

## 6. Mechanika kwantowa

Rzeszów University of Technology

24 stycznia 2024

- D. Halliday, R. Resnik, J. Walker. Podstawy fizyki, tom 5.
- Fizyka dla szkół wyższych, tom 3. Openstax Polska.
- L.D. Landau, J.M. Lifszyc. Mechanika kwantowa.

**Kwant** - elementarna porcja. Jest związana z wielkością, która istnieje tylko w pewnych porcjach

Hipoteza Einsteina: światło jest skwantowane (istnieje w elementarnych porcjach - kwantach światła)

## Foton - kwant światła

$$\text{Energia fotonu } E = h\nu$$

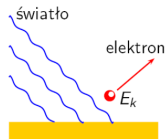
$$\text{Pęd fotonu } p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

$$\text{Stała Plancka } h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$$

# Zjawisko fotoelektryczne

## Eksperyment:

- Kinetyczna energia wybitych elektronów nie zależy od natężenia światła
- Istnieje zależność energii elektronów od częstości
- Progowa długość fali  $\lambda_0 = c/\nu_0$  nie zależy od natężenia światła



## Zjawisko fotoelektryczne nie jest zgodne z fizyką klasyczną

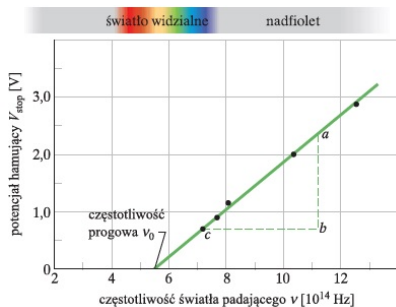
Równanie Einsteina - zachowanie energii w zjawisku fotoelektrycznym

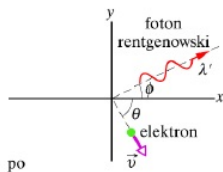
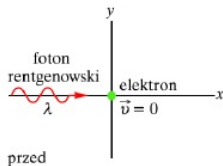
$$h\nu = E_{k,max} + \Phi$$

gdzie  $\Phi$  -praca wyjścia elektronu

## Fizyka kwantowa wyjaśniła zjawisko fotoelektryczne

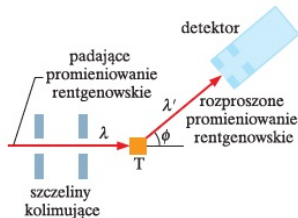
(nagroda Nobla, 1921)





Przesunięcie Comptonowskie zależy od kąta  $\phi$

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \phi)$$



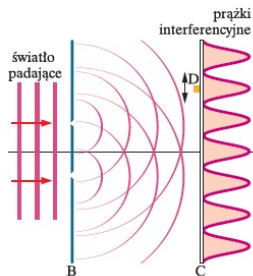
Zachowanie energii i pędu:

$$h\nu = h\nu' + E_k$$

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\lambda'} \cos \phi + \gamma m v \cos \theta$$

$$0 = \frac{h}{\lambda'} \sin \phi + \gamma m v \sin \theta$$

Światło jako fala w doświadczeniu Younga:



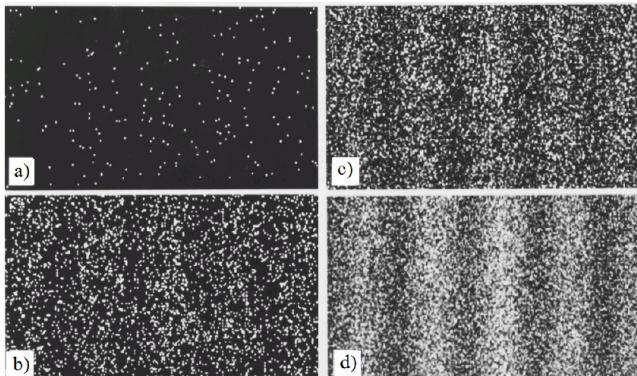
Światło jako cząstka w doświadczeniu fotoelektrycznym i rozpraszaniu Comptonowskim

**Każda cząstka także jest falą, ale energię i pęd przekazuje w postaci cząstki (L. de Broglie, 1924)**

Długość fali de Broglie:  $\lambda = \frac{h}{p}$

**Eksperyment potwierdza dualizm korpuskularno-falowy materii**

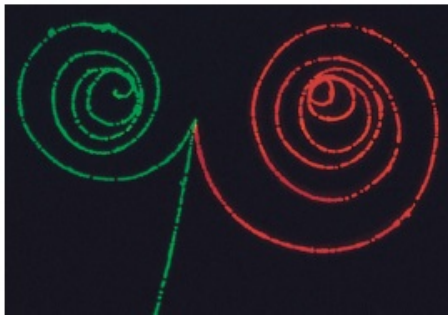
Powstanie obrazu interferencyjnego wywołanego wiązką elektronów przechodzących przez dwie szczeliny



**Fale materii są falami prawdopodobieństwa**

# Tory cząstek w komórce pęcherzykowej

Tory naładowanych cząstek (doświadczenie Alvareza) - jeden z dowodów na korpuskularną naturę materii





- **Efekt fotoelektryczny** (wybijanie elektronów z powierzchni metalu pod wpływem pola elektromagnetycznego) nie jest zgodny z fizyką klasyczną: strumień wybitych elektronów od powierzchni nie zależy od natężenia pola, natomiast zależy od częstości fali elektromagnetycznej, a dla małych częstości (niżej granicznej) nie ma wybitych elektronów
- Wyjaśnienie efektu fotoelektrycznego (A. Einstein, 1915) polegało na tym, że energia, którą dostaje elektron w wyniku oddziaływania z falą elektromagnetyczną, to jest energia cząstki, nazywanej **fotonem**,  $E = \hbar\omega$ , gdzie  $\omega$  - częstość kołowa fali elektromagnetycznej,  $\hbar = h/2\pi$  - stała Diraca,  $h$  - **stała Plancka** (1900). Innymi słowy, fala elektromagnetyczna - to strumień fotonów
- **Efekt Comptona** (rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na elektronach) także nie jest zgodny z fizyką klasyczną: częstotliwość fali promieniowania zmienia się przy rozpraszaniu na elektronie
- Wyjaśnienie efektu Comptona - w wyniku rozpraszania fotonu na elektronie prawa zachowania energii i pędu dla zderzenia fotonu i elektronu powodują zmianę energii  $E$  fotonu, która jest związana z częstością pola elektromagnetycznego,  $E = \hbar\omega$
- Istnienie atomów, w których elektrony poruszają się po orbitach wokół jądra nie jest zgodne z fizyką klasyczną ponieważ elektron w ruchu obrotowym powinien wypromieniować fale elektromagnetyczne (przy tym energia elektronu maleje i elektron spada na jądro)
- Wyjaśnienie trwałości atomów (N. Bohr, 1920): moment pędu w ruchu elektronu jest skwantyzowany. Innymi słowy, tylko pewne orbity dla ruchu elektronu mogą istnieć (nie ma ciągłego przejścia elektronu z jednej orbity na drugą)

## Dualizm cząstka - fala

- Pole elektromagnetyczne można przedstawić jak strumień fotonów. Doświadczenie Younga (interferencja fal przechodzących przez dwie szczeliny) mówi nam o tym, że pole elektromagnetyczne jest falą. Natomiast w doświadczeniu Comptona i w efekcie fotoelektrycznym pole elektromagnetyczne przedstawiamy przez fotony
- Okazało się, że każdą cząstkę (na przykład, elektron) można przedstawić falą, dla której także ma miejsce zjawisko interferencji (doświadczenie Younga z elektronami). To są fale materii albo **fali prawdopodobieństwa**

Funkcja falowa elektronu  $\Psi(\vec{r}, t)$  jest **amplitudą prawdopodobieństwa** tego, że w momencie czasu  $t$  elektron znajduje się w punkcie przestrzeni  $\vec{r}$ . Funkcja falowa jest wielkością zespoloną.

