2. Elemente de mecanică cuantică

2.1. Ecuaţia lui Schrödinger

O deducere formală a ecuaţiei lui Schrödinger se obţine înlocuind viteza de fază (1.96) în ecuaţia undelor:

$$\Delta\Psi - \frac{1}{v_f^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = 0 \tag{2.1}$$

unde $\Psi(x, y, z, t)$ este funcţia de undă de Broglie asociată. În cazul nerelativist ($E_C = p^2/2m$) rezultă:

$$\Delta\Psi = \frac{v^2}{c^4}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = \frac{m^2v^2}{m^2c^4}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = \frac{p^2}{\hbar^2\omega^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = \frac{2mE_C}{\hbar^2\omega^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = \frac{2m(E-U)}{\hbar^2\omega^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} =$$

$$= \frac{2m(E-U)}{\hbar^2\omega^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} \quad \Rightarrow \quad \Delta\Psi = \frac{2m}{\hbar\omega}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} - \frac{2mU}{\hbar^2\omega^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} \tag{2.2}$$

Considerând că Ψ este de formă armonică:

$$\Psi = \Psi(\vec{r})e^{-i\omega t} \tag{2.3}$$

şi impunând ca această soluţie să verifice ecuaţia (2.2), prin eliminarea lui ω se obţine:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\omega\Psi \ , \quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = -\omega^2\Psi \quad \Rightarrow \quad \Delta\Psi = \frac{2m}{\hbar\omega}(-i\omega)\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \frac{2mU}{\hbar^2\omega^2}\left(-\omega^2\right)\Psi \quad \Rightarrow$$

$$\Delta\Psi = -\frac{2im}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t} + \frac{2mU}{\hbar^2}\Psi \quad \Rightarrow \quad \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}} \tag{2.4}$$

Relaţia (2.4) reprezintă <u>ecuaţia lui Schrödinger dependentă de timp</u>. Dacă în (2.4) înlocuim $\frac{\partial\Psi}{\partial t}$ cu $-i\omega\Psi$, prin eliminarea timpului rezultă:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U\Psi = i\hbar(-i\omega)\Psi = \hbar\omega\Psi = E\Psi \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E\Psi - U\Psi = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0 \tag{2.5}$$

Relaţia (2.5) este <u>ecuaţia lui Schrödinger independentă de timp (atemporală)</u>. Ecuaţia lui Schrödinger trebuie privită ca un postulat al mecanicii cuantice, care se justifică numai în concordanţă cu datele experimentale.

În acord cu interpretarea lui Max Born, $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$ este probabilitatea ca particula să se găsească în elementul de volum infinitezimal $d^3r = dx\,dy\,dz$ centrat în jurul punctului de coordonate (x, y, z). Deoarece $\Psi^*\Psi = |\Psi|^2$ reprezintă densitatea de probabilitate ca microparticula să se găsească la momentul t într-un punct de coordonate (x, y, z) din spaţiu, trebuie ca funcţia de undă Ψ să satisfacă anumite condiţii. Astfel Ψ trebuie să fie <u>univocă</u>, întrucât probabilitatea de a găsi particula, la un moment dat, într-o anumită regiune din spaţiu are o singură valoare. Funcţia de undă Ψ mai trebuie să fie <u>normabilă</u>

$$\iiint_\infty |\Psi(\vec{r}, t)|^2\, dV = 1 \tag{2.6}$$

întrucât probabilitatea totală de a găsi particula undeva (oriunde) în spațiu este egală cu unitatea. Pentru a fi satisfăcută condiția de normare (2.6), funcția de undă Ψ trebuie să fie finită (mărginită) în tot spațiul. De asemenea, Ψ trebuie să fie continuă şi să aibă derivatele de ordinul întâi în raport cu variabilele spațiale continue şi finite. Ecuația lui Schrödinger fiind liniară şi omogenă, dacă Ψ este o soluție a acestei ecuații, atunci şi $C\Psi$ este o soluție, unde C este o constantă arbitrară, care se determină din condiția de normare.

2.2. Ecuația de continuitate a probabilității

Luând complex conjugata ecuației lui Schrödinger (2.4) rezultă:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^* + U\Psi^* = -i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} \tag{2.7}$$

Presupunând că energia potențială U este o mărime reală, înmulțind din stânga relația (2.4) cu Ψ^*, iar relația (2.7) cu Ψ şi scăzând membru cu membru relațiile obținute, rezultă:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi^*\Delta\Psi + \frac{\hbar^2}{2m}\Psi\Delta\Psi^* + U\Psi^*\Psi - U\Psi\Psi^* = i\hbar\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} + \Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right) \Rightarrow$$

$$\frac{\hbar}{2m}\left(\Psi\Delta\Psi^* - \Psi^*\Delta\Psi\right) = i\frac{\partial\left(\Psi^*\Psi\right)}{\partial t} \quad\Rightarrow\quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^*\Psi\right) + \frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi\Delta\Psi^* - \Psi^*\Delta\Psi\right) = 0 \tag{2.8}$$

Mărimea

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi\Delta\Psi^* - \Psi^*\Delta\Psi\right) \tag{2.9}$$

este densitatea fluxului de probabilitate. Deoarece

$$\nabla\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\nabla\Psi\,\nabla\Psi^* + \Psi\Delta\Psi^* - \nabla\Psi^*\,\nabla\Psi - \Psi^*\Delta\Psi\right)$$

relația (2.8) devine:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^*\Psi\right) + \nabla\vec{j} = 0} \tag{2.10}$$

Relația (2.10) este ecuația de continuitate a probabilității în mecanica cuantică. Integrând (2.10) pe un volum oarecare V, obținem:

$$-\frac{\partial}{\partial t}\iiint_V \Psi^*\Psi\, dV = \iiint_V \nabla\vec{j}\, dV$$

Pe baza teoremei lui Gauss-Ostrogradski, termenul din dreapta se poate înlocui prin integrala pe o suprafață S care delimitează volumul V. Astfel:

$$-\frac{\partial}{\partial t}\iiint_V \Psi^*\Psi\, dV = \oiint_S \vec{j}\,\overrightarrow{dS} \tag{2.11}$$

Relația (2.11) arată că scăderea în unitatea de timp a probabilității ca particula să se afle în volumul V este egală cu fluxul lui $\vec{j}$ prin suprafața S care delimitează volumul V.

2.3. Bazele matematice ale mecanicii cuantice. Postulatele şi principiile mecanicii cuantice

Un spaţiu este liniar dacă orice combinaţie liniară

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_n\psi_n$$

de funcţii de pătrat integrabil din acest spaţiu $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ este tot o funcţie de pătrat integrabil ($\int |\psi|^2 dV$ este convergentă).

Un spaţiu Hilbert este un spaţiu liniar în care se poate defini produsul scalar

$$\langle \varphi, \psi \rangle = \int \varphi^* \psi \, dV \tag{2.12}$$

Funcţiile ψ_i şi ψ_j sunt ortonormate dacă

$$\langle \psi_i, \psi_j \rangle = \int \psi_i^* \psi_j \, dV = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \tag{2.13}$$

Un operator $\hat{A}$ este liniar dacă satisface relaţia:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \tag{2.14}$$

unde c_1 şi c_2 sunt constante.

Un operator $\hat{A}$ este hermitic dacă:

$$\langle \varphi, \hat{A}\psi \rangle = \langle \hat{A}\varphi, \psi \rangle \equiv \left(\int \varphi^* \hat{A}\psi \, dV = \int (\hat{A}\varphi)^* \psi \, dV \right) \tag{2.15}$$

Ecuaţia:

$$\hat{A}\psi = a\psi \tag{2.16}$$

în care un operator $\hat{A}$ reproduce o funcţie ψ până la un factor constant a se numeşte ecuaţie cu valori proprii. ψ este funcţia proprie a lui $\hat{A}$, iar a este valoarea proprie a lui $\hat{A}$.

Valorile proprii ale unui operator hermitic sunt reale. Pentru a deduce această proprietate folosim relaţiile (2.15) şi (2.16) :

$$\langle \psi, \hat{A}\psi \rangle = \langle \hat{A}\psi, \psi \rangle$$

$$\langle \psi, a\psi \rangle = \langle a\psi, \psi \rangle \;\Rightarrow\; a\langle \psi, \psi \rangle = a^* \langle \psi, \psi \rangle \;\Rightarrow\; \boxed{a = a^*}$$

Funcţiile proprii corespunzătoare la două valori proprii diferite ale unui operator hermitic sunt ortogonale şi liniar independente (nu putem găsi o relaţie de forma $\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 = 0$). Într-adevăr, din (2.15) avem:

$$\hat{A}\psi_1 = a_1\psi_1 \quad , \quad \hat{A}\psi_2 = a_2\psi_2$$

Deoarece $\hat{A}$ este hermitic:

$$\langle \psi_1, \hat{A}\psi_2 \rangle = \langle \hat{A}\psi_1, \psi_2 \rangle \;\Rightarrow\; \langle \psi_1, a_2\psi_2 \rangle = \langle a_1\psi_1, \psi_2 \rangle \;\Rightarrow\; a_2 \langle \psi_1, \psi_2 \rangle = a_1^* \langle \psi_1, \psi_2 \rangle =$$

$$= a_1 \langle \psi_1, \psi_2 \rangle \;\Rightarrow\; (a_2 - a_1)\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = 0$$

Întrucât $a_1 \neq a_2$ rezultă proprietatea de ortogonalitate a funcţiilor ψ_1 şi ψ_2 ($\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = 0$) . Pentru a demonstra a doua parte a proprietăţii vom presupune prin absurd că există o relaţie de forma $\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 = 0$, pe care o înmulţim scalar cu ψ_1 şi apoi cu ψ_2:

$$\lambda_1 \langle \psi_1, \psi_1 \rangle + \lambda_2 \underbrace{\langle \psi_1, \psi_2 \rangle}_{=0} = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_1 = 0$$

$$\lambda_1 \underbrace{\langle \psi_2, \psi_1 \rangle}_{=0} + \lambda_2 \langle \psi_2, \psi_2 \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_2 = 0$$

Deci relația $\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 = 0$ are loc numai dacă $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$.

<u>Primul postulat</u>: „Fiecărei mărimi fizice i se asociază în spațiul Hilbert un operator liniar hermitic. Valorile numerice măsurate ale unei mărimi fizice sunt valorile proprii ale operatorului asociat acelei mărimi”.

Prin definiție, operatorul $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ se numeşte comutatorul operatorilor $\hat{A}$ şi $\hat{B}$. Dacă doi operatori admit funcții proprii comune, atunci cei doi operatori comută ($\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$). Pentru a demonstra acest lucru considerăm că ψ este o funcție proprie comună operatorilor $\hat{A}$ şi $\hat{B}$, deci:

$$\hat{A}\psi = a\psi, \ \hat{B}\psi = b\psi \quad \Rightarrow \quad [\hat{A}, \hat{B}]\psi = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi =$$
$$= \hat{A}b\psi - \hat{B}a\psi = ba\psi - ab\psi = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{A}, \hat{B}] = 0 .$$

Mărimile fizice pentru care operatorii asociați comută (au funcții proprii comune) pot fi măsurate simultan. Informația maximă care se poate obține de la un sistem cuantic este dată de totalitatea valorilor măsurate simultan ale mărimilor independente. Astfel pentru electronii din atom energia, mărimea momentului cinetic şi o proiecție a acestuia pot fi măsurate simultan, cu orice precizie (sunt mărimi compatibile).

<u>Al doilea postulat</u>: „Operatorul cuantic cel mai general fiind o funcție numai de operatorii fundamentali $\hat{p}$ şi $\hat{q}$ (orice mărime fizică clasică este o funcție numai de perechile de variabile conjugate canonic p şi q), pentru doi operatori oarecare comutatorul este definit prin cunoaşterea comutatorilor fundamentali:

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_k] = 0, \ [\hat{p}_i, \hat{p}_k] = 0, \ [\hat{p}_i, \hat{q}_k] = \frac{\hbar}{i}\delta_{ik} \ ; \quad \delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k \end{cases} \qquad (2.17)$$
$$i, k = 1, 2, \ldots, f$$

f fiind numărul gradelor de libertate”.

Relațiile (2.17) constituie <u>regulile de comutare Heisenberg</u>. Din cele $2f$ variabile canonice care determină starea unui sistem cu f grade de libertate, este posibil să se măsoare exact doar f variabile, celelalte rămânând nedeterminate.

<u>Al treilea postulat</u>: „Fiecare stare fizică a unui sistem este caracterizată de o funcție de undă numită funcție de stare. Operatorii ce acționează asupra unei funcții de undă corespund operației de măsurare (observare)”.

Dacă fiecărei valori proprii îi corespunde o singură funcție proprie, starea cuantică este nedegenerată, iar dacă unei valori proprii îi corespund r funcții proprii diferite, starea este degenerată, gradul de degenerare fiind r.

<u>Principiul suprapunerii stărilor</u>: „O stare oarecare a unui sistem fizic este o suprapunere a stărilor proprii, adică funcția de undă Ψ ce descrie o stare oarecare este o combinație liniară a tuturor funcțiilor proprii $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_n$

$$\Psi = \sum_{k=1}^{n} c_k \Psi_k \qquad (2.18)”$$

Coeficienții dezvoltării se calculează astfel:

$$\langle \Psi_n, \Psi \rangle = \int \Psi_n^* \Psi \, dV = \int \left(\sum_k c_k \Psi_n^* \Psi_k \right) dV = \sum_k c_k \int \Psi_n^* \Psi_k \, dV = \sum_k c_k \delta_{nk} \quad \Rightarrow$$

$$\langle \Psi_n , \Psi \rangle = c_n \tag{2.19}$$

Pentru spectrul continuu funcțiile de undă nu mai aparțin spațiului Hilbert, iar în locul sumei apare o integrală.

Principiul cauzalității arată că funcția de undă $\Psi(t)$ determină univoc funcția de undă $\Psi(t+\Delta t)$.

Principiul de corespondență arată că mecanica clasică este un caz limită al mecanicii cuantice ($\hbar$ poate fi neglijat față de alte mărimi care au dimensiunea unei acțiuni).

Al patrulea postulat: „Dacă în momentul măsurării funcția de stare este o funcție proprie a operatorului asociat mărimii măsurate, atunci rezultatul măsurării va fi cu certitudine valoarea proprie corespunzătoare. În cazul când sistemul se află într-o stare oarecare, prin măsurare se poate obține oricare una din valorile proprii posibile, dar cu probabilități diferite. În acest caz se definește valoarea medie a rezultatului măsurării prin valoarea medie a operatorului asociat mărimii măsurate:

$$\langle A \rangle = \langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} \qquad (2.20)”$$

Se constată caracterul statistic inerent al teoriei cuantice.

Al cincilea postulat: „Probabilitatea ca la o măsurare a mărimii fizice A să se obțină o valoare proprie a_n corespunzătoare funcției proprii Ψ_n este:

$$w_n = \left| \langle \Psi_n , \Psi \rangle \right|^2 \overset{(2.19)}{=} c_n^2 \tag{2.21}$$

unde Ψ este funcția de stare înaintea măsurării mărimii fizice A :

$$\Psi = \sum_{k=1}^{n} c_k \Psi_k \qquad (2.22)”$$

Al şaselea postulat: „Stările sistemelor de particule identice sunt descrise prin funcții de stare care sunt complet simetrice sau complet antisimetrice în raport cu operația de permutare a particulelor.”

Particulele identice se caracterizează prin aceleaşi proprietăți intrinseci (masă, sarcină, număr cuantic de spin etc.), astfel că orice permutare a acestor particule este nedetectabilă experimental. Deşi identice, particulele clasice sunt discernabile după traiectoriile lor. În mecanica cuantică noțiunea de traiectorie este lipsită de semnificație. O funcție care nu-şi schimbă semnul la permutarea a două particule identice este o funcție simetrică. O funcție care îşi schimbă semnul la permutarea a două particule identice este o funcție antisimetrică. Particulele caracterizate prin funcții de stare simetrice se numesc bozoni (particule cu spin întreg), iar cele caracterizate prin funcții de stare antisimetrice se numesc fermioni (particule cu spin semiîntreg). O consecință a acestui postulat este principiul de excluziune al lui Pauli (de exemplu într-un atom doi electroni nu pot avea toate numerele cuantice egale).

2.4. Operatori asociați unor mărimi fizice

Operatorul asociat oricărei funcții de coordonatele x, y, z reprezintă operația de înmulțire cu funcția respectivă:

$$\hat{f}(x, y, z) = f(x, y, z)$$

Ca exemple considerăm operatorul asociat unei coordonate şi operatorul energiei potențiale:

$$\hat{x} = x , \ \hat{y} = y , \ \hat{z} = z , \qquad \hat{U}(x, y, z) = U(x, y, z)$$

Ecuația lui Schrödinger independentă de timp

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U\Psi = E\Psi$$

este analoagă ecuației cu valori proprii:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (2.23)$$

dacă operatorul asociat energiei totale, notat cu $\hat{H}$ (operatorul hamiltonian) are expresia:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U \qquad (2.24)$$

Comparând operatorul asociat energiei cinetice din (2.24) cu operatorul corespunzător energiei cinetice nerelativiste obținem operatorul asociat impulsului:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = \frac{\hat{p}^2}{2m} \;\Rightarrow\; \hat{p}^2 = -\hbar^2\Delta \;\Rightarrow\; \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla \qquad (2.25)$$

Componentele operatorului impuls sunt: $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$, $\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$.

Operatorul asociat momentului cinetic orbital este:

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}} = \vec{r}\times\frac{\hbar}{i}\nabla = \frac{\hbar}{i}\begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \qquad (2.26)$$

Componentele operatorului moment cinetic orbital sunt:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{aligned} \qquad (2.27)$$

Operatorul asociat pătratului momentului cinetic orbital este:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \qquad (2.28)$$

2.5. Derivarea operatorilor în raport cu timpul. Mărimi conservative

Pentru o funcție de undă normată ($\langle \Psi, \Psi \rangle = 1$), valoarea medie a unui operator $\hat{A}$ este:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{A}\Psi \, dV \qquad (2.29)$$

unde dV este elementul de volum din domeniul de definiție al funcției Ψ. Derivăm această expresie în raport cu timpul:

$$\langle \dot{\hat{A}} \rangle = \frac{d}{dt}\int \Psi^* \hat{A}\Psi \, dV = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\hat{A}\Psi \, dV + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\Psi \, dV + \int \Psi^* \hat{A}\frac{\partial \Psi}{\partial t} dV \qquad (2.30)$$

Din ecuația lui Schrödinger dependentă de timp:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{2.31}$$

obținem:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Psi \ , \quad \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}\hat{H}^*\Psi^*$$

Înlocuind aceste derivate în (2.30) obținem:

$$\langle \dot{\hat{A}} \rangle = \int \frac{i}{\hbar}\hat{H}^*\Psi^*\hat{A}\Psi\, dV + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\Psi\, dV - \int \frac{i}{\hbar}\Psi^*\hat{A}\hat{H}\Psi\, dV \tag{2.32}$$

Deoarece $\hat{H}$ este hermitic

$$\int \left(\hat{H}^*\Psi^*\right)\left(\hat{A}\Psi\right)dV = \int \Psi^*\hat{H}\hat{A}\Psi\, dV\,)$$

$$\langle \hat{H}\Psi, \hat{A}\Psi \rangle = \langle \Psi, \hat{H}\hat{A}\Psi \rangle$$

rezultă:

$$\langle \dot{\hat{A}} \rangle = \int \Psi^* \underline{\left[\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}\right)\right]} \Psi\, dV = \int \Psi^* \dot{\hat{A}}\Psi\, dV \quad \Rightarrow$$

$$\dot{\hat{A}} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}\right) \ \Rightarrow \ \dot{\hat{A}} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}] \tag{2.33}$$

Dacă operatorul $\hat{A}$ nu depinde explicit de timp ($\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$) şi dacă în plus $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$, atunci $\dot{\hat{A}} = 0$ şi deci mărimea fizică A este o constantă a mişcării (se conservă).

2.6. Teoremele lui Ehrenfest

Teoremele lui Ehrenfest arată că ecuațiile de mişcare ale mecanicii cuantice scrise pentru valorile medii ale operatorilor asociați mărimilor fizice au expresii analoage ecuațiilor de mişcare ale mecanicii clasice.

Din relația (2.33) pentru $\hat{A} = \hat{x}$ şi ținând seama că x nu depinde explicit de timp (una din condițiile suficiente ca operatorul Hamiltonian să corespundă energiei totale a sistemului studiat), adică:

$$\frac{\partial \hat{x}}{\partial t} = 0$$

rezultă:

$$\dot{\hat{x}} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{x}\right] = \frac{i}{\hbar}\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + U, \hat{x}\right] = \frac{i}{2m\hbar}\left[\hat{p}_x^2, \hat{x}\right] = \frac{i}{2m\hbar}\left(\hat{p}_x[\hat{p}_x, \hat{x}] + [\hat{p}_x, \hat{x}]\hat{p}_x\right) =$$

$$= \frac{i}{2m\hbar}\left(\hat{p}_x \frac{\hbar}{i} + \frac{\hbar}{i}\hat{p}_x\right) = \frac{\hat{p}_x}{m} \ \Rightarrow \ \hat{p}_x = m \cdot \dot{\hat{x}}$$

Luând valoarea medie a ultimei relații şi folosind cel de-al patrulea postulat al mecanicii cuantice, obținem:

$$\langle p_x \rangle = \langle \hat{p}_x \rangle = \langle \Psi, \hat{p}_x\Psi \rangle = m\langle \Psi, \frac{d\hat{x}}{dt}\Psi \rangle = m\langle \frac{d\hat{x}}{dt} \rangle \ \Rightarrow \ \boxed{\langle p_x \rangle = m\langle \frac{dx}{dt} \rangle} \tag{2.34}$$

Scriind relația (2.33) pentru $\hat{A} = \hat{p}_x$ și ținând seama că $\hat{p}_x$ nu depinde explicit de timp, adică:

$$\frac{\partial \hat{p}_x}{\partial t} = 0$$

rezultă:

$$\dot{\hat{p}}_x = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{p}_x\right] = \frac{i}{\hbar}\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + U, \hat{p}_x\right] = \frac{i}{2m\hbar}\left[\hat{p}_x^2, \hat{p}_x\right] + \frac{i}{\hbar}\left[U, \hat{p}_x\right] =$$

$$= \frac{i}{2m\hbar}\left(\hat{p}_x[\hat{p}_x, \hat{p}_x] + [\hat{p}_x, \hat{p}_x]\hat{p}_x\right) + \frac{i}{\hbar}\left[U, \hat{p}_x\right]$$

Deoarece:

$$\left[U, \hat{p}_x\right]\Psi = \left[U, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right]\Psi = \frac{\hbar}{i}\cdot U\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(U\Psi) = \frac{\hbar}{i}\left(U\frac{\partial \Psi}{\partial x} - U\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x}\Psi\right)$$

$$\left[U, \hat{p}_x\right] = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial U}{\partial x}$$

rezultă:

$$\dot{\hat{p}}_x = \frac{i}{\hbar}\left[U, \hat{p}_x\right] = \frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar}{i}\right)\frac{\partial U}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad \dot{\hat{p}}_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

Efectuând media conform celui de-al patrulea postulat al mecanicii cuantice, obținem:

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = -\langle \frac{\partial U}{\partial x} \rangle \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = \langle F_x \rangle \qquad (2.35)$$

Relațiile (2.34) şi (2.35) pot fi generalizate la cazul tridimensional:

$$\langle \vec{p} \rangle = m\langle \frac{d\vec{r}}{dt} \rangle \quad , \quad \frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = \langle \vec{F} \rangle \qquad (2.36)$$

Astfel înlocuind în relațiile clasice mărimile prin valorile medii ale operatorilor se obțin relațiile cuantice corespunzătoare.

2.7. Relația generală de incertitudine a lui Heisenberg

Abaterea pătratică medie a unei mărimi A (incertitudinea), definită prin relația:

$$\Delta A = \sqrt{\langle \left(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle\right)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \left(\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle^2\right) \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \qquad (2.37)$$

descrie modul în care rezultatul unei măsurători deviază de la valoarea medie:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{A}\Psi \, dV \qquad (2.38)$$

Principiul general de incertitudine arată că dacă doi operatori hermitici $\hat{A}$ şi $\hat{B}$ satisfac relația:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \qquad (2.39)$$

atunci produsul abaterilor pătratice medii satisface relația:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{\left|\langle \hat{C} \rangle\right|}{2} \qquad (2.40)$$

Din relația (2.39) rezultă că operatorul $\hat{C}$ este hermitic (mărimea i din această relație are acest rol).

Pentru a demonstra relația (2.40) vom utiliza inegalitatea lui Schwarz:

$$\langle f, f \rangle \langle g, g \rangle \geq \left| \langle f, g \rangle \right|^2 \quad \Rightarrow \quad \langle \hat{A}' \Psi, \hat{A}' \Psi \rangle \langle \hat{B}' \Psi, \hat{B}' \Psi \rangle \geq \left| \langle \hat{A}' \Psi, \hat{B}' \Psi \rangle \right|^2 \tag{2.41}$$

unde:

$$\hat{A}' = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle , \quad \hat{B}' = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle \tag{2.42}$$

Folosind (2.39) rezultă că și operatorii $\hat{A}'$ și $\hat{B}'$ satisfac relația

$$[\hat{A}', \hat{B}'] = i\,\hat{C} \tag{2.43}$$

Punem abaterile pătratice medii sub forma:

$$\Delta A = \sqrt{\langle \Psi, \left(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle\right)^2 \Psi \rangle} = \sqrt{\langle \Psi, \hat{A}'^2 \Psi \rangle} = \sqrt{\langle \Psi, \hat{A}' \hat{A}' \Psi \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}' \Psi, \hat{A}' \Psi \rangle}$$

$$\Delta B = \sqrt{\langle \hat{B}' \Psi, \hat{B}' \Psi \rangle}$$

Am folosit faptul că operatorii $\hat{A}'$ și $\hat{B}'$ sunt hermitici. Din (2.41) rezultă:

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 = \langle \hat{A}' \Psi, \hat{A}' \Psi \rangle \langle \hat{B}' \Psi, \hat{B}' \Psi \rangle \geq \left| \langle \Psi, \hat{A}' \hat{B}' \Psi \rangle \right|^2 =$$

$$= \left| \langle \Psi, \left(\frac{\hat{A}' \hat{B}' + \hat{B}' \hat{A}'}{2} + \frac{\hat{A}' \hat{B}' - \hat{B}' \hat{A}'}{2} \right) \Psi \rangle \right|^2 =$$

$$= \left| \langle \Psi, \left(\frac{\hat{A}' \hat{B}' + \hat{B}' \hat{A}'}{2} + i \frac{\hat{C}}{2} \right) \Psi \rangle \right|^2 = \left| \langle \Psi, \left(\frac{\hat{A}' \hat{B}' + \hat{B}' \hat{A}'}{2} \Psi \rangle + i \langle \Psi, \frac{\hat{C}}{2} \Psi \rangle \right) \right|^2 \geq$$

$$\geq \left| \langle \Psi, \frac{\hat{C}}{2} \Psi \rangle \right|^2 = \left| \langle \frac{\hat{C}}{2} \rangle \right|^2 \quad \Rightarrow \quad \Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{\left| \langle \hat{C} \rangle \right|}{2}$$

Am folosit faptul că $\left| a + ib \right|^2 = (a - ib)(a + ib) = a^2 + b^2 > b^2$

Dacă $\hat{A} = \hat{p}_x$, $\hat{B} = \hat{x}$, atunci $\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$, deoarece $[\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i} = -i\hbar \Rightarrow \hat{C} = -\hbar$

Dacă $\hat{A} = \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, $\hat{B} = t$, atunci $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$, deoarece ecuația lui Schrödinger dependentă de timp

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U\,\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

se poate pune sub forma:

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$$

unde

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

iar

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, t \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(t\Psi) - i\hbar\, t \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar\,\Psi + i\hbar\, t \frac{\partial \Psi}{\partial t} - i\hbar\, t \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar\,\Psi \quad \Rightarrow$$

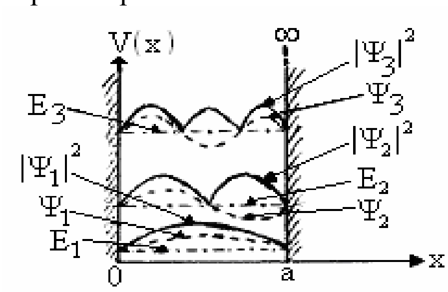
$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, t \right] = i\hbar \quad \Rightarrow \quad \hat{C} = \hbar$$

Max Born a arătat că fizicienii au ajuns la concluzia că există nişte limite privind cunoaşterea mişcării microparticulelor, limite determinate de relaţia generală de incertitudine a lui Heisenberg şi a sugerat biologilor şi psihologilor să caute limitele fireşti de cunoaştere în domeniile lor.

