

## Wstęp do relatywistycznej mechaniki kwantowej

### I. Rys historyczny (na gruncie fizyki nierelatywistycznej)

- (1) Doświadczenie Sterna- Gerlacha 1922, oryginalnie dla atomów złota przepuszczanych przez niejednorodne pole magnetyczne



(ze współczesnego doświadczenia z atomami cezu, Resnick & Holliday)

dyskretny obraz jest generalnie potwierdzeniem kwantowania momentu pędu (inaczej to obraz byłby rozciągnięty dla ciągłych wartości momentu pędu elektronu), ale .... atomy Au lub Cs mają w stanie podstawowym zamknięte powłoki i jeden elektron na powłoce ns, orbitalny moment pędu jest  $L=0$ , zatem wynik świadczy o istnieniu wewnętrznego momentu pędu elektronu i związanego z nim momentu magnetycznego

Energia potencjalna momentu magnetycznego  $\vec{\mu}$  w polu o indukcji  $\vec{B}$  to  $E = -\vec{\mu}\vec{B}$ , a siła odchylająca dla B w kierunku z to  $F = \mu_z \frac{dB}{dz}$  (siła = - grad. z potencjału);

tu: **tylko dwa rzuty  $m$  na oś z (!)**

(1) „Anomalny” efekt Zeemana – doświadczenie Uhlenbecka i Goudshmidta (1925)  
zaproponowanie elektronu jako „punktowego magnesu” -  
jeśli nie wiemy nic o spinie elektronu (formalnie dla atomów z całkowitym  $S=0$ ) to rozszczepienie poziomów energetycznych atomu w polu B (a tym samym rozszczepienie linii widmowych) jest dyktowane rzutem orbitalnego momentu (liczba kwantowa  $m$ ) magnetycznego na oś pola B (oś z),

$\Delta E = mB\mu_B$ , a z-składowa orbitalnego momentu magnetycznego  $\mu_{orb,z} = -m\mu_B$ ,  
magneton Bohra  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  ( $\sim 9 \cdot 10^{-24}$  J/T),  $m$  – liczba kwantowa orbitalnego momentu pędu

w ogólnym przypadku jest to bardziej skomplikowane, np. dla ciężkich atomów z jednym elektronem na powłoce s ( $l=0$ ) wyjaśnienie doświadczenia wymaga wprowadzenia czynnika giromagnetycznego (Landego)  $g_e=2$

$$\Delta E = m_s g_e B \mu_B,$$

wprowadzenie (w mechanice nierelatywistycznej) pojęcia spinu  $S$ , jako wewnętrznego momentu pędu elektronu i związanego z nim momentu magnetycznego zaproponował Pauli

$\vec{\mu}_s = 2\mu_B \vec{S}$  z liczbą kwantową rzutu spinu na oś z  $m_s = \pm 1/2$  i spinowym momentem magnetycznym  $\mu_s = -2m_s\mu_B$  ;

wartość czynnika giromagnetycznego można wyprowadzić wówczas jako

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

(dla jednego elektronu na zewnętrznej powłoce, np. wodór,  $l=0$ ,  $s=1/2$ , czyli  $L=0$ ,  $S=1/2$ ,  $J=1/2$ ,  $g=2$  )

## II. Elementy teorii momentu pędu (przypomnienie)

Operator momentu pędu wprowadza się z zasady korespondencji

$$\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

znając relacje komutacyjne dla składowych  $\mathbf{r}$  i  $\mathbf{p}$   $[r_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk}$ , otrzymuje się relacje komutacyjne dla składowych operatora  $\mathbf{J}$

$$[J_m, J_n] = i\hbar\epsilon_{mnp}J_p,$$

operator momentu pędu pojawia się w definicji operatora obrotu  $\mathbf{R}$  o kąt  $\theta$  wokół osi zdefiniowanej wektorem jednostkowym  $\mathbf{n}$

$$\mathbf{D}(\mathbf{n}, \theta) = e^{-i\theta\mathbf{n}\cdot\mathbf{J}/\hbar} = \mathbf{D}(\theta) = e^{-i\theta\mathbf{J}/\hbar}$$