Funkcja  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 \equiv \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t)$  jest prawdopodobieństwem tego, że w momencie  $t$  elektron znajduje się w punkcie  $\vec{r}$ .

- Stan cząstki kwantowej (elektronu) opisuje **równanie falowe mechaniki kwantowej**

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (1)$$

gdzie  $\Psi(\vec{r}, t)$  - funkcja falowa,  $\hbar = h/2\pi$  - stała Diraca,  $h$  - stała Plancka,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \quad (2)$$

- operator Hamiltona (hamiltonian), w którym  $m$  - masa elektronu,  $\Delta$  - operator Laplace'a,  $U(\vec{r})$  - energia potencjalna. Pierwszy człon w (2) - operator energii kinetycznej elektronu.

- Funkcja falowa w postaci  $\Psi(\vec{r}, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(\vec{r})$  opisuje stan stacjonarny, w którym energia  $E$  jest zachowana. Przy podstawieniu tego wyrażenia do (2) dostajemy **równanie Schrödingera dla stanów stacjonarnych** - równanie dla funkcji  $\psi(\vec{r})$

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3)$$

- $|\psi(\vec{r})|^2 d\Omega$  - prawdopodobieństwo znalezienie cząstki w objętości  $d\Omega$  poblizu punktu  $\vec{r}$ .
- Z równania (3) wynika, że  $\psi(\vec{r})$  i  $E$  - funkcja własna i wartość własna operatora  $\hat{H}$ . Dlatego  $\hat{H}$  nazywamy **operatorem energii**, a funkcja własna tego operatora opisuje stan, w którym energia ma pewną wartość.
- Wielkości fizyczne przedstawiamy w mechanice kwantowej przez operatory. Operator pędu:  $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ , operator położenia cząstki  $\hat{r} = \vec{r}$ , operator momentu pędu  $\hat{M} = \vec{r} \times \hat{p}$ .

- Weźmiemy 1D hamiltonian elektronu w postaci

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x), \quad U(x) = \begin{cases} 0, & |x| \leq L/2 \\ \infty, & |x| > L/2 \end{cases} \quad (4)$$

$L$  - szerokość studni potencjału.

- Przy  $|x| \leq L/2$  równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - E\psi = 0 \quad (5)$$

ma ogólne rozwiązanie

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}, \quad |x| \leq L/2 \quad (6)$$

gdzie  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ ,  $C_1$  i  $C_2$  - stałe.

- Przy  $|x| > L/2$  rozwiązaniem równania (4) jest  $\psi(x) = 0$ .
- Ciągłość funkcji  $\psi(x)$  przy  $x = \pm L/2$  ma miejsce, jeśli w równaniu (6)  $\psi(x = \pm L/2) = 0$ . Z tego dostajemy  $C_2/C_1 = -e^{-ikL}$  i  $k = k_n$ , gdzie  $k_n$  spełnia warunek  $k_n L/2 = n\pi/2$ ,  $n = 1, 2, \dots$
- Zamiast (6) dostajemy

$$\psi_n(x) = C \sin[k_n(x + L/2)], \quad |x| \leq L/2, \quad k_n = n\pi/L \quad (7)$$

- Wielkość  $|\psi_n(x)|^2 dx$  powinna być prawdopodobieństwem znalezienia elektronu w przedziale  $dx$ . Dlatego wprowadzimy warunek unormowania funkcji  $\psi(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (8)$$

Po podstawieniu (7) do (8) dostajemy równanie dla stałej  $C$

$$C^2 \int_0^L \sin^2(k_n x) dx = 1, \quad (9)$$

skąd  $C = \sqrt{2/L}$ .

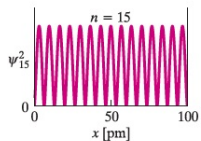
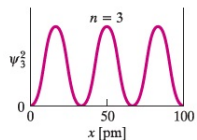
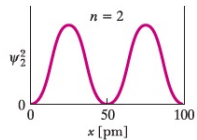
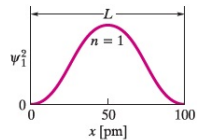
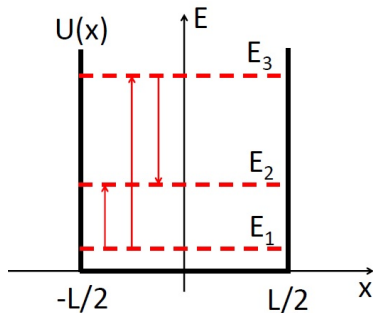
- Po podstawieniu (7) w równanie (5) dostajemy energii stanów  $\psi_n$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \quad (10)$$

Wynik ostateczny: Elektron w studni potencjału może znajdować się w stanach, przedstawionych funkcją falową  $\psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin[k_n(x + L/2)]$ . Liczba kwantowa  $n = 1, 2, \dots$  numeruje stany elektronowe. Energia elektronu w stanach  $\psi_n(x)$  przyjmuje dyskretne wartości (10).

gęstość prawdopodobieństwa  
na ściankach musi być  
równa zero

## Jama potencjału



- Rozważmy 1D hamiltonian elektronu z potencjałem  $U(x)$  o ograniczonej wysokości

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x), \quad U(x) = \begin{cases} 0, & |x| \leq L/2 \\ U_0, & |x| > L/2 \end{cases} \quad (11)$$

i znajdziemy rozwiązanie równania Schrödingera  $(\hat{H} - E)\psi = 0$  dla energii  $E < U_0$ .

- Przy  $|x| \leq L/2$  równanie  $(\hat{H} - E)\psi = 0$  przyjmuje postać

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - E \right) \psi = 0 \quad (12)$$

i ma ogólne rozwiązanie w postaci dwóch fal

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}, \quad |x| \leq L/2 \quad (13)$$

gdzie liczba falowa  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ .

- Przy  $x > L/2$  rozwiązaniem równania

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 - E \right) \psi = 0 \quad (14)$$

jest  $\psi(x) \sim e^{\kappa x}$ , gdzie  $\kappa = \pm \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$ . Wybieramy rozwiązanie dla  $\kappa$  ze znakiem "minus" ponieważ w przeciwnym przypadku funkcja falowa rośnie przy  $x \rightarrow \infty$  i nie może być unormowana. Więc, ogólnym rozwiązaniem dla  $x > L/2$  jest

$$\psi(x) = C_3 e^{\kappa x}, \quad x > L/2 \quad (15)$$

gdzie  $\kappa = -\sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$  i  $C_3$  - stała.

- Analogicznie znajdziemy rozwiązanie dla  $x < -L/2$ ,

$$\psi(x) = C_4 e^{-\kappa x}, \quad x < -L/2 \quad (16)$$

W tej postaci funkcja falowa (16) spada przy  $x \rightarrow -\infty$ .