2.8. Aplicaţii ale ecuaţiei Schrödinger

2.8.1. Particula în groapa de potenţial cu pereţii infiniţi

Considerăm o particulă care se poate deplasa pe o porţiune a axei x de lungime a, neputând părăsi acest domeniu.



Potenţialul acestei gropi se defineşte astfel:

$$V(x) = \begin{cases} 0\ , & 0 \le x \le a \\ \infty\ , & \text{rest} \end{cases} \tag{2.44}$$

În exteriorul intervalului [0, a] potenţialul fiind infinit, funcţia de undă este nulă (probabilitatea de a găsi particula la infinit şi în exteriorul acestui interval este nulă).

În interiorul intervalului [0, a] ecuaţia lui Schrödinger atemporală este:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0 \tag{2.45}$$

unde:

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \tag{2.46}$$

Soluţia ecuaţiei (2.45) este de forma:

$$\Psi = A \sin kx + B \cos kx \tag{2.47}$$

Din condiţiile de continuitate ale funcţiei de undă la capetele intervalului [0, a] obţinem:

$$\Psi(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad A \sin 0 + B \cos 0 = 0 \quad \Rightarrow \quad B = 0$$

$$\Psi(a) = 0 \quad \Rightarrow \quad A \sin ka = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{ka = n\pi},\quad n = 1, 2, \ldots \tag{2.48}$$

Din (2.48) pentru $n = 0$ rezultă $k = 0$, iar din (2.46) rezultă $E = 0$. În acest caz soluţia ecuaţiei (2.45) devine $\Psi = cx + d$, iar din condiţiile la limită $\Psi(0) = d = 0$, $\Psi(a) = ca = 0 \ \Rightarrow\ c = 0$, adică obţinem soluţia banală ($\Psi^*\Psi = 0$, ca şi cum particula nu ar fi în groapă). Deci $E = 0$ nu aparţine spectrului de energii.

Nu luăm $n < 0$ pentru că funcţiile de undă nu ar fi liniar independente faţă de cele cu $n > 0$ (funcţia de undă îşi schimbă semnul la trecerea de la $n > 0$ la $n < 0$).

Nu putem avea valori proprii negative ($E < 0$), deoarece şi în acest caz obţinem soluţia banală:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \frac{2m|E|}{\hbar^2}\Psi = 0 \quad \Rightarrow \quad \Psi(x) = C e^{-k_1 x} + D e^{k_1 x}\ ,\quad k_1 = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$$

$$\Psi(0) = 0 \Rightarrow C + D = 0,\ \Psi(a) = 0 \Rightarrow C e^{-k_1 a} + D e^{k_1 a} = 0 \Rightarrow D(e^{k_1 a} - e^{-k_1 a}) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \; C = -D = 0 \;\; \Rightarrow \;\; \Psi = 0$$

Din (2.46) şi (2.48) rezultă un spectru discret pentru energie:

$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \;\; \Rightarrow \;\; \boxed{E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}}, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{2.49}$$

Atunci când dimensiunile intervalului cresc, sau pentru valori mari ale masei, nivelele de energie se apropie foarte mult, tinzând la cazul unei particule libere (la limită se obţine cazul clasic, conform principiului de corespondenţă).

Din (2.47) şi (2.48) se obţin funcţiile proprii:

$$\Psi = A \cdot \sin\frac{n\pi}{a} \cdot x \tag{2.50}$$

Constanta A se determină din condiţia de normare:

$$\int_\infty \Psi^* \Psi \, dx = 1 \;\; \Rightarrow \;\; \int_0^a |\Psi|^2 \, dx = |A|^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cdot dx = |A|^2 \int_0^a \frac{1 - \cos\frac{2n\pi}{a}x}{2} \cdot dx =$$

$$= \frac{|A|^2}{2} a - \frac{|A|^2}{2} \cdot \frac{a}{2n\pi} \sin\frac{2n\pi}{a} a = \frac{|A|^2}{2} a = 1 \;\; \Rightarrow \;\; A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Înlocuind în (2.50) obţinem:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{2.51}$$

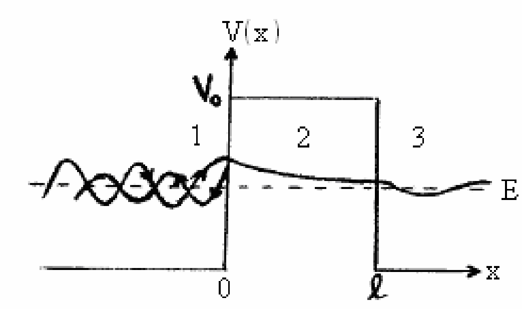
Funcţiile proprii sunt ortogonale:

$$\int \Psi_n(x) \cdot \Psi_m(x) \cdot dx = 0 \quad (n \neq m) \tag{2.52}$$

Stările descrise de funcţiile proprii (2.51) sunt stări staţionare, deoarece nu depind de timp. În starea fundamentală (n = 1) probabilitatea de a găsi particula la mijlocul gropii este maximă, iar la pereţi este nulă. Din punct de vedere clasic probabilitatea de a găsi particula în orice punct din interiorul gropii este aceeaşi.

2.8.2. Efectul tunel

Considerăm o barieră de potenţial dreptunghiulară.



Dacă lăţimea l a barierei este mică, atunci o particulă care se îndreaptă spre barieră are posibilitatea să treacă dincolo de aceasta şi în cazul în care energia ei E este mai mică decât înălţimea V_0 a barierei; acest fenomen poartă numele de efect tunel. Bariera desparte spaţiul în trei regiuni. Ecuaţia lui Schrödinger în cele trei regiuni se scrie astfel:

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi_1 = 0 \tag{2.53}$$

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\Psi_2 = 0 \tag{2.54}$$

$$\frac{d^2\Psi_3}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi_3 = 0 \tag{2.55}$$

Soluțiile acestor ecuații sunt:

$$\Psi_1 = a_1 e^{ik_1x} + b_1 e^{-ik_1x} \tag{2.56}$$

$$\Psi_2 = a_2 e^{ik_2x} + b_2 e^{-ik_2x} \tag{2.57}$$

$$\Psi_3 = a_3 e^{ik_1x} + b_3 e^{-ik_1x} \tag{2.58}$$

unde:

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad , \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \tag{2.59}$$

$a_1 e^{ik_1x}$ reprezintă unda progresivă incidentă pe barieră, $b_1 e^{-ik_1x}$ este unda regresivă reflectată de barieră, $a_2 e^{ik_2x}$ este unda progresivă în interiorul barierei, $b_2 e^{-ik_2x}$ este unda regresivă în interiorul barierei, $a_3 e^{ik_1x}$ este unda progresivă în mediul din dreapta barierei, iar $b_3 e^{-ik_1x}$ este unda regresivă din mediul 3 , însă $b_3 = 0$ deoarece în partea dreaptă a barierei nu există un perete care să reflecte unda.

În cazul efectului tunel $E < V_0$, deci putem scrie (2.54) şi (2.57) astfel:

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\Psi_2 = 0$$

$$\Psi_2 = a_2 e^{-kx} + b_2 e^{kx} \tag{2.60}$$

unde:

$$k_2 = ik \quad , \quad k = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \tag{2.61}$$

Din condițiile de continuitate ale funcției de undă şi ale derivatei acestei funcții în punctele de abscisă 0 şi l obținem:

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0) \quad \Rightarrow \quad a_1 + b_1 = a_2 + b_2 \tag{2.62}$$

$$\left(\frac{d\Psi_1}{dx}\right)_0 = \left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_0 \quad \Rightarrow \quad ik_1a_1 - ik_1b_1 = -ka_2 + kb_2 \tag{2.63}$$

$$\Psi_2(l) = \Psi_3(l) \quad \Rightarrow \quad a_2e^{-kl} + b_2e^{kl} = a_3e^{ik_1l} \tag{2.64}$$

$$\left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_l = \left(\frac{d\Psi_3}{dx}\right)_l \quad \Rightarrow \quad -k\,a_2e^{-kl} + kb_2e^{kl} = i\,k_1a_3e^{ik_1l} \tag{2.65}$$

Eliminând b_1 din relațiile (2.62) şi (2.63) obținem:

$$b_1 = a_2 + b_2 - a_1 \quad \Rightarrow \quad ik_1a_1 - ik_1a_2 - ik_1b_2 + ik_1a_1 = -ka_2 + kb_2 \quad \Rightarrow$$

$$2ik_1a_1 = (ik_1 - k)a_2 + (ik_1 + k)b_2 \quad \Rightarrow \quad a_1 = \frac{ik_1 - k}{2ik_1}a_2 + \frac{ik_1 + k}{2ik_1}b_2 \tag{2.66}$$

Din relațiile (2.64) şi (2.65) exprimăm a_2 şi b_2 în funcție de a_3:

$$\begin{aligned} a_2e^{-kl} + b_2e^{kl} &= a_3e^{ik_1l} \\ -a_2e^{-kl} + b_2e^{kl} &= \frac{ik_1a_3}{k}e^{ik_1l} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} 2b_2e^{kl} + b_2e^{kl} &= a_3e^{ik_1l}\left(1+\frac{ik_1}{k}\right) \\ 2a_2e^{-kl} &= a_3e^{ik_1l}\left(1-\frac{ik_1}{k}\right) \end{aligned}$$

$$b_2 = \frac{k+ik_1}{2k}e^{ik_1l}\,e^{-kl}\,a_3 \tag{2.67}$$

$$a_2 = \frac{k-ik_1}{2k}e^{ik_1l}\,e^{kl}\,a_3 \tag{2.68}$$

Înlocuind a_2 din (2.68) şi b_2 din (2.67) în (2.66) obţinem:

$$a_1 = \frac{ik_1-k}{2ik_1}\cdot\frac{k-ik_1}{2k}e^{ik_1l}\,e^{kl}\,a_3 + \frac{ik_1+k}{2ik_1}\cdot\frac{k+ik_1}{2k}e^{ik_1l}\,e^{-kl}\,a_3$$

$$a_1 = \frac{a_3e^{ik_1l}}{4ik_1k}\left[(k+ik_1)^2e^{-kl} - (k-ik_1)^2e^{kl}\right] \quad \Rightarrow$$

$$\frac{a_3}{a_1} = \frac{4ik_1k}{e^{ik_1l}\left[(k+ik_1)^2e^{-kl} - (k-ik_1)^2e^{kl}\right]} \tag{2.69}$$

Se defineşte <u>transparenţa barierei</u> T ca <u>probabilitatea relativă</u> de trecere a particulei prin barieră sau <u>coeficientul de transmisie</u>, prin relaţia:

$$T = \frac{a_3^*a_3}{a_1^*a_1} \tag{2.70}$$

Din (2.69) şi (2.70) rezultă:

$$T = \frac{-4ik_1k}{e^{-ik_1l}\left[(k-ik_1)^2e^{-kl} - (k+ik_1)^2e^{kl}\right]}\cdot\frac{4ik_1k}{e^{ik_1l}\left[(k+ik_1)^2e^{-kl} - (k-ik_1)^2e^{kl}\right]} \quad \Rightarrow$$

$$T = \frac{16k_1^2k^2}{\left(k^2+k_1^2\right)^2e^{2kl} + \left(k^2+k_1^2\right)^2e^{-2kl} - (k+ik_1)^4 - (k-ik_1)^4}$$

$$T = \frac{16k_1^2k^2}{\left(k^2+k_1^2\right)^2\left(e^{2kl}+e^{-2kl}\right) - \left(2k^4+2k_1^4-12k^2k_1^2\right)}$$

Deoarece:

$$\mathrm{ch}\,(2kl) = \frac{e^{2kl}+e^{-2kl}}{2}$$

rezultă:

$$T = \frac{16k_1^2k^2}{2\left(k^2+k_1^2\right)^2\mathrm{ch}\,(2kl) - 2\left(k^4+k_1^4-6k^2k_1^2\right)} =$$

$$= \frac{8k_1^2k^2}{\left(k^2+k_1^2\right)^2\mathrm{ch}\,(2kl) - \left(k^4+k_1^4-6k^2k_1^2\right)} =$$

$$= \frac{8k_1^2k^2}{\underline{\left(k^4+k_1^4\right.}+2k_1^2k^2\big)\operatorname{ch}(2kl)-\underline{\left(k^4+k_1^4\right)}+6k^2k_1^2} =$$

$$= \frac{8k_1^2k^2}{\left(k^4+k_1^4\right)\left[\operatorname{ch}(2kl)-1\right]+2k_1^2k^2\left[\operatorname{ch}(2kl)+3\right]} = \frac{8k_1^2k^2}{\left(k^4+k_1^4\right)\left[\operatorname{ch}(2kl)-1\right]+2k_1^2k^2\left[\operatorname{ch}(2kl)-1+4\right]}$$

$$T = \frac{8k_1^2k^2}{\left[\operatorname{ch}(2kl)-1\right]\left[k^4+k_1^4+2k_1^2k^2\right]+8k_1^2k^2} = \frac{1}{\dfrac{\left(k_1^2+k^2\right)^2}{8k_1^2k^2}\left[\operatorname{ch}(2kl)-1\right]+1}$$

Deoarece:

$$\frac{\operatorname{ch}(2kl)-1}{2} = \operatorname{sh}^2 kl$$

rezultă:

$$\boxed{T = \frac{1}{\dfrac{\left(k_1^2+k^2\right)^2}{4k_1^2k^2}\operatorname{sh}^2 kl + 1}} \tag{2.71}$$

Înlocuind k_1 din (2.59) şi k din (2.61) obţinem:

$$T = \frac{1}{\dfrac{\left(\dfrac{2mE}{\hbar^2}+\dfrac{2m\left(V_0-E\right)}{\hbar^2}\right)^2}{4\cdot\dfrac{2mE}{\hbar^2}\cdot\dfrac{2m\left(V_0-E\right)}{\hbar^2}}\operatorname{sh}^2\left(\sqrt{\dfrac{2m\left(V_0-E\right)}{\hbar^2}}\,l\right)+1} \quad \Rightarrow$$

$$T = \frac{1}{\dfrac{\left(E+V_0-E\right)^2}{4E\left(V_0-E\right)}\operatorname{sh}^2\left(\sqrt{\dfrac{2m\left(V_0-E\right)}{\hbar^2}}\,l\right)+1}$$

Astfel transparenţa barierei devine:

$$\boxed{T = \frac{1}{1+\dfrac{V_0^2}{4E\left(V_0-E\right)}\cdot\operatorname{sh}^2\left(\sqrt{\dfrac{2m\left(V_0-E\right)}{\hbar^2}}\,l\right)}} \tag{2.72}$$

Se constată că transparenţa barierei depinde atât de caracteristicile particulei (masa m şi energia E), cât şi de caracteristicile barierei (lăţimea l şi înălţimea V_0). Bariera de potenţial nu influenţează energia particulei, întrucât în mediul 3 particula are tot energia E, de aceea se spune că particula trece prin barieră ca printr-un tunel.

La fel se calculează coeficientul de reflexie pe barieră:

$$R = \frac{b_1^* b_1}{a_1^* a_1} = \left|\frac{b_1}{a_1}\right|^2 = \frac{1}{1+\dfrac{4E\left(V_0-E\right)}{V_0^2\operatorname{sh}^2\left(\sqrt{\dfrac{2m\left(V_0-E\right)}{\hbar^2}}\,l\right)}}. \tag{2.73}$$

Se poate verifica relația R + T = 1, care exprimă conservarea densității de probabilitate.

În cazul în care $kl >> 1$, atunci:

$$sh^2 kl = \frac{1}{4}\left(e^{kl} - e^{-kl}\right)^2 = \frac{1}{4}\left(e^{2kl} + e^{-2kl} - 2\right) \approx \frac{1}{4}e^{2kl}$$

unde am neglijat e^{-2kl} şi 2 față de e^{2kl}. În acest caz:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E\left(V_0 - E\right)} \cdot \frac{1}{4}e^{2kl}} \approx \frac{16E\left(V_0 - E\right)}{V_0^2} e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m\left(V_0 - E\right)}\, l} \tag{2.74}$$

Deci în acest caz transparența barierei scade exponențial.

Rezultatele (2.72) şi (2.74) care indică o probabilitate diferită de zero ca particula să treacă prin bariera de potențial sunt în totală contradicție cu mecanica clasică, conform căreia $T = 0$ dacă $E < V_0$. Formulele obținute în cadrul mecanicii cuantice sunt în concordanță cu datele experimentale, reflectând caracterul specific al comportării microparticulelor.

Efectul tunel explică: emisia particulelor α de către anumite nuclee atomice, cum ar fi cele ale uraniului; emisia autoelectronică (sub acțiunea unui câmp electric puternic un metal rece emite electroni); realizarea unor reacții chimice; microscopul cu efect tunel; efectul Josephson (un curent continuu trece printr-o joncțiune formată din doi supraconductori separați de un strat subțire de oxid, în absența oricărui câmp electric sau magnetic); dioda tunel; inversia la molecula de amoniac etc.

2.8.3. Bariera de potențial. (Cazul $E > V_0$)

În acest caz vom înlocui în formulele din paragraful precedent:

$$k = \frac{1}{i}k_2 = -i\,k_2 \tag{2.75}$$

conform relației (2.61) . Din (2.71) rezultă:

$$T = \frac{1}{\frac{\left(k_1^2 - k_2^2\right)^2}{-4k_1^2k_2^2} sh^2\left(-ik_2 l\right) + 1}$$

Deoarece $sh(-x) = -sh\,x$, $sh(ix) = i \sin x$, rezultă:

$$sh^2\left(-ik_2 l\right) = sh^2\left(ik_2 l\right) = -\sin^2\left(k_2 l\right)$$

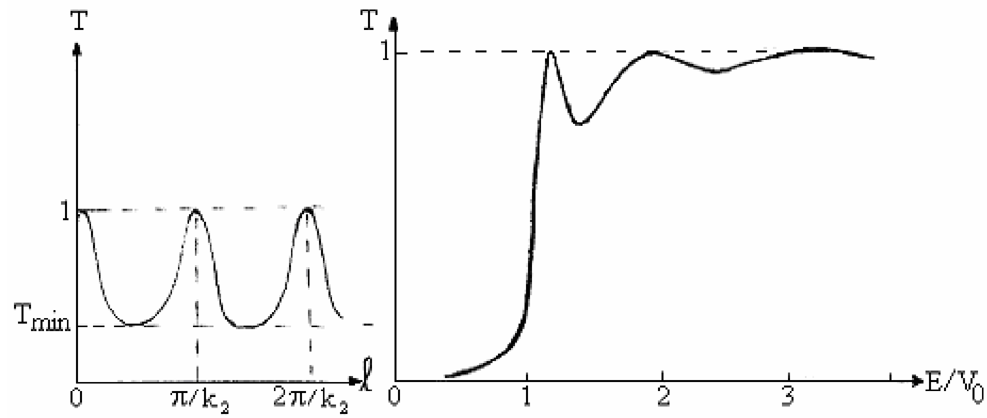
$$\boxed{T = \frac{1}{\frac{\left(k_1^2 - k_2^2\right)^2}{4k_1^2k_2^2}\sin^2\left(k_2 l\right) + 1}} \tag{2.76}$$

Transparența barierei T oscilează periodic între valoarea minimă corespunzătoare lui $\sin^2\left(k_2 l\right) = 1$:

$$T_{min} = \frac{1}{\frac{\left(k_1^2 - k_2^2\right)^2}{4k_1^2k_2^2} + 1} = \frac{1}{\frac{V_0^2}{4E\left(E - V_0\right)} + 1} \tag{2.77}$$

şi valoarea maximă $T_{max} = 1$ corespunzătoare lui $\sin^2(k_2 l) = 0 \Rightarrow k_2 l = n\pi$, $n = 1, 2, \ldots$ Astfel pentru $l = n\pi / k_2$ se obţin rezonanţe ale lui T.

Transparenţa T este analoagă funcţiei care descrie transmisia unui interferometru Fabry-Pérot. Deoarece maximele corespund cazului când $l = n\dfrac{\lambda}{2}$ rezultă $\dfrac{\lambda}{2} = \dfrac{\pi}{k_2}$. Pentru E foarte mare, $T \to 1$. În cazul unui potenţial atractiv vom înlocui V_0 cu $-V_0$ în k_2 din relaţia (2.76).



2.8.4. Oscilatorul armonic liniar

A. Metoda polinomială

Ecuaţia lui Schrödinger pentru un oscilator armonic liniar este:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{m\omega^2}{2}x^2\right)\Psi = 0 \tag{2.78}$$

unde energia potenţială este $U = \dfrac{kx^2}{2} = \dfrac{m\omega^2 x^2}{2}$. Introducând variabila adimensională

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x \tag{2.79}$$

$$\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right] = \sqrt{\frac{kg\cdot s^{-1}}{J\cdot s}} = \sqrt{\frac{kg\cdot m}{J\cdot m\cdot s^2}} = \sqrt{\frac{N}{J\cdot m}} = \sqrt{\frac{N\cdot m}{J\cdot m^2}} = \frac{1}{m}$$

obţinem:

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{d\Psi}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{d\Psi}{d\xi}; \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{d}{d\xi}\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)\frac{d\xi}{dx} = \frac{d}{d\xi}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{d\Psi}{d\xi}\right)\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} = \frac{m\omega}{\hbar}\frac{d^2\Psi}{d\xi^2}$$

$$x^2 = \frac{\hbar}{m\omega}\xi^2 \Rightarrow \frac{m\omega}{\hbar}\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{m\omega^2}{2}\cdot\frac{\hbar}{m\omega}\xi^2\right)\Psi = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - \xi^2\right)\Psi = 0 \tag{2.80}$$

Introducând o nouă variabilă adimensională:

$$\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} \tag{2.81}$$

ecuaţia (2.80) devine:

$$\boxed{\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \left(\varepsilon - \xi^2\right)\Psi = 0} \tag{2.82}$$

Pentru ξ foarte mare ($\xi^2 >> \varepsilon$) putem neglija ε faţă de ξ^2 şi obţinem o ecuaţie pentru funcţia asimptotică Ψ_a:

$$\frac{d^2\Psi_a}{d\xi^2} - \xi^2\,\Psi_a = 0 \tag{2.83}$$

Funcţia:

$$\Psi_a = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \tag{2.84}$$

verifică ecuaţia:

$$\frac{d^2\Psi_a}{d\xi^2} + \left(1 - \xi^2\right)\Psi_a = 0$$

din care neglijând 1 faţă de ξ^2 obţinem (2.83). Astfel, pentru $\xi \to \infty$, funcţia (2.84) este o soluţie a ecuaţiei (2.83). Cealaltă soluţie, $e^{\xi^2/2}$, nu este acceptabilă, deoarece funcţia Ψ, deci şi funcţia asimptotică Ψ_a trebuie să fie mărginite (finite) inclusiv pentru $\xi \to \infty$.

Soluţia generală a ecuaţiei (2.82) este de forma:

$$\Psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot f(\xi) \tag{2.85}$$

Impunând soluţiei (2.85) să verifice ecuaţia (2.82) obţinem:

$$\frac{d\Psi}{d\xi} = e^{-\frac{\xi^2}{2}}\left(-\xi f + \frac{df}{d\xi}\right) \; ; \quad \frac{d^2\Psi}{d\xi^2} = e^{-\frac{\xi^2}{2}}\left(-f + \xi^2 f - \xi\frac{df}{d\xi} - \xi\frac{df}{d\xi} + \frac{d^2 f}{d\xi^2}\right) \quad \Rightarrow$$

$$e^{-\frac{\xi^2}{2}}\left(\frac{d^2 f}{d\xi^2} - 2\xi\frac{df}{d\xi} + \xi^2 f - f + \varepsilon f - \xi^2 f\right) = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{d^2 f}{d\xi^2} - 2\xi\frac{df}{d\xi} + (\varepsilon - 1)f = 0} \tag{2.86}$$

Ecuaţia (2.86) rămâne nemodificată dacă schimbăm ξ în $-\xi$. Rezultă că dacă $f(\xi)$ este o soluţie, atunci şi $f(-\xi)$ este o soluţie. Ecuaţia fiind liniară şi omogenă, rezultă că şi $f_1(\xi) = f(\xi) + f(-\xi)$, $f_2(\xi) = f(\xi) - f(-\xi)$ sunt soluţii. Prima din aceste soluţii nu se modifică la schimbarea lui ξ în $-\xi$, iar a doua soluţie îşi schimbă semnul. Astfel f_1 este o soluţie pară, iar f_2 este o soluţie impară. Cele două soluţii sunt liniar independente. De aceea soluţiile se scriu sub forma unor serii de puteri, una numai cu puteri pare ale variabilei ξ, cealaltă numai cu puteri impare. Astfel scriind funcţia $f(\xi)$ sub forma unei serii de puteri:

$$f(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n \tag{2.87}$$

obţinem:

$$\frac{df}{d\xi}=\sum_{n=0}^{\infty} na_n\xi^{n-1},\ \xi\frac{df}{d\xi}=\sum_{n=0}^{\infty} na_n\xi^n,\ \frac{d^2f}{d\xi^2}=\sum_{n=0}^{\infty} n(n-1)a_n\xi^{n-2}=\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)a_{n+2}\xi^n \Rightarrow$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}\left[(n+2)(n+1)a_{n+2}-2n\,a_n+(\varepsilon-1)a_n\right]\xi^n = 0$$

Pentru ca ultima relație să fie adevărată oricare ar fi ξ este necesar ca toți coeficienții lui ξ să fie nuli, deci:

$$(n+2)(n+1)a_{n+2}=2n\,a_n-\varepsilon\,a_n+a_n \quad\Rightarrow\quad \boxed{a_{n+2}=\frac{2n-\varepsilon+1}{(n+2)(n+1)}a_n} \tag{2.88}$$

Astfel am obținut o relație de recurență între coeficienții seriei de puteri. Deoarece primii doi coeficienți a_0 și a_1 sunt arbitrari, putem alege fie $a_0=0$, fie $a_1=0$. Pentru $a_0\neq 0$, $a_1=0$ rezultă o serie pară, iar pentru $a_0=0$, $a_1\neq 0$ seria va fi impară.

