Paulijev princip isključenja – 1. dio

*Petar Žugec, Ivica Friščić, Mihael Makek, Eric Andreas Vivoda**

Ovaj prilog sastoji se od tri dijela. U prvome dijelu upoznat ćemo se s nekim osnovnim činjenicama o kvantnoj mehanici koje će nam biti potrebne za razumijevanje Paulijeva principa isključenja te ćemo prikazati njegov "izvod". Budući da je pravo značenje Paulijeva principa dosta udaljeno od onoga koje se tipično iskazuje u srednjoškolskoj nastavi, u ovome ga dijelu još nećemo imati prilike u cjelovitosti iskazati. Tek ćemo se pozvati na njegov kemijski iskaz kao poveznicu sa školskim gradivom.

U izdvojenim okvirima nudimo niz dodatnih napomena i digresija koje pomažu u razvijanju sveobuhvatne slike o Paulijevu principu i povezanim aspektima kvantne mehanike. Oznaka ⚠ ukazuje na bitnu napomenu, važnu i za početnike i za naprednije čitatelje. Oznaka ℹ predstavlja dodatna korisna pojašnjenja te usputne informacije dostupne i početnicima. Oznaka 🎓 prethodi naprednijem sadržaju namijenjenom onima koji već raspolažu osnovnim znanjima kvantne mehanike.

Uvod

S Paulijevim principom isključenja[1], jednim od fundamentalnih zakona kvantne mehanike, susrećemo se već u srednjoškolskoj kemiji. U tom kontekstu – a za potrebe razumijevanja popunjenja elektronskih orbitala u atomu – Paulijev princip obično se iskazuje na način da *dva elektrona u atomu ne mogu biti u istom (kvantnomehaničkom) stanju*[2] ili čak da *najviše dva elektrona mogu zauzimati istu atomsku orbitalu*. Iskazan na ovaj način, princip isključenja može se činiti dosta proizvoljnim pravilom, bez jasnog logičkog uporišta; više opažačka slutnja upitne valjanosti (zbog udaljenosti od svakodnevnog iskustva) negoli čvrst i neoboriv zakon [1]. Iako su za potrebe srednjoškolske kemije i razumijevanja osnovne strukture atoma ovakve izjave sasvim dovoljne, one su daleko od općenitog i potpunog iskaza. Štoviše, navedeni iskazi toliko su umanjeni s obzirom na "pravu verziju" principa da je u njima potpuno izgubljena svaka veza s njegovim istinskim značenjem; do te mjere da kad bismo sad iskazali "pravu verziju" (do koje ćemo doći u sljedećem dijelu članka), činilo bi se da ona nije ni u kakvoj vezi s navedenim tvrdnjama. Njihovoj raširenosti vjerojatno doprinosi i Paulijeva izvorna formulacija iz 1925., prema kojoj se "u atomu nikad ne mogu naći dva ili više jednakih elektrona za koje su (. . .) vrijednosti svih kvantnih brojeva (. . .) iste"[3] [2, 3]. Lijepi povijesni pregled (mukotrpnog) razvitka ideje o principu isključenja može se naći u [4].



Wolfgang Ernst Pauli (1900. – 1958.), dobitnik Nobelove nagrade za fiziku (1945.) za otkriće principa isključenja.

* Fizički odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

[1] Paulijev princip ne treba miješati s duhovitim Paulijevim *efektom* – anegdotalnom pojavom prema kojoj bi nešto pošlo po zlu s eksperimentalnom opremom kad god bi se Pauli ušetao u laboratorij.

[2] Iskaz ekvivalentan ovome jest da *dva elektrona u atomu ne mogu imati sve kvantne brojeve iste* jer je "elementarno" kvantnomehaničko stanje određeno potpunim skupom odgovarajućih kvantnih brojeva (a opće "neelementarno" stanje i tzv. amplitudama vjerojatnosti, tj. svojevrsnim koeficijentima zauzeća).

