



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))

$$\mathcal{H}_r(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (35)$$

Spinová část vlnové funkce - $X(\sigma_1, \sigma_2)$ - je pro $\mathcal{H}_s \equiv 0$ do značné míry libovolná. Ukazuje se však, že i když hamiltonián soustavy nezávisí na spinových proměnných, vede princip nerozlišitelnosti k závislosti celkové energie soustavy na výsledném spinu.

Schrödingerova rovnice (35) dá energiové spektrum, přičemž každé z energiových hladin přísluší nějaká symetrická nebo antisymetrická vlnová funkce $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Pro soubor fermionů musí být však výsledná vlnová funkce (34) $\psi(\xi_1, \xi_2)$ antisymetrická k záměně ξ_1, ξ_2 .

To můžeme dosáhnout jedině tak, že k symetrické vlnové funkci $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dodáme antisymetrickou spinovou funkci $X(\sigma_1, \sigma_2)$ a obráceně.

Ukážeme, že symetrické vlnové funkci

$$X^{(s)}(\sigma_1, \sigma_2) = X^{(s)}(\sigma_2, \sigma_1) \quad (36a)$$

přísluší výsledný spin 1 a antisymetrické

$$X^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2) = -X^{(a)}(\sigma_2, \sigma_1) \quad (36b)$$

výsledný spin 0. Jestliže tedy symetrické a antisymetrické prostorové vlnové funkci

$$\varphi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi^{(s)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (37a)$$

$$\varphi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\varphi^{(a)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (37b)$$

přísluší stavy s různou energií, bude tomu tak i u výsledných vlnových funkcí

$$\psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \begin{cases} \varphi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) X^{(s)}(\sigma_1, \sigma_2) & (38a) \\ \varphi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) X^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2) & (38b) \end{cases}$$

Přitom ve stavu (38a) je výsledný spin roven 1 a ve stavu (38b) roven 0; jinými slovy: energie soustavy záleží na výsledném spinu.

Všimněme si nyní konstrukce spinové vlnové funkce $X(\sigma_1, \sigma_2)$; mimo jiné tím dokážeme i tvrzení o výsledném spinu soustavy pro funkce (36). Celkovou vlnovou funkci $X(\sigma_1, \sigma_2)$ můžeme vyjádřit jako lineární kombinaci ze všech možných součinů spinových funkcí $\chi_{s_1}(\sigma_1)$, $\chi_{s_2}(\sigma_2)$, zavedených v odst.V.1.4; jestliže pro lepší přehlednost nahradíme

$\sigma_1 \rightarrow 1, \sigma_2 \rightarrow 2$ a kvantová čísla $m_s = 1/2 \rightarrow \uparrow$, $m_s = -1/2 \rightarrow \downarrow$, je to součet čtyř součinů

$$X(1,2) = c_1 \chi_{\uparrow}^{(1)} \chi_{\uparrow}^{(2)} + c_2 \chi_{\downarrow}^{(1)} \chi_{\downarrow}^{(2)} + c_3 \chi_{\uparrow}^{(1)} \chi_{\downarrow}^{(2)} + c_4 \chi_{\downarrow}^{(1)} \chi_{\uparrow}^{(2)}, \quad (39)$$

kde c_1, c_2, c_3, c_4 jsou libovolná komplexní čísla.

Rozklad (39) je možný proto, že čtyři vypsané součiny tvoří bázi (můžete si ověřit, že tvoří úplný systém funkcí) ve 4-rozměrném prostoru stavových vektorů soustavy dvou spinů.

Spin je vektorová veličina (moment hybnosti). Výsledný spin soustavy částic získáme proto vektorovým součtem spinů jednotlivých částic. Označíme-li spinové operátory dvou částic (jde o operátory zavedené v odst. V.1.3) $\vec{\mathcal{P}}_1, \vec{\mathcal{P}}_2$, bude operátor výsledného spinu soustavy

$$\vec{\mathcal{P}} = \vec{\mathcal{P}}_1 + \vec{\mathcal{P}}_2 \quad (40a)$$

se složkami

$$\mathcal{P}_x = \mathcal{P}_{1x} + \mathcal{P}_{2x}, \quad \mathcal{P}_y = \mathcal{P}_{1y} + \mathcal{P}_{2y}, \quad \mathcal{P}_z = \mathcal{P}_{1z} + \mathcal{P}_{2z} \quad (40b)$$

Přímým výpočtem si můžeme ověřit, že i pro $\vec{\mathcal{P}}$ platí komutační relace (V.26), např.