Din condiția de mărginire a funcției de undă vom obține faptul că energia oscilatorului este cuantificată. Din relația (2.88) pentru $n\to\infty$ rezultă:

$$a_{n+2}=\frac{2n}{n^2}a_n=\frac{2}{n}a_n \quad\Rightarrow\quad \frac{a_{n+2}}{a_n}\underset{n\to\infty}{\approx}\frac{2}{n} \tag{2.89}$$

Pentru $n\to\infty$, atât în cazul seriei pare (n = 2p), cât și în cazul seriei impare (n = 2p + 1 ≈ 2p) , raportul a doi termeni succesivi din seria (2.87) este:

$$\frac{a_{n+2}\,\xi^{n+2}}{a_n\,\xi^n}=\frac{1}{p}\xi^2 \tag{2.90}$$

La același rezultat se ajunge în cazul raportului a doi termeni consecutivi din dezvoltarea exponențialei

$$e^{\xi^2}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\xi^{2n}}{n!}=1+\xi^2+\frac{\xi^4}{2}+\ldots+\frac{\xi^{2p}}{p!}+\ldots$$

pentru $\xi\to\infty$

$$\frac{\xi^{2(p+1)}}{(p+1)!}\cdot\frac{p!}{\xi^{2p}}=\frac{\xi^2}{p+1}\cong\frac{1}{p}\xi^2$$

Astfel seria (2.87) se comportă în cazul $\xi\to\infty$ la fel ca și e^{ξ^2}. Deci $f(\xi)\sim e^{\xi^2}$, iar din (2.85) rezultă $\Psi(\xi)\approx e^{-\frac{\xi^2}{2}}e^{\xi^2}=e^{\frac{\xi^2}{2}}\underset{\xi\to\infty}{\to}\infty$, adică în acest caz funcția Ψ nu este mărginită. Condiția de mărginire se realizează numai în cazul în care seria (2.87) se întrerupe la un anumit termen, devenind astfel un polinom. Acestea sunt polinoamele Hermite:

$$f(\xi)\approx H(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \tag{2.91}$$

$$H_0(\xi)=1,\ H_1(\xi)=2\xi,\ H_2(\xi)=4\xi^2-2,\ H_3(\xi)=8\xi^3-12\xi,\ \ldots$$

Pentru ca $f(\xi)$ să devină un polinom trebuie ca numărătorul fracției (2.88) să se anuleze (coeficientul a_{n+2} al seriei (2.87) se anulează):

$$2n-\varepsilon+1=0 \quad\Rightarrow\quad \varepsilon=2n+1,\ \ n=0,1,2,\ldots \tag{2.92}$$

Dacă ε satisface relația (2.92), $\Psi(\infty) = 0$, adică probabilitatea de a găsi particula la ∞ este zero. Din (2.81) și (2.92) rezultă:

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1 \quad \Rightarrow \quad E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad (2.93)$$

Relația (2.93) arată că energia oscilatorului armonic liniar este cuantificată de numărul cuantic n. Se constată că există o energie de zero $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ pentru $n = 0$ (vaabilă și la 0 K). Energia de zero a fost pusă în evidență experimental la împrăștierea radiațiilor X pe cristale, la temperaturi foarte scăzute. Dacă n-ar exista vibrații ale rețelei cristaline la temperaturi foarte mici, radiația X nu ar interacționa cu rețeaua cristalină și astfel nu ar fi împrăștiată. În realitate se constată că secțiunea transversală de împrăștiere efectivă tinde la o valoare limită finită la temperaturi scăzute.

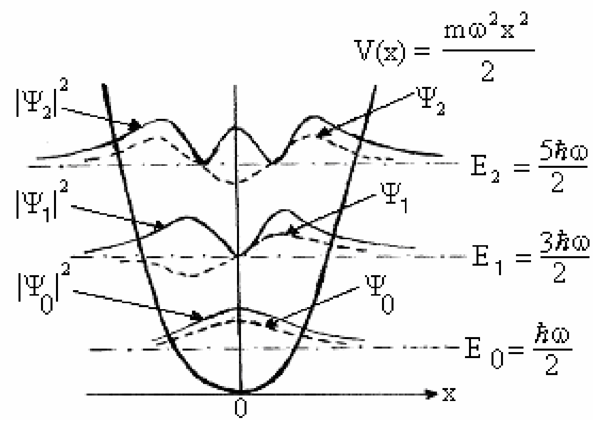
Din (2.85) și (2.91) rezultă:

$$\Psi_n = C_n\, e^{-\xi^2/2}\, H_n(\xi) \qquad (2.94)$$

unde C_n se determină din condiția de normare:

$$C_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n!}} \qquad (2.95)$$

Valorile proprii, funcțiile proprii și densitățile de probabilitate ale unui oscilator armonic liniar pentru n = 0, 1, 2 sunt reprezentate în graficul de mai jos.



Nivelele de energie ale oscilatorului armonic sunt echidistante, separate printr-un interval energetic $\hbar\omega$.

B. Oscilatorul armonic liniar în potențialul Dirac

Metoda lui Dirac constă în a construi vectorii proprii ai operatorului hamiltonian $\hat{H}$ prin aplicarea unor operatori potriviți asupra unuia din aceștia. Ajungem astfel la rezolvarea problemei valorilor proprii fără referire la o anumită reprezentare, bazându-ne numai pe axiomele fundamentale ale spațiului Hilbert și pe relația de comutare

$$[\hat{p}, \hat{q}] = \frac{\hbar}{i} \quad \Rightarrow \quad [\hat{p}, x] = \frac{\hbar}{i} \qquad (2.96)$$

Dirac a folosit un vector de stare aparținând spațiului Hilbert notat cu $|n>$ (vectorul ket). Acestui vector îi corespunde vectorul conjugat $<n|$ (vectorul bra). Produsul scalar a doi vectori $|n>$ și $|m>$ este notat cu $<n|m>$.

Introducând mărimile adimensionale *H*, X și P prin relațiile:

$$\mathcal{H} = \frac{\mathrm{H}}{\hbar\omega} \tag{2.97}$$

$$\mathrm{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x \tag{2.98}$$

$$\mathrm{P} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\, p \tag{2.99}$$

Hamiltonianul

$$\mathrm{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \tag{2.100}$$

devine:

$$\mathcal{H}\hbar\omega = \frac{m\hbar\omega}{2m}\mathrm{P}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\cdot\frac{\hbar}{m\omega}\mathrm{X}^2 \quad\Rightarrow\quad \mathcal{H} = \frac{1}{2}\left(\mathrm{P}^2 + \mathrm{X}^2\right) \tag{2.101}$$

Operatorul asociat hamiltonianului (2.101) se scrie sub forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathrm{P}}^2 + \hat{\mathrm{X}}^2\right) \tag{2.102}$$

Relația de comutare (2.96) devine:

$$\left[\sqrt{m\hbar\omega}\,\hat{\mathrm{P}}, \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\,\hat{\mathrm{X}}\right] = \frac{\hbar}{i} \quad\Rightarrow\quad \left[\hat{\mathrm{P}}, \hat{\mathrm{X}}\right] = -i \tag{2.103}$$

Introducând operatorii

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\mathrm{X}} + i\,\hat{\mathrm{P}}\right) \tag{2.104}$$

$$\hat{a}^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\mathrm{X}} - i\,\hat{\mathrm{P}}\right) \tag{2.105}$$

obținem:

$$[\hat{a}, \hat{a}^{+}] = 1 \tag{2.106}$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{a}^{+}\hat{a} + \frac{1}{2} \tag{2.107}$$

Într-adevăr:

$$[\hat{a}, \hat{a}^{+}] = \frac{1}{2}\left[\hat{\mathrm{X}} + i\,\hat{\mathrm{P}}, \hat{\mathrm{X}} - i\,\hat{\mathrm{P}}\right] = \frac{1}{2}\left(-i\left[\hat{\mathrm{X}}, \hat{\mathrm{P}}\right] + i\left[\hat{\mathrm{P}}, \hat{\mathrm{X}}\right]\right) = \frac{1}{2}\left(-i\cdot i + i\cdot -i\right) = 1$$

$$\hat{a}\hat{a}^{+} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathrm{X}} + i\,\hat{\mathrm{P}}\right)\left(\hat{\mathrm{X}} - i\,\hat{\mathrm{P}}\right) = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathrm{X}}^2 - i\,\hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}} + i\,\hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{X}} + \hat{\mathrm{P}}^2\right)$$

$$\hat{a}^{+}\hat{a} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathrm{X}} - i\,\hat{\mathrm{P}}\right)\left(\hat{\mathrm{X}} + i\,\hat{\mathrm{P}}\right) = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathrm{X}}^2 + i\,\hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}} - i\,\hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{X}} + \hat{\mathrm{P}}^2\right)$$

$$\hat{a}\hat{a}^{+} + \hat{a}^{+}\hat{a} = \frac{1}{2}\left(2\hat{\mathrm{X}}^2 + 2\hat{\mathrm{P}}^2 - i\,\hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}} + i\,\hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{X}} + i\,\hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}} - i\,\hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{X}}\right) = \hat{\mathrm{X}}^2 + \hat{\mathrm{P}}^2$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathrm{P}}^2 + \hat{\mathrm{X}}^2\right) = \frac{1}{2}\left(\hat{a}\hat{a}^{+} + \hat{a}^{+}\hat{a}\right) = \frac{1}{2}\left(\hat{a}^{+}\hat{a} + 1 + \hat{a}^{+}\hat{a}\right) = \hat{a}^{+}\hat{a} + \frac{1}{2}$$

Aplicând $\hat{\mathcal{H}}$ din (2.107) operatorului $\hat{a}^{+}$ obținem:

$$\hat{\mathcal{H}}\,\hat{a}^{+} = \left(\hat{a}^{+}\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\hat{a}^{+} = \hat{a}^{+}\hat{a}\hat{a}^{+} + \frac{1}{2}\hat{a}^{+} = \hat{a}^{+}\left(\hat{a}^{+}\hat{a} + 1 + \frac{1}{2}\right) = \hat{a}^{+}(\hat{\mathcal{H}} + 1)$$

$$\hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^2 = \hat{a}^+(\hat{H}+1)\hat{a}^+ = \hat{a}^+\left(\hat{a}^+\hat{a}+1+\frac{1}{2}\right)\hat{a}^+ = \hat{a}^+\left(\hat{a}^+\hat{a}\hat{a}^+ + \frac{3}{2}\hat{a}^+\right) =$$

$$= \left(\hat{a}^+\right)^2\left(\hat{a}^+\hat{a}+1+\frac{3}{2}\right) = \left(\hat{a}^+\right)^2\left(\hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2}+2\right) = \left(\hat{a}^+\right)^2(\hat{H}+2)$$

....

$$\hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^n = \left(\hat{a}^+\right)^n(\hat{H}+n)$$

Folosind (2.97) , ultimele relații se scriu sub forma:

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}\hat{a}^+ = \hat{a}^+\left(\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}+1\right) \Rightarrow \hat{H}\hat{a}^+ = \hat{a}^+\left(\hat{H}+\hbar\omega\right) \tag{2.108}$$

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}\left(\hat{a}^+\right)^2 = \left(\hat{a}^+\right)^2\left(\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}+2\right) \Rightarrow \hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^2 = \left(\hat{a}^+\right)^2\left(\hat{H}+2\hbar\omega\right) \tag{2.109}$$

....

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}\left(\hat{a}^+\right)^n = \left(\hat{a}^+\right)^n\left(\frac{\hat{H}}{\hbar\omega}+n\right) \Rightarrow \hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^n = \left(\hat{a}^+\right)^n\left(\hat{H}+n\hbar\omega\right) \tag{2.110}$$

Din (2.97) şi (2.107) obținem:

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} = \hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2} \Rightarrow \hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2}\right) \tag{2.111}$$

Ecuația cu valori proprii pentru operatorul hamiltonian (2.111) este:

$$\hat{H}\,|\,n> = E_n\,|\,n> \tag{2.112}$$

Aplicând operatorii din relațiile (2.108) – (2.110) la un vector $|\,n>$, obținem:

$$\hat{H}\,\hat{a}^+|\,n> = \hat{a}^+\left(\hat{H}+\hbar\omega\right)|\,n> \Rightarrow \hat{H}\underline{\hat{a}^+|\,n>} = \left(E_n+\hbar\omega\right)\underline{\hat{a}^+|\,n>} \tag{2.113}$$

$$\hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^2|\,n> = \left(\hat{a}^+\right)^2\left(\hat{H}+2\hbar\omega\right)|\,n> \Rightarrow \hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^2|\,n> = \left(E_n+2\hbar\omega\right)\left(\hat{a}^+\right)^2|\,n> \tag{2.114}$$

....

$$\hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^n|\,n> = \left(\hat{a}^+\right)^n\left(\hat{H}+n\hbar\omega\right)|\,n> \Rightarrow \hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^n|\,n> = \left(E_n+n\hbar\omega\right)\left(\hat{a}^+\right)^n|\,n> \tag{2.115}$$

Relația (2.113) arată că $\hat{a}^+|\,n>$ este un vector propriu al operatorului $\hat{H}$ cu valoarea proprie $E_n+\hbar\omega$. Operatorul $\hat{a}^+$ este numit operator de creare, pentru că valoarea proprie a lui $\hat{H}$ creşte cu $\hbar\omega$ față de cea din (2.112) . În mod asemănător se arată că are loc relația:

$$\hat{H}\,\hat{a}\,|\,n> = \left(E_n-\hbar\omega\right)\hat{a}\,|\,n> \tag{2.116}$$

Această relație arată că $\hat{a}\,|\,n>$ este un vector propriu al operatorului $\hat{H}$ corespunzător valorii proprii $E_n-\hbar\omega$. Operatorul $\hat{a}$ este numit operator de anihilare, întrucât la aplicarea sa valoarea proprie a operatorului hamiltonian scade cu $\hbar\omega$ față de cea din (2.112) .

Presupunem că există o stare $|\,0>$ pentru care

$$\hat{a}\,|\,0> = 0 \tag{2.117}$$

Din (2.111) şi (2.117) rezultă:

$$\hat{H}\,|\,0> = \frac{\hbar\omega}{2}\,|\,0> \tag{2.118}$$

Din relațiile (2.117) și (2.118) rezultă că stării fundamentale descrise de vectorul de stare $|0>$ îi corespunde energia $\frac{\hbar\omega}{2}$.

Aplicând operatorul $\hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^n$ din relația (2.110) vectorului propriu $|0>$ obținem:

$$\hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^n|0> = \left(\hat{a}^+\right)^n\left(\hat{H}+n\hbar\omega\right)|0> = \left(\hat{a}^+\right)^n\left(\frac{\hbar\omega}{2}+n\hbar\omega\right)|0> \Rightarrow$$

$$\hat{H}\left(\hat{a}^+\right)^n|0> = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\left(\hat{a}^+\right)^n|0> \tag{2.119}$$

Din această relație rezultă că vectorul de stare

$$\left(\hat{a}^+\right)^n|0> ; \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.120}$$

este un vector propriu al lui $\hat{H}$ corespunzător valorii proprii $\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$. Notăm cu $|n>$ ($n = 0, 1, 2, \ldots$) vectorii proprii ai lui $\hat{H}$, normați la unitate ($<n|n> = 1$), care corespund valorilor proprii $\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$. Acești vectori diferă de cei din (2.120) printr-o constantă C_n care se determină din condiția de normare:

$$|n> = C_n\left(\hat{a}^+\right)^n|0> \tag{2.121}$$

Cu această notație, relația (2.119) devine (2.112).

$$\hat{H}|n> = E_n|n> \Rightarrow \boxed{E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} ; \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.122}$$

$$\hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2}\right)|n> = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)|n> \Rightarrow \quad \hat{a}^+\hat{a}|n> = n|n> \tag{2.123}$$

sau:

$$\hat{N}|n> = n|n> \tag{2.124}$$

unde:

$$\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a} \tag{2.125}$$

Aplicând comutatorul:

$$\left[\hat{N},\hat{a}^+\right] = \left[\hat{a}^+\hat{a},\hat{a}^+\right] = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a}^+\hat{a} = \hat{a}^+\left(\hat{a}^+\hat{a}+1\right) - \hat{a}^+\hat{a}^+\hat{a} = \hat{a}^+\hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a}^+\hat{a} \Rightarrow$$

$$\left[\hat{N},\hat{a}^+\right] = \hat{a}^+ \tag{2.126}$$

la vectorul de stare $|n>$ obținem:

$$\left[\hat{N},\hat{a}^+\right]|n> = \hat{a}^+|n> \Rightarrow \hat{N}\hat{a}^+|n> - \hat{a}^+\hat{N}|n> = \hat{a}^+|n>, \ (\hat{N}|n> = n|n>) \Rightarrow$$

$$\hat{N}\,\underline{\hat{a}^+|n>} = (n+1)\underline{\hat{a}^+|n>} \tag{2.127}$$

Astfel $\hat{a}^+|n>$ este un vector propriu al operatorului $\hat{N}$ corespunzător valorii proprii $(n+1)$. Deoarece nivelele de energie ale oscilatorului sunt echidistante, din relația (2.124) putem interpreta n ca numărul de particule identice aflate în starea n. Comparând (2.124) cu (2.127) rezultă că prin aplicarea operatorului de creare la un vector propriu al lui $\hat{H}$ se obține o creștere a numărului de particule n cu o unitate față de cazul când nu se aplică acest operator. De aceea $\hat{N}$ este numit operatorul numărului de particule. Rezultă că prin aplicarea operatorului de creare $\hat{a}^+$ la un vector de stare $|\,n>$ se obține, până la o constantă multiplicativă, un vector de stare $|\,n+1>$:

$$\hat{a}^+|\,n> \;=\; D_n\,|\,n+1> \tag{2.128}$$

La fel se demonstrează relațiile:

$$\left[\hat{N}\,,\hat{a}\right] = -\,\hat{a} \tag{2.129}$$

$$\hat{N}\,\underline{\hat{a}\,|\,n>} = (n-1)\,\underline{\hat{a}\,|\,n>} \tag{2.130}$$

$$\hat{a}\,|\,n> \;=\; F_n\,|\,n-1> \tag{2.131}$$

Din (2.123) , (2.128) şi (2.131) rezultă:

$$\hat{a}^+\hat{a}\,\Big|\,n> \;=\; \underline{n\,|\,n>} \;=\; \hat{a}^+\,F_n\,|\,n-1> \;=\; \underline{F_n D_{n-1}\,|\,n>} \quad\Rightarrow\quad F_n D_{n-1} = n \tag{2.132}$$

Operatorul $\hat{a}^+$ este adjunctul operatorului $\hat{a}$ deoarece satisface relația de definiție a operatorului adjunct:

$$<n\,|\,\hat{a}^+\,|\,n-1> \;=\; \left(<n-1\,|\,\hat{a}\,|\,n>\right)^* \tag{2.133}$$

$$\left(<\,n\,\,|\,\hat{a}^+\,|\,\,n\,-\,1\,>\right)^* \;=\; <\,n\,-\,1\,\,|\,\hat{a}\,|\,\,n\,>$$

Din (2.128) şi (2.131) rezultă:

$$\hat{a}^+\,|\,n-1> \;=\; D_{n-1}\,|\,n>\;;\;\; <n-1\,|\,\hat{a}\,|\,n> \;=\; F_n = \left(<n\,|\,\hat{a}^+\,|\,n-1>\right)^* =$$

$$= \left(<n\,|\,D_{n-1}\,|\,n>\right)^* = D^*_{n-1} \quad\Rightarrow\quad F_n = D^*_{n-1} \tag{2.134}$$

Fără a restrânge generalitatea soluției, putem alege F_n şi D_n să fie reale. Din (2.134) şi (2.132) rezultă:

$$F_n = D_{n-1}\;,\;\; F_n^2 = n \quad\Rightarrow\quad F_n = \sqrt{n}\;,\;\; D_{n-1} = \sqrt{n} \quad\Rightarrow\quad D_n = \sqrt{n+1}$$

Înlocuind în (2.128) şi în (2.131) obținem:

$$\hat{a}^+\,|\,n> \;=\; \sqrt{n+1}\,|\,n+1> \tag{2.135}$$

$$\hat{a}\,|\,n> \;=\; \sqrt{n}\,|\,n-1> \tag{2.136}$$

Din (2.121) şi (2.135) obținem:

$$|\,0> \;=\; C_0\,|\,0> \quad\Rightarrow\qquad C_0 = 1$$

$$|\,1> \;=\; C_1\hat{a}^+\,|\,0> \;=\; C_1|\,1> \quad\Rightarrow\qquad C_1 = 1$$

$$|\,2> \;=\; C_2\left(\hat{a}^+\right)^2|\,0> \;=\; C_2\sqrt{2}\,|\,2> \quad\Rightarrow\qquad C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

....

$$|\,n>=C_n\left(\hat{a}^+\right)^n|\,0>=C_n\left(\hat{a}^+\right)^{n-1}|\,1>=C_n\left(\hat{a}^+\right)^{n-2}\sqrt{2}\,|\,2>=C_n\left(\hat{a}^+\right)^{n-3}\sqrt{2}\,\sqrt{3}\,|\,3>=$$

$$= \ldots = C_n\sqrt{1\cdot 2\cdot 3\cdot \ldots \cdot n}\,|\,n> \qquad\Rightarrow\qquad C_n = \frac{1}{\sqrt{n\,!}} \tag{2.137}$$

Înlocuind în (2.121) obținem:

$$|\,n> \;=\; \frac{\left(\hat{a}^+\right)^n}{\sqrt{n\,!}}\,|\,0> \tag{2.138}$$

Se poate arăta că relația (2.138) este echivalentă cu relația (2.94) . Înlocuind:

$$\hat{P} \;=\; \frac{\hbar}{i}\,\frac{d}{dX}$$

în (2.104) obținem:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{X} + i\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{d}{dX}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(X + \frac{d}{dX}\right)$$

$$\hat{a}\,|\,0> = 0 \;\Rightarrow\; \hat{a}\,\Psi_0 = 0 \;\Rightarrow\; \frac{1}{\sqrt{2}}\left(X + \frac{d}{dX}\right)\Psi_0 = 0 \;\Rightarrow\; \frac{d\Psi_0}{dX} + X\,\Psi_0 = 0 \qquad (2.139)$$

Soluția acestei ecuații este:

$$\Psi_0 = C_0\, e^{-X^2/2} \quad , \qquad X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x \qquad (2.140)$$

Ψ_0 din (2.140) este identica funcției de undă pentru starea fundamentală din (2.94) . Constanta C_0 se determină din condiția de normare.

2.8.5. Teoria cuantică a momentului cinetic

Din expresia operatorului moment cinetic orbital:

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \hat{P}_x & \hat{P}_y & \hat{P}_z \end{vmatrix} = \vec{r}\times\frac{\hbar}{i}\nabla = \frac{\hbar}{i}\begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \qquad (2.141)$$

se obțin operatorii componentelor momentului cinetic orbital:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= y\hat{P}_z - z\hat{P}_y = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ \hat{L}_y &= z\hat{P}_x - x\hat{P}_z = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ \hat{L}_z &= x\hat{P}_y - y\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{aligned} \qquad (2.142)$$

Calculăm comutatorul (ținând seama de situațiile în care variabilele x, y, z sunt constante în raport cu operatorul comutator, precum şi de faptul că pentru două componente ale lui $\hat{P}$ comutatorul este nul):

$$\left[\hat{L}_x\,,\hat{L}_y\right] = \left[y\hat{P}_z - z\hat{P}_y\,, z\hat{P}_x - x\hat{P}_z\right] = \left[y\hat{P}_z - z\hat{P}_y\,, z\hat{P}_x\right] - \left[y\hat{P}_z - z\hat{P}_y\,, x\hat{P}_z\right] =$$

$$= \left[y\hat{P}_z\,, z\hat{P}_x\right] - \left[z\hat{P}_y\,, z\hat{P}_x\right] - \left[y\hat{P}_z\,, x\hat{P}_z\right] + \left[z\hat{P}_y\,, x\hat{P}_z\right] =$$

$$= y\left[\hat{P}_z\,, z\hat{P}_x\right] - z^2\left[\hat{P}_y\,,\hat{P}_x\right] - yx\left[\hat{P}_z\,,\hat{P}_z\right] + x\left[z\hat{P}_y\,,\hat{P}_z\right] =$$

$$= yz\left[\hat{P}_z\,,\hat{P}_x\right] + y\left[\hat{P}_z\,, z\right]\hat{P}_x + xz\left[\hat{P}_y\,,\hat{P}_z\right] + x\left[z\,,\hat{P}_z\right]\hat{P}_y =$$

$$= y\frac{\hbar}{i}\hat{P}_x + x\left(-\frac{\hbar}{i}\right)\hat{P}_y = \frac{\hbar}{i}\left(y\hat{P}_x - x\hat{P}_y\right) = -\frac{\hbar}{i}\hat{L}_z = i\hbar\,\hat{L}_z$$

Analog se calculează $\left[\hat{L}_y\,,\hat{L}_z\right]$ şi $\left[\hat{L}_z\,,\hat{L}_x\right]$, care pot fi scrise prin permutări circulare:

$$\begin{aligned} \left[\hat{L}_x\,,\hat{L}_y\right] &= i\hbar\,\hat{L}_z \\ \left[\hat{L}_y\,,\hat{L}_z\right] &= i\hbar\,\hat{L}_x \\ \left[\hat{L}_z\,,\hat{L}_x\right] &= i\hbar\,\hat{L}_y \end{aligned} \qquad (2.143)$$

Deoarece operatorii componentelor momentului cinetic orbital nu comută între ei, rezultă că $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ nu admit funcții proprii comune şi deci componentele momentului cinetic L_x, L_y, L_z nu pot avea simultan valori bine determinate, în conformitate cu relațiile de nedeterminare ale lui Heisenberg.

