovala.

Jestliže bychom nyní aplikovali postuláty z kap.IV, dostali bychom se do obtíží; k určení pravděpodobnosti výsledku měření je totiž nutné znát stavový vektor, který odpovídá výsledku měření. Zde však máme dva podle obr.66; ket-vektory pro obr.66a a 66b jsou různé (a dokonce ortogonální).

Přesto jim z hlediska měření odpovídá jediný fyzikální stav, neboť nelze postavit takový experiment, který by je ještě navíc rozlišil. Máme tedy pravděpodobnost výsledku počítat užitím obr.66a,66b nebo obou? Jestliže se vezmou oba stavy, mají se sečítat pravděpodobnosti nebo amplitudy pravděpodobnosti (a s jakým znaménkem?) ?

Jako další příklad si ještě uveďme soustavu tvořenou dvěma vodíkovými atomy. Jsou-li atomy tak vzdálené, že se vlnové funkce nepřekrývají, potom je každý z elektronů prakticky lokalizován u svého jádra. S přibližováním atomů roste oblast překrytí vlnových funkcí, tj. oblast, v níž je možné nalézt oba elektrony. Jestliže výsledkem experimentu je zjištění, že v této oblasti je elektron, neexistuje už způsob dovolující rozhodnout, který z obou elektronů to je.

Uvedené příklady ukazují, že identita kvantových částic má mnohem hlubší podstatu než u klasických částic; na rozdíl od klasicky pojímaných částic jsou identické mikročástice nejen ve všem všudy stejné, ale i nerozlišitelné. Tato skutečnost musí být zabudována do aparátu kvantové mechaniky a důsledkem toho musí být i úplné odstranění výše zmíněných nejednoznačností v předvídání výsledků měření.

1.2) Symetrické a antisymetrické stavy

Mějme soustavu tvořenou dvěma částicemi, např. dva elektrony v elektronovém obalu atomu He. Vlnová funkce této soustavy bude záviset na polohových vektorech obou elektronů \vec{r}_1, \vec{r}_2 (spinovou proměnnou zatím pro jednoduchost nebudeme uvažovat) tj. $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)$. Kdyby částice byly rozlišitelné, potom by výraz (viz odst. II.3.3)

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (1)$$

udával pravděpodobnost, že v čase t najdeme 1.částici v infinitesimálním objemu $dx_1 dy_1 dz_1$ opsaném kolem bodu \vec{r}_1 a současně 2.částici v objemu $dx_2 dy_2 dz_2$ opsaném kolem bodu \vec{r}_2 . Jsou-li částice nerozlišitelné, můžeme pouze tvrdit, že výraz (1) udává pravděpodobnost, že v čase t najdeme jednu z částic (nevíme která to je) v objemu $dx_1 dy_1 dz_1$ v okolí \vec{r}_1 a současně druhou z nich v okolí $dx_2 dy_2 dz_2$ bodu \vec{r}_2 . Matematicky vyjádřeno to znamená, že výraz pro hustotu pravděpodobnosti $|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2$ se nesmí změnit (musí být invariantní) při záměně souřadnic, tj. musí být

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1; t)|^2 \quad (2)$$

Pro samotnou vlnovou funkci to znamená, že

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) = \pm \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1; t) \quad (3)$$

Důkaz provedeme současně se zobecněním na soustavu N nerozlišitelných mikročástic se spinem.

Mějme soustavu N stejných částic. Vlnová funkce takové soustavy má tvar

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N; t) \quad (4)$$

kde $\xi_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ ($i=1, 2, \dots, N$) značí prostorovou souřadnici (polohový vektor) \vec{r}_i + spinovou proměnnou σ_i i -té částice.

Zaměníme-li v soustavě i -tou a k -tou částici, potom vzhledem k nerozlišitelnosti částic se nemůže změnit stav soustavy. Záměna částic se v (4) projeví vzájemnou výměnou souřadnic ξ_i, ξ_k ; jestliže se stav nezměnil, musí, vzhledem k pravděpodobnostní interpretaci vlnové funkce, platit

$$|\psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N; t)|^2 = |\psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N; t)|^2 \quad (5)$$

Samotná vlnová funkce se tedy mohla změnit jen o nepodstatný fázový faktor s modulem 1, tj.

$$\psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N; t) = e^{i\alpha} \psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N; t) \quad (6)$$

kde α je nějaké reálné číslo.

Provedeme-li znovu záměnu i -té a k -té částice, vrátíme se do výchozího stavu. Musí tedy platit

$$\begin{aligned} \psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N; t) &= e^{i\alpha} \psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N; t) = \\ &= e^{i2\alpha} \psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N; t) \end{aligned} \quad (7)$$

Odtud však plyne, že musí být $\exp(i2\alpha) = 1$ a tedy

$$e^{i\alpha} = \pm 1 \quad (8)$$

Vlnová funkce soustavy identických částic tudíž musí při záměně souřadnic libovolných dvou částic buď

(a) zůstat nezměněna - potom se říká, že je symetrická nebo

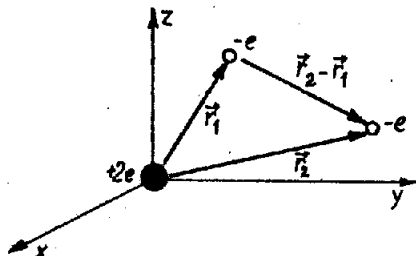
(b) změnit jen znaménko - potom se říká, že je antisymetrická.