$$\begin{aligned} [\mathcal{P}_x, \mathcal{P}_y] &= [\mathcal{P}_{1x} + \mathcal{P}_{2x}, \mathcal{P}_{1y} + \mathcal{P}_{2y}] = [\mathcal{P}_{1x}, \mathcal{P}_{1y}] + [\mathcal{P}_{2x}, \mathcal{P}_{2y}] = \\ &= i\hbar \mathcal{P}_{1z} + i\hbar \mathcal{P}_{2z} = i\hbar \mathcal{P}_z \end{aligned} \quad (41)$$

Protože operátory $\vec{\mathcal{P}}_1, \vec{\mathcal{P}}_2$ komutují (spiny u obou částic lze současně změřit), tj.

$$\vec{\mathcal{P}}_1 \vec{\mathcal{P}}_2 = \vec{\mathcal{P}}_2 \vec{\mathcal{P}}_1 \quad ([\vec{\mathcal{P}}_1, \vec{\mathcal{P}}_2] = 0) \quad (42a)$$

nebo pro složky

$$\mathcal{P}_{1i} \mathcal{P}_{2j} = \mathcal{P}_{2j} \mathcal{P}_{1i} \quad ([\mathcal{P}_{1i}, \mathcal{P}_{2j}] = 0) \quad (i, j=x, y, z), \quad (42b)$$

je operátor kvadrátu velikosti výsledného spinu

$$\vec{\mathcal{P}}^2 = (\vec{\mathcal{P}}_1 + \vec{\mathcal{P}}_2)^2 = \vec{\mathcal{P}}_1^2 + \vec{\mathcal{P}}_2^2 + 2 \vec{\mathcal{P}}_1 \vec{\mathcal{P}}_2 \quad (43a)$$

kde skalární součin $\vec{\mathcal{P}}_1 \vec{\mathcal{P}}_2$ je ve složkách

$$\vec{\mathcal{P}}_1 \vec{\mathcal{P}}_2 = \mathcal{P}_{1x} \mathcal{P}_{2x} + \mathcal{P}_{1y} \mathcal{P}_{2y} + \mathcal{P}_{1z} \mathcal{P}_{2z} \quad (43b)$$

Přímým výpočtem můžeme ověřit, že spolu vzájemně komutují čtveřice operátorů

$$\vec{\mathcal{P}}_1^2, \vec{\mathcal{P}}_2^2, \mathcal{P}_{1z}, \mathcal{P}_{2z} \quad (44)$$

a

$$\vec{\mathcal{P}}_1^2, \vec{\mathcal{P}}_2^2, \vec{\mathcal{P}}^2, \mathcal{P}_z \quad (45)$$

Čtyři funkce

$$\chi_{\uparrow}^{(1)} \chi_{\uparrow}^{(2)}, \chi_{\downarrow}^{(1)} \chi_{\downarrow}^{(2)}, \chi_{\uparrow}^{(1)} \chi_{\downarrow}^{(2)}, \chi_{\downarrow}^{(1)} \chi_{\uparrow}^{(2)}, \quad (46)$$

které jsme použili jako bázi v rozkladu (39), jsou právě společným souborem vlastních funkcí čtyř operátorů (44).

Pro naše účely je však výhodnější přejít k souboru vlastních funkcí čtveřice (45), neboť právě zde se vyskytuje celkový spin. Tento soubor

se bude ovšem lišit od (46), neboť \vec{J}^2 nekomutuje s J_{1z}, J_{2z} .

Označíme-li stavové vektory, které tvoří tuto novou bázi, jako $|S, M_S\rangle$, bude platit

$$\vec{J}_1^2 |S, M_S\rangle = \vec{J}_2^2 |S, M_S\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |S, M_S\rangle \quad (47a)$$

$$\vec{J}^2 |S, M_S\rangle = S(S+1) \hbar^2 |S, M_S\rangle \quad (47b)$$

$$J_z |S, M_S\rangle = M_S \hbar |S, M_S\rangle \quad (47c)$$

Kvantová čísla S, M_S odpovídají s, m_s z odst. V.1.3 a V.1.4; tam jsme ovšem stavové vektory psali zkráceně $|m_s\rangle$ (tj. $|1/2\rangle$ a $|-1/2\rangle$) místo $|s, m_s\rangle$, neboť kvantové číslo s nabývalo jen hodnoty $\frac{1}{2}$. Rovnice (47a) je vlastně (V.30), rovnice (47b) odpovídá (V.31b) a (47c) rovnici (V.43). Protože \vec{J} je moment hybnosti, musí být S kladné (a jak lze ukázat, rovně celočíselnému násobku $1/2$) a M_S se bude opět po jednotce měnit od $-S$ do S (celkem $2S+1$ hodnot). Naším cílem nyní je najít:

(a) jakých hodnot mohou nabývat kvantová čísla S, M_S ,

(b) vyjádřit stavové vektory $|S, M_S\rangle$ pomocí funkcí (46).