gdzie  $\theta$  – wektor obrotu;

jeśli układ fizyczny jest rotacyjnie niezmienniczy, to jego hamiltonian  $\mathbf{H}$  komutuje zarówno z  $\mathbf{D}$  jak i z  $\mathbf{J}$  a także z  $\mathbf{J}^2$  oraz za każdą składową  $\mathbf{J}$ , ale jednocześnie tylko z jedną składową np.  $J_z$

wspólne funkcje własne (w których wszystkie operatory komutują i ich macierzowe reprezentacje są diagonalne) spełniają:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2\psi_j^m &= \lambda_j\psi_j^m \\ J_z\psi_j^m &= m\psi_j^m \end{aligned}$$

ponieważ ze względu na komutację  $\mathbf{J}^2$  i  $J_z$  możemy mieć więcej funkcji własnych  $J_z$  do tej samej wartości  $\lambda_j$  numerowanej przez  $j$  ;

definiując operatory podnoszące i obniżające  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$  można prostą algebrą pokazać, że

$$\lambda_j = j(j+1)$$

dla każdego  $j$ ,  $m$  zmienia się co 1 od  $-j$  do  $j$ ,  $m = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j$  -  $(2j+1)$  razy oraz że

$$J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

Obroty tworzą grupę (ciągłą), reprezentacje grupy obrotów to macierze  $\mathbf{D}$  - unitarne

$D(\theta) = e^{-i\theta A}$ , gdzie (z dokładnością do stałej Plancka równej 1 w jedn. atom),  $A$  to hermitowskie macierze  $J$  ;

dla małych kątów,  $D$  po rozwinięciu w szereg jest  $D(\theta) = I + i\theta A$  i biorąc pod uwagę własności grupowe można wyprowadzić własności komutacyjne dla składowych macierzy  $A$  i są one takie same jak dla składowych  $J$ ,

zatem **macierze  $A$  można zbudować w bazach funkcji transformujących się przy obrotach podobnie jak funkcje własne orbitalnego momentu pędu – funkcje kuliste**, ale te tworzą bazy dla danego  $j$  i różnych  $m$ , których jest  $2j+1$ ; mówimy o różnych reprezentacjach o wymiarach  $2j+1$

przy obrocie wokół osi  $z$ , macierze  $D$  mają postać

$$D_j(\phi) = \begin{vmatrix} e^{ij\phi} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i(j-1)\phi} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & e^{i(j-2)\phi} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & e^{-ij\phi} \end{vmatrix}$$

Tak jest dla  $j$  – całkowitego,

ale dla  $j$  półowkowego **nie istnieją funkcje** współrzędnych  $x,y,z$  (dwie, cztery, itp.), które transformowałyby się pomiędzy sobą przy obrotach o  $\theta$  ;

i trzeba pozostać przy reprezentacjach macierzowych

### III. Spin w teorii nierelatywistycznej

Dla  $j=1/2$  reprezentacje mają wymiar  $d=2$  – narzucającym się wyborem są macierze Pauliego

$$A_x = \frac{1}{2}\sigma_x, \quad A_y = \frac{1}{2}\sigma_y, \quad A_z = \frac{1}{2}\sigma_z$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

i powiązanie ich z operatorem spinu (tj. wewnętrznego momentu pędu elektronu)

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma},$$

mają one wszystkie takie same własności komutacyjne jak  $J$  ;

i razem z macierzą jednostkową  $2 \times 2$   $I_2$  , tworzą zbiór zupełny, w którym wszystkie macierze  $2 \times 2$  nad ciałem liczb zespolonych mogą być przedstawione jako ich kombinacje liniowe;

uwaga:

to właśnie macierzowa postać  $A$  świadczy o wewnętrznym stopniu swobody, niezwiązanym z ruchem.