Operatorul pătratului momentului cinetic:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \tag{2.144}$$

comută cu oricare dintre operatorii componentelor momentului cinetic orbital, adică:

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x\right] = 0; \quad \left[\hat{L}^2, \hat{L}_y\right] = 0; \quad \left[\hat{L}^2, \hat{L}_z\right] = 0 \tag{2.145}$$

Astfel:

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x\right] = \left[\hat{L}_x^2, \hat{L}_x\right] + \left[\hat{L}_y^2, \hat{L}_x\right] + \left[\hat{L}_z^2, \hat{L}_x\right] = \hat{L}_y\left[\hat{L}_y, \hat{L}_x\right] + \left[\hat{L}_y, \hat{L}_x\right]\hat{L}_y + \hat{L}_z\left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] + \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right]\hat{L}_z =$$

$$= \hat{L}_y\left(-i\hbar\hat{L}_z\right) - i\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y + \hat{L}_z i\hbar\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z = 0$$

Din relațiile (2.143) şi (2.145) rezultă că informația maximă care se poate obține asupra unei stări de moment cinetic orbital dat constă în cunoaşterea mărimii momentului cinetic orbital (determinată de $\vec{L}^2$) şi a uneia dintre proiecții (se alege proiecția L_z pentru că operatorul corespunzător are expresia cea mai simplă în coordonate sferice), celelalte două proiecții rămânând nedeterminate. Această concluzie este o consecință a absenței noțiunii de traiectorie a unei particule cuantice, aşa cum rezultă din relațiile de incertitudine ale lui Heisenberg.

În cazul general al unui moment cinetic oarecare $\vec{J}$ putem scrie relații asemănătoare celor din (2.143) şi (2.145).

$$\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = i\hbar\hat{J}_z \tag{2.146}$$

$$\left[\hat{J}_y, \hat{J}_z\right] = i\hbar\hat{J}_x \tag{2.147}$$

$$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_x\right] = i\hbar\hat{J}_y \tag{2.148}$$

$$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_x\right] = 0; \quad \left[\hat{J}^2, \hat{J}_y\right] = 0; \quad \left[\hat{J}^2, \hat{J}_z\right] = 0 \tag{2.149}$$

Ca şi în cazul oscilatorului armonic liniar, introducem operatorii de creare şi anihilare:

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \tag{2.150}$$

$$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \tag{2.151}$$

Din relațiile (2.146) – (2.151) rezultă:

$$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_+\right] = \left[\hat{J}_z, \hat{J}_x\right] + i\left[\hat{J}_z, \hat{J}_y\right] = i\hbar\hat{J}_y + i\left(-i\hbar\hat{J}_x\right) = \hbar\hat{J}_+ \tag{2.152}$$

$$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_-\right] = \left[\hat{J}_z, \hat{J}_x\right] - i\left[\hat{J}_z, \hat{J}_y\right] = i\hbar\hat{J}_y - i\left(-i\hbar\hat{J}_x\right) = -\hbar\hat{J}_- \tag{2.153}$$

$$\left[\hat{J}_+, \hat{J}_-\right] = i\left[\hat{J}_y, \hat{J}_x\right] - i\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = i\left(-i\hbar\hat{J}_z\right) - i\left(i\hbar\hat{J}_z\right) = 2\hbar\hat{J}_z \tag{2.154}$$

$$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_+\right] = 0; \quad \left[\hat{J}^2, \hat{J}_-\right] = 0; \quad \left[\hat{J}^2, \hat{J}_z\right] = 0 \tag{2.155}$$

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \left(\hat{J}_x + i\hat{J}_y\right)\left(\hat{J}_x - i\hat{J}_y\right) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - i\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hbar\hat{J}_z \quad \Rightarrow$$

$$\underline{\hat{J}_+\hat{J}_-} = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z = \underline{\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z} \tag{2.156}$$

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \left(\hat{J}_x - i\hat{J}_y\right)\left(\hat{J}_x + i\hat{J}_y\right) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hbar\hat{J}_z \quad \Rightarrow$$

$$\underline{\hat{J}_-\hat{J}_+} = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z = \underline{\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z} \tag{2.157}$$

Din (2.156) şi (2.157) obţinem:

$$\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+ = 2\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z^2 \quad \Rightarrow \quad \hat{J}^2 = \frac{1}{2}\left(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+\right) + \hat{J}_z^2 \qquad (2.158)$$

Deoarece $\left[\hat{J}^2, \hat{J}_z\right] = 0$ rezultă că $\hat{J}^2$ şi $\hat{J}_z$ admit acelaşi set de vectori proprii $|\, j, m>$.

Scriem ecuaţiile cu valori proprii ale operatorilor $\hat{J}^2$ şi $\hat{J}_z$ sub forma:

$$\hat{J}^2 |\, j, m> = j(j+1)\hbar^2 |\, j, m> \qquad (2.159)$$

$$\hat{J}_z |\, j, m> = m\hbar |\, j, m> \qquad (2.160)$$

unde valorile proprii ale lui $\hat{J}^2$ trebuie să fie pozitive sau nule, deoarece corespund pătratului momentului cinetic, care este pozitiv sau nul. Deci în general j este întreg sau semiîntreg:

$$j \geq 0 \qquad (2.161)$$

Întrucât pătratul normelor vectorilor proprii $\hat{J}_+ |\, j, m>$ şi $\hat{J}_- |\, j, m>$ sunt pozitive sau nule:

$$< j, m |\hat{J}_-\hat{J}_+|\, j, m> = \left\| \hat{J}_+ |\, j, m> \right\|^2 \geq 0 \qquad (2.162)$$

$$< j, m |\hat{J}_+\hat{J}_-|\, j, m> = \left\| \hat{J}_- |\, j, m> \right\|^2 \geq 0 \qquad (2.163)$$

din (2.156) şi (2.157) rezultă:

$$< j, m |\hat{J}_-\hat{J}_+|\, j, m> = < j, m |\left(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z\right)|\, j, m> = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \geq 0 \quad (2.164)$$

$$< j, m |\hat{J}_+\hat{J}_-|\, j, m> = < j, m |\left(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z\right)|\, j, m> = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2 \geq 0 \quad (2.165)$$

sau:

$$j\,(j+1) - m\,(m+1) = (j-m)\,(j+m+1) \geq 0 \qquad (2.166)$$

$$j\,(j+1) - m\,(m-1) = (j-m+1)\,(j+m) \geq 0 \qquad (2.167)$$

sau:

$$\left.\begin{array}{l} -(j+1) \leq \underline{m \leq j} \\ \underline{-j \leq m} \leq j+1 \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad \boxed{-j \leq m \leq j} \qquad (2.168)$$

Din (2.162) şi (2.168) rezultă că pentru $m = j$

$$\hat{J}_+ |\, j, j> = 0 \qquad (2.169)$$

iar din relaţiile (2.163) şi (2.167) rezultă că pentru $m = -j$

$$\hat{J}_- |\, j, -j> = 0 \qquad (2.170)$$

Din (2.155) şi (2.159) rezultă:

$$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_+\right] = 0 \;\Rightarrow\; \hat{J}^2\hat{J}_+ = \hat{J}_+\hat{J}^2 \;\Rightarrow\; \hat{J}^2\hat{J}_+ |\, j, m> = \hat{J}_+\hat{J}^2 |\, j, m> = \hat{J}_+\, j(j+1)\hbar^2 |\, j, m> \;\Rightarrow$$

$$\hat{J}^2\, \underline{\hat{J}_+ |\, j, m>} = j(j+1)\hbar^2\, \underline{\hat{J}_+ |\, j, m>} \qquad (2.171)$$

Rezultă că $\hat{J}_+ |\, j, m>$ este un vector propriu al operatorului $\hat{J}^2$, corespunzător valorii proprii $j(j+1)\hbar^2$. Din (2.152) şi (2.160) rezultă:

$$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_+\right] = \hbar\hat{J}_+ \Rightarrow \hat{J}_z\hat{J}_+ - \hat{J}_+\hat{J}_z = \hbar\hat{J}_+ \Rightarrow \hat{J}_z\hat{J}_+ |\, j, m> = \hat{J}_+\left(\hat{J}_z + \hbar\right)|\, j, m> = \hat{J}_+\left(m\hbar + \hbar\right)|\, j, m>$$

$$\Rightarrow \quad \hat{J}_z\, \underline{\hat{J}_+ |\, j, m>} = (m+1)\hbar\, \underline{\hat{J}_+ |\, j, m>} \qquad (2.172)$$

Rezultă că $\hat{J}_{+} \mid j, m >$ este de asemenea un vector propriu al lui $\hat{J}_z$, corespunzător valorii proprii $(m + 1)\hbar$.

Analog se obțin relațiile:

$$\hat{J}^2 \hat{J}_{-} \mid j, m > = j(j + 1)\hbar^2 \hat{J}_{-} \mid j, m > \tag{2.173}$$

$$\hat{J}_z \hat{J}_{-} \mid j, m > = (m - 1)\hbar\hat{J}_{-} \mid j, m > \tag{2.174}$$

Din (2.171) și (2.172) rezultă că putem defini un vector propriu prin relația următoare (sau din (2.172) și (2.160) scrisă pentru m + 1: $\hat{J}_z \mid j, m+1> = (m+1)\hbar \mid j, m+1>$):

$$\hat{J}_{+} \mid j, m> = C_m \mid j, m+1> \tag{2.175}$$

$$< j, m \mid \hat{J}_{-} = < j, m+1 \mid C_m^* \tag{2.176}$$

$$< j, m \mid \hat{J}_{-}\hat{J}_{+} \mid j, m> = C_m C_m^* < j, m+1 \mid j, m+1> = \left| C_m \right|^2 \tag{2.177}$$

Pe de altă parte, din (2.164) și (2.165) rezultă:

$$< j, m \mid \hat{J}_{-}\hat{J}_{+} \mid j, m> = [\, j(j+1) - m(m+1)]\hbar^2 \tag{2.178}$$

$$< j, m \mid \hat{J}_{+}\hat{J}_{-} \mid j, m> = [\, j(j+1) - m(m-1)]\hbar^2 \tag{2.179}$$

Comparând (2.177) cu (2.178) obținem:

$$C_m = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\ \hbar \tag{2.180}$$

Înlocuind C_m în (2.175) obținem:

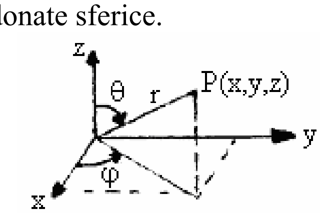
$$\hat{J}_{+} \mid j, m> = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \mid j, m+1> \tag{2.181}$$

Analog se arată că:

$$\hat{J}_{-} \mid j, m> = D_m \mid j, m-1> \tag{2.182}$$

$$\hat{J}_{-} \mid j, m> = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \mid j, m-1> \tag{2.183}$$

Revenind la cazul particular al momentului cinetic orbital, vom exprima $\hat{L}^2$ și $\hat{L}_z$ în coordonate sferice.



$$x = r \cdot \sin\theta \cos\varphi \qquad r \geq 0$$
$$y = r \cdot \sin\theta \sin\varphi \qquad 0 \leq \theta \leq \pi$$
$$z = r \cdot \cos\theta \qquad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \tag{2.184}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{2.185}$$

Expresia laplacianului în coordonate sferice este:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \tag{2.186}$$

Din (2.184) și (2.186) rezultă:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} \right] \tag{2.187}$$

Ecuația cu valori proprii pentru $\hat{L}^2$ se scrie astfel:

$$\hat{L}^2\, S(\theta,\varphi) = L^2\, S(\theta,\varphi) \tag{2.188}$$

sau:

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] S(\theta,\varphi) = -\frac{L^2}{\hbar^2}\, S(\theta,\varphi) \tag{2.189}$$

Soluția ecuației (2.189) se obține folosind metoda separării variabilelor:

$$S(\theta,\varphi) = F(\theta)\,\Phi(\varphi) \tag{2.190}$$

Introducând (2.190) în (2.189) obținem:

$$\frac{\Phi}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial F}{\partial\theta}\right) + \frac{F}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2}\, F\,\Phi = 0 \tag{2.191}$$

Înmulțind această relație cu $\dfrac{\sin^2\theta}{F\,\Phi}$ rezultă:

$$\frac{\sin\theta}{F}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{dF}{d\theta}\right) + \frac{L^2}{\hbar^2}\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{\partial\varphi^2} = m_\ell^2 \tag{2.192}$$

S-a înlocuit derivata parțială cu derivata totală pentru că F depinde numai de θ, iar Φ depinde numai de φ.

m_ℓ^2 este o constantă, întrucât cei doi membri ai relației (2.192), care depind fiecare de câte o singură variabilă, trebuie să fie egali pentru orice valori ale lui θ şi φ.

Din ultima egalitate din (2.192) rezultă:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_\ell^2\,\varphi = 0 \tag{2.193}$$

Soluția acestei ecuații este:

$$\Phi = C\cdot e^{i\,m_\ell\varphi} \tag{2.194}$$

Întrucât φ este o variabilă unghiulară, $\Phi(\varphi)$ trebuie să satisfacă condiția de univocitate (funcția de undă trebuie să fie continuă în toate punctele spațiului, pentru că altfel nu ar fi diferențiabilă şi deci n-ar putea fi o soluție a ecuației).

$$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi) \;\Rightarrow\; C\,e^{i\,m_\ell\varphi} = C\,e^{i\,m_\ell(\varphi+2\pi)} \;\Rightarrow\; e^{2i\,m_\ell\varphi}=1 \;\Rightarrow$$
$$\cos(2m_\ell\pi) + i\sin(2m_\ell\pi) = 1 \;\Rightarrow\; m_\ell = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots \tag{2.195}$$

m_ℓ se numeşte <u>număr cuantic magnetic orbital</u>. Valorile acestui număr sunt întregi, spre deosebire de cazul general, când j putea lua şi valori semiîntregi. Conform relației (2.168) rezultă:

$$\ell \le m_\ell \le \ell \equiv m_\ell = -\ell,\ -\ell+1,\ \ldots,\ \ell-1,\ \ell \equiv \boxed{m_\ell = 0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm\ell} \tag{2.196}$$

Este evident că şi ℓ trebuie să ia numai valori întregi. Constanta C din (2.194) se determină din condiția de normare:

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*\Phi\, d\Phi = 1 \;\Rightarrow\; \int_0^{2\pi} C\cdot e^{-i\,m_\ell\varphi}\cdot C\cdot e^{-i\,m_\ell\varphi}\, d\Phi = 1 \;\Rightarrow\; C^2\cdot 2\pi = 1 \;\Rightarrow\; C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Deci:

$$\boxed{\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cdot e^{i\,m_\ell\varphi}} \tag{2.197}$$

Scriind ecuația cu valori proprii pentru operatorul $\hat{L}_z$ sub forma:

$$\hat{L}_z\,\Phi' = L_z\,\Phi' \tag{2.198}$$

unde L_z sunt valorile proprii, iar Φ' sunt funcțiile proprii şi aplicând încă o dată operatorul $\hat{L}_z$ obținem:

$$\hat{L}_z\hat{L}_z\Phi' = \hat{L}_z L_z\Phi' \;\Rightarrow\; \hat{L}_z^2\Phi' = L_z L_z\Phi' \;\Rightarrow\; -i\hbar\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(-i\hbar\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\Phi' = L_z^2\Phi'$$

$$-\hbar^2\,\frac{\partial^2\Phi'}{\partial\varphi^2} = L_z^2\Phi' \;\Rightarrow\; \frac{\partial^2\Phi'}{\partial\varphi^2} + \frac{L_z^2}{\hbar^2}\Phi' = 0 \tag{2.199}$$

Comparând (2.199) cu (2.193) rezultă:

$$\frac{L_z^2}{\hbar^2} = m_\ell^2 \;\Rightarrow\; \boxed{L_z = m_\ell\hbar}\;; \qquad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm\ell \tag{2.200}$$

Relația (2.200) este de aceeaşi formă cu relația generală (2.160) . Rezultă că Φ din (2.197) sunt funcțiile proprii ale lui $\hat{L}_z$, iar valorile proprii ale operatorului $\hat{L}_z$ sunt date de relația (2.200) . Astfel proiecția momentului cinetic pe axa z este cuantificată.

Ecuația în θ din (2.192) este:

$$\frac{\sin\theta}{F}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{dF}{d\theta}\right) + \frac{L^2}{\hbar^2}\sin^2\theta - m_\ell^2 = 0 \qquad \Big| \;:\sin^2\theta$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{dF}{d\theta}\right) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m_\ell^2}{\sin^2\theta}\right)F = 0 \tag{2.201}$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații se face substituția $x = \cos\theta$, căutându-se soluții de forma:

$$F(x) = \left(1 - x^2\right)^{\frac{|m_\ell|}{2}}\cdot f(x) \tag{2.202}$$

unde $f(x)$ se dezvoltă în serie de puteri:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\cdot x^n \tag{2.203}$$

Impunând soluției (2.202) să verifice ecuația (2.201) se obține o relație de recurență între coeficienții seriei (2.203) , care se analizează în acelaşi mod ca la oscilatorul armonic liniar. Pentru ca funcția F să fie mărginită trebuie ca seria să se întrerupă de la un anumit termen, devenind un polinom. Deci şi $F(\cos\theta)$ devine un polinom. Astfel se obțin ca soluții ale ecuației (2.201) aşa-numitele <u>polinoame Legendre asociate</u> $P_\ell^{|m_\ell|}(\cos\theta)$. Deci soluția ecuației (2.189) este <u>funcția sferică</u>:

$$\boxed{S(\theta,\varphi) = N_{\ell m_\ell}\,P_\ell^{|m_\ell|}(\cos\theta)\cdot e^{i m_\ell\varphi}} \tag{2.204}$$

unde $N_{\ell m_\ell}$ este un factor de normare. Din condiția ca soluțiile ecuației (2.201) să fie mărginite rezultă:

$$\boxed{L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2}\,, \qquad \ell = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.205}$$

$$|m_\ell| \le \ell \tag{2.206}$$

Aceste relații sunt în acord cu formulele (2.159) și (2.168) , care sunt valabile în cazul general. Deoarece m_ℓ este un număr întreg, rezultă că și ℓ trebuie să fie tot un număr întreg. ℓ este numit <u>număr cuantic orbital</u>.

2.8.6. Teoria cuantică a atomului de hidrogen

Energia potențială a electronului în câmpul nucleului de sarcină $+e$ are expresia:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e_0^2}{r} \tag{2.207}$$

Deoarece V(r) depinde numai de valoarea absolută a distanței dintre nucleu și electron, adică este caracterizată de simetrie sferică (V este invariant la o rotație în jurul originii), este convenabil să folosim coordonatele sferice pentru a trata mișcarea electronului în câmpul central al nucleului de hidrogen. Ecuația lui Schrödinger este:

$$\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right]+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e_0^2}{r}\right)\Psi = 0 \tag{2.208}$$

Înlocuind laplacianul din (2.187) în expresia operatorului hamiltonian

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \tag{2.209}$$

obținem:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\right]-\frac{e_0^2}{r} \tag{2.210}$$

Deoarece $\hat{L}^2$ din (2.184) depinde numai de θ și φ, iar $\hat{H}$ din (2.210) depinde de r și de $\hat{L}^2$, rezultă că $\hat{H}$ și $\hat{L}^2$ comută:

$$\left[\hat{H},\hat{L}^2\right] = 0 \tag{2.211}$$

Deoarece $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ și $\hat{L}_z$ comută, rezultă că acești operatori vor avea un sistem comun de funcții proprii. Astfel informația maximă care se poate obține asupra stării electronului în atom constă din valorile energiei, ale mărimii momentului cinetic și a unei proiecții (proiecția z) a momentului cinetic orbital.

Soluția ecuației (2.208) se pune sub forma:

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot S(\theta,\varphi) \tag{2.212}$$

unde $S(\theta,\varphi)$ este funcția sferică. Înlocuind (2.212) în (2.208) obținem:

$$\frac{1}{r^2}\left[S\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{R}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)+\frac{R}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2}\right]+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e_0^2}{r}\right)RS = 0 \tag{2.213}$$

Înmulțind relația cu $\frac{r^2}{RS}$ și ținând seama de relațiile (2.189) și (2.205) obținem:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{e_0^2}{r}\right)=-\frac{1}{S\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{S\sin^2\theta}\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2}=\frac{L^2}{\hbar^2}=\ell(\ell+1) \tag{2.214}$$

Ecuația în r este:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{e_0^2}{r}\right)-\ell(\ell+1)\right]R = 0 \tag{2.215}$$

Dar:

$$\underline{\frac{d}{dr}\left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr}\right)} = \underline{r \cdot \frac{d^2}{dr^2}(r\,R)} \tag{2.216}$$

deoarece:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr}\right) = 2r\frac{dR}{dr} + r^2\frac{d^2R}{dr^2}$$

$$r \cdot \frac{d^2}{dr^2}(r\,R) = r\left[\frac{d}{dr}\left(R + r \cdot \frac{dR}{dr}\right)\right] = r\left[\frac{dR}{dr} + r \cdot \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{dR}{dr}\right] = 2r\frac{dR}{dr} + r^2 \cdot \frac{d^2R}{dr^2}$$

Înlocuind (2.216) în (2.215) obținem:

$$r \cdot \frac{d^2}{dr^2}(r\,R) + r^2\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e_0^2}{r}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]R = 0$$

sau:

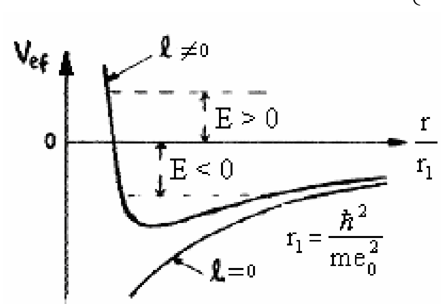
$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e_0^2}{r}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]u = 0 \tag{2.217}$$

unde:

$$u = r\,R \tag{2.218}$$

Relația (2.217) se poate pune sub forma ecuației lui Schrödinger unidimensionale:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left\{E - \underbrace{\left[-\frac{e_0^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]}_{V_{ef}}\right\}u = 0 \tag{2.219}$$



unde:

$$V_{ef} = V(r) + \underbrace{\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}}_{V_C} \tag{2.220}$$

este numit potențial efectiv. Deoarece $r \geq 0$, termenul al doilea din (2.220) este pozitiv şi este numit <u>potențial centrifugal</u>, întrucât îi corespunde o forță de respingere a particulei față de centru ($F = -dV_C/dr \geq 0$).

Ecuația (2.217) poate fi scrisă în funcție de mărimile adimensionale:

$$\xi = \frac{r}{r_1} \quad , \quad r_1 = \frac{\hbar^2}{me_0^2} \tag{2.221}$$

$$\varepsilon = \frac{E}{E_1} \; , \; E_1 = \beta\frac{me_0^4}{2\hbar^2} = \beta\frac{e_0^2}{2r_1} \quad , \quad \beta = \pm 1 \tag{2.222}$$

Rezultă:

$$\frac{du}{dr} = \frac{du}{d\xi}\frac{d\xi}{dr} = \frac{1}{r_1}\frac{du}{d\xi}$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \frac{d}{d\xi}\left(\frac{du}{dr}\right)\frac{d\xi}{dr} = \frac{1}{r_1^2}\frac{d^2u}{d\xi^2}$$

$$\frac{1}{r_1^2}\frac{d^2u}{d\xi^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(\beta\cdot\frac{\varepsilon e_0^2}{2r_1} + \frac{e_0^2}{r_1\xi}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r_1^2\xi^2}\right]u = 0 \quad\Rightarrow \qquad (2.223)$$

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + \left[\beta\varepsilon + \frac{2}{\xi} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}\right]u = 0 \qquad (2.224)$$

Pentru a obține soluția generală, se determină soluții particulare mărginite pentru $r \to 0$ şi pentru $r \to \infty$, adică pentru $\xi \to 0$ şi $\xi \to \infty$.

a) Pentru $\xi \to 0$ cei mai importanți termeni din (2.224) devin cei cu puterea mai mare a lui ξ la numitor. În acest caz, pentru $\ell \neq 0$, ecuația (2.224) devine:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}u = 0 \qquad (2.225)$$

Căutăm o soluție de forma:

$$u = \xi^{\alpha} \qquad (2.226)$$

Impunând ca această soluție să verifice ecuația (2.225) obținem:

$$\alpha(\alpha - 1)\xi^{\alpha-2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}\xi^{\alpha} = 0 \quad\Rightarrow\quad \alpha^2 - \alpha - \ell(\ell+1) = 0$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4\ell(\ell+1)}}{2} = \frac{1 \pm (1 + 2\ell)}{2} \quad\Rightarrow\quad \begin{cases}\alpha_1 = \ell+1\\ \alpha_2 = -\ell\end{cases} \qquad (2.227)$$

Din relația (2.218) scrisă sub forma

$$u(r) = r\,R(r) \quad\Rightarrow\quad u(\xi) = \xi\,R(\xi)$$

şi din (2.226), (2.227) rezultă:

$$R = \frac{u}{\xi} = \frac{\xi^{\alpha}}{\xi} = \xi^{\alpha-1} \quad\Rightarrow\quad R_1 = \xi^{\ell},\ R_2 = \xi^{-\ell-1} \quad\Rightarrow\quad R_0 = C_1R_1 + C_2R_2$$

Deoarece $R_2 = \dfrac{1}{\xi^{\ell+1}} \underset{\xi\to 0}{\to} \infty$, această soluție nefiind mărginită este eliminată, luând $C_2 = 0$. Alegând $C_1 = 1$ rezultă că pentru valori mici ale lui ξ soluția ecuației (2.224) este:

$$u_0 = \xi R_0 = \xi^{\ell+1} \qquad (2.228)$$

Pentru $\ell = 0$ termenul dominant în (2.224) este $2/\xi$ în cazul $\xi \to 0$. În acest caz ecuația (2.224) devine:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi}u = 0 \qquad (2.229)$$

Alegând ca soluție o serie de forma:

$$u = a_1\xi + a_2\xi^2 + \ldots \qquad (2.230)$$

rezultă:

$$u(0) = 0$$

$$R = \frac{u}{\xi} = a_1 + a_2\xi + \ldots \underset{\xi\to 0}{\to} a_1$$ (valoare finită în vecinătatea originii).

La acelaşi rezultat se ajunge dacă se impune unei soluții de forma (2.226) să verifice ecuația (2.224) şi se egalează cu zero coeficientul termenului dominant.

b) Deoarece potențialul nu este simetric, vom analiza şi cazul $\xi \to \infty$.

Pentru $\xi \to \infty$ ecuația (2.224) se reduce la:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + \beta\varepsilon\, u = 0 \qquad (2.231)$$

Soluția acestei ecuații este:

$$u(\xi) = C\, e^{i(\beta\varepsilon)^{1/2}\xi} + C'\, e^{-i(\beta\varepsilon)^{1/2}\xi} \qquad (2.232)$$

Pentru $E > 0$, $\beta = +1$ soluția este mărginită pentru orice valoare a lui $E \in [0,\infty)$ întrucât $(\beta\varepsilon)^{1/2}$ este un număr real. În acest caz electronul este liber (lipseşte bariera din dreapta potențialului), având un spectru de valori proprii <u>continuu</u>. Orbita clasică este o hiperbolă.