- Potencjał  $U(x)$  jest symetrycznym, tzn. nie zmienia się przy  $x \rightarrow -x$ . Dlatego rozwiązaniem równania Schrödingera jest funkcja falowa, która jest symetryczna,  $\psi(x) = \psi(-x)$ , albo antysymetryczna,  $\psi(x) = -\psi(-x)$ .
- Symetryczna funkcja falowa. Funkcja (13) będzie symetryczną jeśli  $C_1 = C_2$ . Przy tym w (15) i (16) trzeba wziąć  $C_3 = C_4$ . W wyniku dostajemy

$$\psi_S(x) = \begin{cases} C_3 e^{-\kappa x}, & x < -L/2 \\ 2C_1 \cos(kx), & |x| < L/2 \\ C_3 e^{\kappa x}, & x > L/2 \end{cases} \quad (17)$$

- Ciągłość funkcji  $\psi(x)$  w punktach  $x = \pm L/2$  ma miejsce pod warunkiem

$$2C_1 \cos \frac{kL}{2} = C_3 e^{\kappa L/2} \quad (18)$$

skąd dostajemy

$$C_3 = 2C_1 e^{-\kappa L/2} \cos \frac{kL}{2} \quad (19)$$



- Pochodna  $d\psi/dx$  ma ciągłość w punktach  $x = \pm L/2$  jeśli jest wykonano

$$2kC_1 \sin \frac{kL}{2} = -\kappa C_3 e^{\kappa L/2} \quad (20)$$

- Po podstawieniu (19) do (20) dostajemy równanie

$$\operatorname{tg} \frac{kL}{2} = \frac{k}{|\kappa|} \quad (21)$$

albo

$$\operatorname{tg} \frac{L\sqrt{2mE}}{2\hbar} = \sqrt{\frac{E}{U_0 - E}} \quad (22)$$

Równanie (22) określa dopuszczalne wartości energii symetrycznych stanów  $E_n^s$ , gdzie  $n$  - liczba kwantowa.

- Antysymetryczna funkcja falowa. Analogicznie do poprzednich obliczeń znajdziemy

$$\psi_a(x) = \begin{cases} -C_3 e^{-\kappa x}, & x < -L/2 \\ 2C_1 \sin(kx), & |x| < L/2 \\ C_3 e^{\kappa x}, & x > L/2 \end{cases} \quad (23)$$

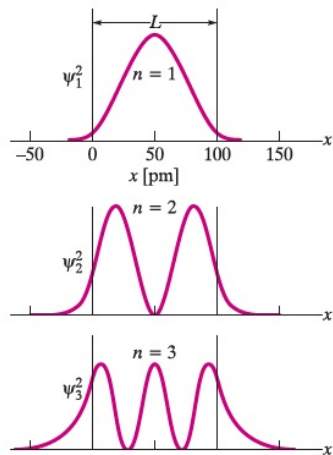
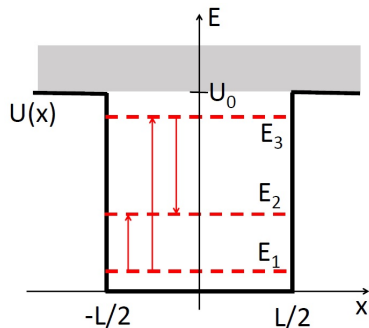
gdzie

$$C_3 = 2C_1 e^{-\kappa L/2} \sin \frac{kL}{2} \quad (24)$$

- Równanie dla energii antysymetrycznych stanów  $E_n^a$

$$\operatorname{tg} \frac{L\sqrt{2mE}}{2\hbar} = -\sqrt{\frac{E}{U_0 - E}} \quad (25)$$

# Prostokątna jama potencjału



- Rozważmy teraz dwie identyczne jamy potencjału o ograniczonej wysokości, które znajdują się na bardzo dużej (nieskończonej) odległości. Każda z tych jam potencjału może być opisana przez funkcje falowe  $\psi_n(x - x_i)$ , gdzie  $x_i$  - położenie jamy,  $i = 1, 2$ . Oznaczmy funkcje falowe stanu podstawowego  $\psi_0(x - x_i)$ , a energię tego stanu w każdej z tych studni przez  $E_0$ .
- Przy zbliżeniu jam mamy do rozwiązania równanie Schrödingera z potencjałem  $U(x)$ , który mieści 2 jamy. Rozwiązaniem nie będzie ani funkcja falowa  $\psi_0(x - x_1)$  ani  $\psi_0(x - x_2)$ . Jest to związane z nakładaniem się funkcji falowych.
- Na dużej odległości rozwiązaniem równania Schrödingera są superpozycje funkcji

$$\psi_s(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x - x_1) + \psi_0(x - x_2)] \quad (26)$$

$$\psi_a(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x - x_1) - \psi_0(x - x_2)] \quad (27)$$

- Energii elektronu w stanach  $E_s$  i  $E_a$  są różne i zależą od odległości  $R = |x_2 - x_1|$ . Przy tym  $E_a < E_s$ . Rozszczepienie poziomu energii  $E_0$  na  $E_s$  i  $E_a$  można oszacować jak

$$E_s - E_a = \frac{2\hbar}{m} \psi_0(\bar{x}) \psi_0'(\bar{x}) \quad (28)$$

gdzie  $\bar{x} = (x_1 + x_2)/2$ .

- **W stanach  $\psi_a$  i  $\psi_s$  elektron należy jednocześnie do dwóch jam. Nazywamy to splątaniem kwantowym.**

## Splątanie kwantowe i tunel przestrzenny

Istnieje pewne podobieństwo (*dualizm holograficzny*) efektu splątania w mechanice kwantowej i efektu tunelowania przestrzennego w ogólnej teorii względności:

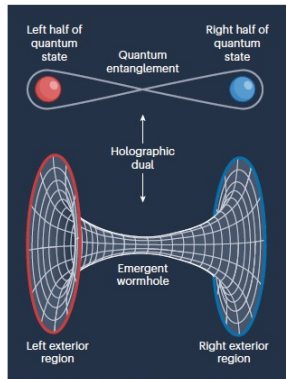
Quantum physics

### A holographic wormhole in a quantum computer

Adam R. Brown & Leonard Susskind

A system of nine quantum bits has been used to simulate a state known as a holographic wormhole, a concept that features in attempts to reconcile quantum mechanics with the general theory of relativity. See p.51

Nature | Vol 612 | 1 December 2022



**Figure 1 | An emergent wormhole in a quantum computer.** Quantum systems can display a non-classical pattern of correlations, even when the parts are separated by long distances, because of a property known as quantum entanglement. The holographic principle tells us that some non-gravitational quantum states have an alternative description in terms of higher-dimensional gravitational states. This alternative description is known as a holographic dual. Jafferis *et al.*<sup>1</sup> generated a certain highly entangled quantum state between the two halves of a quantum computer, chosen so that its holographic dual is an entity known as an 'emergent wormhole' stretched between two exterior regions. They then simulated a message traversing this wormhole.

