

12. Mechanika kwantowa

Rzeszów University of Technology

16 czerwca 2023

- 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

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

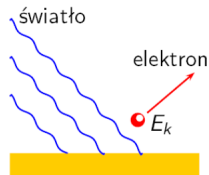
$$\text{Pęd fotonu } p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

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

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

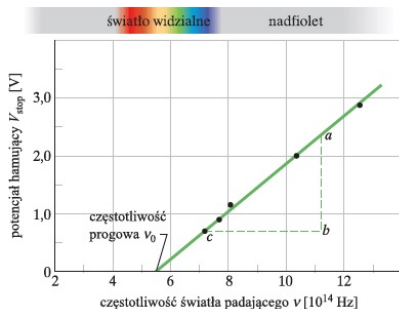
Równanie Einsteina - zachowanie energii w zjawisku fotoelektrycznym

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

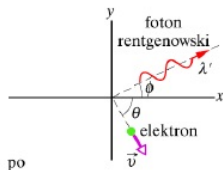
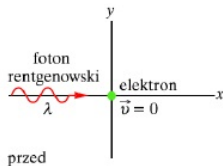
gdzie Φ -praca wyjścia elektronu

Fizyka kwantowa wyjaśniła zjawisko fotoelektryczne

(nagroda Nobla, 1921)

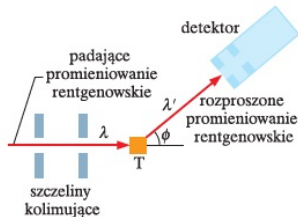


Doświadczenie Comptona



Przesunięcie Comptonowskie
zależy od kąta ϕ

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



Zachowanie energii i pędu:

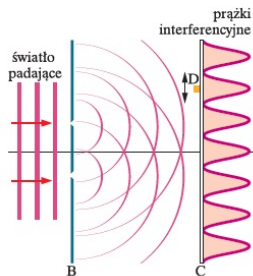
$$h\nu = h\nu' + E_k$$

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

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

gdzie $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$ (współczynnik Lorentza)

Światło jako fala w doświadczeniu Younga



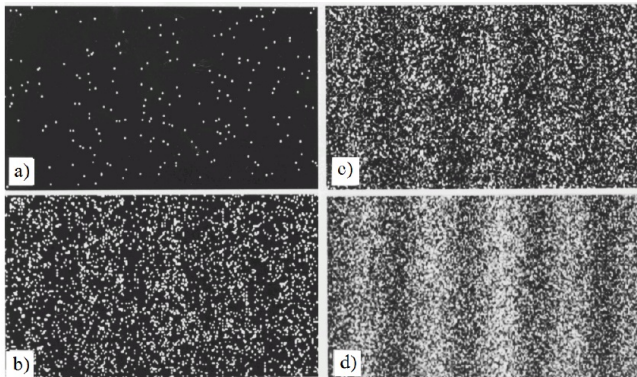
Światło jako cząstka w doświadczeniu fotoelektrycznym i rozpraszaniu Comptonowskim

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 komorze pęcherzykowej

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



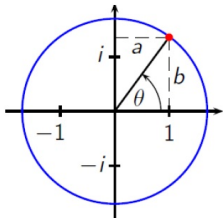
- **Efekt fotoelektryczny** (wybijanie elektronów z powierzchni metalu pod wpływem pola elektromagnetycznego) nie jest zgodny z fizyką klasyczną: strumień wybitych elektronów od powierzchni nie zależy od natężenia pola, natomiast zależy od częstości fali elektromagnetycznej, a dla małych częstości (niżej 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 ω - 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 moment 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 moment t elektron znajduje się w punkcie \vec{r} .