Pentru $E < 0$, $\beta = -1$, deoarece $(\beta\varepsilon)^{1/2} = i\,\varepsilon^{1/2}$ rezultă că numai primul termen din (2.232) este mărginit şi deci trebuie să luăm $C' = 0$. În aces caz $(E < 0)$ electronul este legat într-un atom (orbita clasică este o elipsă), mişcarea electronului este limitată de bariera de potențial, iar pentru eliberarea lui $(E = 0)$ este necesar un lucru de ionizare pozitiv. Astfel:

$$u_{\infty}(\xi) = C\, e^{-\varepsilon^{1/2}\xi} \qquad (2.233)$$

Alegând $C = 1$ şi ținând seama de (2.228) rezultă că în cazul electronului legat în atom soluția ecuației (2.224) pe întregul domeniu $\xi \in [0,\infty)$ este:

$$u(\xi) = \xi^{\ell+1} \cdot e^{-\varepsilon^{1/2}\xi} \cdot f(\xi) \qquad (2.234)$$

unde $f(\xi)$ se dezvoltă într-o serie de puteri:

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \qquad (2.235)$$

Impunând soluției (2.234) să verifice ecuația (2.224) se obține o relație care este identic satisfăcută numai dacă egalăm coeficienții aceleiaşi puteri a lui ξ. Astfel se obține o relație de recurență între coeficienții seriei (2.235) :

$$a_{k+1} = \frac{2\left[\varepsilon^{1/2}(k+\ell+1) - 1\right]}{(k+\ell+2)(k+\ell+1) - \ell(\ell+1)}\, a_k \qquad (2.236)$$

Pentru $\xi \to \infty$ termenii cei mai semnificativi ai seriei (2.235) sunt cei pentru care $k >> 1$. Pentru aceştia raportul între doi termeni consecutivi este $\frac{2\varepsilon^{1/2}\xi}{k}$. La acelaşi rezultat se ajunge dacă se face raportul între doi termeni consecutivi din dezvoltarea în serie a exponențialei $e^{2\varepsilon^{1/2}\xi}$ care tinde la ∞ pentru $\xi \to \infty$. Astfel seria (2.235) tinde la ∞ pentru $\xi \to \infty$. În acest caz $u(\xi)$ nu este mărginită. Dacă însă întrerupem seria la un termen de rang $k = n_r$, se obține un polinom, astfel că şi pentru $\xi \to \infty$ factorul $e^{-\varepsilon^{1/2}\xi}$ din (2.234) asigură mărginirea funcției $u(\xi)$. Dacă polinomul este de ordinul n_r, atunci $a_{n_r} = 0$ şi $a_{n_r+1} = 0$.

În acest caz din (2.236) rezultă:

$$2\left[\varepsilon^{1/2}(n_r + \ell + 1) - 1\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{(n_r + \ell + 1)^2} \qquad (2.237)$$

Din (2.222) şi (2.237) pentru $\beta = -1$ rezultă:

$$E = \varepsilon E_1 = \varepsilon\beta \cdot \frac{me_0^4}{2\hbar^2} = -\frac{me_0^4}{2\hbar^2\left(n_r + \ell + 1\right)^2} \quad \Rightarrow \quad \boxed{E = -\frac{me_0^4}{2\hbar^2 n^2}} \quad n = 1, 2, \ldots, \infty \qquad (2.238)$$

unde $n = n_r + \ell + 1$ este numit <u>număr cuantic principal</u>, iar n_r este numit <u>număr cuantic radial</u>. Deoarece numărul cuantic orbital este este un număr întreg rezultă:

$$\ell = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \qquad (2.239)$$

unde valoarea maximă $\ell = n-1$ corespunde lui $n_r = 0$, iar valoarea minimă $\ell = 0$ corespunde lui $n = n_r + 1$. Din cele trei numere cuantice (n, n_r, ℓ) numai două sunt distincte (n şi ℓ), datorită relaţiei $n = n_r + \ell + 1$.

Prin întreruperea seriei (2.235) la un anumit termen se obţine un polinom numit <u>polinomul Laguerre generalizat</u> $L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2}{n}\xi\right)$. Din relaţiile (2.218) , (2.221) , (2.222) şi (2.234) rezultă funcţia radială:

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} \cdot r^{\ell} \cdot e^{-\frac{r}{nr_1}} \cdot L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{nr_1}\right) \qquad (2.240)$$

Din relaţiile (2.204) , (2.212) şi (2.240) rezultă funcţiile proprii

$$\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) = N_{n\ell m_\ell} \cdot r^{\ell} \cdot e^{-\frac{r}{nr_1}} \cdot L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{nr_1}\right) \cdot P_{\ell}^{|m_\ell|}(\cos\theta) \cdot e^{i m_\ell \varphi} \qquad (2.241)$$

unde $N_{n\ell m_\ell}$ este un factor de normare.

<u>Concluzii</u>

1) Din relaţia (2.238) rezultă că energia electronului în atomul de hidrogen este cuantificată de numărul cuantic principal n .
2) Pentru un număr cuantic principal dat, numărul cuantic orbital ℓ poate lua valorile $\ell = 0, 1, 2, \ldots, n-1$.
3) Pentru fiecare număr cuantic orbital ℓ, numărul cuantic magnetic orbital m_ℓ poate lua $2\ell + 1$ valori: $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, \ell-1, \ell$.
4) Deoarece energia depinde numai de n, iar funcţia de undă din (2.241) este dependentă de trei numere cuantice n , ℓ şi m_ℓ rezultă că stările electronului din atomul de hidrogen sunt degenerate (unei valori proprii îi corespund mai multe funcţii de undă). În teoria lui Bohr o stare cuantică era determinată numai de n . Pentru un n dat ℓ poate lua n valori, iar m_ℓ poate lua $2\ell + 1$ valori, pentru un total de $\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \ldots + [2(n-1) + 1] = \frac{1 + 2n - 1}{2}n = n^2$ stări (progresie aritmetică cu raţia 2). Astfel pentru un n dat există n^2 funcţii proprii diferite, adică pentru o energie dată avem o degenerare de gradul n^2. Numai starea fundamentală caracterizată de $n = 1$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ este nedegenerată (în cazul când nu considerăm spinul electronului).
5) Deoarece fiecare din aceste stări este caracterizată de un <u>număr cuantic magnetic de spin</u> m_S care poate lua valorile $+\frac{1}{2}$ sau $-\frac{1}{2}$, există <u>$2n^2$ stări asociate fiecărui număr cuantic principal n</u> (există $2n^2$ stări degenerate).

6) În spectroscopie, nivelele de energie cu n = 1, 2, 3, . . . se notează cu K, L, M, . . . (pături electronice), iar cele pentru ℓ = 0, 1, 2, . . . se notează cu s, p, d, . . . Electronii cu acelaşi n ocupă o pătură, iar cei cu acelaşi ℓ ocupă o subpătură. Principiul de excluziune al lui Pauli interzice ca aceeaşi stare cuantică să fie ocupată de doi electroni (într-un atom nu pot exista 2 electroni având aceleaşi numere cuantice). Fiecare stare cuantică permisă este caracterizată de patru numere cuantice (n, ℓ, m_ℓ, m_s).

2.8.7. <u>Probabilitatea de localizare a electronului în atomul de hidrogen</u>

Probabilitatea de a găsi electronul într-un element de volum

$$dV = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \tag{2.242}$$

este:

$$dP = \Psi^* \Psi \, dV \quad \Rightarrow \quad dP = \left| \Psi_{n,\ell,m_\ell} \right|^2 dV$$

Integrând această probabilitate după toate valorile posibile ale lui θ şi φ vom obține probabilitatea de localizare a electronuluila o distanță de nucleu cuprinsă între r şi $r + dr$, indiferent de direcție.

Particularizând pentru starea fundamentală 1s a atomului de hidrogen, pentru care $n = 1$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, obținem:

$$R_{1,0} = \frac{2}{\sqrt{r_1^3}} e^{-r/r_1} \quad , \quad S_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{2.243}$$

$$\Psi_{1,0,0} = R_{1,0} \cdot S_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_1^3}} e^{-r/r_1}$$

$$\left| \Psi_{1,0,0} \right|^2 = \frac{1}{\pi r_1^3} e^{-2r/r_1} \tag{2.244}$$

$$dP = \frac{1}{\pi r_1^3} e^{-2r/r_1} \cdot r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$dP_r = \frac{1}{\pi r_1^3} e^{-2r/r_1} \cdot r^2 \, dr \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi}_{4\pi} \quad \Rightarrow \quad dP_r = \frac{4}{r_1^3} e^{-2r/r_1} \cdot r^2 \, dr$$

Densitatea de probabilitate corespunzătoare

$$\frac{dP_r}{dr} = \Pi_r = \frac{4}{r_1^3} e^{-2r/r_1} \cdot r^2 \tag{2.245}$$

se anulează în origine ($r = 0$) din cauza factorului r^2 şi la ∞ din cauza exponențialei (probabilitatea ca electronul să se afle pe nucleu sau la infinit este nulă). Densitatea de probabilitate Π_r prezintă un maxim pentru o anumită distanță r_{max} dintre electron şi nucleu. Din condiția de maxim

$$\frac{d\Pi_r}{dr} = 0$$

rezultă:

$$\frac{d}{dr}\left(e^{-2r/r_1} \cdot r^2 \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad e^{-2r/r_1}\left(-\frac{2}{r_1} \cdot r^2 + 2r \right) = 0 \quad \Rightarrow$$

$$r_{max} = r_1 = \frac{\hbar^2}{me_0^2} = 0{,}529\ \text{Å} \text{ (raza primei orbite Bohr).}$$

În cazul particular analizat numărul cuantic radial n_r este nul. Se poate arăta că în cazul în care numărul cuantic radial $n_r = 0$, din relația $n = n_r + \ell + 1$ rezultă $\ell = n - 1$, iar valoarea maximă a densității de probabilitate corespunde la valori ale lui r care sunt multipli întregi ai razei primei orbite Bohr:

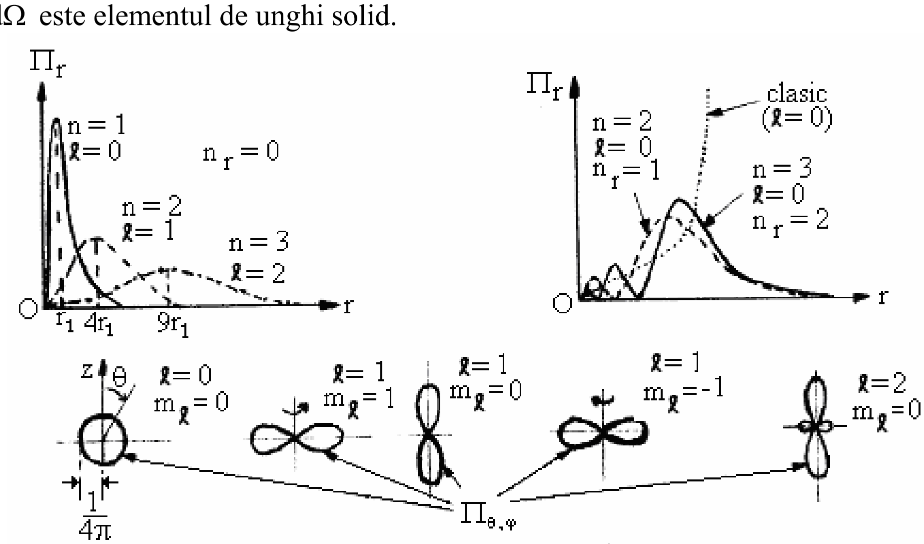
$$r_{n_{max}} = n^2 r_1 \tag{2.246}$$

Dacă în teoria lui Bohr electronul aflat în starea fundamentală a atomului de hidrogen se deplasează pe un cerc de rază r_1, în mecanica cuantică riguroasă densitatea de probabilitate pentru acest electron este diferită de zero atât pentru $r \le r_1$, cât şi pentru $r \ge r_1$. Astfel în mecanica cuantică nu putem considera că electronul se poate deplasa pe orbite precise, ca în teoria lui Bohr. Pentru $n_r = 1$ există o suprafață pentru care $\Pi_r = 0$, numită suprafață nodală. În general numărul suprafețelor nodale se identifică cu numărul cuantic radial n_r. În cazul în care $\ell = 0$, odată cu creşterea numărului cuantic principal n densitatea de probabilitate radială Π_r oscilează mai rapid, apropiindu-se de forma densității de probabilitate corespunzătoare mişcării clasice în conformitate cu principiul de corespondență.

La fel se poate calcula probabilitatea de localizare a electronului în zonele pentru care θ este cuprins între θ şi $\theta + d\theta$, iar φ este cuprins între φ şi $\varphi + d\varphi$, indiferent de distanța r față de nucleu, integrând probabilitatea dP după toate valorile lui r. Întrucât în (2.241) variabila φ apare numai în factorul $e^{i m_\ell \varphi}$, pătratul modulului funcției de undă nu va depinde de φ, astfel că distribuția particulei în planul perpendicular pe axa Oz este complet simetrică. Densitatea de probabilitate unghiulară se determină cu relația:

$$\Pi_{\theta,\varphi} = \frac{dP_{\theta,\varphi}}{d\Omega}\ , \quad d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \tag{2.247}$$

unde $d\Omega$ este elementul de unghi solid.



Deoarece funcțiile proprii radiale sunt normate:

$$\int_0^\infty \left| R_{n,\ell} \right|^2 \cdot r^2\, dr = 1$$

obținem:

$$dP = \left| R_{n,\ell} \cdot S_{\ell, m_\ell} \right|^2 \cdot r^2 \, dr \, d\Omega$$

$$dP_{\theta,\varphi} = \left| S_{\ell, m_\ell} \right|^2 d\Omega \int_0^\infty \left| R_{n,\ell} \cdot \right|^2 \cdot r^2 \, dr$$

$$\Pi_{\theta,\varphi} = \left| S_{\ell, m_\ell} \right|^2$$

Întrucât

$$S_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad S_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad S_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad S_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

rezultă:

$$\underset{0,0}{\Pi_{\theta,\varphi}} = \frac{1}{4\pi}, \quad \underset{1,\pm 1}{\Pi_{\theta,\varphi}} = \frac{3}{8\pi} \sin^2\theta, \quad \underset{1,0}{\Pi_{\theta,\varphi}} = \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta, \quad \underset{2,0}{\Pi_{\theta,\varphi}} = \frac{5}{16\pi} \left(3\cos^2\theta - 1\right)^2$$

Pentru a obține o imagine completă trebuie să rotim diagramele din figurile de pe pagina precedentă în jurul axei Oz. Astfel rotind cercul de rază $\frac{1}{4\pi}$ în jurul axei Oz se obține o sferă.

2.8.8. Cuantificarea momentului magnetic orbital

Mişcarea electronului în atom în jurul nucleului, numită mişcare orbitală, generează un moment magnetic.

Se defineşte densitatea cuantică de curent $\vec{J}$ ca produsul dintre sarcina electronului $(-e)$ şi densitatea fluxului de probabilitate $\vec{j}$ [relația (2.9)]:

$$\vec{J} = -e\vec{j} = -\frac{i e\hbar}{2m} \left(\Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi \right) \qquad (2.249)$$

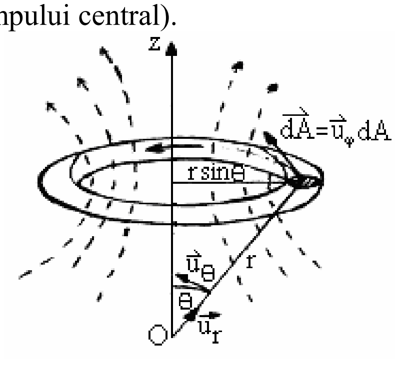
Presupunem că electronul se află într-o stare staționară cu o valoare bine determinată a proiecției momentului cinetic orbital, dată de relația (2.200):

$$L_z = m_\ell \hbar \qquad (2.250)$$

iar funcția de undă corespunzătoare acestei stări este:

$$\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) \cdot N_{\ell m_\ell} \cdot P_\ell^{|m_\ell|}(\cos\theta) \cdot e^{i m_\ell \varphi} \qquad (2.251)$$

Pentru a determina densitatea cuantică de curent, datorată mişcării orbitale a electronului în atom, este comod să lucrăm în coordonate sferice (datorită simetriei sferice a câmpului central).



Fie O originea unui sistem de coordonate sferice r, θ, φ, situată în centrul de forțe al câmpului central, iar z o axă de direcție arbitrară care trece prin punctul O. Într-un plan care cuprinde axa z considerăm un element de arie $\overrightarrow{dA} = \vec{u}_\varphi dA$ ale cărui coordonate în acest plan sunt raza r şi unghiul θ. Rotind elementul de arie în jurul axei z, aceasta va gennera un tor de volum:

$$dV = 2\pi r \cdot \sin\theta \, dA \qquad (2.252)$$

Electronul studiat se va găsi cu o anumită probabilitate într-un punct din interiorul acestui tub de curent elementar. Intensitatea curentului care străbate torul este:

$$dI = \vec{J} \cdot \overrightarrow{dA} = \vec{J}\vec{u}_{\varphi} dA \tag{2.253}$$

Tubul elementar de curent îmbrățişează o suprafață de arie $S = \pi \left(r \cdot \sin\theta\right)^2 = \pi r^2 \cdot \sin^2\theta$. Momentul magnetic elementar generat de curentul de intensitate dI este:

$$dM_z = dI \cdot S = \vec{J}\vec{u}_{\varphi} dA\, \pi \left(r \cdot \sin\theta\right)^2 \tag{2.254}$$

Din relațiile (2.252) şi (2.254) rezultă:

$$dM_z = \vec{J}\vec{u}_{\varphi} \cdot \underbrace{2\pi r \cdot \sin\theta\, dA}_{dV} \cdot \frac{1}{2} r \cdot \sin\theta$$

$$dM_z = \frac{1}{2} r \cdot \sin\theta\ \vec{J} \cdot \vec{u}_{\varphi}\, dV \tag{2.255}$$

Componenta după axa z a momentului magnetic generat de mulțimea tuturor torurilor elementare parcurse de curenți cuantici de intensitate dI, în care putem împărți spațiul fizic, se obține integrând relația (2.255):

$$M_z = \int_{\infty} \frac{1}{2} r \cdot \sin\theta\ \vec{J} \cdot \vec{u}_{\varphi}\, dV \tag{2.256}$$

Exprimând pe $\vec{J}$ în coordonate sferice şi ținând seama de faptul că:

$$\nabla = \vec{u}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{u}_{\theta} \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{u}_{\varphi} \frac{1}{r \cdot \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{2.257}$$

obținem:

$$J_r = -\frac{i e\hbar}{2m}\left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial r} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r}\right)$$

$$J_{\theta} = -\frac{i e\hbar}{2mr}\left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial \theta} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}\right)$$

$$J_{\varphi} = -\frac{i e\hbar}{2mr \cdot \sin\theta}\left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial \varphi} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}\right)$$

Deoarece funcția de undă (2.251) este reală în raport cu variabilele r şi θ, rezultă $J_r = 0$, $J_{\theta} = 0$. Derivând $\Psi_{n\ell m_\ell}$ în raport cu φ obținem:

$$\frac{\partial \Psi_{n\ell m_\ell}}{\partial \varphi} = i\, m_\ell \Psi_{n\ell m_\ell}\ ,\quad \frac{\partial \Psi^*_{n\ell m_\ell}}{\partial \varphi} = -i\, m_\ell \Psi^*_{n\ell m_\ell}$$

$$\vec{J} \cdot \vec{u}_{\varphi} = J_{\varphi}\vec{u}_{\varphi}\vec{u}_{\varphi} = J_{\varphi} = -\frac{i e\hbar}{2mr \cdot \sin\theta}\left(-i\, m_\ell \Psi\Psi^* - i\, m_\ell \Psi^*\Psi\right) = -\frac{e\hbar m_\ell}{mr \cdot \sin\theta} |\,\Psi\,|^2$$

Înlocuind în (2.256) obținem:

$$M_z = \int_{\infty} \frac{1}{2} r \cdot \sin\theta \left(-\frac{e\hbar m_\ell}{mr \cdot \sin\theta} |\,\Psi\,|^2\right) dV = -\frac{e\hbar m_\ell}{2m} \int_{\infty} |\,\Psi\,|^2\, dV$$

Conform condiției de normare, integrala extinsă pe întreg spațiul fizic este egală cu unitatea şi deci:

$$M_z = -\frac{e\hbar m_\ell}{2m} \quad \Rightarrow \quad \boxed{M_z = m_\ell \cdot \mu_{B-P}} \tag{2.258}$$

unde:

$$\mu_{B-P} = -\frac{e\hbar}{2m} \qquad (2.259)$$

este magnetonul Bohr-Procopiu, care a fost pus în evidență pentru prima dată de fizicianul român Şt. Procopiu (1911).

$$|\mu_{B-P}| = 9{,}27\cdot 10^{-24}\ A\cdot m^2\ (J/T)$$

Semnul minus este determinat de sarcina negativă a electronului.

Din relația (2.258) rezultă că momentul magnetic orbital al electronului în atom este cuantificat de numărul cuantic $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm \ell$, numit număr cuantic magnetic orbital. Astfel se justifică denumirea dată lui m_ℓ.

Momentul magnetic se determină experimental măsurând energia acestui moment într-un câmp de inducție magnetică $\vec{B}$ orientat după axa Oz.

În cazul mişcării orbitale a unui electron se defineşte raportul magneto-mecanic orbital prin relația:

$$\gamma_\ell = \left|\frac{M_z}{L_z}\right| = \frac{m_\ell\,|\mu_{B-P}|}{m_\ell \hbar} = -\frac{e}{2m} \qquad (2.260)$$

Din (2.250) şi din (2.258) rezultă:

$$M_z = -\frac{e}{2m} L_z \qquad (2.261)$$

Conform principiului de corespondență, o relație identică trebuie să existe între operatorii asociați:

$$\hat{M}_z = -\frac{e}{2m} \hat{L}_z \qquad (2.262)$$

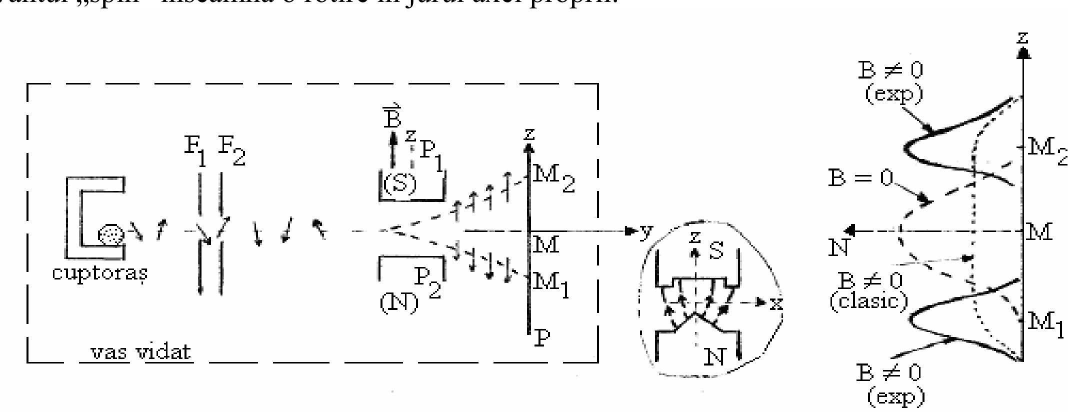
Suma tuturor momentelor magnetice orbitale ale electronilor din atom determină momentul magnetic orbital al atomului.

2.8.9. Experiența lui Stern şi Gerlach. Spinul electronului

În anul 1921 Stern şi Gerlach au încercat să măsoare momentul magnetic orbital

$$M_z = -\frac{e\hbar}{2m} m_\ell \qquad (2.263)$$

dar rezultatele experimentale nu au putut fi explicate decât mai târziu (în 1925) de către Goudsmit şi Uhlenbeck cu ajutorul ipotezei că electronul are un moment cinetic propriu (spinul electronului) şi corespunzător un moment magnetic propriu (moment magnetic de spin). Spinul este o caracteristică cuantică a particulelor şi nu are analog clasic. În engleză cuvântul „spin" înseamnă o rotire în jurul axei proprii.



Într-un vas vidat (presiunea reziduală mai mică de 10^{-5} torr) se află un cuptoraş electric în care are loc evaporarea unei cantităţi de argint. Atomii de argint au un singur electron de valenţă (electron optic). Cu ajutorul a două fante F_1 şi F_2 este selectat un fascicul îngust de atomi de argint, emişi termic, care traversează un câmp magnetic puternic neomogen (neomogenitatea este sensibilă pe o distanţă de ordinul diametrului atomic (1 Å)) produs de piesele polare P_1 şi P_2 ale unui electromagnet.

Energia potenţială de interacţiune între un moment magnetic $\vec{M}$ şi un câmp magnetic de inducţie $\vec{B}$ este:

$$U = -\vec{M}\cdot\vec{B} = -M\cdot B\cos\left(\vec{M},\vec{B}\right) \tag{2.264}$$

Forţa care acţionează asupra atomilor din fascicul este:

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = M\frac{\partial B}{\partial z}\cos\left(\vec{M},\vec{B}\right) \tag{2.265}$$

Sub acţiunea acestei forţe, atomul suferă o deviaţie de-a lungul axei z :

$$z = \frac{at^2}{2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{F}{m}\cdot t^2 = \frac{t^2}{2m}\cdot M\frac{\partial B}{\partial z}\cos\left(\vec{M},\vec{B}\right) = C\cdot\cos\left(\vec{M},\vec{B}\right) \tag{2.266}$$

unde C este o constantă dependentă de construcţia aparatului.

Această deviaţie poate fi măsurată pe placa P . Din punct de vedere clasic, întrucât unghiul dintre $\vec{M}$ şi $\vec{B}$ poate lua valori în intervalul $[0,\pi]$, $\cos\left(\vec{M},\vec{B}\right)$ va lua toate valorile cuprinse între $+1$ şi -1 , adică fasciculul de atomi de argint va fi deviat continuu între M_1 şi M_2 pe placa răcită P , depunându-se sub forma unei pete continue (curba punctată). Experimental se constată pe placă numai două urme simetrice în raport cu axa Oy . În absenţa câmpului magnetic se obţine o pată centrală în jurul punctului M (curba întreruptă).

Întrucât ionii de argint (cărora le lipseşte electronul optic) trec nedeviaţi prin câmpul magnetic neomogen, rezultă că aceşti ioni nu au un moment magnetic, astfel că despicarea fasciculului de atomi neutri de argint se datorează exclusiv momentului magnetic al electronului optic.