V podstatě jde o to, vybrat koeficienty c_1, c_2, c_3, c_4 v (39) tak, aby rovnice (47) byly automaticky splněny.

Řešit postavený úkol znamená diagonalisovat matice reprezentující operátory J_z, \vec{J}^2 v bázi (46). Ponecháme tuto proceduru čtenáři za cvičení a zde uvedeme jen výsledky; že splňují uvedené požadavky lze ověřit pouhým dosazením do rovnic (47).

Vlastní hodnoty operátoru \vec{J}^2 jsou $0, 2 \hbar^2$, což odpovídá

$$S = 0 \quad \text{a} \quad S = 1 \quad (48a)$$

a pro

$$\begin{aligned} S = 0 \quad \text{je} \quad M_S &= 0 \\ S = 1 \quad \text{je} \quad M_S &= -1, 0, 1 \end{aligned} \quad (48b)$$

Odpovídající normalizované vlastní vektory $|S, M_S\rangle$ jsou

$$\left. \begin{aligned} |1, 1\rangle &= \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \\ |1, 0\rangle &= 2^{-1/2} [\chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2)] \\ |1, -1\rangle &= \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) \end{aligned} \right\} \quad (49a)$$

$$|0, 0\rangle = 2^{-1/2} [\chi_{\uparrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\downarrow}(2)] \quad (49b)$$

Tři funkce (49a) jsou symetrické k záměně $1 \leftrightarrow 2$ ($\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$), zatímco funkce (49b) je antisymetrická. Soubor tří stavových vektorů $|1, M_S\rangle$

($M_S = 0, \pm 1$) tvoří triplet; vektor $|0, 0\rangle$ se nazývá singlet.

Nyní již můžeme také vytvořit úplné vlnové funkce souboru dvou elektronů (38). Kombinací $\varphi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ s tripletem (49a) dostaneme

3 vlnové funkce a kombinací $\varphi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ se singletem (49b) jednu funkci

$\psi(\xi_1, \xi_2)$. Pro nezávislé elektrony (když v (9) např. zanedbáme poslední, interakční, člen) se dá vyjádřit $\varphi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ i $\varphi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ pomocí jednočásticových funkcí typu (24), takže

k tripletovému stavu ($S=1$) bude příslušet antisymetrická funkce

$$\begin{aligned} \varphi^{(a)}(r_1, r_2) &= 2^{-1/2} [\varphi_m(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_2) - \varphi_n(\vec{r}_1) \varphi_m(\vec{r}_2)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_m(\vec{r}_1) & \varphi_n(\vec{r}_1) \\ \varphi_m(\vec{r}_2) & \varphi_n(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (50a)$$

a k singletu ($S=0$) symetrická funkce

$$\varphi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2^{-1/2} [\varphi_m(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_2) + \varphi_n(\vec{r}_1) \varphi_m(\vec{r}_2)] \quad (50b)$$

kde m, n jsou soubory kvantových čísel, rozlišující jednočásticové stavy.

4. Stručně o reprezentaci obsazovacích čísel

V předcházejících odstavcích jsme, při formulaci problému mnoha stejných částic, používali běžnou souřadnicovou reprezentaci. Nyní by nám však již mělo být jasné, že pro tuto problematiku to není reprezentace nejvhodnější. Při psaní operátorů zobrazujících měřitelné veličiny (např. hamiltoniánu) i vlnových funkcí (tj. stavových vektorů) se zde vlastně stále vychází z předpokladu, že částice jsou rozlišitelné. Projevuje se to tím, že "... poloha částice i je určena polohovým vektorem \vec{r}_i a její spin proměnnou σ_i ..." apod. Důsledkem tohoto rozlišování pak je, že musíme konstruovat symetrické a antisymetrické vlnové funkce, má-li se naplnit požadavek principu nerozlišitelnosti.

Pracujeme-li v aproximaci nezávislých částic (odst. 2), je vlastně jedinou informací, kterou nám symetrická nebo antisymetrická funkce dávají, počet částic v jednotlivých jednočásticových stavech (24). Potom je však přirozenější vyloučit z vlnových funkcí soustavy zbytečný balast, jakým jsou proměnné ξ_1, \dots, ξ_N a rozlišovat stavové vektory (stavy soustavy) pouze obsazovacími čísly $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ jednotlivých jednočásticových stavů. Stavový vektor soustavy N nerozlišitelných částic se v této tzv. reprezentaci obsazovacích čísel zapisuje takto

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \quad (51)$$