Płaszczyzna liczb
zespolonych

Definicje

Liczba zespolona z ma postać:

$$z = a + ib,$$

gdzie a, b są rzeczywiste,

i jest liczbą urojoną: $i^2 = -1$

z^* — **liczba sprzężona** do z :

$$z^* = a - ib$$

Wartość **bezwzględna** liczby z :

$$|z| = \sqrt{z z^*}$$

- $|z|^2 = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2$

- Postać geometryczna:

$$z = |z|(\cos \theta + i \sin \theta) = |z|e^{i\theta}$$

np. pierwiastki liczby -1 :

$$i = e^{i\pi/2}, \quad -i = e^{-i\pi/2}$$

- 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,

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

\hat{H} - operator Hamiltona (hamiltonian), w którym m - masa elektronu, Δ - 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 znalezienia cząstki w objętości $d\Omega$ pobliżu 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: $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$, operator położenia cząstki $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$, operator momentu pędu $\hat{\vec{M}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}}$.

- 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 rozwiązanie

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

gdzie C_1 i C_2 - stałe.

- Przy $|x| > L/2$ rozwiązaniem równania (4) jest $\psi(x) = 0$.
- Ciągłość funkcji $\psi(x)$ przy $x = \pm \frac{L}{2}$ ma miejsce, jeśli w równaniu (6) $\psi(x = \pm \frac{L}{2}) = 0$. 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 energię elektronu w n -stanie z funkcją falową $\psi_n(x)$

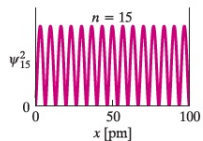
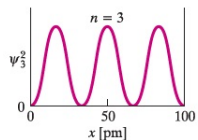
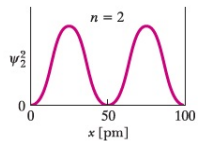
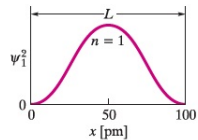
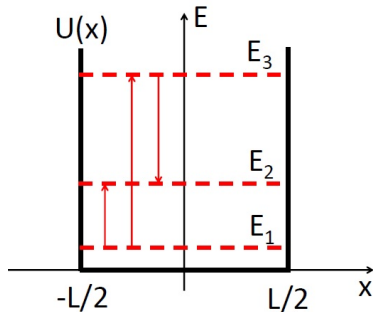
$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \quad (10)$$

Wynik ostateczny: *Elektron w studni potencjału może znajdować się w stanach, przedstawionych funkcją falową*

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin[k_n(x + L/2)].$$

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



- 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 rozwiązanie

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

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 κ 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

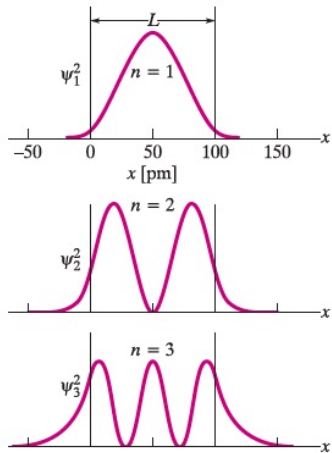
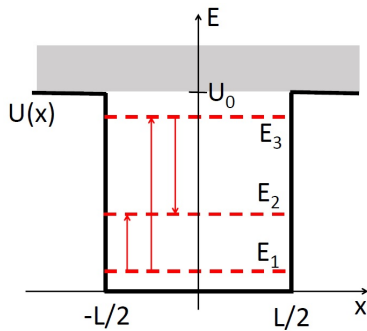
$$\psi_a(x) = \begin{cases} -C_3 e^{-\kappa x}, & x < -L/2 \\ 2C_1 \sin(kx), & |x| < L/2 \\ C_3 e^{\kappa x}, & x > L/2 \end{cases} \quad (23)$$

gdzie

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

- Równanie dla energii antysymetrycznych stanów E_n^a

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



- 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 ψ_a i ψ_s elektron należy jednocześnie do dwóch jam. Nazywamy to **spłątaniem kwantowym**.