[3] Izvorni iskaz iz engleskog prijevoda [3] njemačkoga članka [2] glasi:
There can never be two or more equivalent electrons in an atom for which in strong fields the values of all quantum numbers n, k_1, k_2, m_1 *(or, equivalently,* n, k_1, m_1, m_2*) are the same. If an electron is present in the atom for which these quantum numbers (in an external field) have definite values, this state is "occupied".*

⚠ Iako ćemo u ovome radu prikazati ono što ćemo radi jednostavnosti zvati *izvodom* Paulijeva principa, on se **ne može** dokazati, tj. izvesti iz ostalih zakona kvantne mehanike [5]. Mi ćemo u tome *prividno* uspjeti jer ćemo na ključnome mjestu uvesti prejaku pretpostavku koja, formalno govoreći, nije unaprijed opravdana. Toga treba biti svjestan jer je pretpostavka neopravdana na toliko suptilnoj razini da se neuvježbanome oku čini sasvim uvjerljivom i logički nužnom pa ostavlja dojam stroga dokaza. Iako u strogome smislu taj izvod neće biti sasvim valjan, njegova dobrobit je nemjerljiva po pitanju uvida u izvor i značenje Paulijeva principa, koji su *potpuno izgubljeni* u iskazu o "elektronima koji se ne mogu naći u istome stanju". Zbog svega toga Paulijev princip predstavlja *nezavisan prirodni zakon* te ga se u kvantnoj mehanici mora *postulirati*. Poteškoće s izvođenjem iz ostalih zakona bile su jasne i samome Pauliju, koji slavnom tvrdnjom iz svojega govora tijekom dodjele Nobelove nagrade kaže:

Already in my initial paper, I especially emphasized the fact that I could not find a logical substantiation for the exclusion principle nor derive it from more general assumptions.

Stoga "izvod" koji ćemo prikazati zapravo treba smatrati *prikazom* Paulijeva principa na djelu. Zbog svoje poučnosti taj se izvod često može naći u literaturi, iako ne uvijek uz upozorenje da formalno nije sasvim valjan [5, 6]. Međutim, poznato je da bi odstupanje od dvaju ishoda do kojih ćemo doći doveo do vrlo čudnih (štoviše neprihvatljivih) posljedica, poput problema s identitetom čestica [5] ili pak negativnih vjerojatnosti [7]. Stoga su – iako ne *a priori* logički nužni – rezultati izvoda koji ćemo prikazati posredno opravdani eksperimentalnim potvrdama i *a posteriori* argumentima o posljedicama njihova narušenja.

Da bismo se pripremili za izvod, čitatelj treba znati samo nekoliko osnovnih činjenica o kvantnomehaničkim valnim funkcijama. Pri tome nema nikakve potrebe za poznavanjem tehničkih detalja o tome kako se valne funkcije računaju niti koliko jednostavne ili složene mogu biti. Upravo ta neosjetljivost na detalje čini Paulijev princip toliko snažnim i univerzalnim zakonom.

- Valne funkcije opisuju stanje čitavog fizičkog sustava i nose potpunu informaciju o tom sustavu. Određenim matematičkim postupcima iz valnih funkcija možemo izračunati sve što možemo znati (i mjerenjem provjeriti) o sustavu. Valne funkcije nose *prostornu* ovisnost (o prostornim koordinatama nad kojima se valna funkcija proteže), *vremensku* ovisnost te ovisnost o svim ostalim, *unutarnjim stupnjevima slobode* potrebnima za potpun opis sustava (npr. ovisnost o intrinzičnom kvantnomehaničkom spinu).

- Valne funkcije općenito su kompleksne (u smislu kompleksnih brojeva). Kako sve veličine koje *neposredno* opisuju kakvu fizičku pojavu moraju biti realne, određeni aspekti valnih funkcija nemaju fizikalno značenje. To je zato što valne funkcije ne samo da nose sve fizikalne informacije o sustavu, nego i neke suvišne informacije koje ne možemo ukloniti iz njihove matematičke strukture.

ℹ Primjeri veličina čije vrijednosti ne nose bitno fizikalno značenje (no čije su *razlike* fizikalne) zasigurno su vam već poznati. Za početak, to su sve veličine koje nose "potencijalni" atribut, poput potencijalnih energija i drugih vrsta potencijala. Na primjer, dok nam sama vrijednost električnog potencijala u nekoj točki ne govori ništa – do te mjere da danome potencijalu u svim točkama uvijek možemo dodati proizvoljnu konstantu – *razlika* potencijala jest mjerljiva te je svima poznata kao električni napon. Još je jednostavniji primjer općenita neovisnost fizičkih pojava o izboru položaja koordinatnog ishodišta, tj. o položaju promatrača. Uz dani izbor ishodišta prostorne će koordinate promatranog objekta imati neke specifične vrijednosti. Ali one *same po sebi* ni na koji način ne utječu na njegovo ponašanje. No udaljenost dvaju objekata, tj. *razlika* njihovih koordinata sasvim sigurno može utjecati na njihovo međudjelovanje.