# Przechodzenie cząstki przez barierę potencjału

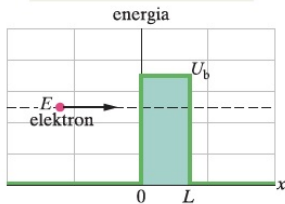
- Rozważmy zderzenie elektronu z barierą grubości  $L$ . Hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad (29)$$

gdzie

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U_0, & 0 < x < L \\ 0, & x > L \end{cases} \quad (30)$$

w ujęciu klasycznym elektron ma energię niewystarczającą do przejścia przez barierę



- Rozwiązanie równania Schrödingera  $(\hat{H} - E)\psi(x) = 0$  przy  $E < U_0$

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + r e^{-ikx}, & x < 0 \\ C_1 e^{-\kappa x} + C_2 e^{\kappa x}, & 0 < x < L \\ t e^{ikx}, & x > L \end{cases} \quad (31)$$

gdzie  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ ,  $\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$

- Z lewej strony mamy 2 fale: padającą i odbitą. Z prawej strony od bariery dostajemy falę biegnącą w prawo, która odpowiada przejściu elektronu przez barierę potencjału - to jest **efekt tunelowy**

- Warunek ciągłości funkcji falowej (31) oraz jej pochodnej w punktach  $x = 0$  i  $x = L$  daje nam 4 równania dla wyznaczenia stałych  $r$ ,  $t$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ . Dla amplitud odbitej fali  $r$  i przechodzącej fali  $t$  znajdujemy

$$r = \frac{(k^2 + \kappa^2) \sinh(\kappa L)}{(k^2 - \kappa^2) \sinh(\kappa L) + 2ik\kappa \cosh(\kappa L)} \quad (32)$$

$$t = \frac{2ik\kappa e^{-ikL}}{(k^2 - \kappa^2) \sinh(\kappa L) + 2ik\kappa \cosh(\kappa L)} \quad (33)$$

- Wielkości  $R = |r|^2$  i  $T = |t|^2$  nazywamy **współczynnikami odbicia i przejścia**

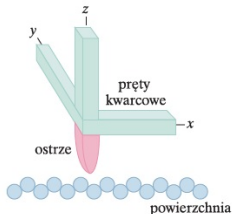
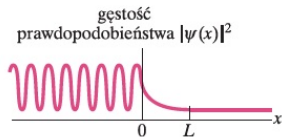
Z równań (32) i (33) znajdziemy

$$R = \frac{\frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{4\kappa^2 k^2} \sinh^2(\kappa L)}{1 + \frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{4\kappa^2 k^2} \sinh^2(\kappa L)} \quad (34)$$

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{4\kappa^2 k^2} \sinh^2(\kappa L)} \quad (35)$$

- Jak widać z (34),(35) jest wykonane równanie

$$R + T = 1 \quad (36)$$



Skaningowy mikroskop tunelowy (STM)

- Operator  $\hat{a}$  przedstawiamy przez działanie na dowolną funkcję,  $\hat{a}\psi_1(\vec{r}) = \psi_2(\vec{r})$ .
- Jeśli w wyniku działania operatora  $\hat{a}$  na funkcję  $\psi(\vec{r})$  dostajemy taką samą funkcję, przemnożoną na współczynnik  $a$ ,  $\hat{a}\psi(\vec{r}) = a\psi(\vec{r})$ , to  $\psi(\vec{r})$  i  $a$  nazywamy **funkcją własną i wartością własną operatora  $\hat{a}$** .
- Operatory można dodać,  $\hat{c} = \hat{a} + \hat{b} = \hat{b} + \hat{a}$ , lub przemnożyć,  $\hat{c} = \hat{a}\hat{b}$ . Działanie operatora  $\hat{a}\hat{b}$  na dowolną funkcję  $\psi(\vec{r})$  jest określono jak działanie operatora  $\hat{a}$  na funkcję  $\hat{b}\psi(\vec{r})$ . Dla dowolnie wybranych operatorów  $\hat{a}\hat{b} \neq \hat{b}\hat{a}$ .
- Operator  $[\hat{a}, \hat{b}] \equiv \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$  nazywamy **komutatorem** operatorów  $\hat{a}$  i  $\hat{b}$ .
- Jeśli  $[\hat{a}, \hat{b}] = 0$  operatory  $\hat{a}$  i  $\hat{b}$  komutują. **Funkcję własne tych operatorów są takie same.**
- Wprowadzimy wartość średnią  $\bar{a}$  wielkości fizycznej  $a$ , przedstawionej operatorem  $\hat{a}$ , w stanie opisywanym funkcją  $\psi(\vec{r})$ :

$$\bar{a} = \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \hat{a} \psi(\vec{r}),$$

gdzie całkowanie odbywa się po 3D przestrzeni i funkcja  $\psi(\vec{r})$  jest unormowana równaniem  $\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = 1$ .

- Zdefiniujemy hermitowsko sprzężony operator  $\hat{a}^\dagger$  równaniem  $\int d^3r [\hat{a}^\dagger \psi_1(\vec{r})] \psi_2(\vec{r}) = \int d^3r \psi_1(\vec{r}) [\hat{a} \psi_2(\vec{r})]$ .
- Jeśli  $\hat{a} = \hat{a}^\dagger$ , operator  $\hat{a}$  nazywamy operatorem **hermitowskim**. Wartości własne operatorów hermitowskich - wielkości rzeczywiste. **Operatory mechaniki kwantowej są hermitowskimi.**

- Składowe operatorów położenia  $\hat{r}_i$  i pędu  $\hat{p}_i$  nie komutują między sobą. Na przykład,

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} x + i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial x}{\partial x} - i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \quad (37)$$

czyli  $[\hat{p}_i, \hat{r}_i] = -i\hbar$ . Natomiast  $[\hat{p}_i, \hat{r}_j] = 0$  dla  $i \neq j$ .

- Równanie (37) stanowi **zasadę kwantyzacji układu klasycznego**:

Funkcja Hamiltona  $H(\vec{p}, \vec{r})$ , która opisuje dowolny układ klasyczny, przy przejściu do opisu kwantowego powinna być przedstawiona operatorami położenia i pędu z prawem komutacji  $[\hat{p}_i, \hat{r}_j] = -i\hbar \delta_{ij}$ .

- Związek między wielkościami fizycznymi mechaniki klasycznej nie zmienia się przy przejściu do przedstawiania przez operatory w mechanice kwantowej. Na przykład,

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) \quad (38)$$



- Rozważmy elektron w polu pewnej symetrii, tzn.  $U(\vec{r})$  jest funkcją pewnej symetrii
- Przykład: Potencjał jądra ma symetrię kulistą i opisuje się funkcją  $U(r)$  - energia elektronu zależy od jego odległości do jądra. Symetria kulista oznacza, że przy dowolnym obrocie  $\vec{R}$  (kierunek  $\vec{R}$  - kierunek osi obrotu, długość  $\vec{R}$  - kąt obrotu) układu współrzędnych wokół punktu  $\vec{r} = 0$  funkcja  $U(r)$  nie zmienia się.

Przy dowolnym przekształceniu  $\vec{R}$  funkcja falowa transformuje się,  $\psi(\vec{r}) \rightarrow \tilde{\psi}(\vec{r}) = \hat{T}_{\vec{R}} \psi(\vec{r})$ , gdzie  $\hat{T}_{\vec{R}}$  - operator przekształcenia

- Operator, odwrotny do  $\hat{T}$  oznaczmy  $\hat{T}^{-1}$ . Z definicji,  $\hat{T}\hat{T}^{-1} = \hat{T}^{-1}\hat{T} = 1$
- Warunkiem tego, że przy transformacji  $\hat{T}$  zostaje niezmiennym unormowanie funkcji falowej jest  $\hat{T}^{-1} = \hat{T}^\dagger$ . Operator, który ma taką właściwość nazywamy **operatorem unitarnym**
- Operator wielkości fizycznej  $\hat{a}$  przy dowolnej transformacji unitarnej  $\hat{T}$  transformuje się tak:  $\hat{a} \rightarrow \tilde{\hat{a}} = \hat{T}\hat{a}\hat{T}^{-1}$
- Symetria  $\hat{H}$  względem transformacji  $\hat{T}$  oznacza, że  $\tilde{\hat{H}} = \hat{H}$ , gdzie  $\tilde{\hat{H}} = \hat{T}\hat{H}\hat{T}^{-1}$
- Rozważmy działanie operatora przekształcenia symetrii  $\hat{T}$  na równanie Schrödingera

$$\hat{T}(\hat{H} - E)\psi = \hat{T}(\hat{H} - E)\hat{T}^{-1}\hat{T}\psi = (\hat{H} - E)\hat{T}\psi = 0 \quad (39)$$

$\Rightarrow$  Jeśli funkcja  $\psi$  jest rozwiązaniem równania Schrödingera, to funkcja  $\hat{T}\psi$  także jest rozwiązaniem tego równania z taką samą energią  $E$

- Równanie Schrödingera w 3D przestrzeni dla swobodnego elektronu,  $U(\vec{r}) = 0$ ,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - E \right) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (40)$$

gdzie  $\Delta$  - operator Laplace'a. We współrzędnych kartezjańskich  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ .

- Rozwiązaniem równania (40) jest funkcja

$$\psi_k(\vec{r}) = C e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (41)$$

gdzie  $\vec{k}$  - dowolny **wektor falowy**. Rozwiązanie (41) nazywamy **płaską falą**, która przemieszcza się w kierunku wektora  $\vec{k}$ . Stała  $C$  powinna być wyznaczona z warunku unormowania funkcji falowej. Dlatego zakładamy, że elektron znajduje się w dużej objętości  $V$ . Wtedy  $C = 1/\sqrt{V}$ .

- Funkcja

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (42)$$

opisuje **stan swobodnego elektronu**.

- Funkcja falowa, która jest zależna od czasu

$$\Psi_k(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t} \quad (43)$$

– odpowiada równaniu fali z częstością kołową  $\omega = E/\hbar$

- Gęstość prawdopodobieństwa  $|\psi_k(\vec{r})|^2 = \frac{1}{V}$  - stała  $\Rightarrow$  **Cząstkę można wykryć z jednakowym prawdopodobieństwem we wszystkich punktach przestrzeni**
- Po podstawieniu (42) w (40) znajdujemy energię swobodnego elektronu w stanie  $\vec{k}$

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (44)$$

- Średnia wartość pędu w stanie  $\vec{k}$

$$\vec{p} = \int \psi_k^*(\vec{r}) (-i\hbar\vec{\nabla}) \psi_k(\vec{r}) d^3r = \hbar\vec{k} \quad (45)$$

- Funkcja falowa (42) jest **własną funkcją operatora pędu**:

$$(-i\hbar\vec{\nabla}) \psi_k(\vec{r}) = \vec{p} \psi_k(\vec{r}) \quad (46)$$

To oznacza, że **swobodny elektron w stanie (42) ma pewną wartość pędu  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . Natomiast jego położenie w przestrzeni absolutnie nie jest wyznaczone.**

- Niezdolność do przewidzenia położenia cząstki swobodnej w mechanice kwantowej jest związana z tym, że pęd ma pewna wartość
- Zasada nieoznaczoności stwierdza, że **położeniu i pędowi cząstki nie można równocześnie przepisać wartości pomiarowych z nieograniczoną dokładnością:**

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad (47)$$

$$\Delta y \Delta p_y \geq \hbar \quad (48)$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \hbar \quad (49)$$

- Niemożliwość ustalenia pewnych wartości położenia i pędu w dowolnie wybranym stanie  $\psi$  jest związana z tym, że operatory  $\vec{r}$  i  $\hat{p}$  nie komutują. W wyniku tego funkcja falowa  $\psi$  nie może być jednocześnie własną funkcją operatora  $\vec{r}$  i operatora  $\hat{p}$ .

- Zasada zachowania pędu jest związana z symetrią translacji w przestrzeni  
⇒ Jeśli hamiltonian  $\hat{H}$  nie zmienia się przy zamianie  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}$ , gdzie  $\vec{a}$  - dowolny wektor, to pęd jest zachowany
- W mechanice kwantowej to oznacza, że operator pędu  $\hat{p}$  komutuje z hamiltonianem,  $[\hat{p}, \hat{H}] = 0$ , a funkcje własne operatora  $\hat{p}$  są także funkcjami własnymi operatora  $\hat{H}$
- Przykład 1. Funkcje własne operatora  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . Równanie na funkcje własne i wartości własne

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi \quad (50)$$

Rozwiązaniem jest fala biegnąca  $\psi(x) = e^{ik_x x}$ , gdzie  $k_x = p_x/\hbar$

- Przykład 2: 1D hamiltonian nie zmienia się przy inwersji,  $x \rightarrow -x$  dla  $U(x) = U(-x)$ . Operator inwersji oznaczmy  $\hat{I}$ . Z definicji,  $\hat{I}\psi(x) = \psi(-x)$ . Symetria względem inwersji oznacza  $[\hat{I}, \hat{H}] = 0$ . Znajdziemy funkcje własne i wartości własne operatora  $\hat{I}$

$$\hat{I}\psi = I\psi \quad (51)$$

Dwa rozwiązania: (1) symetryczne  $\psi_1(x) = \psi_1(-x)$ ,  $I_1 = 1$ ; (2) antysymetryczne  $\psi_2(x) = -\psi_2(-x)$ ,  $I_2 = -1$ .

- Operator momentu pędu cząstki

$$\hbar \hat{\ell} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$$

- Przejście od współrzędnych kartezjańskich  $(x, y, z)$  do sferycznych  $(r, \theta, \varphi)$ :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta \quad (52)$$

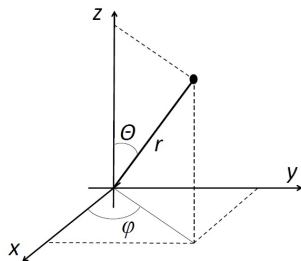
- Składowy operatora  $\hat{\ell}$  w sferycznych współrzędnych

$$\hat{\ell}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \hat{\ell}_{\pm} = e^{\pm i\varphi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (53)$$

gdzie  $\hat{\ell}_{\pm} = \hat{\ell}_x \pm i\hat{\ell}_y$ .

- Funkcje własne operatora  $\hat{\ell}_z$ :  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ , wartości własne:  $\ell_z = m$ , przy tym  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  ( $m$  - magnetyczna liczba kwantowa)
- Wartość momentu pędu można scharakteryzować poprzez wartość własną operatora kwadratu pędu  $\hat{\ell}^2 = \hat{\ell}_z^2 + \hat{\ell}_+ \hat{\ell}_- - \hat{\ell}_z$ . Posługując (53) można znaleźć

$$\hat{\ell}^2 = - \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \quad (54)$$



- Operator  $\hat{l}^2$  komutuje z  $\hat{l}_z$ . Operatory  $\hat{l}_x$  i  $\hat{l}_y$  nie komutują z  $\hat{l}_z$  i nie komutują między sobą.
- Dowolnie wybrana oś z - **oś kwantyzacji**
- Funkcje własne operatorów  $\hat{l}^2$  i  $\hat{l}_z$  - harmoniki sferyczne  $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ ,  $\hat{l}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}$ , gdzie  $\ell$  i  $m$  - **orbitalna i magnetyczna liczby kwantowe**,  $\ell(\ell + 1)$  - **wartości własne** operatora  $\hat{l}^2$ .
- Przy danej wartości  $\ell$  magnetyczna liczba kwantowa  $m$  jest ograniczona,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$

## Podsumowanie

**W stanie z pewnym  $\ell$  ( $\ell$  - orbitalna liczba kwantowa) - tzn. w stanie z pewnym momentem orbitalnym, tylko składowa  $l_z$  ma pewną wartość  $l_z = m$  ( $m$  - magnetyczna liczba kwantowa) oraz kwadrat momentu pędu (operator  $\hat{l}^2$ ) ma pewną wartość  $\ell(\ell + 1)$ . Natomiast składowe  $l_x$  i  $l_y$  nie mają pewnych wartości.**

- Równanie Schrödingera dla elektronu w polu protona,  $U(\vec{r}) = -e^2/r$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e^2}{r} - E \right) \psi = 0 \quad (55)$$

gdzie  $m_0$  - masa elektronu.