Przechodzenie cząstki przez barierę potencjału

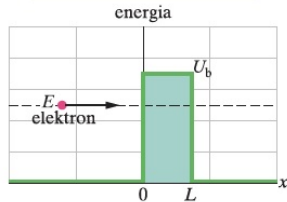
- Rozważmy zderzenie elektronu z barierą grubości L . Hamiltonian ma postać

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

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**

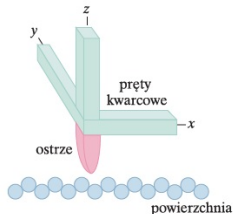
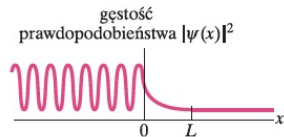
Z równań (32) i (33) znajdziemy

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

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

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

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



Skaningowy mikroskop tunelowy (STM)

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

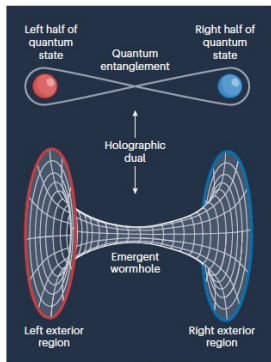


Figure 1 | An emergent wormhole in a quantum computer. Quantum systems can display a non-classical pattern of correlations, even when the parts are separated by long distances, because of a property known as quantum entanglement. The holographic principle tells us that some non-gravitational quantum states have an alternative description in terms of higher-dimensional gravitational states. This alternative description is known as a holographic dual. Jafferis *et al.*¹ 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.

Quantum physics

- 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 dodawać, $\hat{c} = \hat{a} + \hat{b} = \hat{b} + \hat{a}$, 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 własną 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 $\int d^3r [\hat{a}^\dagger \psi(\vec{r})]^* \psi(\vec{r}) = \int d^3r \psi^*(\vec{r}) [\hat{a} \psi(\vec{r})]$.
- Jeśli $\hat{a} = \hat{a}^\dagger$, operator \hat{a} nazywamy operatorem **hermitowskim**. Wartości własne operatorów hermitowskich - wielkości rzeczywiste (w temu możemy upewnić się, jeżeli wybieramy ψ jako funkcje własne operatora \hat{a}).

W mechanice kwantowej operatory wielkości fizycznych są hermitowskimi.

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

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

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 $H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$, 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, sparametryzowanym przez wektor \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**.

W mechanice kwantowej operatory przekształcenia symetrii są unitarnymi.

- Operator wielkości fizycznej \hat{a} przy dowolnej transformacji unitarnej \hat{T} transformuje w taki sposób: $\hat{a} \rightarrow \tilde{\hat{a}} = \hat{T} \hat{a} \hat{T}^{-1}$
- 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 ψ 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 Δ - 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} jest równa $\vec{p} = \hbar\vec{k}$:

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

- 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 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 ψ jest związana z tym, że operatory \hat{r} i \hat{p} nie komutują. W wyniku tego funkcja falowa ψ nie może być jednocześnie własną funkcją operatora \hat{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 bieżąca $\psi(x) = e^{ik_x x}$, 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 $\hat{\mathcal{I}}$. Z definicji, $\hat{\mathcal{I}}\psi(x) = \psi(-x)$. Symetria względem inwersji oznacza $[\hat{\mathcal{I}}, \hat{H}] = 0$. Znajdziemy funkcje własne i wartości własne operatora $\hat{\mathcal{I}}$

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

Istnieją dwa rozwiązania równania (51):

- symetryczne: $\psi_1(x) = \psi_1(-x)$, $\mathcal{I}_1 = 1$,
- antysymetryczne: $\psi_2(x) = -\psi_2(-x)$, $\mathcal{I}_2 = -1$.