Jedan od takvih "nosača suvišnih informacija" jest *kompleksna faza* kvantnomehaničkih valnih funkcija, koja *sama* nije fizikalna (tj. njezina vrijednost *sama za sebe* ne utječe ni na koje mjerljivo svojstvo sustava), što ne znači da je potpuno bespotrebna. Naprotiv, *varijacija* faze unutar jedne te iste valne funkcije te *razlika* faza pri miješanju različitih valnih funkcija jesu fizikalni: određuju mjerljiva fizička svojstva i bitno utječu na fizičke procese, stoga faznu informaciju niti možemo niti smijemo olako odbaciti. Međutim, apsolutnu fazu valne funkcije uvijek možemo pomaknuti za proizvoljni konstantni član ϕ, što je ekvivalentno množenju valne funkcije kompleksnim brojem $e^{i\phi}$.

Svaki kompleksan broj $z = x + iy$ možemo prikazati rastavom na realni i imaginarni dio, gdje su x i y realni brojevi koji odgovaraju Kartezijevim koordinatama broja z u kompleksnoj ravnini. No još je korisniji polarni prikaz $z = re^{i\phi}$, gdje je r modul kompleksnoga broja ($r = |z|$), tj. udaljenost broja z od ishodišta kompleksne ravnine. Faza ϕ kompleksnog broja odgovara kutu između realne osi i spojnice kompleksnog broja s ishodištem. Veza dvaju prikaza temelji se na ključnoj relaciji $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$, koja je osnova svih naprednijih računa s kompleksnim brojevima. Član $e^{i\phi}$ zvat ćemo faznim faktorom. Istaknuto svojstvo faznog faktora jest $|e^{i\phi}| = 1$, za bilo koju realnu vrijednost faze ϕ. Stoga pri govoru o fizikalnoj razlici faza ne mislimo na $e^{i(\phi_1-\phi_2)}$ – jer takva razlika ne "preživi" apsolutnu vrijednost: $\left|e^{i(\phi_1-\phi_2)}\right| = 1$ – već mislimo na $e^{i\phi_1} - e^{i\phi_2}$ jer $\left|e^{i\phi_1} - e^{i\phi_2}\right| = \sqrt{2-2\cos(\phi_1-\phi_2)}$.

• Valne funkcije sustava rješenja su određene diferencijalne jednadžbe (u nerelativističkoj kvantnoj mehanici to je Schrödingerova jednadžba). Sam oblik i većina detalja te jednadžbe potpuno su nam nebitni, stoga je uopće nećemo navoditi. Jedino bitno svojsvo koje će nam kasnije trebati jest činjenica da je ta jednadžba *linearna*. Neka je Ψ oznaka za valnu funkciju sustava. Jednadžbu o kojoj pričamo namjerno ne želimo raspisivati jer bi njezini detalji samo služili odvraćanju pozornosti, stoga je zapisujemo na apstraktan i "nedorečen" način kao:

$$\mathcal{D}(\Psi) = 0. \tag{A.1}$$

Pri tome $\mathcal{D}(\cdot)$ samo predstavlja matematički recept, tj. popis operacija koje djeluju na Ψ. Grubo rečeno, $\mathcal{D}$ možemo zamišljati kao "funkciju koja djeluje nad funkcijom". Jednadžba (A.1) ima više od jednog rješenja, tj. ona nam daje više različitih valnih funkcija kao moguća rješenja. Njezina rješenja sve su one funkcije Ψ za kojima preostaje 0 nakon djelovanja operacija iz $\mathcal{D}$. To podvrgavanje valne funkcije operacijama iz $\mathcal{D}$ simbolički je predstavljeno "uvrštavanjem" Ψ u $\mathcal{D}(\cdot)$. Pri tome je svojstvo linearnosti diferencijalne jednadžbe zapravo svojstvo linearnosti sveukupnih operacija iz $\mathcal{D}$. Stoga ćemo za potrebe iskazivanja svojstava koja pripadaju samim operacijama iz $\mathcal{D}$ – neovisno o predmetu Ψ na koji te operacije djeluju – $\mathcal{D}$ zvati *operatorom*. Operator je, dakle, uputa ili recept za djelovanje nad danim matematičkim objektom, misaono odvojen od toga objekta. Takvo nazivlje omogućava nam iskazati svojstvo linearnosti sveukupnih operacija iz $\mathcal{D}$ – tj. svojstvo linearnosti samoga operatora $\mathcal{D}$ – zahvajujući kojem jednadžbu (A.1) zovemo linearnom. Neka su Ψ_1 i Ψ_2 objekti koje podvrgavamo operacijama iz $\mathcal{D}$, tj. na koje operator $\mathcal{D}$ djeluje. Prema definiciji, niz operacija (tj. operator) linearan je ako vrijedi:

$$\mathcal{D}(a\Psi_1 + b\Psi_2) = a\mathcal{D}(\Psi_1) + b\mathcal{D}(\Psi_2), \tag{A.2}$$

pri čemu su za nas a i b proizvoljni kompleksni brojevi. Ako su Ψ_1 i Ψ_2 rješenja jednadžbe (A.1) – što znači da $\mathcal{D}(\Psi_1) = 0$ i $\mathcal{D}(\Psi_2) = 0$ – a $\mathcal{D}$ je pri tome linearan, tada

proizvoljna linearna kombinacija tih rješenja:

$$\Psi' = a\Psi_1 + b\Psi_2 \tag{A.3}$$

također predstavlja rješenje iste jednadžbe jer uvrštavanje (A.3) u (A.1) posredstvom linearnosti iz (A.2) daje $\mathcal{D}(\Psi') = 0$, što je upravo uvjet koji Ψ' čini rješenjem polazne jednadžbe[4]. Induktivno je jasno da ako imamo skup od više (linearno nezavisnih) rješenja $\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots\}$, tada je bilo koja linearna kombinacija svih njih:

$$\Psi' = \textstyle\sum_i c_i \Psi_i \tag{A.4}$$

ponovno rješenje polazne linearne jednadžbe, uz $\{c_1, c_2, c_3, \dots\}$ kao proizvoljan skup kompleksnih brojeva.

Zbog toga što je kompleksna i "informacijski pretrpana", *cjelovitoj* valnoj funkciji ne znamo pripisati jasno značenje. No znamo barem donekle primjereno pripisati značenje nekim njezinim aspektima: odreda realnim matematičkim veličinama izvedenima iz valne funkcije. Zamislimo radi jednostavnosti valnu funkciju $\Psi(\vec{r})$ samo jedne čestice, ovisnu samo o prostornim koordinatama popisanima vektorom položaja $\vec{r}$. Često se može čuti tvrdnja da kvadrat modula valne funkcije $|\Psi(\vec{r})|^2$ daje gustoću vjerojatnosti za nalaženje čestice u točki $\vec{r}$. Međutim, takvo tumačenje nije dobro jer pretpostavlja točkastu prirodu čestica, za što danas znamo da je nespojivo s principima Einsteinove teorije relativnosti [8]. U ovo pitanje dalje nećemo ulaziti jer ono daleko nadilazi ono čime se ovdje namjeravamo baviti. No ono nas navodi na bolje tumačenje, prema kojem $|\Psi(\vec{r})|^2$ predstavlja gustoću vjerojatnosti za interakciju* s drugim kvantnomehaničkim objektom (poput detektora) čija je sama valna funkcija vrlo lokalizirana oko $\vec{r}$. U slučaju valnih funkcija $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ više čestica, kojima ćemo se uskoro baviti, kvadrat modula $|\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)|^2$ predstavlja gustoću vjerojatnosti za interakciju svih n čestica s n kvantnomehaničkih objekata, čija je zajednička valna funkcija po dijelovima lokalizirana oko $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$, itd. (kasnije će postati jasno zašto *ne* kažemo da je "jedan lokaliziran oko $\vec{r}_1$, drugi oko $\vec{r}_2$, itd.").
(* Gustoća vjerojatnosti normirana je na jedinicu: $\int |\Psi(\vec{r})|^2 \mathrm{d}V = 1$, što podrazumijeva da se bilo gdje u prostoru sasvim sigurno – 100 % vjerojatno – ostvaruje što god $|\Psi(\vec{r})|^2$ opisuje. U tumačenju gustoćom vjerojatnosti za interakciju očito se radi o *uvjetnoj* vjerojatnosti: *ako* se interakcija dogodi, onda se sigurno dogodi negdje – bilo gdje – u prostoru.)

U zaključku, sve što trebamo unaprijed znati da bismo prikazali i razumjeli Paulijev princip jest sljedeće:

- stanje fizičkog sustava potpuno je opisano kvantnomehaničkim valnim funkcijama;
- valne funkcije su kompleksne (opisane kompleksnim brojevima);
- superpozicija (linearna kombinacija) dozvoljenih valnih funkcija danoga sustava također je dozvoljena valna funkcija istoga sustava.