Spełnione będą te same relacje dla funkcji własnych

$$s^2 \chi^m = \frac{3}{4} \chi^m$$

$$s_z \chi^m = m \chi^m, \quad m = \pm 1/2$$

i  $\chi^m$  są dwukomponentowymi spinorami  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  i  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  ;

- w hamiltonianie nierelatywistycznym nie ma spinu, więc wszystkie funkcje jednocząstkowe (orbitale atomowe, molekularne, krystaliczne) powinny być pomnożone przez spinory spinowe  $\chi^m$ ,

$$\psi = \varphi(\vec{r}) \chi^m$$

a funkcja układu wielu cząstek powinna być zbudowana z takich spinorbitali ;

- jeśli chcemy mieć funkcje własne całkowitego, wypadkowego spinu  $\mathbf{S}$ , to składamy go tak samo jak orbitalne momenty dwóch (kilku) elektronów do całkowitego  $\mathbf{L}$  i tak samo budujemy funkcje (spinory) składając z odpowiednimi współczynnikami Clebsha-Gordona - jak w ogólnym przypadku, np. składając dwa momenty pędu

$$\Psi_J^M = \sum_{m_1, m_2} C(j_1 j_2 j; m_1, m_2 M) \psi_{j_1}^{m_1} \psi_{j_2}^{m_2}$$

gdzie  $\psi_j^m$  to albo funkcje przestrzenne albo spinory; albo składając  $\mathbf{l}$  i  $\mathbf{s}$  do całkowitego wypadkowego momentu pędu  $\mathbf{J} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$

- dla ułamkowego  $s > 1/2$  spinory będą więcej wymiarowe;

- włączając oddziaływanie orbitalnego momentu magnetycznego z zewnętrznym polem magnetycznym o indukcji  $\mathbf{B}$ , tzn.  $-\mu_z B$ , nie możemy zapomnieć o oddziaływaniu z polem  $\mathbf{B}$  magnetycznego momentu spinowego, a w zasadzie momentu magnetycznego pochodzącego od wypadkowego momentu pędu  $\mathbf{J}$ ;

Formalnie, wkład pola  $\mathbf{B}$  do hamiltonianu realizuje się przez podejście półklasyczne, przez potencjał wektorowy  $\mathbf{A}$ , (podobnie jak dla przejść kwantowych pod wpływem fali elektromagnetycznej)

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A}$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

potencjał wektorowy nie jest określony jednoznacznie, lecz z dokładnością do gradientu dowolnej (niezależnej od czasu) funkcji skalarnej  $f$ , gdyż z definicji  $\nabla \times \nabla f = 0$

pola  $\mathbf{B}$  i  $\mathbf{E}$  pozostają niezmiennicze; ale pęd swobodnej cząstki ulega zmianie

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}$$

(siła z prawa Newtona:  $F = dp/dt$ , siła od pola  $\mathbf{E}$  działająca na ładunek  $-e$ :  $F = -eE = e dA/dt \Rightarrow p$  (od pola)  $= eA$ , ale  $A$  wyznacza też pole  $\mathbf{B}$ )

a zatem hamiltonian dla elektronu w dowolnym potencjale  $V$  i polu opisanym przez potencjały  $\varphi$  i  $\mathbf{A}$  ma postać

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\varphi + V = H_0 + H', \quad H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V$$

$$H' = \frac{e}{2m}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A}^2 - e\varphi$$

potraktujemy jako małe zaburzenie i:

- a) zaniedbamy wyraz kwadratowy,
- b) rozważymy przypadek tylko zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji  $\mathbf{B}$
- c) wybierzemy takie cechowanie  $\mathbf{A}$ , żeby  $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = 0$ , co prowadzi do  $\mathbf{pA} = \mathbf{Ap}$ , czyli

$$H' = \frac{e}{m}\mathbf{Ap}$$

- d) dla jednorodnego pola możemy wybrać  $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$  co spełnia  $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$  oraz  $\text{div} \mathbf{A} = 0$ , zatem

$$H' = \frac{e}{m}\mathbf{pA} = \frac{e}{2m}\mathbf{p}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{e}{2m}\mathbf{B}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \frac{e}{2m}\mathbf{B}\mathbf{L}$$

co odpowiada oddziaływaniu orbitalnego momentu magnetycznego  $\vec{\mu}_l = \mu_B \vec{l}$  z polem o indukcji  $\mathbf{B}$ ;