Dacă am presupune că deviaţia atomilor neutri de argint s-ar datora momentului magnetic orbital al electronului optic, ar trebui ca pe placa P să avem un număr impar de urme, în timp ce experienţa arată că avem două urme. Astfel pentru electronul optic aflat în starea fundamentală (starea cea mai probabilă în cazul când experienţa are loc la temperaturi mici), $n = 1$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, din relaţia (2.263) rezultă că momentul magnetic orbital este nul şi deci ar trebui să se obţină o urmă nedeviată (z = 0), iar dacă $\ell = 1$, $m_\ell = 0,\ \pm 1$ ar trebui să apară o urmă nedeviată şi două urme deviate simetric.

Rezultatele experimentale obţinute de Stern şi Gerlach au putut fi explicate numai cu ajutorul ipotezei spinului electronic. Întrucât forţa magnetică orientează momentele magnetice de spin paralel sau antiparalel cu câmpul magnetic, rezultă că într-un câmp magnetic momentul cinetic de spin (spinul electronului) poate avea numai două orientări posibile. Astfel numărul cuantic de spin s se obţine din relaţia:

$$2s + 1 = 2 \quad \Rightarrow \quad s = \frac{1}{2} \tag{2.267}$$

Momentului cinetic de spin $\vec{s}$ îi corespunde operatorul $\hat{\vec{s}}$ de componente $\hat{s}_x, \hat{s}_y$ şi $\hat{s}_z$ care satisfac relaţiile de comutare specifice oricărui moment cinetic:

$$\left[\hat{s}_x,\hat{s}_y\right] = i\hbar\,\hat{a}_z \ ; \quad \left[\hat{s}_y,\hat{s}_z\right] = i\hbar\,\hat{a}_x \ ; \quad \left[\hat{s}_z,\hat{s}_x\right] = i\hbar\,\hat{a}_y \tag{2.268}$$

$$\left[\hat{s}^2,\hat{s}_x\right] = 0 \quad ; \quad \left[\hat{s}^2,\hat{s}_y\right] = 0 \quad ; \quad \left[\hat{s}^2,\hat{s}_z\right] = 0 \tag{2.269}$$

În cazul mişcării nerelativiste, operatorii $\hat{H}$, $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{s}^2, \hat{s}_z$ formează un sistem complet, deoarece comută între ei. În mecanica cuantică relativistă spinul electronului rezultă ca o consecinţă a ecuaţiei lui Dirac.

Ecuaţiile cu valori proprii generale (2.159) şi (2.160) pot fi particularizate pentru operatorii $\hat{s}^2$ şi $\hat{s}_z$:

$$\hat{s}^2 \,|\, s, m_S > \,=\, s(s+1)\hbar^2 \,|\, s, m_S > \qquad (2.270)$$

$$\hat{s}_z \,|\, s, m_S > \,=\, m_S\, \hbar \,|\, s, m_S > \qquad (2.271)$$

unde numărul cuantic magnetic de spin m_S poate lua numai două valori:

$$m_S \in [-s, s] \;\Rightarrow\; m_S \in [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}] \;\Rightarrow\; m_S = \pm\frac{1}{2} \qquad (2.272)$$

Astfel mărimea momentului cinetic de spin şi mărimea proiecţiei pe axa z a acestui moment cinetic propriu sunt date de relaţiile:

$$\vec{s}^{\,2} = s(s+1)\hbar^2 \;\Rightarrow\; |\,\vec{s}\,| = \sqrt{s(s+1)}\cdot\hbar = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\cdot\hbar \;\Rightarrow\; |\,\vec{s}\,| = \frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\hbar \qquad (2.273)$$

$$\hat{s}_z = m_S\,\hbar \;\Rightarrow\; s_z = \pm\frac{1}{2}\hbar \qquad (2.274)$$

Spre deosebire de numărul cuantic orbital ℓ şi numărul cuantic magnetic orbital m_ℓ, care pot lua numai valori întregi, numărul cuantic de spin s şi numărul cuantic magnetic de spin m_S pot lua numai valori semiîntregi.

Momentului cinetic de spin îi corespunde un moment magnetic de spin:

$$M_S = -\frac{e\hbar}{m}\cdot m_S = \mp\mu_{B-P} \qquad (2.275)$$

Se defineşte raportul magneto-mecanic de spin prin relaţia:

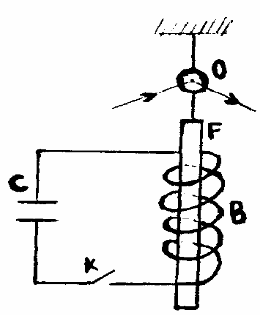
$$\gamma_S = \left|\frac{M_{S_z}}{s_z}\right| = \frac{e}{m} = g_S\cdot\frac{e}{2m}\,, \quad g_S = 2 \qquad (2.276)$$

Rezultă că:

$$\gamma_S = 2\gamma_\ell$$

Deoarece $\gamma_S \neq \gamma_\ell$, se spune că există o anomalie magnetică a spinului.

Legătura dintre momentul cinetic de spin şi momentul magnetic de spin a fost stabilită pe baza experienţelor lui Einstein şi de Haas.



În experienţa imaginată de Einstein şi realizată de către de Haas se consideră o bară feromagnetică înconjurată de o bobină parcursă de curent electric. Bara este suspendată de un fir de cuarţ pe care este fixată o oglindă plană O. Pe această oglindă cade un spot luminos cu ajutorul căruia se poate măsura unghiul de torsiune a firului de cuarţ. La trecerea unui curent suficient de intens prin bobina B, bara F se magnetizează la saturaţie.

Inversând sensul curentului prin bobină se constată o rotire a barei, ce se datorează variaţiei momentului magnetic de spin al electronilor, care conduce şi la o variaţie a momentului cinetic al electronilor din bară. Momentul cinetic $I\dot{\varphi}$ al barei se determină pe baza momentului de inerţie I al barei şi pe baza vitezei sale unghiulare $\dot{\varphi}$. Egalând momentul cinetic al barei cu variația momentului cinetic total de spin al electronilor, se poate determina raportul magneto-mecanic de spin şi deci se poate stabili legătura dintre momentul cinetic de spin şi momentul magnetic de spin.

$$I\varphi = \Delta S_z = \sum \Delta s_z = \frac{1}{\gamma_S}\sum \Delta M_{S_z} = \frac{2}{\gamma_S}\sum \mu_{B-P} \qquad (2.277)$$

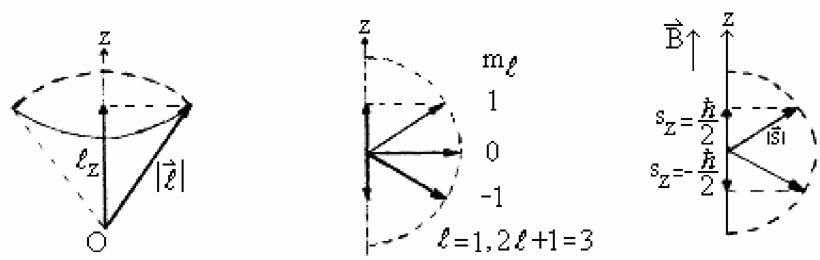
În relația de mai sus am folosit faptul că variația momentului magnetic de spin al unui singur electron de-a lungul axei verticale este:

$$\Delta M_{S_z} = \mu_{B-P} - (-\mu_{B-P}) = 2\,\mu_{B-P}$$

Datele experimentale care au impus ipoteza spinului sunt:
- comportarea atomilor în câmpuri magnetice neomogene;
- structura fină a liniilor spectrale;
- efectul Zeeman; etc.

2.8.10. Modelul vectorial al atomului. Compunerea momentelor cinetice

În modelul vectorial, momentul cinetic $\vec{\ell}$ este reprezentat printr-un vector de lungime $\sqrt{\ell\,(\ell+1)}\,\hbar$ care efectuează o mişcare de precesie în jurul axei Oz, descriind un con a cărui înălțime este egală cu $m_\ell\hbar$, unde $|m_\ell| \le \ell$. În acest fel am asigurat ca $\vec{\ell}^2$ şi ℓ_z să aibă valori bine determinate, în timp ce ℓ_x şi ℓ_y nu au valori determinate, datorită precesiei (valorile medii $\langle \ell_x \rangle = 0$, $\langle \ell_y \rangle = 0$). Acest model semiclasic, în care valorile medii temporale peste una sau mai multe ture ale momentului cinetic se înlocuiesc cu valorile medii cuantice, permite obținerea de informații corecte asupra valorilor proprii, dar nu şi pentru funcțiile de undă. Pentru momentul cinetic orbital $\vec{\ell}$ există $2\ell+1$ valori posibile ale lui ℓ_z, iar pentru momentul cinetic de spin $\vec{s}$ există $2s+1 = 2$ valori posibile ale lui s_z.



Prin compunerea a două momente cinetice orbitale $\vec{\ell}_1$ şi $\vec{\ell}_2$ având mărimile $|\vec{\ell}_1| = \sqrt{\ell_1(\ell_1+1)}\,\hbar$, $|\vec{\ell}_2| = \sqrt{\ell_2(\ell_2+1)}\,\hbar$ şi respectiv proiecțiile pe axa Oz $\ell_{1z} = m_{\ell_1}\hbar$, $m_{\ell_1} \in [-\ell_1, \ell_1]$; $\ell_{2z} = m_{\ell_2}\hbar$, $m_{\ell_2} \in [-\ell_2, \ell_2]$ se obține un moment cinetic rezultant $\vec{L}$ de mărime:

$$|\vec{L}| = \sqrt{|\vec{\ell}_1|^2 + |\vec{\ell}_2|^2 + 2|\vec{\ell}_1|\cdot|\vec{\ell}_2|\cos(\vec{\ell}_1, \vec{\ell}_2)} \qquad (2.278)$$

ale cărui valori sunt cuantificate:

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar$$

unde:

$L = \ell_1+\ell_2,\ \ell_1+\ell_2-1,\ \ldots,\ \ell_1-\ell_2$ dacă $\ell_1 > \ell_2$ ($2\ell_1+1$ valori ale lui L)

$L = \ell_1+\ell_2,\ \ell_1+\ell_2-1,\ \ldots,\ \ell_2-\ell_1$ dacă $\ell_2 > \ell_1$ ($2\ell_2+1$ valori ale lui L)

$(L = \ell_1 + \ell_2 \, , \; \ell_1 + \ell_2 - 1 , \; . \; . \; . \; , \left| \ell_1 - \ell_2 \right|)$

Proiecția momentului cinetic rezultant pe axa Oz este cuantificată:

$L_z = m_L \hbar$, $m_L \in [-L, L]$, $m_L = m_{\ell_1} + m_{\ell_2}$ $\quad (L_z = \ell_{1z} + \ell_{2z})$

La fel se compun şi momentele cinetice de spin. Momentele magnetice orbitale şi de spin, fiind proporționale cu momentele cinetice corespunzătoare, se compun în mod analog.

Cuplarea momentelor cinetice orbitale cu momentele cinetice de spin se poate face în două moduri. La atomii uşori există o legătură strânsă între spinii electronilor (în aproximația nerelativistă) şi are loc un cuplaj normal, numit şi cuplaj (L, S) ori Saunden-Russel, în care se compun separat atât momentele cinetice de spin într-un vector rezultant

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

cât şi cele orbitale, care dau rezultanta

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$$

şi apoi acestea se compun pentru a da momentul cinetic total

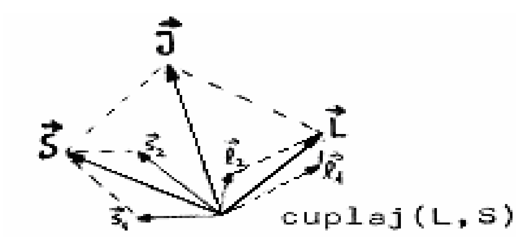
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

La atomii grei, legătura dintre momentul cinetic de spin şi cel orbital este puternică la acelaşi electron (cazul energiilor relativiste) şi are loc un cuplaj (j, j), când se compun succesiv momentul cinetic de spin cu cel orbital pentru fiecare electron

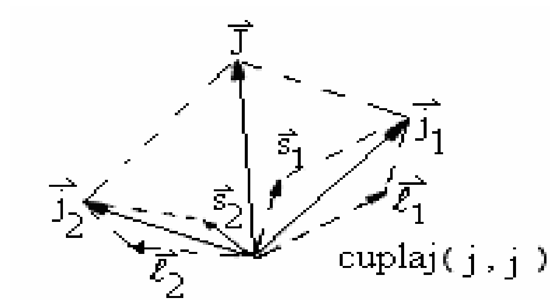
$$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$$

după care rezultantele se compun, formând momentul cinetic total al sistemului

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$



cuplaj (L, S)



cuplaj (j, j)

Generalizând relațiile (2.261) şi (2.276) pentru atomii cu mai mulți electroni obținem momentul magnetic orbital:

$$\vec{M}_L = -\frac{e}{2m}\vec{L} \tag{2.279}$$

şi momentul magnetic de spin:

$$\vec{M}_S = -2 \cdot \frac{e}{2m}\vec{S} \tag{2.280}$$

unde:

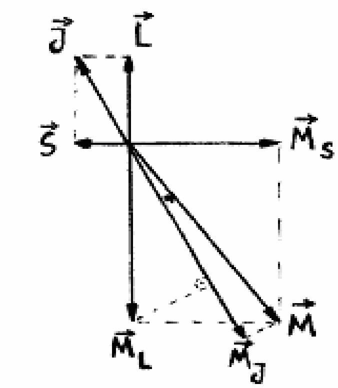
$$\left|\vec{L}\right| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar \; , \quad \left|\vec{S}\right| = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar \tag{2.281}$$

Din relațiile (2.279) , (2.280) , (2.281) , (2.259) obținem:

$$\left|\vec{M}_L\right| = \mu_{B-P}\sqrt{L(L+1)} \tag{2.282}$$

$$\left|\vec{M}_S\right| = 2\mu_{B-P}\sqrt{S(S+1)} \tag{2.283}$$

Momentul magnetic total este suma momentelor magnetice orbital şi de spin. Din cauza anomaliei de spin, momentul magnetic rezultant $\vec{M}$ nu are aceeaşi direcţie cu momentul cinetic rezultant $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (am considerat cazul cuplajului normal).



Se defineşte momentul magnetic efectiv $\vec{M}_J$ al atomului ca proiecţia lui $\vec{M}$ pe direcţia lui $\vec{J}$.

$$\vec{M}_J = \vec{M}_L \cos\left(\vec{L},\vec{J}\right) + \vec{M}_S \cos\left(\vec{S},\vec{J}\right)$$

$$\cos\left(\vec{L},\vec{J}\right) = \frac{\vec{L}^2 + \vec{J}^2 - \vec{S}^2}{2\left|\vec{L}\right|\left|\vec{J}\right|}$$

$$\cos\left(\vec{S},\vec{J}\right) = \frac{\vec{S}^2 + \vec{J}^2 - \vec{L}^2}{2\left|\vec{S}\right|\left|\vec{J}\right|}$$

Deoarece $\left|\vec{J}\right| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar$ rezultă:

$$\left|\vec{M}_J\right| = \mu_{B-P}\sqrt{L(L+1)}\,\frac{L(L+1)+J(J+1)-S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)}\sqrt{J(J+1)}} +$$

$$+2\mu_{B-P}\sqrt{S(S+1)}\,\frac{S(S+1)+J(J+1)-L(L+1)}{2\sqrt{S(S+1)}\sqrt{J(J+1)}} = \mu_{B-P}\,\frac{3J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}}$$

$$\left|\vec{M}_J\right| = \mu_{B-P}\sqrt{J(J+1)}\left[1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}\right] \Rightarrow$$

$$\underline{\left|\vec{M}_J\right| = g\,\mu_{B-P}\sqrt{J(J+1)}} \tag{2.284}$$

unde:

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{2.285}$$

este factorul lui Landé. Pentru mişcarea orbitală a unui singur electron $g = 1$, iar pentru mişcarea de spin a unui singur electron $g = 2$ (în realitate experienţe îngrijite au condus la $g = 2{,}0023192$).

2.8.11. Efectul Zeeman

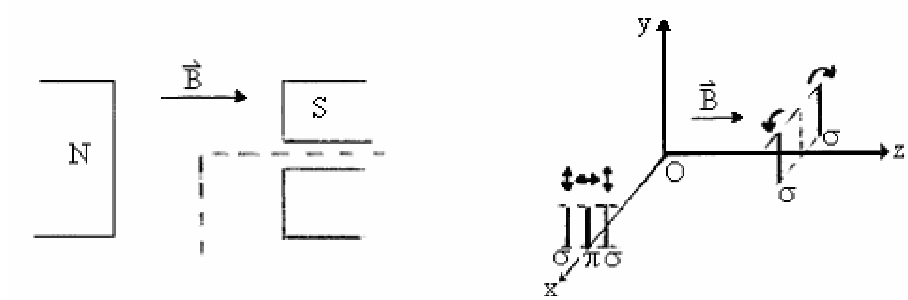
Efectul Zeeman constă în despicarea liniilor spectrale emise de substanţe aflate în câmp magnetic. Efectul Zeeman normal apare la atomii cu un număr par de electroni, ai căror spini sunt opuşi doi câte doi, astfel că spinul total este nul, iar momentul magnetic total coincide cu momentul magnetic orbital.

Dacă observarea se face după o direcţie paralelă cu inducţia magnetică $\vec{B}$, se constată două linii spectrale deplasate simetric faţă de poziţia pe care o avea linia spectrală în absenţa câmpului magnetic. Aceste două componente sunt polarizate circular în sensuri contrare.

Dacă observarea se face după o direcţie perpendiculară pe $\vec{B}$, linia spectrală iniţială este despicată în trei componente, între care cea de la mijloc, componenta π, ocupă poziţia liniei spectrale corespunzătoare lui $\vec{B} = 0$, fiind polarizată liniar (vibraţiile vectorului intensitate de câmp electric find paralele cu direcția câmpului magnetic) şi alte două linii simetrice față de π , polarizate liniar într-un plan perpendicular pe $\vec{B}$.

Dacă observarea se face după o direcție care face un unghi oarecare cu direcția inducției $\vec{B}$, atunci componentele deplasate σ sunt polarizate eliptic.

În câmpuri magnetice intense apar mai multe componente σ, iar efectul se numeşte anomal. Atomii cu un număr impar de electroni au spinul total nenul şi de aceea prezintă un efect Zeeman anomal.



Explicația efectului se bazează peinteracțiunea dintre câmpul magnetic de inducție $\vec{B}$ şi momentul magnetic total $\vec{M}_J$ al atomilor. Dacă energia totală a atomilor în absența câmpului magnetic exterior este E_0, atunci energia atomilor în câmpul magnetic de inducție $\vec{B}$ este:

$$E = E_0 + \Delta E = E_0 - \left(\vec{M}_J \cdot \vec{B}\right) = E_0 - M_J \cdot B \cdot \cos\left(\vec{M}_J \cdot \vec{B}\right)$$

Din relația (2.284) rezultă:

$$M_J = \left(-\frac{e\hbar}{2m}\right) \cdot g \cdot \sqrt{J(J+1)}$$

$$\vec{M}_J = M_J \frac{\vec{J}}{\left|\vec{J}\right|} = \left(-\frac{e\hbar}{2m}\right) \cdot g \cdot \sqrt{J(J+1)} \frac{\vec{J}}{\sqrt{J(J+1)}\,\hbar} = -\frac{e}{2m} \cdot g \cdot \vec{J}$$

$$\Delta E = -\vec{M}_J \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} \cdot g \cdot \vec{J} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} \cdot g \cdot B \cdot m_J \hbar \qquad (2.286)$$

Pentru că $m_J = -J, -J+1, \ldots, J-1, J$, într-un câmp magnetic dat, fiecare nivel energetic va fi descompus în $2J + 1$ subnivele.

În absența unui câmp magnetic exterior, tranziția de pe nivelul cu energia E_1 pe nivelul cu energia E_2 este urmată de emisia unei cuante de frecvență:

$$\nu_0 = (E_1 - E_2)/h$$

În prezența câmpului magnetic, frecvența radiației emise va fi:

$$\nu = \frac{E_1 + \Delta E_1 - (E_2 + \Delta E_2)}{h} = \nu_0 + (\Delta E_1 - \Delta E_2)/h = \nu_0 + \frac{e\hbar}{2m} B\left(g_1 m_{J_1} - g_2 m_{J_2}\right)/h$$

$$\Delta\nu = \frac{eB}{4\pi m}\left(g_1 m_{J_1} - g_2 m_{J_2}\right) \qquad (2.287)$$

Această relație arată valoarea despicării liniilor spectrale în cazul efectului Zeeman anomal.

În cazul particular $S = 0$, când $J = L$ şi $g_1 = g_2 = 1$, relația (2.287) se transformă în formula corespunzătoare efectului Zeeman normal:

$$\Delta\nu = \frac{eB}{4\pi m} \Delta m_L \qquad (2.288)$$

Conform regulilor de selecţie, sunt posibile numai acele tranziţii pentru care:

$$\Delta L = 0, \pm 1 \; ; \; \Delta J = 0, \pm 1 \; ; \; \Delta m_J = 0, \pm 1 \; ; \; \Delta S = 0 \qquad (2.289)$$

Hamiltonianul unui atom de hidrogen aflat în câmp magnetic (dacă ignorăm spinul electronului, lucru evident ireal) este:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\vec{M}} \cdot \vec{B} = \hat{H}_0 - \hat{M} \cdot B \cos\theta = \hat{H}_0 - \hat{M}_z \cdot B = \hat{H}_0 - \left(-\frac{e}{2m}\right)\hat{L}_z \cdot B$$

Întrucât în cazul atomului de hidrogen operatorii $\hat{H}$, $\hat{H}_0$ şi $\hat{L}_z$ comută, rezultă că aceşti operatori admit un sistem comun de funcţii proprii. Astfel ecuaţiile cu valori proprii pentru aceşti operatori sunt:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \;\Rightarrow\; \left(\hat{H}_0 + \frac{eB}{2m}\hat{L}_z\right)\Psi_{n\ell m_\ell} = E_{n m_\ell}\Psi_{n\ell m_\ell}$$

$$\hat{H}_0 \Psi_{n\ell m_\ell} = E_n^0 \Psi_{n\ell m_\ell}$$

$$\hat{L}_z \Psi_{n\ell m_\ell} = m_\ell \hbar \Psi_{n\ell m_\ell}$$

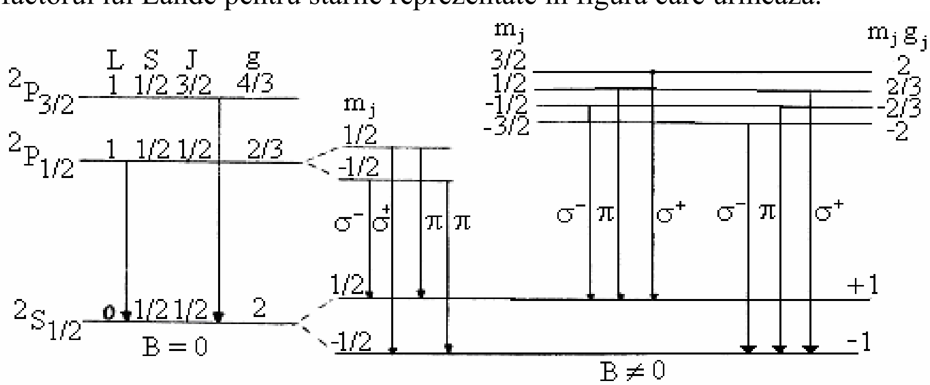
Din aceste trei relaţii rezultă:

$$E_{n m_\ell} = E_n^0 + \frac{eB}{2m} \cdot m_\ell \cdot \hbar \qquad (2.290)$$

Dacă nu ţinem seama de spinul electronului, nivelele de energie E_n^0 au o degenerare de gradul n^2 (după $m_\ell = 0, \pm 1, \ldots, \pm \ell$ şi $\ell = 0, 1, \ldots, n-1$). Deoarece $E_{n m_\ell}$ depinde de n şi m_ℓ, rezultă că un câmp magnetic slab ridică degenerarea după m_ℓ, rămânând degenerarea după ℓ (degenerare de gradul n). Întrucât $\Delta E = h\,\Delta\nu$, din (2.290) rezultă relaţia (2.288).

În câmpuri magnetice foarte intense, între vectorii $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ nu se mai menţine un cuplaj normal şi aceşti vectori efectuează precesii independente în jurul vectorului $\vec{B}$. În acest caz are loc o despicare a liniilor spectrale analoagă celei de la efectul Zeeman normal.

În cazul în care la atomul de <u>hidrogen</u> interacţiunea dintre vectorii $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ este mai mare decât interacţiunea dintre câmpul magnetic exterior de inducţie $\vec{B}$ şi momentul magnetic total al atomului $\vec{M}_J$, se obţine un <u>efect Zeeman anomal</u>. Folosind relaţia (2.285) obţinem factorul lui Landé pentru stările reprezentate în figura care urmează.

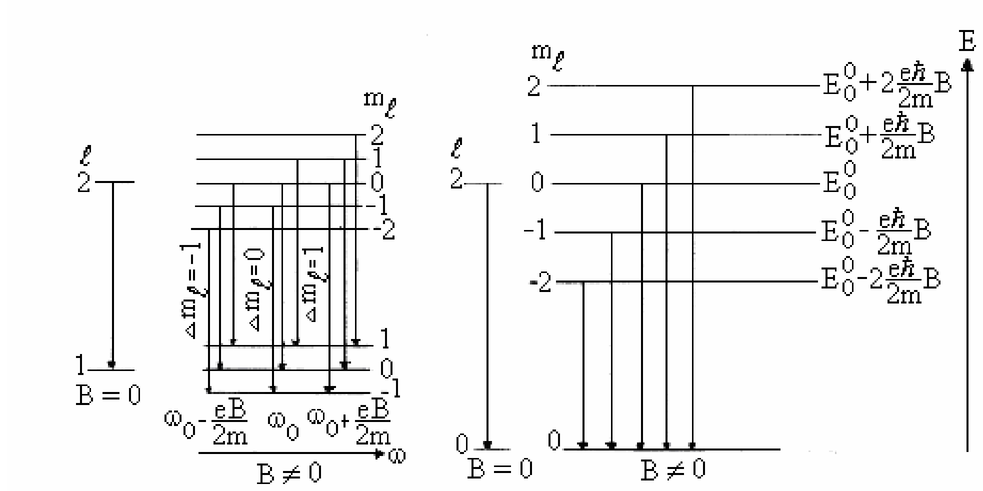


$$\Delta m_j = +1 \;\Rightarrow\; \sigma^+$$

$$\Delta m_j = -1 \;\Rightarrow\; \sigma^-$$

$$\Delta m_j = 0 \;\Rightarrow\; \pi$$

Două exemple de efect Zeeman normal sunt date mai jos.