"Izvod"

Paulijev princip isključenja predstavlja ograničenje na matematički oblik i svojstva valne funkcije koja opisuje sustav više *istovrsnih* kvantnomehaničkih objekata. Takvu valnu funkciju zovemo *višečestičnom* valnom funkcijom. Radi jednostavnosti tijekom izvoda

[4] To što je dani Ψ rješenje jednadžbe (A.1) određene operatorom $\mathcal{D}$ znači da Ψ u određenom smislu pripada tome operatoru. Zato se takva rješenja nazivaju *vlastitim rješenjima* danoga opearatora.

zamišljat ćemo sustav dvaju istovrsnih objekata (čestica), a poopćenje konačnih rezultata na više njih bit će razmjerno jednostavno. Za parametrizaciju *prisutnosti* svake pojedine čestice trebamo nezavisan skup prostornih koordinata, koje ćemo obuhvatiti prostornim vektorom $\vec{r}_i$. Na primjer: $\vec{r}_i = [x_i, y_i, z_i]$ za i-ti skup Kartezijevih koordinata koji nam daje do znanja da je u sustavu prisutno barem i čestica.

⚠ Namjerno izbjegavamo reći "prva čestica", "druga čestica" (...) ili čak "koordinate neke pojedine čestice". Naime, kasnije će se ispostaviti da u kvantnoj mehanici pojam "istovrsnih čestica" ne podrazumijeva samo "čestice iste vrste", već i to da su u najdoslovnijem smislu *neraspoznatljive*: da ih *ne možemo razlikovati ni na koji način*, čak niti misaono. Stoga pojam "prve" ili "druge" čestice uopće nije primjenjiv (dok je pojam "dviju čestica" u redu). Kad bismo nekoj čestici mogli pridružiti oznaku "prva", time bismo je razlikovali od svih ostalih. Često se kaže da bismo joj time unutar okvira kvantne mehanike promijenili vrstu. U svakome slučaju narušili bismo joj svojstvo *doslovne identičnosti* s ostalim česticama iste vrste. Nemogućnost pripisivanja danih skupova parametara (poput $\vec{r}_i$) pojedinim česticama kasnije će biti jasno vidljiva iz matematičke strukture višečestične valne funkcije (iz njezina prikaza preko jednočestičnih stanja).

Ovo nisu samo puke filozofske tlapnje, već je sama priroda "slijepa" na razliku između istovrsnih čestica: svemir nije u stanju razlikovati jedan elektron od drugoga. Na temelju čega imamo pravo tvrditi nešto toliko zaprepašćujuće? Na temelju toga što se pretpostavka raspoznatljivosti ili neraspoznatljivosti čestica može jasno matematički formulirati i "usaditi" u račune. A kvantnomehanički računi s jednom ili drugom od tih pretpostavki dovode do različitih rezultata, koji se mogu provjeriti mjerenjima. Dakle, načelna raspoznatljivost ili neraspoznatljivost čestica eksperimentalno je provjerljiva! I već je odavno dobro provjerena, čime je pretpostavka prema kojoj bismo mogli – na bio koji način, pa makar oznakom – razlikovati istovrsne čestice nedvojbeno opovrgnuta. Prema tome, količina parametara valne funkcije govori nam samo o količini čestica u sustavu, ali ne o tome koja je čestica koja ili kojoj čestici pojedini skup parametara pripada. Sam pojam "koja od istovrsnih čestica" u kvantnoj je mehanici *sasvim bez značenja*.

Osim prostornih koordinata treba nam i skup parametara koji definiraju sve unutarnje stupnjeve slobode sustava prisutnih čestica. Među takvima obično se nalazi kvantnomehanički spin. (Kvarkovi, na primjer, imaju dodatne stupnjeve slobode: tzv. okus i kromodinamičku boju, što su samo slikovita imena za određena kvantnomehanička svojstva.) Stoga ćemo sa σ_i označiti *skup* svih parametara zaduženih za unutarnje stupnjeve slobode, gdje nam brojač i ponovno daje do znanja da imamo barem i čestica u sustavu. Radi kompaktnosti zapisa uvodimo pokratu χ_i za i-ti skup *svih potrebnih* parametara:

$$\chi_i \equiv \{\vec{r}_i, \sigma_i\}. \tag{A.5}$$

Po potrebi taj skup u bilo kojem trenutku možemo rastaviti na podskupove $\vec{r}_i$ i σ_i, što će nam kasnije koristiti. Podsjećamo da se među parametrima valne funkcije nalazi i vrijeme t. Smatrat ćemo da se ta vremenska ovisnost podrazumijeva, no nećemo je zapisivati jer bi nas samo zbunjivala. Naime, Paulijev princip slijedi iz pokušaja zamjene pojedinih skupova parametara, dok je vrijeme univerzalni parametar koji ne pripada isključivo ovome ili onome (i-tome ili j-ome) skupu, već je zajednički svima njima.