Potencjał  $U(\vec{r})$  ma symetrię kulistą. Dlatego wykorzystamy współrzędne sferyczne  $(r, \theta, \varphi)$ . W tych współrzędnych operator Laplace'a

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\ell}^2}{r^2} \quad (56)$$

gdzie  $\hat{\ell}$  - operator momentu pędu  $\hat{\ell} = -i\hbar\vec{r} \times \nabla$ . Operator  $\hat{\ell}^2$  został przedstawiony we współrzędnych sferycznych.

- W polu potencjału o symetrii kulistej kwadrat momentu pędu  $\hat{\ell}^2$  jest zachowany. Dlatego funkcja własna operatora  $\hat{\ell}^2$  jest także funkcją własną hamiltonianu.
- Funkcje własne operatora  $\hat{\ell}^2$  - harmoniki sferyczne  $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ , gdzie  $\ell$  i  $m$  - orbitalna i magnetyczna liczby kwantowe. Wartości własne operatora  $\hat{\ell}^2$  są określone równaniem

$$\hat{\ell}^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (57)$$



- Podstawiamy w równaniu (55)  $\psi(r, \theta, \varphi) = f(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ , gdzie  $f(r)$  - funkcja radialna, i dostajemy równanie dla  $f(r)$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) - \frac{e^2}{r} - E \right] f = 0 \quad (58)$$

Przy  $r \rightarrow 0$  z tego równania znajdziemy  $f(r) \sim r^\ell$ . Przy  $r \rightarrow \infty$  i  $E < 0$  znajdziemy asymptotę  $f(r) \sim e^{-\kappa r}$ , gdzie  $\kappa = \sqrt{-2m_0 E}/\hbar$ .

- Podstawiamy w (58)  $f(r) = r^\ell e^{-\kappa r} w(r)$ . W wyniku otrzymujemy równanie na funkcję  $w(r)$

$$r w'' + 2(\ell + 1 - \kappa r) w' + \left( \frac{2m_0 E}{\hbar^2} - 2(\ell + 1)\kappa \right) w = 0 \quad (59)$$

- Rozwiązaniem równania (59) jest *funkcja hipergeometryczna*

$$w(r) = F\left( -\frac{\hbar}{\sqrt{-2m_0 E}} + \ell + 1, 2\ell + 2, \frac{2r\sqrt{-2m_0 E}}{\hbar} \right) \quad (60)$$

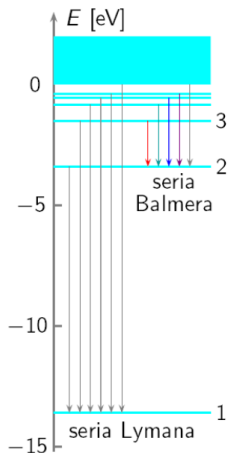
Funkcja hipergeometryczna  $F(\alpha, \gamma, z)$  nie ma rozbieżności przy  $r \rightarrow \infty$  jeśli  $\alpha$  - całkowita liczba ujemna. Dlatego oznaczymy  $n = \hbar/\sqrt{-2m_0 E}$ , gdzie stała  $n$  - **główna liczba kwantowa**, i wprowadzimy ograniczenie  $\ell \leq n - 1$ .

- Energia stanów stacjonarnych jest skwantyzowana i zależy tylko od głównej liczby kwantowej

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (61)$$

Natomiast funkcja falowa  $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$  zależy od wszystkich liczb kwantowych. Przy tym  $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ ,  $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$ .

## Widma atomu wodoru



Linie **serii Balmera** — przejścia do poziomu  $n = 2$



Widmo **emisyjne** — emisja fotonu

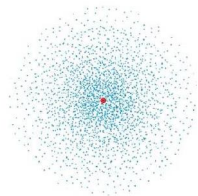


Widmo **ciągłe** emitowane przez ciało doskonale czarne

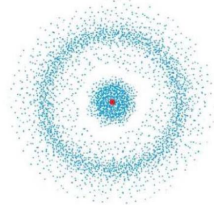


Widmo **absorpcyjne** — pochłanianie fotonów z widma ciągłego (Color Science)

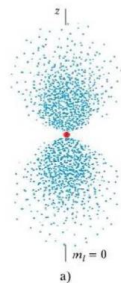
## Rozkład prawdopodobieństwa $|\psi|^2$



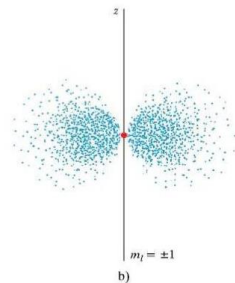
$$n = 1, l = 0, m_l = 0$$



$$n = 2, l = 0, m_l = 0$$



$$n = 2, l = 1, m_l = 0 \text{ i } m_l = \pm 1$$



- Elektron ma własny moment pędu (spin)  $\vec{s}$ , który nie jest związany z jego ruchem. Wartość spinu elektronu jest równa  $s = \frac{1}{2}$  w jednostkach  $\hbar$ .
- Stan elektronu może być określony jako stan, w którym z-składowa spinu  $s_z$  przyjmuje jedną z dwóch możliwych projekcji na wybraną **oś kwantyzacji** (oś z). Odpowiednio, są dwa stany elektronowe, w których  $s_z = +\frac{1}{2}$  albo  $s_z = -\frac{1}{2}$  (w jednostkach  $\hbar$ ). Będziemy mówili o tych stanach: "spin-góra" i "spin-dół".
- Wprowadzimy wektor stanu - **spinor** - w postaci  $\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$ , gdzie wielkości  $\varphi$  i  $\chi$  - amplitudy prawdopodobieństwa tego, że elektron jest w stanie spin-góra lub spin-dół (dlatego  $|\varphi|^2 + |\chi|^2 = 1$ ).
- Operator spinu  $\hat{\sigma}$  - macierz  $2 \times 2$ , która działa w przestrzeni spinorów. Składowe wektora  $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$  - macierze Pauliego

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (62)$$

- Spinory  $\psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  i  $\psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  - stany własne operatora  $\hat{\sigma}_z$ . Odpowiednio, wartości własne tego operatora  $\sigma_{\uparrow, \downarrow} = \pm 1$ .
- Elektron ma własny moment magnetyczny  $\vec{\mu}$ , który jest związany z jego spinem,  $\vec{\mu} = -2\mu_B \vec{s}$ , gdzie  $\mu_B = |e|\hbar/2mc =$  magneton Bohra.