- Operator momentu pędu cząstki

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

- Przejdzie od współrzędnych kartezjańskich (x, y, z) do sferycznych (r, θ, φ) :

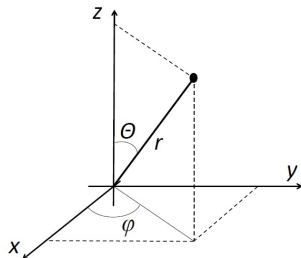
$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta \quad (52)$$

- Składowy operator $\hat{\ell}$ 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{l}_z : $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, wartości własne: $l_z = m$, przy tym $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
- Wartość momentu pędu można scharakteryzować poprzez wartość własną operatora kwadratu pędu $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$. 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 $\hat{\ell}^2$ komutuje z $\hat{\ell}_z$.
- Operatory $\hat{\ell}_x$ i $\hat{\ell}_y$ nie komutują z $\hat{\ell}_z$ i nie komutują między sobą.
- Dowolnie wybrana oś z - **oś kwantyzacji**
- Funkcje własne operatorów $\hat{\ell}^2$ i $\hat{\ell}_z$ - *harmoniki sferyczne* $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$,

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

gdzie ℓ i m - **orbitalna i magnetyczna liczby kwantowe**, $\ell(\ell + 1)$ - **wartości własne** operatora $\hat{\ell}^2$.

- Przy danej wartości ℓ magnetyczna liczba kwantowa m jest ograniczona,
 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$

Podsumowanie

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

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

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

Potencjał $U(\vec{r})$ ma symetrię kulistą. Dlatego wykorzystamy współrzędne sferyczne (r, θ, φ) . 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 ℓ 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 równanie (55) $\psi(r, \theta, \varphi) = f(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$, gdzie $f(r)$ - funkcja radialna, i dostajemy równanie dla $f(r)$

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

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 $\kappa = \sqrt{-2mE}/\hbar$.

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

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

- Rozwiązaniem równania (59) jest *funkcja hipergeometryczna*

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

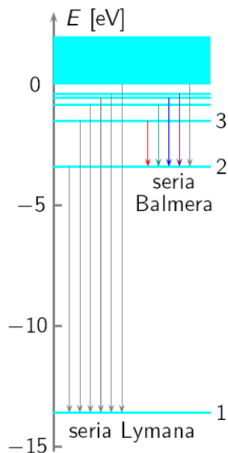
Funkcja hipergeometryczna $F(\alpha, \gamma, z)$ nie ma rozbieżności przy $r \rightarrow \infty$ jeśli α - całkowita liczba ujemna. Dlatego oznaczymy $n = \hbar/\sqrt{-2mE}$, gdzie stała n - **główna liczba kwantowa**, i wprowadzimy ograniczenie $\ell \leq n - 1$.

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

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

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

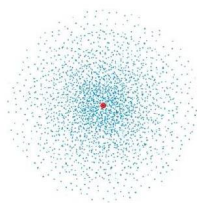


Widmo **ciągłe** emitowane przez ciało doskonale czarne

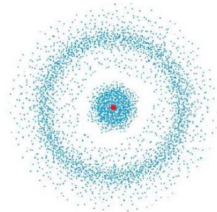


Widmo **absorpcyjne** — pochłanianie fotonów z widma ciągłego (Color Science)

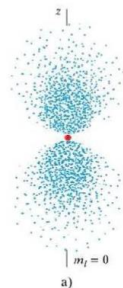
Rozkład prawdopodobieństwa $|\psi|^2$



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

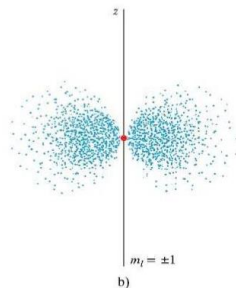


$$n = 2, l = 0, m_l = 0$$



$$m_l = 0$$

a)



$$m_l = \pm 1$$

b)