Jedině funkce, které mají tuto vlastnost, mohou reprezentovat reálný (možný) stav soustavy částic; v přírodě se realizují jen stavy se symetrickými nebo antisymetrickými vlnovými funkcemi.

Experiment ukazuje, že soustavám tvořeným elektrony, protony, neutrony je nutné vždy přiřazovat funkci antisymetrickou. Naproti tomu např. soustavě α -částic je třeba vždy přiřazovat funkci symetrickou.

Zatímco vlnová funkce soustavy stejných částic může při transpozici dvou libovolných souřadnic změnit znaménko (je-li antisymetrická), hamiltonián soustavy stejných částic musí být zřejmě vždy invariantní (nesmí se měnit) k záměně libovolné dvojice souřadnic; hamiltonián totiž reprezentuje celkovou energii soustavy a ta se nemůže změnit, jestliže se v ní zamění dvě identické částice.

Pro ilustraci si napíšeme třeba hamiltonián již zmíněného souboru dvou elektronů v poli heliového jádra s nábojem $+2e$ (jádro předpokládáme nepohyblivé v počátku souřadnic; obr.67)



Obr. 67.

Dva elektrony s nábojem $-e$ v poli heliového jádra s nábojem $+2e$ (předpokládá se nepohyblivé jádro v počátku souřadnic);

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \quad (i=1,2).$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_2} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (9)$$

$$\text{kde} \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

je operátor kinetické energie i -tého ($i=1,2$) elektronu,

$$-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} \quad \text{je operátor potenciální energie } i\text{-tého elektronu}$$

v poli jádra (v soustavě SI) a

$$+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad \text{je operátor potenciální energie vzájemné}$$

(elektron-elektronové) interakce elektronů.

Existenci spinu jsme v (9) zatím nevzali v úvahu. Záměna souřadnic $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ změnil v (9) jen pořadí sčítanců.

Z invariance hamiltoniánu souboru stejných částic, vzhledem k transpozici libovolných dvou souřadnic, vyplývá významný důsledek: symetrie vlnových funkcí se nemůže s časem, ani vlivem vnějších polí, změnit.

Jinými slovy: přísluší-li souboru částic funkce symetrická (antisymetrická), potom zůstává stále symetrickou (antisymetrickou), bez ohledu na to, do jakých polí se soustava dostává. Důkaz tohoto tvrzení najdete např. v [11 - 13].

Získané závěry shrneme do postulátu, který pro soubory stejných částic doplní postuláty z kap. IV.

Stavový vektor souboru stejných částic musí být, v závislosti na druhu částic, buď symetrický nebo antisymetrický, vzhledem k transpozici souřadnic libovolné dvojice částic souboru.

Antisymetrické vlnové funkce přísluší soustavám částic s polovinovým spinem ($\hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, \dots$) a symetrické vlnové funkce částicím s celočíselným spinem ($0, \hbar, 2\hbar, \dots$).

Zdánlivě jemný rozdíl (symetrie nebo antisymetrie) ve vlastnostech vlnových funkcí souborů stejných částic, má dalekosáhlé důsledky v chování souborů stejných částic. Projeví se to markantně např. ve statistice, již se tyto soubory řídí; odtud také pochází název bosony pro částice se symetrickou vlnovou funkcí (řídí se Boseho-Einsteinovou statistikou) a název fermiony pro částice s antisymetrickou vlnovou funkcí (řídí se Fermiho-Diracovou statistikou).

Zřejmě všechny částice, které se vyskytují v přírodě, musí být buď bosony nebo fermiony; jiná možnost není. Známe-li zařazení do těchto skupin u tzv. elementárních částic (kromě fotonu se spinem 0 jsou všechny ostatní běžné částice fermiony se spinem $\hbar/2$), potom zařazení složených částic (např. zmíněná heliová jádra = α -částice) je určováno výsledným spinovým momentem.

Závěrem znovu zdůrazněme: požadavek symetrie nebo antisymetrie vlnových funkcí je vyjádřením principu nerozlišitelnosti stejných částic.

1.3) Jak najít symetrické a antisymetrické vlnové funkce

Vlnová funkce, kterou najdeme řešením Schrödingerovy rovnice, nemusí být ani symetrická, ani antisymetrická (přesto však je řešením Schrödingerovy rovnice). Co dělat v takovém případě? Ukažme nejdříve postup na vlnové funkci pro dvě částice (např. řešení Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem (9)). Pro jednoduchost zápisu nahradíme $\xi_1 \rightarrow 1, \xi_2 \rightarrow 2$, takže vlnovou funkci $\psi(\xi_1, \xi_2)$ budeme stručně psát $\psi(1,2)$.