Višečestičnu valnu funkciju, prema tome, višečestičnom čini količina parametara koji se u njoj pojavljuju. U njezinu zapisu to se manifestira količinom njezinih argumenata: $\Psi(\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_n)$ za sustav od n čestica. Pri tome brojač skupa χ_i označava samo redni

broj danog skupa parametara, dok dano mjesto u nizu argumenata valne funkcije označava "ulaznu točku" za dani skup parametara:

$$\Psi(\underline{\text{prvi skup parametara}}\,,\,\underline{\text{drugi skup parametara}}\,,\,\underline{\text{treći skup parametara}}\,,\,\ldots). \tag{A.6}$$

Tako oznaka $\Psi(\chi_1,\chi_2)$ znači da je sustav dviju čestica opisan parametrima iz χ_1 i χ_2 – tj. da su nam potrebna dva takva skupa, odnosno baš toliko parametara – i ne tvrdi ništa više od toga! Posebno naglašavamo: ta oznaka *ne znači* da dani skup parametara pripada danoj čestici (npr. skup χ_1 prvoj ili barem "samo jednoj" od čestica).

⋆⋆⋆

Započnimo s izvodom imajući dvije istovrsne čestice na umu. Pitamo se: kako *zamjena parametara tih dviju čestica*[5] utječe na cjelovitu valnu funkciju? Ta zamjena matematički se očituje kroz zamjenu argumenata χ_1 i χ_2 koje pridjeljujemo valnoj funkciji. Postupak možemo predočiti djelovanjem operatora zamjene $\hat{\mathcal{Z}}$, koji jednostavno daje uputu za zamjenu njezinih argumenata:

$$\hat{\mathcal{Z}}\,[\Psi(\chi_1,\chi_2)] = \Psi(\chi_2,\chi_1). \tag{A.7}$$

Ne treba gubiti san nad time kako bi izgledao "raspis" tog operatora; potreban nam je samo kao signal za tu zamjenu, uputa da je treba napraviti. Budući da zamišljamo istovrsne čestice, zamjena njihovih parametara trebala bi voditi na "jedan te isti" opis sustava: ne bi smjelo biti nikakve promjene u njegovim *mjerljivim* svojstvima niti ponašanju. To znači da bi *oblik* valne funkcije morao ostati nepromijenjen[6]. Međutim, kako valna funkcija nosi s fizičkog gledišta suvišne informacije – prisjetimo se slobode kompleksne faze zbog koje *modul* valne funkcije nosi fizikalno značenje – najviše što možemo tvrditi jest da nakon zamjene parametara modul valne funkcije mora ostati nepromijenjen:

$$|\Psi(\chi_2,\chi_1)| = |\Psi(\chi_1,\chi_2)|. \tag{A.8}$$

Zahtjev za istim oblikom valne funkcije sadržan je u tome što se s obje strane jednadžbe nalazi jedna te ista funkcija Ψ. Ovaj zahtjev u osnovi je *definicija* neraspoznatljivosti istovrsnih čestica. No što se u *najopćenitijem* slučaju smije dogoditi sa samom valnom funkcijom, a da bude zadovoljeno (A.8)? Oblik funkcijske ovisnosti mora ostati isti, no pri zamjeni argumenata pred nju smije "iskočiti" neki konstantni član c:

$$\Psi(\chi_2,\chi_1) = c\Psi(\chi_1,\chi_2), \tag{A.9}$$

takav da je $|c| = 1$. Da ovakvo razmišljanje nije bespotrebno kompliciranje jasno je iz toga što $c = 1$ nije jedino moguće rješenje. Na ovome mjestu za c imamo beskonačno mnogo mogućnosti na raspolaganju jer svaki kompleksni broj oblika $c = e^{i\phi}$, uz realnu fazu ϕ, zadovoljava traženo svojstvo: $|e^{i\phi}| = 1$.