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

- Elektron ma własny moment pędu (spin) \vec{s} , który nie jest związany z jego ruchem. Wartość spinu elektronu jest równa $s = 1/2$ 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 φ i χ - amplitudy prawdopodobieństwa tego, że elektron jest w stanie spin-góra lub spin-dół (dlatego $|\varphi|^2 + |\chi|^2 = 1$).
- Operator spinu $\hat{\vec{\sigma}}$ - macierz 2×2 , która działa w przestrzeni spinorów. Składowe wektora $\hat{\vec{\sigma}} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ - 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)

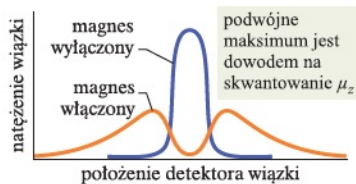
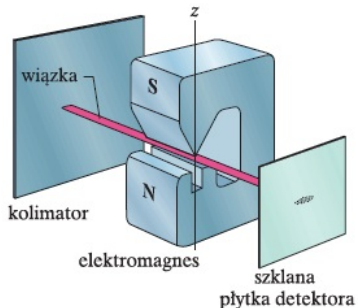
$$\hat{H}_z = -\frac{e\hbar}{mc} \hat{\sigma} \cdot \vec{B}. \quad (63)$$

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

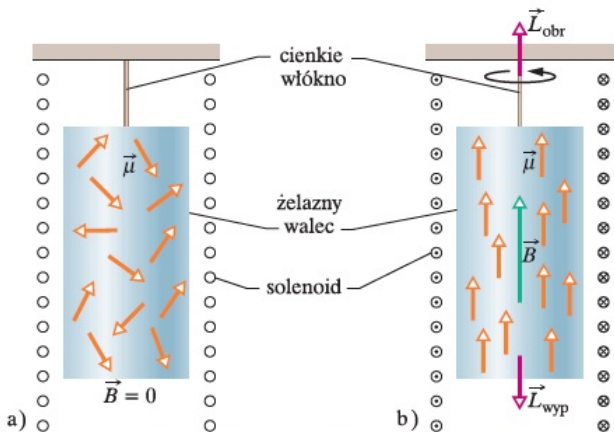
$$\hat{H}_{so} = -\frac{i\lambda_c^2}{4} [\hat{\sigma} \times (\nabla U)] \cdot \nabla \quad (64)$$

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

Doświadczenie Sterna-Gerlacha



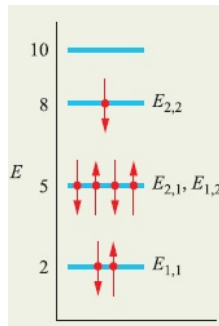
Doswiadczenie Einsteina-de Haasa



uporządkowanie wektorów momentów magnetycznych rozkręca walec

- Dla układu z pewną ilością jednakowych cząstek kwantowych stosuje się dwie różne 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 połowkowym $s = 1/2, 3/2, \dots$ - **statystyka Fermiego-Diraca** - tylko jedna cząstka może być w tym samym stanie kwantowym
- Statystyka Fermiego-Diraca opiera się na **zasadzie 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 - **liczna 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

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

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, l, m, s , gdzie $n = 1, 2, \dots$ - główna liczba kwantowa, $l = 0, 1, \dots, (n-1)$ - orbitalna liczba kwantowa, $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ - magnetyczna liczba kwantowa, $s = \pm 1/2$ - spinowa liczba kwantowa.
- Stan elektronu z $l = 0$ - s -stan, $l = 1$ - p -stan, $l = 2$ - d -stan, $l = 3$ - 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)

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

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

- Równanie (66) zmienia się przy *lokalnej transformacji*, $U(\vec{r}, t) = e^{ie\phi(t, \vec{r})}$, 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 $\varphi_g = \hbar(\partial_t \phi)$ 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 (φ, \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 (φ, \vec{A})**

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

- 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 równanie (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 ω_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, $y_0 = \hbar k_x / m\omega_B$.