- W nierelatywistycznej mechanice kwantowej funkcja falowa elektronu może być przedstawiona spinorem  $\psi(\vec{r})$ , który ma dwie składowe - amplitudy prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w stanie spin-góra w punkcie  $\vec{r}$  lub spin-dół w punkcie  $\vec{r}$ .
- W hamiltonianie (2) nie ma operatorów spinu, ale przy wprowadzeniu pola magnetycznego  $\vec{B}$  trzeba uwzględnić oddziaływanie momentu magnetycznego elektronu  $\vec{\mu}$  z zewnętrznym polem  $\vec{B}$ . Dlatego hamiltonian, który opisuje oddziaływanie elektronu z polem magnetycznym powinien mieścić energię tego oddziaływania (energię Zeemana)

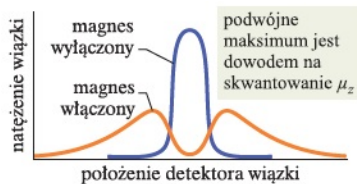
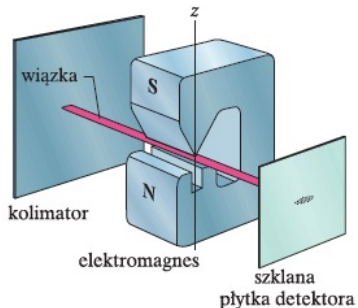
$$\hat{H}_z = -\frac{e\hbar}{mc} \hat{\sigma} \cdot \vec{B}. \quad (63)$$

- Relatywistyczna mechanika kwantowa uwzględnia spin. W granice  $v \ll c$  równania relatywistycznej mechaniki kwantowej przyjmują postać równania (2). Poprawka relatywistyczna do tego równania, związana z potencjałem  $U(\vec{r})$  jest nazywana **oddziaływaniem spin-orbita**

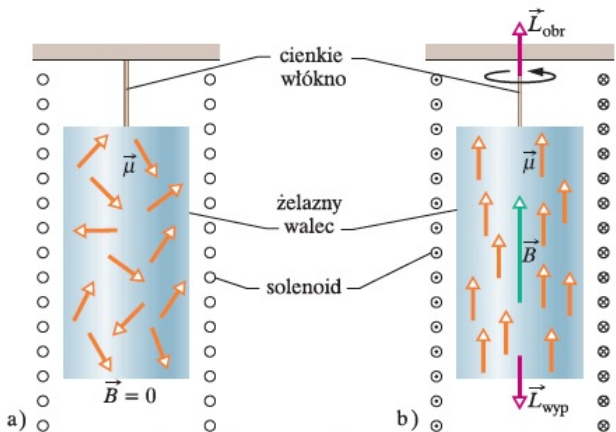
$$\hat{H}_{so} = -\frac{i\lambda_c^2}{4} [\hat{\sigma} \times (\nabla U)] \cdot \nabla \quad (64)$$

gdzie  $\lambda_c = \hbar/mc$  - Comptonowska długość fali elektronu.

# Doświadczenie Sterna-Gerlacha



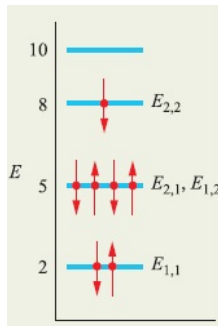
# Doswiadczenie Einsteina-de Haasa



uporządkowanie wektorów momentów magnetycznych rozkręca walec

- Dla układu z pewną ilością jednakowych cząstek kwantowych stosuje się dwie różny statystyki
- Dla cząstek ze spinem całkowitym  $s = 0, 1, \dots$  - **statystyka Bosego-Einsteina**. W tej statystyce dowolna ilość cząstek może być w tym samym stanie kwantowym
- Dla cząstek ze spinem połówkowym  $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$  - **statystyka Fermiego-Diraca** - tylko jedna cząstka może być w tym samym stanie kwantowym
- Statystyka Fermiego-Diraca opiera się na **zasadę Pauliego**:

**W dowolnym układzie nie może być dwóch cząstek w tym samym stanie kwantowym, tzn., w stanie z tymi samymi liczbami kwantowymi**



Wypełnienie elektronami stanów dwuwymiarowej jamy kwantowej (każdy stan jest scharakteryzowany przez 2 liczby kwantowe  $n_1$  i  $n_2$ , które przyjmują wartości  $1, 2, \dots$ )



- Atom składa się z jądra i elektronów. Jądro mieści  $Z$  protonów ( $Z$  - **liczba atomowa**) i  $(A - Z)$  neutronów ( $A$  - **liczba masowa**). Obojętny atom ma  $Z$  elektronów.
- W oznaczeniu pierwiastków umieszczamy wartość  $Z$ . Na przykład,  ${}_{11}\text{Na}$  oznacza, że dla atomu sodu  $Z = 11$ .
- Hamiltonian elektronu w atomie można przedstawić

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_0} + U(r) \quad (65)$$

gdzie  $U(r)$  - energia potencjalna, która składa się z potencjału jądra  $U_0(r) = -\frac{Ze^2}{r}$  oraz potencjału oddziaływania Coulombowskiego z innymi elektronami.

- Hamiltonian (65) ma symetrię kulistą. Dlatego stany elektronowe są określone przez liczby kwantowe  $n, \ell, m, s$ , gdzie  $n = 1, 2, \dots$  - główna liczba kwantowa,  $\ell = 0, 1, \dots, (n - 1)$  - orbitalna liczba kwantowa,  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$  - magnetyczna liczba kwantowa,  $s = \pm 1/2$  - spinowa liczba kwantowa.
- Stan elektronu z  $\ell = 0$  -  $s$ -stan,  $\ell = 1$  -  $p$ -stan,  $\ell = 2$  -  $d$ -stan,  $\ell = 3$  -  $f$ -stan, itd.
- Przykład: Konfiguracja elektronowa atomu  ${}_{14}\text{Si}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  - oznacza, że na powłoce  $n = 1$  znajduje się 2 elektrony w  $s$ -stanie, na powłoce  $n = 2$  są 2 elektrony w  $s$ -stanie i 6 elektronów w  $p$ -stanie, na powłoce  $n = 3$  są 2 elektrony w  $s$ -stanie i 2 elektrony w  $p$ -stanie.

- Atom jak całość może mieć niezerowy orbitalny moment pędu  $\vec{L}$  oraz spinowy moment pędu  $\vec{S}$ . Całkowity moment pędu atomu jest  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .
- Oddziaływanie spin-orbita łamie oddzielne zachowanie  $\vec{L}$  i  $\vec{S}$ , ale całkowity moment pędu  $\vec{J}$  atomu zostaje zachowany
- Oddziaływanie spin-orbita rozszczepia poziom z pewnym  $L$  i  $S$  na oddzielne poziomy, w których  $J$  przyjmuje wartości od  $(L + S)$  do  $|L - S|$ . Każdy z tych poziomów jest  $(2J + 1)$ -krotne zdegenerowany (degeneracja odpowiada różnym kierunkom wektora  $\vec{J}$ )  
Przykład: Poziom z  $L = 1$  i  $S = 1/2$  przy uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita zostaje rozszczepiony na 2 poziomy: jeden z momentem  $J = 3/2$  i drugi z  $J = 1/2$ .
- Stan atomu (czyli "term widmowy atomu") oznaczamy literą odpowiednio do wartości  $L$ , z lewej strony u góry - wartość  $2S + 1$ , z prawej strony w dołu - wartość  $J$ . Na przykład, term  $^2P_{3/2}$  oznacza stan atomu z  $L = 1$ ,  $S = 1/2$  i  $J = 3/2$ .
- Przy jednakowej konfiguracji elektronowej wartości  $L$  i  $S$  mogą różnić się. Najmniejszą energię ma term atomowy o największej możliwej przy danej konfiguracji elektronowej wartości  $S$  oraz największej możliwej dla danego  $S$  wartości  $L$  (reguła Hunda).