Je-li $\psi(1,2)$ řešením Schrödingerovy rovnice, potom jím je také funkce $\psi(2,1)$ (tj. funkce $\psi(\xi_2, \xi_1)$ získaná záměnou ξ_1, ξ_2), neboť, jak jsme ukázali, hamiltonián je invariantní k záměně souřadnic, tj.

$$\mathcal{H}(1,2) = \mathcal{H}(2,1).$$

Platí tedy (pro jednoduchost uvažujeme jen stacionární Schrödingerovu rovnici)

$$\mathcal{H} \psi(1,2) = E \psi(1,2), \quad \mathcal{H} \psi(2,1) = E \psi(2,1) \quad (10)$$

V tomto místě je třeba zdůraznit toto: jestliže $\psi(1,2)$ není lineárně závislá s $\psi(2,1)$ a přitom $\psi(1,2), \psi(2,1)$ nejsou symetrické ani antisymetrické, potom (10) nevyjadřuje degeneraci hladiny s energií E ! Podle přijatého postulátu totiž $\psi(1,2)$ a $\psi(2,1)$ nerepresentují reálné (možné) stavy souboru. To dělají jen funkce symetrické nebo antisymetrické, které z nich získáme.

Jsou-li $\psi(1,2), \psi(2,1)$ řešením Schrödingerovy rovnice pro tutéž vlastní hodnotu E , potom také každá jejich lineární kombinace

$$\Psi(1,2) = c_1 \psi(1,2) + c_2 \psi(2,1) \quad (11)$$

je řešením Schrödingerovy rovnice s vlastní hodnotou E. Koeficienty c_1, c_2 tedy můžeme vybrat tak, aby výsledná funkce $\Psi(1,2)$ již byla symetrická nebo antisymetrická.

Funkci symetrickou - $\Psi^{(s)}(1,2)$ - dostaneme pro $c_1 = c_2 = 1$,

funkci antisymetrickou - $\Psi^{(a)}(1,2)$ - dostaneme pro $c_1 = -c_2 = 1$:

$$\Psi^{(s)}(1,2) = \psi(1,2) + \psi(2,1) \quad (12a)$$

$$\Psi^{(a)}(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1) \quad (12b)$$

Nyní již platí $\Psi^{(s)}(1,2) = \Psi^{(s)}(2,1)$ a $\Psi^{(a)}(1,2) = -\Psi^{(a)}(2,1)$.

Tento postup můžeme snadno zobecnit i na funkce (4).

Nechť $\psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$ je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice s energií E

$$\mathcal{H}(\xi_1, \dots, \xi_N) \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = E \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (13)$$

Není-li ψ ani symetrická ani antisymetrická, získáme z ní

symetrickou funkci $\Psi^{(s)}(\xi_1, \dots, \xi_N)$ takto: v $\psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$ provedeme všechny možné transpozice dvojic souřadnic, čímž dostaneme $N!$ funkcí

$$\psi(\xi_{P1}, \xi_{P2}, \dots, \xi_{PN}) \quad (14)$$

kde $(P1, P2, \dots, PN)$ označuje nějakou permutaci z čísel $(1, 2, \dots, N)$.

Např. pro 3 částice by to bylo $3! = 6$ funkcí (zápis $\xi_i = i$ ($i=1, 2, 3$)):

$$\psi(1, 2, 3), \psi(2, 1, 3), \psi(3, 2, 1), \psi(2, 3, 1), \psi(1, 3, 2), \psi(3, 1, 2).$$

Symetrickou vlnovou funkcí dostaneme sečtením všech $N!$ funkcí (14), tj

$$\Psi^{(s)}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_P \psi(\xi_{P1}, \xi_{P2}, \dots, \xi_{PN}) \quad (15)$$

kde $(P1, P2, \dots, PN)$ je jedna z $N!$ možných permutací čísel $(1, 2, \dots)$ a součet se provádí přes všechny možné permutace P.

Abychom získali z funkcí (14) funkci antisymetrickou

$\Psi^{(a)}(\xi_1, \dots, \xi_N)$, rozdělíme soubor funkcí (14) na dvě poloviny po

$N!/2$ členech. Do jedné skupiny zařadíme funkce pro něž je $(P1, P2, \dots, PN)$ sudou permutací a do druhé ty, pro něž je $(P1, P2, \dots, PN)$ lichou permutací. Připomeňme si ze základů algebry, že permutace $(P1, P2, \dots, PN)$ se nazývá sudá(lichá), jestliže se ze základního uspořádání $(1, 2, \dots, N)$ získá sudým(lichým) počtem transpozic dvojic čísel. Tak např. z $(1, 2, 3, 4)$ se permutace $(2, 3, 1, 4)$ získá sudým počtem transpozic a permutace $(2, 4, 1, 3)$ lichým počtem transpozic. V algebře se dokazuje, že zařazení do jedné z těchto skupin je určeno jednoznačně.

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

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