dołożenie oddziaływania spinowego momentu magnetycznego z polem prowadzi do

$$H' = \frac{e}{2m}\mathbf{B}(\mathbf{l} + g_e \mathbf{s}), \quad g_e = 2$$

dla układu wielu elektronów operatory  $\mathbf{l}$  i  $\mathbf{s}$  zastępujemy wypadkowymi całkowitymi  $\mathbf{L}$  i  $\mathbf{S}$ , a licząc wartości oczekiwane  $H'$  z funkcjami  $|SLJM\rangle$  ( $L$  i  $S$  złożone do wypadkowego  $J$ ) dostaniemy

$$\langle SLJM | H' | SLJM \rangle = \frac{e}{2m} B g_J M$$

gdzie

$$g_J = 1 + (g_e - 1) \left( \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \right)$$

- można też wprowadzić do hamiltonianu człon odpowiedzialny za oddziaływanie magnetycznych momentów orbitalnego i spinowego – oddziaływanie spin-orbita – jako wyraz precesji Larmora momentu spinowego, wokół pola magnetycznego wytworzonego przez orbitujący elektron.

#### IV. Relatywistyczna mechanika kwantowa - podstawy

Dlaczego powinniśmy się martwić że nierelatywistyczny hamiltonian nie opisuje dobrze układów, w których cząstki poruszają się z dużymi prędkościami?

#### a) Oszacowanie prędkości elektronu w jonie wodoropodobnym

z twierdzenia o wirale dla pola kulombowskiego  $2E_{\text{kin}} = -E_p$ , ale  $E_c = E_{\text{kin}} + E_p$  to  $E_c = -2E_{\text{kin}}$ , energia jonu wodoropodobnego (w j.at.)  $E_c = -Z^2 / 2$ , dla  $Z=1$  (wodór) to 13,6 eV, czyli ok.  $2 \times 10^{-18}$  J, dla  $Z=100$   $E_c$  jest 10000 x większa

klasycznie  $E_{\text{kin}} = mv^2 / 2$ ,  $m=10^{-27}$  kg,

dla  $Z=1$  klasyczna prędkość elektronu jest rzędu 44.000 m/s = 44 km/s to jest  $\sim 10^{-4}$  c – prędkości światła,

dla  $Z=100$ , v elektronu na powłoce 1s jest już rzędu  $\sim 10^{-2}$  c - ZNACZĄCA, masa relatywistyczna

$$m_r = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

wzrasta już o ok 0.0001, podczas gdy dla wodoru jest to wzrost o  $10^{-8}$   $m_0$  zaniedbywalny

#### b) Niezmienniczość względem transformacji Lorentza

przy tak dużych prędkościach v efekty relatywistyczne nie są zaniedbywalne, a nierelatywistyczne równanie Schroedingera nie jest niezmiennicze wzgl. transformacji Lorentza

$$x' = \gamma(x - vt), \quad t' = \gamma\left(t - \frac{xv}{c^2}\right), \quad \gamma = \left(1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)^{-1/2}$$

jest tak dlatego, że czas wchodzi do równania pierwszą pochodną (liniowo), a współrzędne przestrzenne drugą pochodną ( $T_{\text{kin}}$ ),

np. dla swobodnej cząstki

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi$$

podczas gdy w teorii relatywistycznej

współrzędna czasowa jest traktowana równorzędnie z przestrzennymi czasowymi; punkty w czasoprzestrzeni Minkowskiego zdefiniowane są jako  $x = [x^0, x^1, x^2, x^3]$ , gdzie  $x^i$  to trzy współrzędne przestrzenne, a  $x^0 = ct$ .

c) Przy olbrzymich energiach (relatywistycznych prędkościach) następują procesy mogące zmieniać liczbę cząstek; poza tym, w rzeczywistości niemożliwe jest dokładne określenie lokalizacji cząstki w przestrzeni w czasie (zasada nieoznaczoności dla energii i czasu); potrzebna jest inna definicja gęstości – oparta o czterowektor (x,y,z,ct), a także równanie ciągłości...