2.9. <u>Ecuația lui Dirac. Momentul cinetic total al electronului relativist</u>

Ecuația lui Schrödinger descrie mişcarea unor particule nerelativiste. Pentru a obține o ecuație cuantică relativistă, care să descrie mişcarea unui electron, se încearcă o liniarizare a expresiei:

$$\frac{E}{c} = \sqrt{\vec{p}^2 + m_0^2c^2} \tag{2.291}$$

obținută din relația (1.60) , de forma:

$$\frac{E}{c} = \sum_{i=0}^{3}\alpha_i p_i \tag{2.292}$$

unde:

$$p_0 = m_0 c\ ,\ \ p_1 = p_x\ ,\ \ p_2 = p_y\ ,\ \ p_3 = p_z \tag{2.293}$$

Din (2.291) şi (2.293) obținem:

$$\frac{E^2}{c^2} = \vec{p}^2 + m_0^2c^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + p_0^2 = \sum_{i=0}^{3} p_i p_i \tag{2.294}$$

Ridicând la pătrat relația (2.292) şi egalând rezultatul cu membrul drept al relației (2.294) obținem:

$$\sum_{i=0}^{3}\alpha_i p_i \sum_{k=0}^{3}\alpha_k p_k = \sum_{i=0}^{3} p_i p_i \tag{2.295}$$

sau:

$$(\alpha_0 p_0 + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3)(\alpha_0 p_0 + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3) = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + p_0^2 \quad \Rightarrow$$

$$\alpha_0^2 p_0^2 + \alpha_1^2 p_1^2 + \alpha_2^2 p_2^2 + \alpha_3^2 p_3^2 + (\alpha_0\alpha_1 + \alpha_1\alpha_0)p_0 p_1 + (\alpha_0\alpha_2 + \alpha_2\alpha_0)p_0 p_2 + (\alpha_0\alpha_3 + \alpha_3\alpha_0)p_0 p_3 +$$
$$+ (\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_1)p_1 p_2 + (\alpha_1\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1)p_1 p_3 + (\alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_2)p_2 p_3 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + p_0^2$$

$$\left[\sum_i\sum_k p_i p_k \alpha_i\alpha_k = \frac{1}{2}\sum_i\sum_k p_i p_k(\alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i) = \sum_i p_i p_i\right]$$

Identificând coeficienții din cei doi membri rezultă:

$$\alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i = 2\,\delta_{ik} \tag{2.296}$$

sau:

$$\alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i = 0\ ,\quad i \neq k \tag{2.296'}$$

$$\alpha_i^2 = 1\ ,\ \ i = 0, 1, 2, 3$$

Operatorul hamiltonian asociat energiei relativiste din (2.292) se scrie sub forma:

$$\hat{H} = c\left(\hat{\alpha}_1\hat{p}_1 + \hat{\alpha}_2\hat{p}_2 + \hat{\alpha}_3\hat{p}_3 + \hat{\alpha}_0 m_0 c\right) \tag{2.297}$$

unde $\hat{\alpha}_i$ sunt operatori hermitici (pentru a asigura hermiticitatea lui $\hat{H}$) care comută cu operatorii impulsurilor şi cei ai pozițiilor, iar conform relațiilor (2.296') aceşti operatori sunt anticomutativi.

Înlocuind operatorii $\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k}$ în (2.297) obținem:

$$\hat{H} = \frac{c\hbar}{i}\sum_{k=1}^{3}\hat{\alpha}_k\frac{\partial}{\partial x_k} + \hat{\alpha}_0 m_0 c^2 \tag{2.298}$$

Deoarece operatorul $\hat{E}$ este dat de relația:

$$\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

ecuația de mişcare a electronului relativist (ecuația lui Dirac) are forma:

$$\boxed{\left(\frac{c\hbar}{i}\sum_{k=1}^{3}\hat{\alpha}_k\frac{\partial}{\partial x_k} + \hat{\alpha}_0 m_0 c^2\right)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}} \tag{2.299}$$

sau:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{2.300}$$

Ecuația lui Dirac este invariantă față de transformările Lorentz (fiind simetrică în x, y, z şi ict), este liniară (respectă principiul suprapunerii stărilor) şi este de ordinul întâi în raport cu timpul (respectă principiul cauzalității).

Calculăm comutatorul:

$$\left[\hat{H},\hat{L}_z\right] = \left[c\left(\hat{\alpha}_1\hat{p}_x + \hat{\alpha}_2\hat{p}_y + \hat{\alpha}_3\hat{p}_z + \hat{\alpha}_0 m_0 c\right), \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x\right] =$$

$$= c\,\hat{\alpha}_1\left\{\left[\hat{p}_x, x\hat{p}_y\right] - \left[\hat{p}_x, y\hat{p}_x\right]\right\} + c\,\hat{\alpha}_2\left\{\left[\hat{p}_y, x\hat{p}_y\right] - \left[\hat{p}_y, y\hat{p}_x\right]\right\} +$$

$$+ c\,\hat{\alpha}_3\left\{\left[\hat{p}_z, x\hat{p}_y\right] - \left[\hat{p}_z, y\hat{p}_x\right]\right\} + c\,\hat{\alpha}_0\left\{\left[m_0 c, x\hat{p}_y\right] - \left[m_0 c, y\hat{p}_x\right]\right\} =$$

$$= c\,\hat{\alpha}_1\underbrace{\left[\hat{p}_x, x\right]}_{\frac{\hbar}{i}}\hat{p}_y - c\,\hat{\alpha}_2\left[\hat{p}_y, y\right]\hat{p}_x \quad \Rightarrow$$

$$\left[\hat{H},\hat{L}_z\right] = \frac{c\hbar}{i}\left(\hat{\alpha}_1\hat{p}_y - \hat{\alpha}_2\hat{p}_x\right) \tag{2.301}$$

La fel se arată că $\left[\hat{H},\hat{L}_x\right] \neq 0$, $\left[\hat{H},\hat{L}_y\right] \neq 0$.

Deoarece hamiltonianul relativist nu comută cu momentul cinetic orbital, rezultă că momentul cinetic orbital al electronului nu este o constantă a mişcării.

Introducem operatorul:

$$\hat{\sigma}_z = -i\,\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2 \tag{2.302}$$

şi calculăm comutatorul (ținând seama de (2.296'):

$$\left[\hat{H}, \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\right] = -\frac{i\hbar}{2}\left[c\left(\hat{\alpha}_1\hat{p}_x + \hat{\alpha}_2\hat{p}_y + \hat{\alpha}_3\hat{p}_z + \hat{\alpha}_0 m_0 c\right),\ \hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\right] =$$

$$= -\frac{i\hbar c}{2}\left\{\left[\hat{\alpha}_1, \hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\right]\hat{p}_x + \left[\hat{\alpha}_2, \hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\right]\hat{p}_y + \underbrace{\left[\hat{\alpha}_z, \hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y\right]\hat{p}_z}_{=0}\right\} =$$

$$= -\frac{i\hbar c}{2}\left[\left(\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2 - \hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\right)\hat{p}_x + \left(\hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2 - \hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_2\right)\hat{p}_y\right] =$$

$$= -\frac{i\hbar c}{2}\left(2\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\hat{p}_x + 2\hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\hat{p}_y\right) = -i\hbar c\left(\hat{\alpha}_2\hat{p}_x - \hat{\alpha}_1\hat{p}_y\right)$$

$$\left[\hat{H}, \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\right] = \frac{c\hbar}{i}\left(\hat{\alpha}_2\hat{p}_x - \hat{\alpha}_1\hat{p}_y\right) \tag{2.303}$$

Adunând (2.301) cu (2.303) obținem:

$$\left[\hat{H}, \hat{L}_z + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\right] = 0 \tag{2.304}$$

Rezultă că mărimea reprezentată prin operatorul

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z \tag{2.305}$$

este o constantă a mişcării relativiste a electronului liber. Mărimea J_z este proiecția pe axa Oz a momentului cinetic total $\vec{J}$. Astfel termenul $\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$ trebuie să exprime <u>mişcarea de spin</u> a electronului.

Din ecuațiile cu valori proprii

$$\hat{J}_z\Psi = J_z\Psi\ , \quad \hat{L}_z\Psi = L_z\Psi \tag{2.306}$$

$$\left(\hat{L}_z + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\right)\Psi = \hat{J}_z\Psi \tag{2.307}$$

rezultă:

$$\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\Psi = \left(\hat{J}_z - \hat{L}_z\right)\Psi = \left(J_z - L_z\right)\Psi \tag{2.308}$$

Aplicând operatorul $\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$ la stânga relației (2.308) obținem:

$$\frac{\hbar^2}{4}\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_z\Psi = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\left(J_z - L_z\right)\Psi = \left(J_z - L_z\right)^2\Psi \tag{2.309}$$

Dar:

$$\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_z = -i\,\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\left(-i\,\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\right) = -\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2 = \hat{\alpha}_2\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2 = 1$$

Relația (2.309) devine:

$$\frac{\hbar^2}{4}\Psi = \left(J_z - L_z\right)^2\Psi \tag{2.310}$$

sau:

$$J_z = L_z \pm \frac{\hbar}{2} \tag{2.311}$$

Ținând seama că operatorul $\hat{s}_z$ al proiecției momentului cinetic de spin are valorile proprii $\pm\frac{\hbar}{2}$, rezultă că:

$$J_z = L_z + s_z \tag{2.312}$$

Astfel constanta mişcării relativiste care exprimă izotropia spațiului este <u>momentul cinetic total J</u>.

Se constată că mişcarea de spin a electronului rezultă ca o consecinţă a ecuaţiei lui Dirac.

2.10. Interacţiunea spin-orbită

În modelul semiclasic al lui Bohr, într-un sistem de referinţă legat de nucleu, electronul se roteşte în jurul nucleului având un moment cinetic $\vec{L}$. Într-un sistem de referinţă legat de electron, nucleul se roteşte în jurul electronului, aşa încât apare un curent care generează un câmp magnetic. Acest câmp magnetic va interacţiona cu momentul magnetic de spin al electronului, interacţiunea numindu-se spin-orbită. Cuplajul spin-orbită se comportă ca un efect Zeeman intern, astfel că fiecare nivel energetic cu $\vec{L} \neq 0$ este despicat în două subnivele, corespunzător celor două valori ale lui $s_z = m_S \cdot \hbar$, $m_S = -\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$. Un subnivel corespunde cazului când vectorii $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ sunt paraleli ($j = \ell + \frac{1}{2}$) , iar celălalt subnivel corespunde cazului când $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ sunt antiparaleli ($j = \ell - \frac{1}{2}$) . Deoarece momentul magnetic de spin al electronului $\vec{M}_S$ este proporţional cu momentul cinetic de spin $\vec{S}$, iar inducţia magnetică $\vec{B}$ este proporţională cu $\vec{L}$, rezultă că energia de interacţiune $\left(-\vec{M}_S \cdot \vec{B}\right)$ este proporţională cu $\vec{S} \cdot \vec{L}$. Astfel energia de interacţiune spin-orbită a unui electron este:

$$E_{SL} = a \cdot \vec{S} \cdot \vec{L}$$

unde a este o constantă de proporţionalitate. Energia totală a electronului E este formată din energia lui în absenţa interacţiunii spin-orbită şi din energia E_{SL}:

$$E = E_n + E_{SL}$$

Deoarece $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, $\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} \Rightarrow \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}\left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2\right)$

$$L^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2 \ , \ S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \ , \ s = \frac{1}{2} \ , \ J^2 = j(j+1)\hbar^2 \ , \ J_z = m\hbar$$

rezultă:

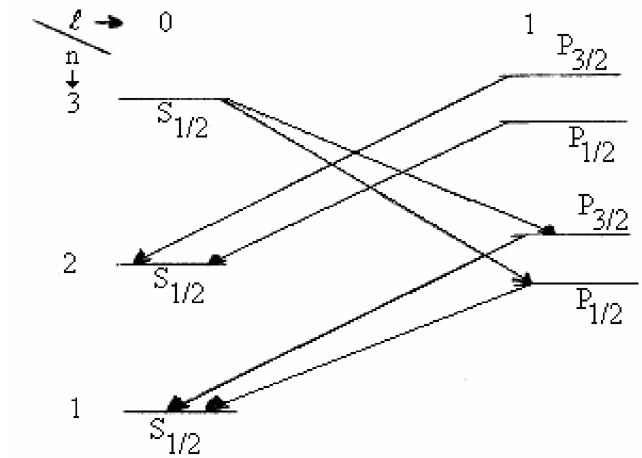
$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}\right]\hbar^2 = \begin{cases} \frac{1}{2}\ell\hbar^2 & , \ j = \ell + \frac{1}{2} \ , \ \uparrow \\ -\frac{1}{2}(\ell+1)\hbar^2 & , \ j = \ell - \frac{1}{2} \ , \ \downarrow \end{cases}$$

Dacă a este pozitiv, atunci subnivelul energetic superior este caracterizat de $j = \ell + \frac{1}{2}$, $E(\uparrow) = E_n + E_{SL}(\uparrow) = E_n + \frac{1}{2}a\ell\hbar^2$, iar nivelul energetic inferior este caracterizat de $j = \ell - \frac{1}{2}$, $E(\downarrow) = E_n + E_{SL}(\downarrow) = E_n - \frac{1}{2}a(\ell+1)\hbar^2$.

Astfel despicarea unui nivel energetic datorată interacţiunii spin-orbită este:

$$\Delta E_{SL} = E(\uparrow) - E(\downarrow) = E_n + \frac{1}{2}a\ell\hbar^2 - E_n + \frac{1}{2}a(\ell+1)\hbar^2 = \frac{1}{2}a(2\ell+1)\hbar^2$$

O ilustrare a despicării nivelelor de energie datorită interacțiunii spin-orbită este prezentată în figura care urmează, împreună cu tranzițiile permise de regulile de selecție ($\Delta\ell = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$; $\Delta m = 0, \pm 1$).



2.11. Teoria perturbațiilor independente de timp

2.11.1. Principiul metodei

Metoda perturbațiilor constă în despicarea hamiltonianului $\hat{H}$ în două părți:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \beta \hat{V} \tag{2.313}$$

unde $\hat{H}_0$ este hamiltonianul neperturbat, pentru care ecuația lui Schrödinger poate fi rezolvată exact, iar $\beta \hat{V}$ este perturbația, care trebuie să fie mult mai mică decât H_0, pentru a asigura convergența soluțiilor. În cazul perturbațiilor singulare, divergența soluțiilor se datorează intersecției unor nivele de energie în planul complex al parametrului perturbațional β . În cazul perturbațiilor nesingulare, β poate fi un parametru formal, care este folosit pentru ordonarea termenilor de diferite ordine (la sfârşitul calculelor se ia $\beta = 1$) sau poate fi un parametru real.

Valorile proprii şi funcțiile proprii ale lui $\hat{H}_0$ se determină din ecuația cu valori proprii corespunzătoare hamiltonianului neperturbat:

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \tag{2.314}$$

Dezvoltăm funcțiile proprii şi valorile proprii ale hamiltonianului $\hat{H}$ în serie după puterile lui β , în jurul valorilor neperturbate corespunzătoare:

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \beta \Psi_n^{(1)} + \beta^2 \Psi_n^{(2)} + \ldots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \beta E_n^{(1)} + \beta^2 E_n^{(2)} + \ldots \end{aligned} \tag{2.315}$$

Înlocuind aceste mărimi în ecuația cu valori proprii corespunzătoare hamiltonianului perturbat:

$$\left(\hat{H}_0 + \beta \hat{V}\right) \Psi_n = E_n \Psi_n \tag{2.316}$$

obținem:

$$\left(\hat{H}_0 + \beta \hat{V}\right)\left(\Psi_n^{(0)} + \beta \Psi_n^{(1)} + \ldots\right) = \left(E_n^{(0)} + \beta E_n^{(1)} + \ldots\right)\left(\Psi_n^{(0)} + \beta \Psi_n^{(1)} + \ldots\right) \tag{2.317}$$

Această ecuație este satisfăcută identic pentru orice $\beta \in [0,1]$ numai dacă în ambii membri coeficienții aceloraşi puteri ale lui β sunt egali. Identificând aceşti coeficienți obținem:

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \tag{2.314}$$

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} + \hat{V} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} \quad \Rightarrow$$

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right) \Psi_n^{(1)} = \left(E_n^{(1)} - \hat{V}\right) \Psi_n^{(0)} \tag{2.318}$$

Considerând că orice funcție poate fi reprezentată întotdeauna sub forma unei combinații liniare de funcții ortonormate care formează un sistem complet, rezultă că putem dezvolta $\Psi_n^{(1)}, \Psi_n^{(2)}, \ldots$ în serie după funcțiile proprii $\Psi_m^{(0)}$:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} C_{nm}^{(1)} \Psi_m^{(0)} \tag{2.319}$$

Înlocuind (2.319) în (2.318) şi ținând seama de relația (2.314)

$$\hat{H}_0 \Psi_m^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_m^{(0)} \tag{2.314'}$$

rezultă:

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right) \sum_{m \neq n} C_{nm}^{(1)} \Psi_m^{(0)} = \left(E_n^{(1)} - \hat{V}\right) \Psi_n^{(0)} \quad \Rightarrow \tag{2.320}$$

$$\sum_{m \neq n} C_{nm}^{(1)} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \Psi_m^{(0)} = \left(E_n^{(1)} - \hat{V}\right) \Psi_n^{(0)} \tag{2.321}$$

Înmulțind (2.321) cu $\Psi_n^{(0)*}$ din stânga, integrând şi ținând seama de condiția de ortonormare a funcțiilor de undă:

$$\int \Psi_n^{(0)*} \Psi_m^{(0)} \, d\tau = 0 \ , \ \ \int \Psi_n^{(0)*} \Psi_n^{(0)} \, d\tau = 1$$
$$n \neq m$$

rezultă:

$$\sum_{m \neq n} C_{nm}^{(1)} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \underbrace{\int \Psi_n^{(0)*} \Psi_m^{(0)} \, d\tau}_{=0} = E_n^{(1)} \int \Psi_n^{(0)*} \Psi_n^{(0)} \, d\tau - \int \Psi_n^{(0)*} \cdot V \Psi_n^{(0)} \, d\tau \quad \Rightarrow$$

$$\underline{E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} \cdot V \Psi_n^{(0)} \, d\tau = V_{nn}} \tag{2.322}$$

Înlocuind în (2.315) obținem energia în primul ordin al teoriei perturbațiilor:

$$E_n = E_n^{(0)} + \beta V_{nn} \tag{2.323}$$

Înmulțind (2.321) cu $\Psi_m^{(0)*}$, integrând şi folosind proprietatea de ortonormare a funcțiilor de undă se obține Ψ_n în primul ordin (înlocuind $\Psi_n^{(1)}$ în (2.315)).

2.11.2. Aplicații ale teoriei perturbațiilor staționare

2.11.2.1. Calculul valorii medii $\langle \frac{1}{r} \rangle$ la atomii hidrogenoizi

La determinarea energiei unui atom format dintr-un nucleu cu sarcina ze şi un electron cu sarcina $-e$ nu se foloseşte faptul că z este întreg. Este suficient ca z să fie pozitiv. Înlocuind în expresia energiei

$$E = -\frac{me_0^4 z^2}{2\hbar^2 n^2} \tag{2.324}$$

şi în expresia energiei potenţiale

$$U = -\frac{ze_0^2}{r} \tag{2.325}$$

z cu $z + \delta z$ obţinem:

$$E + \delta E = -\frac{m(z+\delta z)^2 e_0^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{mz^2 e_0^4}{2\hbar^2 n^2} - \underline{\frac{m2z(\delta z)e_0^4}{2\hbar^2 n^2}} - \frac{(\delta z)^2 me_0^4}{2\hbar^2 n^2} \tag{2.326}$$

$$U + \delta U = -\frac{ze_0^2}{r} - \frac{\delta z \cdot e_0^2}{r} \tag{2.327}$$

Considerând al doilea termen din (2.327) ca o perturbaţie la potenţialul iniţial, pe baza relaţiei (2.322) putem scrie corecţia de ordinul întâi la energia E

$$\delta E = V_{nn} = -\delta z \cdot e_0^2 \cdot \langle \frac{1}{r} \rangle \tag{2.328}$$

Păstrând în (2.326) numai corecţia de primul ordin în (δz) şi egalând-o cu cea din (2.328) obţinută pe baza teoriei perturbaţiilor rezultă:

$$-\delta z \cdot e_0^2 \cdot \langle \frac{1}{r} \rangle = -\frac{mz(\delta z)e_0^4}{\hbar^2 n^2} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{mze_0^2}{\hbar^2 n^2}} \tag{2.329}$$

Pentru $z = 1$, $n = 1$ relaţia (2.329) este aceeaşi cu inversa primei raze Bohr a atomului de hidrogen.

2.11.2.2. Calculul valorii medii $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$ la atomii hidrogenoizi

La teoria cuantică a atomului de hidrogen am folosit ecuaţia:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]u = 0 \qquad (2.217) = (2.230)$$

unde

$$u = rR \qquad (2.218) = (2.231)$$

iar U este dat de relaţia (2.325). La rezolvarea acestei ecuaţii nu se foloseşte faptul că ℓ este un număr întreg. Rezultatele sunt valabile oricare ar fi numărul pozitiv sau nul ℓ. Singura cerinţă este ca numărul cuantic radial n_r să fie întreg. Modificând ℓ cu $\delta\ell$, termenul corespunzător forţei centrifuge din ecuaţia radială devine, până în ordinul întâi în $\delta\ell$:

$$-\frac{(\ell+\delta\ell)(\ell+\delta\ell+1)}{r^2} \approx -\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \underline{\frac{2\ell+1}{r^2}\delta\ell}$$

Termenul corectiv poate fi considerat ca o perturbaţie la energia potenţială, scriind ecuaţia sub forma:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2\ell+1}{r^2}\delta\ell\right]u = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \underline{U - \delta\ell\cdot\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{2\ell+1}{r^2}}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]u = 0 \qquad (2.332)$$

Folosind relația (2.322) putem scrie corecția de ordinul întâi la energia E :

$$\delta E = V_{nn} = \underline{\frac{\hbar^2}{2m}(2\ell + 1)\cdot\delta\ell\cdot\langle\frac{1}{r^2}\rangle} \qquad (2.333)$$

Pe de altă parte, corecția de ordinul îmtâi la energia E este:

$$\delta E = -\frac{mz^2e_0^4}{2\hbar^2}\delta\left[\frac{1}{(n_r + \ell + 1)^2}\right] = -\frac{mz^2e_0^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{(-2)}{(n_r + \ell + 1)^3}\cdot\delta\ell \quad \Rightarrow$$

$$\delta E = \frac{mz^2e_0^4}{\hbar^2n^3}\cdot\delta\ell \qquad (2.334)$$

Egalând (2.333) cu (2.334) obținem:

$$\boxed{\langle\frac{1}{r^2}\rangle = \frac{2m^2z^2e_0^4}{\hbar^4n^3(2\ell+1)}} \qquad (2.335)$$

2.11.2.3. <u>Corecție relativistă la atomii hidrogenoizi datorată variației masei cu viteza</u>

În cazul în care efectele relativiste sunt mici, în relația

$$E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4 \quad \Rightarrow \quad E = m_0c^2\sqrt{1+\frac{p^2}{m_0^2c^2}} \qquad (2.336)$$

putem dezvolta radicalul după puterile lui $p^2/m_0^2c^2$ folosind formula binomială:

$$(a+b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{2!}a^{n-2}b^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}a^{n-3}b^3 + \ldots + b^n$$

care provine din dezvoltarea în serie Taylor. Dezvoltarea binomială are un număr finit de termeni, dacă n este întreg şi pozitiv. Dacă n este $\frac{1}{2}$ sau -1 atunci această dezvoltare are un număr infinit de termeni şi este convergentă numai dacă $|b|<|a|$. În cazul nostru $a = 1$, $b = p^2/m_0^2c^2$, $n = 1/2$. Rezultă:

$$E \approx m_0c^2\left(1+\frac{1}{2}\frac{p^2}{m_0^2c^2}-\frac{1}{8}\frac{p^4}{m_0^4c^4}+\ldots\right)$$

$$E \approx m_0c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{1}{8}\cdot\frac{p^4}{m_0^3c^2} + \ldots \qquad (2.337)$$

Primul termen din membrul al doilea este energia de repaus, care este o constantă aditivă la energie şi pe care nu o luăm în considerare. Al doilea termen este energia cinetică nerelativistă, iar al treilea termen reprezintă prima corecție la energia cinetică, de ordinul $1/c^2$. Ultima corecție, datorată variației masei cu viteza, poate fi scrisă sub forma:

$$-\frac{1}{8}\cdot\frac{p^4}{m_0^3c^2} = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(\frac{p^2}{2m_0}\right)^2 = -\frac{1}{2m_0c^2}E_{cin}^2 \qquad (2.338)$$

unde E_{cin} este energia cinetică nerelativistă:

$$E_{cin}^2 = (E-U)^2 = E^2 - 2EU + U^2 = E^2 + 2E\,ze_0^2 \cdot \frac{1}{r} + z^2 e_0^4 \cdot \frac{1}{r^2} \qquad (2.339)$$

În cazul în care efectele relativiste sunt mici, putem folosi teoria perturbațiilor, considerând mărimea din relația (2.338) ca o perturbație. În conformitate cu relația (2.322), în ordinul întâi, contribuția perturbației la energia totală este egală cu valoarea medie luată pentru starea neperturbată:

$$\delta E = -\frac{1}{2m_0c^2}\langle E_{cin}^2\rangle \quad \Rightarrow \qquad (2.340)$$

$$\delta E = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(E^2 + 2E\,ze_0^2 \cdot \langle \frac{1}{r}\rangle + z^2 e_0^4 \cdot \langle \frac{1}{r^2}\rangle \right) \qquad (2.341)$$

Înlocuind (2.329) şi (2.335) în (2.341), punând în loc de m pe m_0, obținem:

$$\delta E = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(E^2 + 2E\,ze_0^2 \cdot \frac{m_0 ze_0^2}{\hbar^2 n^2} + z^2 e_0^4 \cdot \frac{2m_0^2 z^2 e_0^4}{\hbar^4 n^3 (2\ell+1)} \right) \qquad (2.342)$$

Folosind relația (2.324), în care în loc de m punem m_0, putem scrie:

$$\delta E = -\frac{E}{2m_0c^2}\left(-\frac{m_0 z^2 e_0^4}{2\hbar^2 n^2} + \frac{2m_0 z^2 e_0^4}{\hbar^2 n^2} - \frac{4m_0 z^2 e_0^4}{\hbar^2 n\,(2\ell+1)} \right) \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\delta E = -E\left(\frac{ze_0^2}{\hbar c}\right)^2 \left[-\frac{3}{4n^2} + \frac{1}{\left(\ell + \frac{1}{2}\right) n} \right]} \qquad (2.343)$$

Pentru un număr cuantic principal dat, nivelul energetic se despică în n subnivele distincte după cele n valori pe care le poate lua numărul cuanic azimutal ℓ de care depinde corecția δE. Această despicare constituie ceea ce se numeşte <u>structura fină</u> a nivelului. Chiar pentru valori mici ale lui z relația (2.343) nu este bine verificată, deoarece nu am luat în considerare şi efectul datorat spinului electronului. Cumulând efectul variației masei cu viteza şi efectul spinului electronului, se obține o expresie bună a corecției până la ordinul $1/c^2$ la energia cinetică.