---

[5] Namjerno kažemo "zamjena parametara čestica", a ne samo "zamjena čestica", iako na ovome mjestu nije nimalo očito zašto. Naime, kasnije će se pokazati da je u kvantnoj mehanici pojam "pojedinih čestica" sasvim bez značenja pa je upitno koliko bi bilo smisleno govoriti o njihovoj zamjeni. Stoga ćemo se od početka dosljedno držati izražavanja kakvo će se kasnije pokazati opravdanim. Pri tome, naravno, značenje "parametara više čestica" odgovara "parametrima *čitavoga skupa* čestica", a ne "parametrima *pojedinih* čestica".

[6] Da promatramo čestice različitih vrsta, naravno da ne bismo mogli očekivati da valna funkcija zadrži svoj oblik. Zamislimo samo da u atomu zamjenimo uloge jednome elektronu i jednome protonu: elektron "naguramo" u jezgru, a proton "izbacimo" u orbitu oko ostatka jezgre. Takav presloženi atom ne bi nastavio "u miru postojati" poput početnoga, već bi se razletio zbog kulonskog odbijanja izbačenog protona i zaostale jezgre, dok bi se jedan elektron razvezao od atoma jer je ta jezgra sad siromašnija za jedan pozitivan naboj. Dakle, zamjena parametara dviju *raznovrsnih* čestica dovodi do bitnih promjena u strukturi valne funkcije sustava, o kojima ništa ne možemo reći unaprijed, bez poznavanja svih detalja sustava koji promatramo.

No idimo korak dalje te pokušajmo napraviti još jednu zamjenu parametara. To postižemo primjenom dvaju operatora zamjene zaredom:

$$\hat{\mathcal{Z}}\left[\hat{\mathcal{Z}}\left[\Psi(\chi_1,\chi_2)\right]\right] = \hat{\mathcal{Z}}\left[\Psi(\chi_2,\chi_1)\right] = \Psi(\chi_1,\chi_2). \tag{A.10}$$

Dakle, nakon dvije zamjene vratili smo se na istu valnu funkciju od koje smo krenuli. S druge strane, prema (A.9) nakon svake zamjene valnu funkciju zamijenjenih argumentata možemo iskazati preko početne valne funkcije, s argumentima u izvornome poretku, uz "iskakanje" faktora c:

$$\hat{\mathcal{Z}}\left[\hat{\mathcal{Z}}\left[\Psi(\chi_1,\chi_2)\right]\right] = \hat{\mathcal{Z}}\left[c\Psi(\chi_1,\chi_2)\right] = c^2\Psi(\chi_1,\chi_2). \tag{A.11}$$

Usporedbom (A.10) i (A.11) nalazimo da mora vrijediti $\Psi(\chi_1,\chi_2) = c^2\Psi(\chi_1,\chi_2)$, odakle:

$$c^2 = 1 \implies c = \pm 1. \tag{A.12}$$

Dvije su matematičke mogućnosti koje se pojavljuju, prema kojima bi se pri jednostrukoj zamjeni čestičnih parametara trebao ostvariti jedan od dvaju ishoda:

$$\Psi(\chi_2,\chi_1) = \Psi(\chi_1,\chi_2) \quad \text{ili} \quad \Psi(\chi_2,\chi_1) = -\Psi(\chi_1,\chi_2). \tag{A.13}$$

Ovo su glavni rezultati izvoda. Vjerovali ili ne, izraz s negativnim predznakom matematički je iskaz Paulijeva principa isključenja! No koje je značenje toga i u kakvoj je to vezi s poznatim kemijskim iskazom, vidjet ćemo u drugome dijelu članka. Za kraj samo komentirajmo "klimave noge" izvoda zbog kojih je ove rezultate ipak potrebno postulirati kao nezavisne zakone kvantne mehanike.

⚠ U prethodnome izvodu dvije su suptilne logičke slabosti zbog kojih on nije formalno čvrst. Jedna je pretpostavka da se zamjena parametara dviju čestica matematički manifestira *samo* zamjenom argumenata iz (A.7), bez iskakanja nekog dodatnog faznog faktora $e^{i\phi}$ *već i u tome koraku*. Drugim riječima, pretpostavka da zamjena parametara *nije* opisana djelovanjem općenitije operacije $\hat{\mathcal{Z}}_\phi$ koja osim zamjene argumenata dodaje i neku fazu ϕ:

$$\hat{\mathcal{Z}}_\phi[\Psi(\chi_1,\chi_2)] = e^{i\phi}\Psi(\chi_2,\chi_1). \tag{A.14}$$