#### Równania niezmiennicze względem transformacji Lorentza

Są dwa podejścia: (i) albo szukamy równania (równań), w których pęd wchodzi w pierwszej pochodnej, tak jak czas, albo (ii) czas wchodzi w drugiej pochodnej tak jak pęd.

Zaczniemy od (ii)

Punktem wyjścia jest relatywistyczna (Einsteinowska) zależność między energią i pędem (zawierająca energię spoczynkową)

$$E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4$$

Po przypisaniu operatorów pędowi i energii ( $E \rightarrow H \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ) dostajemy

$$\left[ \frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \hbar^2 \nabla^2 + m^2 c^2 \right] \Psi = 0$$

jest to **równanie Kleina-Gordona**, (K-G) które w zapisie czterowektorowym (dla czteropędu zdefiniowanego jako  $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3, p_4 = i \frac{E}{c})$ ) przybiera postać

$$\left( \sum_{\mu=1}^4 p_{\mu}^2 + m^2 c^2 \right) = 0$$

wyprowadzając to równanie przypisaliśmy  $E \rightarrow H \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ , a zatem skorzystaliśmy z podstawienia na  $E$  nierelatywistycznego równania Schroedingera, w którym  $\Psi$  jest funkcją skalarną; nie może zatem opisywać elektronu (fermionów), gdzie funkcje powinny być spinorami

to równanie opisuje relatywistyczne cząstki bezspinowe.

równanie ciągłości  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0$  otrzymuje się mnożąc równanie K-G przez  $\Psi^*$  a równanie sprzężone przez  $\Psi$  i odejmując je od siebie, przy czym

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*), \quad \rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right)$$

i w postaci kowariantnej

$$\sum_{\mu} \frac{\partial j_{\mu}}{\partial x_{\mu}} = 0, \quad j_4 = ic\rho$$

Równanie K-G jest równaniem różniczkowym drugiego rzędu w czasie, a to oznacza, że do znalezienia konkretnych rozwiązań musimy podać zarówno  $\Psi(t=0)$  jak i  $\frac{\partial \Psi}{\partial t} |_{t=0}$ ;

Pochodna może być dowolna (także  $\leq 0$ ), co generuje trudności w standardowej interpretacji  $\rho$  i  $\mathbf{j}$  jako gęstości prawdopodobieństwa i prądu prawdopodobieństwa;

pomnożenie  $\rho$  i  $\mathbf{j}$  przez ładunek  $e$  pozwala interpretować  $\rho$  i  $\mathbf{j}$  jako gęstości ładunku i prądu elektrycznego: rozwiązania o ujemnym  $\rho$  mogą opisywać te same cząstki ale o przeciwnym ładunku, a  $\rho = 0$  cząstki nienaładowane;

równanie K-G jest niezmiennicze względem obrotów w czteroprzestrzeni, niezmieniających kwadratu długości czterowektora;  
można przy tym pokazać (AD), że przy operacji inwersji przestrzennej funkcje mogą zarówno:

$$\Psi(-\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t), \quad \text{lub} \quad \Psi(-\mathbf{r}, t) = -\Psi(\mathbf{r}, t)$$

tę ostatnią nazywamy funkcją *pseudoskalarną*, są one charakterystyczne dla cząstek o spinie zero.

Przejście do nierelatywistycznego równania Schroedingera (z funkcją falową  $\varphi$ ) uzyskuje się poprzez transformację unitarną

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}, t) e^{-imc^2 t/\hbar}$$

$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{imc^2}{\hbar} \varphi \right) e^{-imc^2 t/\hbar}$  co przy założeniu, że nierelatywistyczna energia całkowita mało różni się od spoczynkowej: tzn.  $\left| i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right| \sim E' \varphi < mc^2 \varphi$ , zatem  $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$  można zastąpić przez  $\frac{mc^2}{i\hbar} \varphi$ , to druga pochodna da  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \approx - \left( \frac{2mc^2}{\hbar} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{m^2 c^4}{\hbar^2} \varphi \right)$  i przyrównanie do równania K-G prowadzi do nierelatywistycznego równania Schroedingera  $i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi$ .