- Rozważmy równanie falowe mechaniki kwantowej

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right) \Psi(\vec{r}, t) = 0, \quad (66)$$

z hamiltonianem elektronu swobodnego  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m}$

- Równanie falowe (66) nie zmienia się przy globalnej transformacji cechowania (zmiany fazy czyli rotacji w płaszczyźnie zespolonej)

$$\Psi \rightarrow \mathcal{U}\Psi, \quad \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right) \rightarrow \mathcal{U}\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right)\mathcal{U}^{-1} = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right), \quad (67)$$

gdzie  $\mathcal{U} = e^{ie\phi}$  - operator unitarny,  $\mathcal{U}^\dagger = \mathcal{U}^{-1}$ , zdefiniowany jak operator zmiany fazy funkcji falowej. "Globalny" oznacza, że operator  $\mathcal{U}$  nie zależy ani od  $t$ , ani od  $\vec{r}$ .

- Równanie (66) zmienia się przy *lokalnej transformacji*,  $\mathcal{U}(\vec{r}, t) = e^{ie\phi(t, \vec{r})}$ , ponieważ lokalna transformacja generuje **pole cechowania** (*gauge field*)

$$\begin{aligned} e^{ie\phi} \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \right] e^{-ie\phi} &= i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} - ie \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \vec{\nabla} - ie(\vec{\nabla}\phi) \right]^2 \\ &= i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{ie\varphi_g}{\hbar} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \vec{\nabla} - \frac{ie\vec{A}_g}{\hbar c} \right)^2 \end{aligned} \quad (68)$$

gdzie  $\varphi_g = \hbar \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)$  i  $\vec{A}_g = \hbar c (\vec{\nabla} \phi)$  - skalarny i wektorowy potencjały pola cechowania.

- Równanie falowe nie zmienia się przy lokalnej transformacji jeśli my **wprowadzimy w równanie falowe pole elektromagnetyczne** przez potencjały pola  $(\varphi, \vec{A})$

$$\hat{H} = e\varphi + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \vec{\nabla} - \frac{ie\vec{A}}{\hbar c} \right)^2 \quad (69)$$

i przy przekształceniu lokalnym potencjał pola elektromagnetycznego także ulega zmianie

$$\varphi \rightarrow \varphi + \hbar \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad \vec{A} \rightarrow \vec{A} - \hbar c \vec{\nabla} \phi \quad (70)$$

Innymi słowy, potencjały pola elektromagnetycznego są określone z dokładnością do transformacji cechowania (70)

- Transformacja cechowania nie ma wpływu na wartości natężenia pola elektrycznego  $\vec{\mathcal{E}}$  i magnetycznego  $\vec{B}$ :

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{E}} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{A} - \hbar c \vec{\nabla} \phi) - \vec{\nabla} \left( \varphi + \hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \varphi \\ \vec{B} &= \text{rot} (\vec{A} - \hbar c \vec{\nabla} \phi) = \text{rot} \vec{A} \end{aligned} \quad (71)$$

- Przyjmując do uwagi oddziaływanie pola magnetycznego ze spinem dostajemy ostatecznie **hamiltonian elektronu w polu elektrycznym i magnetycznym, przedstawionym przez potencjały pola  $(\varphi, \vec{A})$**

$$\hat{H} = e\varphi - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \vec{\nabla} - \frac{ie\vec{A}}{\hbar c} \right)^2 + 2\mu_B \hat{\sigma} \cdot \vec{B} \quad (72)$$

- Pole elektromagnetyczne wprowadziliśmy jak pole cechowania dla zachowania symetrii lokalnej transformacji fazy funkcji falowej**

- Rozważmy równanie Schrödingera dla stanu stacjonarnego elektronu w stałym polu magnetycznym wzdłuż osi  $z$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \vec{\nabla} - \frac{ie\vec{A}}{\hbar c} \right)^2 + 2\mu_B \hat{\sigma}_z B - E \right] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (73)$$

- Potencjał wektorowy  $\vec{A}$  dla pola  $\vec{B} = (0, 0, B)$  wybieramy w postaci (cechowanie Landaua)

$$\vec{A} = (-yB, 0, 0) \quad (74)$$

- Po podstawieniu (74) do równania (73) otrzymujemy

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{ie\hbar y B}{mc} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e^2 y^2 B^2}{2mc^2} + 2\mu_B \hat{\sigma}_z B - E \right] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (75)$$

- Ponieważ w równaniu (75) nie wchodzi  $x$  i  $z$ , a tylko ich pochodne, możemy zrobić podstawienie

$$\psi(\vec{r}) = e^{ik_x x + ik_z z} \chi(y) \quad (76)$$

- Podstawiając (76) do (75) dostajemy równanie dla funkcji  $\chi(y)$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{m\omega_B^2 (y - y_0)^2}{2} - \varepsilon \right] \chi(y) = 0 \quad (77)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenia

$$\omega_B = \frac{|e|\hbar B}{mc}, \quad y_0 = \frac{\hbar c k_x}{eB}, \quad \varepsilon = E_{\uparrow, \downarrow} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \mp 2\mu_B B \quad (78)$$

Wielkość  $\omega_B$  - częstość kołowa klasycznego ruchu elektronu w polu magnetycznym.

- Równanie (77) jest równaniem liniowego oscylatora w mechanice kwantowej. Energia potencjalna elektronu w równaniu Schrödingera (77) jest  $U(y) = \frac{1}{2} m\omega_B^2 (y - y_0)^2$ .
- Wprowadzimy bezwymiarową odległość  $\xi = (y - y_0)/\ell_B$ , gdzie  $\ell_B = \sqrt{\hbar c / |e|B}$  - **długość magnetyczna**. Równanie (77) w nowych zmiennych może być przedstawiono

$$\left( \frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \tilde{\varepsilon} \right) \chi(\tilde{y}) = 0, \quad (79)$$

gdzie  $\tilde{\varepsilon} = 2\varepsilon / \hbar\omega_B$  - bezwymiarowa energia oscylatora.

- Przy  $\xi = \pm\infty$  równanie (79) daje asymptotę  $\chi \sim e^{-\xi^2/2}$ . Dlatego szukamy rozwiązanie równania (79) w postaci  $\chi(\xi) = e^{-\xi^2/2}\lambda(\xi)$ , i dla funkcji  $\lambda(\xi)$  znajdziemy równanie

$$\frac{d^2\lambda}{d\xi^2} - 2\xi\frac{d\lambda}{d\xi} + (\tilde{\varepsilon} - 1)\lambda = 0 \quad (80)$$

Przy  $\tilde{\varepsilon} > 1$  oraz  $\tilde{\varepsilon} - 1 = 2n$ , gdzie  $n = 0, 1, 2, \dots$  równanie (80) jest równaniem dla **wielomianów Hermita**,  $\lambda(\xi) = \text{const } \mathcal{H}_n(\xi)$ . Tylko przy tych warunkach funkcja  $\chi(\xi)$  nie daje rozbieżności na dużych odległościach  $|\xi| \rightarrow \infty$ .

- Warunek  $\tilde{\varepsilon} - 1 = 2n$  oznacza  $\varepsilon = \hbar\omega_B(n + \frac{1}{2})$ . Wracając do energii  $E$  w równaniu (79) dostajemy **poziomy energii** (poziomy Landaua) elektronu ze spinem góra albo dół w jednorodnym polu magnetycznym

$$E_{n\uparrow,\downarrow}(k_z) = \hbar\omega_B \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \pm 2\mu_B B \quad (81)$$

Funkcja falowa elektronu w polu magnetycznym w kierunku osi  $z$

$$\psi_{nk_x k_z}(\vec{r}) = \text{const } e^{i(k_x x + k_z z)} e^{-(y-y_0)^2/2\ell_B^2} \mathcal{H}_n\left(\frac{y-y_0}{\ell_B}\right)$$

gdzie  $n, k_x, k_z$  - liczby kwantowe,  $y_0 = \hbar k_x / m\omega_B$ .