Kad bismo s ovom pretpostavkom proveli ostatak prethodnoga izvoda, u (A.10) javio bi se dodatni fazni faktor $e^{2i\phi}$ kao rezultat dvije zamjene, što bi u konačnici dovelo do $c^2 = e^{2i\phi}$, odnosno $c = \pm e^{i\phi}$. Stoga bi član c *unaprijed* mogao odgovarati bilo kojem faznom faktoru. To bi bilo sasvim dosljedno s činjenicom da promjena faze valne funkcije za konstantni član nije fizikalna, u svjetlu čega bi modul valne funkcije i prije i nakon dviju zamjena parametara još uvijek zadovoljavao: $|\Psi(\chi_1,\chi_2)| = |e^{2i\phi}\Psi(\chi_1,\chi_2)|$.

Druga *unaprijed prejaka* pretpostavka jest to što u (A.11) pri obje zamjene "iskače" jedan te isti faktor c. Načelno nema razloga zašto pri svakoj zamjeni ne bi iskočio zaseban faktor: recimo faktor a pri prvoj zamjeni te faktor b pri drugoj zamjeni. Da i zanemarimo prethodnu logičku slabost te koristimo (A.7), u konačnici bismo došli do uvjeta $ab = 1$. Bez dodatnih informacija ili pretpostavki ništa više ne bismo mogli reći o zasebnim faktorima a i b, osim da bi zbog (A.8) oba morali imati oblik faznih fakora: $a = e^{i\phi_a}$ i $b = e^{i\phi_b}$.

🎓 Ponegdje se može naći tvrdnja da bi faktor c unaprijed mogao imati oblik faznog faktora pod kojim se nalazi proizvoljna *realna* funkcija $\phi(\chi_1, \chi_2)$ na mjestu faze [5, 6]:

$$c = e^{i\phi(\chi_1,\chi_2)}, \tag{A.15}$$

što je doista dozvoljeno uvjetom (A.8). Međutim, ovakva općenitost ipak nije dozvoljena iz drugog razloga: zato što *varijacija* faze nosi fizikalne informacije. Na primjer, uzmimo prostorno-vremenski dio neke od mogućih valnih funkcija slobodne čestice u jednoj dimenziji: $\Psi(x,t) = e^{i(kx-\omega t)}$. Dobro je poznato da član k izravno određuje količinu gibanja slobodne čestice. Kad bismo smjeli valnu funkciju množiti toliko proizvoljnim faznim faktorom da se u njemu pojavljuje kakva funkcijska *varijacija* faze – poput e^{iKx} – time bismo očito utjecali na fizička svojstva valne funkcije; u ovome primjeru na količinu gibanja čestice. Stoga je fazni faktor *stalne faze* – a eventualno različite vrijednosti pri svakoj pojedinoj zamjeni parametara – ipak najviša razina općenitosti koju možemo unaprijed očekivati.

Literatura

[1] P. J. Hall, *The Pauli Exclusion Principle and the Foundations of Chemistry*, Synthese **69** (1986) 267–272 [DOI:10.1007/BF00413974]

[2] Wolfgang Pauli, *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren*, Zeitschrift für Physik **31** (1925) 765–783 [DOI:10.1007/BF02980631]

[3] Wolfgang Pauli, *On the Connexion between the Completion of Electron Groups in an Atom with the Complex Structure of Spectra*, The Old Quantum Theory, Pergamon Press (1967) 184–203 [DOI:10.1016/B978-0-08-012102-4.50019-X]

[4] J. L. Heilbron, *The Origins of the Exclusion Principle*, Historical Studies in the Physical Sciences **13** (1983) 261–310 [DOI:10.2307/27757517]

[5] I. G. Kaplan, *The Pauli Exclusion Principle. Can It Be Proved?*, Foundations of Physics **43** (2013) 1233–1251 [DOI:10.1007/s10701-013-9742-4]

[6] M. D. Girardeau, *Permutation Symmetry of Many-Particle Wave Functions*, Physical Review **139** (1965) B500–B508 [DOI:10.1103/PhysRev.139.B500]

[7] A. B. Govorkov, *Can the Pauli principle be deduced with local quantum field theory?*, Physics Letters **A 137** (1989) 7–10 [DOI:10.1016/0375-9601(89)90959-6]

[8] Art Hobson, *There are no particles, there are only fields*, American Journal of Physics **81** (2013) 211–223 [DOI:10.1119/1.4789885]