Corecțiile relativiste la energie pot fi obținute prin integrarea ecuației lui Dirac, dar calculul este mult mai dificil.

2.11.2.4. <u>Atomul de heliu</u>

Atomul de heliu este format dintr-un nucleu cu sarcina ze $(z = 2)$ şi din 2 electroni. Proprietatea de indiscernabilitate a celor doi electroni (particule cuantice) conduce la apariția unor forțe de schimb care nu au analog clasic. Teoria lui Bohr nu este aplicabilă atomului de heliu, deoarece nu ține seama de forțele de schimb şi nici de spinul electronilor. Întrucât masa nucleului este mult mai mare decât masa electronului, vom presupune că nucleul este fix, poziția lui fiind aleasă ca origine a axelor de coordonate.

Neglijând mişcarea nucleului şi efectele relativiste, putem scrie hamiltonianul sistemului sub forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{ze_0^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{ze_0^2}{r_2} + \frac{e_0^2}{r_{12}} \quad , \quad e_0^2 = e^2/4\pi\varepsilon_0 \qquad (2.344)$$

unde r_1 şi r_2 sunt distanțele față de nucleu ale celor doi electroni, iar r_{12} este distanța dintre cei doi electroni.

În relația (2.344) m este masa electronului, $\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$; $\Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$; x_1, y_1, z_1 sunt coordonatele primului electron, x_2, y_2, z_2 sunt coordonatele celui de-al doilea electron; $-ze_0^2/r_1$ este energia de interacțiune (atracție) dintre primul electron și nucleu, $-ze_0^2/r_2$ este energia potențială a celui de-al doilea electron în câmpul nucleului, iar e_0^2/r_{12} este energia de interacțiune (repulsie) dintre cei doi electroni. Ecuația lui Schrödinger pentru sistemul studiat este:

$$(\Delta_1 + \Delta_2)\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{ze_0^2}{r_1} + \frac{ze_0^2}{r_2} - \frac{e_0^2}{r_{12}}\right)\Psi = 0 \tag{2.345}$$

La rezolvarea acestei ecuații nu putem aplica metoda separării variabilelor, din cauza termenului $-e_0^2/r_{12}$.

Se poate folosi teoria perturbațiilor de primul ordin pentru determinarea energiei atomului de heliu în <u>starea fundamentală</u> (ambii electroni se află în starea 1s). Această metodă se poate aplica și la atomii ionizați care au numai doi electroni (Li^+, Be^{++}, B^{+++}, C^{++++}). Aproximația este cu atât mai bună (în valoare relativă), cu cât este mai mică energia de repulsie mutuală a electronilor față de energia de atracție a nucleului. Rezultă că această aproximație este cu atât mai bună cu cât z este mai mare.

Relația (2.344) se poate pune sub forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{2.346}$$

unde

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{ze_0^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{ze_0^2}{r_2} \tag{2.347}$$

este hamiltonianul neperturbat, iar

$$V = \frac{e_0^2}{r_{12}} \tag{2.348}$$

este perturbația.

Ecuația lui Schrödinger pentru sistemul neperturbat ($V = 0$) se poate rezolva prin metoda separării variabilelor. Punând

$$\begin{aligned} &\Psi^{(0)}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \Psi_1^{(0)}(x_1, y_1, z_1)\Psi_2^{(0)}(x_2, y_2, z_2) \\ &E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} \end{aligned} \tag{2.349}$$

în ecuația lui Schrödinger (2.345) în care luăm $E = E^{(0)}$ și $e_0^2/r_{12} \approx 0$, obținem două ecuații de tip hidrogenoid:

$$\Delta_1\Psi_1^{(0)} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_1^{(0)} + \frac{ze_0^2}{r_1}\right)\Psi_1^{(0)} = 0$$

$$\Delta_2\Psi_2^{(0)} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_2^{(0)} + \frac{ze_0^2}{r_2}\right)\Psi_2^{(0)} = 0$$

Fiecare din aceste ecuații se rezolvă la fel ca în cazul atomului de hidrogen (vezi paragrafele 2.8.6, 2.8.7). Pentru starea fundamentală obținem:

$$\Psi_1^{(0)} = \sqrt{\frac{z^3}{\pi a_0^3}}\, e^{-\frac{z}{a_0}\cdot r_1} \quad , \quad \Psi_2^{(0)} = \sqrt{\frac{z^3}{\pi a_0^3}}\, e^{-\frac{z}{a_0}\cdot r_2} \tag{2.350}$$

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = -\frac{mz^2 e_0^4}{2\hbar^2} = E_H z^2 \tag{2.351}$$

unde

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me_0^2} \tag{2.352}$$

este raza primei orbite Bohr. În aproximația de ordinul zero a teoriei perturbațiilor (aproximația electronilor independenți) obținem:

$$\Psi^{(0)} = \Psi_1^{(0)}\,\Psi_2^{(0)} = \frac{z^3\, e^{-\frac{z(r_1 + r_2)}{a_0}}}{\pi a_0^3} \tag{2.353}$$

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = 2\,E_1^{(0)} = -\frac{mz^2 e_0^4}{\hbar^2} \tag{2.354}$$

Pe baza relației (2.322) putem scrie corecția de ordinul întâi la energie

$$E^{(1)} = \int \Psi^{(0)*}\cdot\frac{e_0^2}{r_{12}}\cdot\Psi^{(0)}\cdot d\tau = \frac{z^6 e_0^2}{\pi^2\cdot a_0^6}\int\frac{e^{-\frac{z(r_1+r_2)}{a_0}}}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 \tag{2.355}$$

unde

$$d\tau_1 = r_1^2 \sin\theta_1\, dr_1\, d\theta_1\, d\varphi_1 \quad , \quad d\tau_2 = r_2^2 \sin\theta_2\, dr_2\, d\theta_2\, d\varphi_2 \tag{2.356}$$

Efectuând calculele se obține:

$$E^{(1)} = \frac{z^6 e_0^2}{\pi^2\cdot a_0^6}\cdot\frac{5}{8}\cdot\pi^2\left(\frac{a_0}{z}\right)^5 \quad\Rightarrow\quad E^{(1)} = \frac{5}{8}\cdot\frac{ze_0^2}{a_0} \tag{2.357}$$

Din relațiile (2.351) , (2.352) , (2.357) rezultă:

$$E^{(1)} = -\frac{5}{4} zE_H$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = 2z^2 E_H - \frac{5}{4} zE_H \quad\Rightarrow$$

$$E = \left(2z - \frac{5}{4}\right) zE_H \tag{2.358}$$

Deoarece $E_H = -15{,}53\,\text{eV}$, iar pentru heliu $z = 2$, energia atomului de heliu în starea fundamentală, în ordinul întâi al teoriei perturbațiilor este

$$E = -\,74{,}4\,\text{eV}$$

Valoarea experimentală a energiei nivelului fundamental este $-\,78{,}6\,\text{eV}$. Diferența între cele două valori se datorează faptului că perturbația este prea mare, nefiind îndeplinită condiția de convergență a seriei perturbaționale.

Am analizat starea fundamentală a atomului de heliu, care este o stare de singlet, ce nu prezintă degenerare de schimb. În cazul când analizăm o stare excitată, trebuie să luăm în seamă atât degenerarea de schimb, cât şi influența spinului electronic. În ipoteza neglijării interacțiunii dintre mişcarea orbitală şi cea de spin a electronilor, putem scrie funcția de undă

Ψ ca produsul dintre o funcție de undă φ care descrie numai starea orbitală şi funcția de undă χ care desrie exclusiv starea de spin:

$$\Psi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},r_2\right)=\varphi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},r_2\right)\cdot\chi\left(m_{s_1},m_{s_2}\right) \quad (2.359)$$

Introducem un operator P de permutare a particulelor

$$P\Psi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},\underline{r_1};n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},\underline{r_2}\right)=\Psi\left(n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},\underline{r_1};n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},\underline{r_2}\right) \quad (2.360)$$

Ecuația cu valori proprii a acestui operator este :

$$P\Psi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},r_2\right)=\lambda\Psi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},r_2\right) \quad (2.361)$$

Aplicând încă o dată operatorul de permutare la relația (2.360) vom obține funcția de undă inițială:

$$P^2\Psi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},r_2\right)=\Psi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},r_2\right) \quad (2.362)$$

Pe de altă parte, prin aplicarea operatorului P, din (2.361) rezultă:

$$P^2\Psi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},r_2\right)=\lambda^2\Psi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},m_{s_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},m_{s_2},r_2\right) \quad (2.363)$$

Comparând ultimele relații rezultă $\lambda=\pm1$. Funcțiile proprii pentru care $\lambda=1$ nu-şi schimbă semnul la permutarea a două particule din sistem şi se numesc funcții simetrice, iar particulele se numesc bozoni (spinul lor este întreg sau nul). Funcțiile proprii pentru care $\lambda=-1$ îşi schimbă semnul la permutarea a două particule din sistem şi se numesc funcții antisimetrice, iar particulele se numesc fermioni (spinul lor este semiîntreg). Funcția de undă simetrică (antisimetrică) îşi păstrează acest caracter atât în timpul evoluției sistemului, cât şi la permutarea a oricăror două particule din sistem. Electronii fiind fermioni, Ψ trebuie să fie în mod obligatoriu o funcție <u>antisimetrică</u>. De aici rezultă că dacă φ este simetrică, χ trebuie să fie neapărat antisimetrică, iar dacă φ este antisimetrică, χ trebuie să fie simetrică.

În aproximația electronilor independenți putem scrie:

$$\varphi\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},r_1;n_2,\ell_2,m_{\ell_2},r_2\right)=\varphi(1,2)=\varphi_a\left(n_1,\ell_1,m_{\ell_1},r_1\right)\varphi_b\left(n_2,\ell_2,m_{\ell_2},r_2\right)=\varphi_a(1)\varphi_b(2) \quad (2.364)$$

Întrucât cei doi electroni sunt identici între ei şi indiscernabili, putem tot aşa de bine să considerăm electronul 2 în starea a şi electronul 1 în starea b . Sistemului îi corespunde atunci funcția de undă neperturbată:

$$\varphi(1,2)=\varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (2.365)$$

Ambele soluții $\varphi(1,2)$ şi $\varphi(2,1)$ corespund la aceeaşi valoare proprie a energiei $E^{(0)}$. Rezultă aşa numita <u>degenerare de schimb</u> a nivelelor de energie. Combinația liniară şi omogenă a soluțiilor $\varphi(1,2)$ şi $\varphi(2,1)$:

$$\varphi=c\,\varphi(1,2)+d\,\varphi(2,1) \quad (2.366)$$

reprezintă o soluție generală a sistemului neperturbat. Deoarece $\varphi(1,2)$ trebuie să se deosebească de $\varphi(2,1)$ printr-un factor constant:

$$\varphi(1,2)=e\,\varphi(2,1) \quad (2.367)$$

şi cum modul de numărare a electronilor nu poate avea semnificaţie fizică:

$$\varphi(2,1) = e\,\varphi(1,2) \qquad (2.368)$$

rezultă

$$\varphi(1,2) = e^2\,\varphi(1,2) \;\Rightarrow\; e^2 = 1 \;\Rightarrow\; e = \pm 1$$

Astfel în combinaţia liniară (2.366) trebuie să avem $c = d$ sau $c = -d$. Aceste condiţii, împreună cu condiţia de normare:

$$\int \varphi^* \varphi\, d\tau = 1 \;\Rightarrow\; c^2 + d^2 = 1\,,\;\; 2c^2 = 1 \;\Rightarrow\; c = d = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

conduc la soluţiile:

$$\varphi_{sim} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\cdot\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)\right) \qquad (2.369)$$

$$\varphi_{antisim} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\cdot\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)\right) \qquad (2.370)$$

Ţinând seama de orientarea spinului electronic, putem obţine următoarele stări de spin posibile:

$$\begin{array}{ll}
\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2) & \uparrow\;\uparrow \\
\chi_\beta(1)\chi_\beta(2) & \downarrow\;\downarrow \\
\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) & \uparrow\;\downarrow \\
\chi_\beta(1)\chi_\alpha(2) & \downarrow\;\uparrow
\end{array}$$

Primele două stări sunt simetrice, iar din ultimele două putem obţine o funcţie simetrică:

$$\chi_{sim} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\beta(1)\chi_\alpha(2)\right) \qquad (2.371)$$

şi o funcţie antisimetrică:

$$\chi_{antisim} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \chi_\beta(1)\chi_\alpha(2)\right) \qquad (2.372)$$

Funcţiile de undă antisimetrice, normate la unitate, ale atomului de heliu sunt:

$$\left.\begin{array}{l}
\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\cdot\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)\right)\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2) \\
\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\cdot\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)\right)\chi_\beta(1)\chi_\beta(2) \\
\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\cdot\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2)+\chi_\beta(1)\chi_\alpha(2)\right)
\end{array}\right\} \quad \underline{\text{Stări de triplet}}$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\cdot\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2)-\chi_\beta(1)\chi_\alpha(2)\right) \quad \underline{\text{Stare de singlet}}$$

În starea fundamentală a atomului de heliu $a = b$, astfel că rămâne numai starea de singlet:

$$\Psi_S = \varphi_a(1)\cdot\varphi_a(2)\left(\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \chi_\beta(1)\chi_\alpha(2)\right)$$

Întrucât perturbaţia e_0^2 / r_{12} nu acţionează asupra spinului, în calculul energiei atomului de heliu pe baza metodei perturbaţiilor am folosit numai dependenţa funcţiei de undă de variabilele spaţiale.

Degenerarea de schimb a nivelelor de energie poate fi pusă în evidență şi din relația (2.360) în care cele două funcții de undă corespund la aceeaşi valoare proprie a energiei totale E a sistemului.

2.12. Laseri

2.12.1. Principiul de funcționare a laserului

Denumirea de LASER provine de la inițialele cuvintelor din limba engleză „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, ceea ce înseamnă „Amplificarea luminii prin emisie stimulată de radiație”. Emisia stimulată a fost descoperită de Einstein în 1916, iar primul laser a fost construit de T. H. Maiman în 1960.

———————— E_n, N_n

———————— E_m, N_m

Considerăm un sistem atomic care are două nivele energetice $E_m, E_n; E_n > E_m$, în echilibru cu o radiație exterioară având frecvența ν_{nm} egală cu frecvența corespunzătoare tranziției dintre cele două nivele de energie $[\nu_{nm} = (E_n - E_m)/h]$ şi densitatea de energie spectrală volumică $w_{\nu_{nm}} = w$.

Dacă un atom se află în starea energetică inferioară E_m, atunci poate absorbi energie de la câmpul exterior, trecând în starea energetică superioară E_n, cu o probabilitate pe unitatea de timp dată de relația:

$$\frac{dP_{m\to n}}{dt} = B_{mn} \cdot w$$

unde coeficientul de absorbție al lui Einstein B_{mn} depinde numai de proprietățile celor două stări.

Numărul de tranziții în unitatea de timp de pe nivelul m pe nivelul n, prin absorbție de energie radiantă, este proporțional cu probabilitatea de tranziție în unitatea de timp $dP_{m\to n}/dt$ şi cu numărul de atomi N_m de pe nivelul inițial:

$$\frac{dN_{m\to n}}{dt} = B_{mn} \cdot w \cdot N_m$$

Intensitatea (puterea) radiației absorbite de cei N_m atomi aflați în unitatea de volum este:

$$I_{abs} = B_{mn} \cdot w \cdot N_m \cdot h\nu_{nm} \tag{2.373}$$

Dacă atomul se află în starea energetică superioară E_n, atunci el poate trece în starea energetică inferioară E_m prin emisie de radiație, în două moduri: în mod spontan (fără nici o cauză exterioară) în $10^{-7} - 10^{-8}$ secunde, cu o probabilitate în unitatea de timp:

$$\left(\frac{dP_{n\to m}}{dt}\right)_{sp} = A_{nm}$$

unde A_{nm} este coeficientul de emisie spontană al lui Einstein şi în mod stimulat, datorită acțiunii unui foton cu frecvența ν_{nm} introdus ori existent în mediul cuantic, cu o probabilitate în unitatea de timp:

$$\left(\frac{dP_{n\to m}}{dt}\right)_{st} = B_{nm} \cdot w$$

În general, se demonstrează că între coeficienții Einstein B_{mn} şi B_{nm} există relația:

$$g_m B_{mn} = g_n B_{nm}$$

unde g_m şi g_n reprezintă ponderile statistice care caracterizează stările energetice E_m şi E_n, fiind o măsură a degenerescenţei acestora. Dacă cele două nivele energetice nu prezintă degenerare, atunci $B_{mn} = B_{nm}$. Emisia spontană este un proces aleatoriu, în care atomii individuali emit radiaţie în mod independent, astfel că faza, polarizarea şi direcţia undelor electromagnetice emise sunt arbitrare (necorelate). Această radiaţie este independentă de intensitatea câmpului de radiaţie extern, fiind determinată numai de proprietăţile intrinseci ale stărilor corespunzătoare. Se spune că această radiaţie este necoerentă în raport cu câmpul extern. Radiaţia stimulată sau indusă este caracterizată prin faptul că frecvenţa, direcţia de propagare şi polarizarea sunt aceleaşi cu ale câmpului electromagnetic extern, iar fazele radiaţiei stimulate şi radiaţiei externe sunt corelate. Se spune că radiaţia stimulată este coerentă în raport cu câmpul extern.

Numărul de tranziţii în unitatea de timp de pe nivelul n pe nivelul m este:

$$\frac{dN_{n\to m}}{dt} = \left(A_{nm} + B_{nm} \cdot w\right) \cdot N_n$$

unde N_n este numărul de atomi de pe nivelul n.

Intensitatea (puterea) radiaţiei emise de cei N_n atomi aflaţi în unitatea de volum este:

$$I_{n\to m} = I_{st} + I_{sp} \tag{2.374}$$

unde:

$$I_{st} = B_{nm} \cdot w \cdot N_n \cdot h\nu_{nm} \tag{2.375}$$

$$I_{sp} = A_{nm} \cdot N_n \cdot h\nu_{nm} \tag{2.376}$$

Evoluţia în timp a populaţiilor celor două nivele energetice este descrisă de relaţiile:

$$\frac{dN_n}{dt} = B_{mn} \cdot w \cdot N_m - \left(A_{nm} + B_{nm} \cdot w\right) \cdot N_n \tag{2.377}$$

$$\frac{dN_m}{dt} = \left(A_{nm} + B_{nm} \cdot w\right) \cdot N_n - B_{mn} \cdot w \cdot N_m \tag{2.378}$$

În starea de echilibru termodinamic între radiaţie şi materie, populaţiile celor două nivele trebuie să fie constante ($dN_n / dt = 0$, $dN_m / dt = 0$). Din (2.377) şi (2.378) rezultă:

$$\left(A_{nm} + B_{nm} \cdot w\right) \cdot N_n = B_{mn} \cdot w \cdot N_m$$

sau:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{B_{mn} \cdot w}{A_{nm} + B_{nm} \cdot w} \tag{2.379}$$

Pe de altă parte, repartiţia la echilibru termodinamic în statistica Maxwell-Boltzmann cu degenerescenţă este determinată de relaţia:

$$N_i^0 = \frac{N}{z} g_i \, e^{-E_i/kT} \tag{2.380}$$

unde N este numărul total de atomi, g_i reprezintă degenerarea nivelului E_i, iar

$$z = \sum g_i \, e^{-E_i/kT}$$

este funcţia de partiţie (suma statistică). Din (2.380) rezultă:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\left(E_n - E_m\right)/kT} \tag{2.381}$$

Egalând expresiile (2.379), (2.381), obţinem:

$$\frac{B_{mn} \cdot w}{A_{nm} + B_{nm} \cdot w} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\left(h\nu_{nm}\right)/kT} \quad , \quad E_n - E_m = h\nu_{nm} \quad \Rightarrow$$

$$w = \frac{A_{nm}}{\frac{g_m}{g_n} B_{mn} \cdot e^{h\nu_{nm}/kT} - B_{nm}} \qquad (2.382)$$

Din formula lui Rayleigh-Jeans ($w = \frac{8\pi\nu^2}{3} \cdot kT$) rezultă că w tinde la infinit dacă $T \to \infty$. Relația (2.382) satisface această situație limită dacă își anulează numitorul.

Rezultă:

$$\frac{g_m}{g_n} B_{mn} \cdot e^{h\nu_{nm}/kT} = B_{nm}$$

Deoarece pentru $T \to \infty$ exponențiala poate fi aproximată cu unitatea ($e^{h\nu_{nm}/kT} \approx 1$), obținem o relație simplificată între coeficienții B_{mn} și B_{nm}:

$$\boxed{g_m B_{mn} = g_n B_{nm}} \qquad (2.383)$$

Înlocuind în (2.382) și egalând cu formula lui Planck obținem:

$$\frac{A_{nm}}{B_{nm} \cdot \left(e^{h\nu_{nm}/kT} - 1\right)} = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu_{nm}^3}{e^{h\nu_{nm}/kT} - 1} \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{A_{nm}}{B_{nm}} = \frac{8\pi h \nu_{nm}^3}{c^3}} \qquad (2.384)$$

Astfel am obținut o legătură între coeficienții A_{nm} și B_{nm}. Relațiile (2.383) și (2.384) nu depind de alegerea materialului din care este constituit sistemul cuantic și nici de perechile de stări care se analizează. Coeficientul A_{nm} nu reprezintă altceva decât inversul timpului mediu de viață după care populația nivelului superior scade de e ori:

$$A_{nm} = \frac{1}{t_{sp}} \quad , \quad t_{sp} \approx 10^{-8} - 10^{-7}\ s \qquad (2.385)$$

$$N_n = N_n(0) e^{-\frac{t}{t_{sp}}} \qquad (2.386)$$

Radiația spontană se comportă ca o sursă de zgomot, datorită modului haotic (fără nici o corelare de fază) în care au loc tranzițiile spontane.

Condiția necesară (dar nu și suficientă) pentru <u>amplificarea</u> radiației, în cazul în care neglijăm emisia spontană, este aceea ca intensitatea radiației emise stimulat să o depășească pe cea a radiației absorbite:

$$I_{st} - I_{abs} > 0$$

$$(B_{nm} N_n - B_{mn} N_m) w \cdot h\nu_{nm} > 0 \quad \Rightarrow \quad B_{nm} N_n > B_{mn} N_m \qquad (2.387)$$

La același rezultat se ajunge dacă folosim relația (2.377) în care impunem ca $dN/dt < 0$. Din relațiile (2.383) și (2.387) obținem:

$$\frac{g_m}{g_n} B_{mn} N_n > B_{mn} N_m \quad \Rightarrow \quad \frac{N_n}{g_n} > \frac{N_m}{g_m} \qquad (2.388)$$

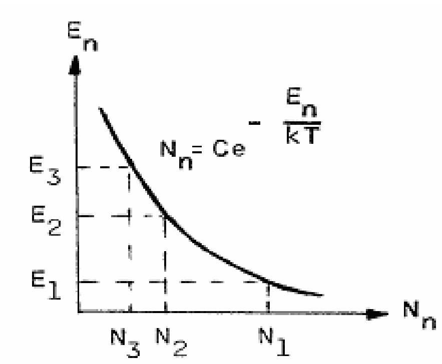
În cazul nivelelor nedegenerate ($g_n = g_m$) obținem inegalitatea

$$\boxed{N_n > N_m} \qquad (2.389)$$

Astfel condiția necesară pentru amplificarea unei unde electromagnetice care trece printr-un mediu este aceea ca numărul de atomi de pe nivelul superior să depășească pe cel de pe nivelul inferior. Întrucât în mod natural această condiție nu este satisfăcută, se spune că inegalitatea (2.389) reprezintă condiția de inversie de populație.

Într-adevăr, considerând temperatura sistemului suficient de ridicată pentru ca distribuția clasică Maxwell-Boltzmann (2.380) să fie valabilă şi logaritmând relația (2.381) obținem:

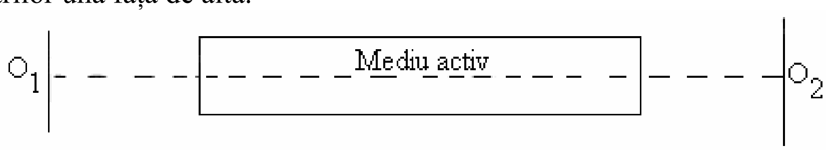
$$T = \frac{(E_n - E_m)}{k \ln\left(\frac{g_m N_n}{g_n N_m}\right)} \qquad (2.390)$$



În cazul sistemelor obişnuite ($N_n < N_m$) nedegenerate ($g_n = g_m$), ansamblul de atomi este caracterizat de o temperatură absolută pozitivă ($T > 0$), deoarece $E_n > E_m$. Pentru un sistem nedegenerat în care există o inversie de populație ($N_n > N_m$), din relația (2.390) rezultă $T < 0$, adică apare o temperatură absolută negativă. Această temperatură este definită numai în raport cu repartiția atomilor pe cele două nivele de energie.

Un mediu în care există o inversie de populație între două nivele de energie se numeşte mediu activ. Un mediu activ este capabil să amplifice radiația electromagnetică de frecvență ν_{nm}.

Mediul activ este situat într-o incintă specială numită cavitate de rezonanță. Aceasta constă de obicei din două oglinzi plane sau sferice, puternic reflectătoare (coeficient de reflexie ~ 98%), aşezate perpendicular pe axa mediului activ, la o distanță de ordinul decimetrilor una față de alta.



Unda electromagnetică ce provine din mediul activ va fi reflectată de cele două oglinzi şi amplificată la fiecare trecere prin mediul activ. Dacă una din oglinzi este parțial transmițătoare, atunci din cavitate se poate extrage un fascicul de radiație util.

Inversia de populație poate fi realizată prin „pompaj" optic, ciocniri electronice, reacții chimice etc. Au fost obținute linii laser în vizibil, infraroşu, ultraviolet, în domeniul razelor X şi chiar în domeniul radiațiilor γ (ultimul tip de laser este obținut folosind ca sursă de pompaj o bombă nucleară).

Presupunem că o undă electromagnetică se propagă într-un mediu activ, în lungul axei Oz. Notăm cu $I(z)$ intensitatea undei în punctul de coordonată z. Într-un timp dt unda străbate volumul $dV = A \cdot dz$, unde A este aria secțiunii transversale. Din relațiile (2.273) şi (2.375) putem scrie:

$$I_{st} - I_{abs} = (B_{nm}N_n - B_{mn}N_m) \cdot w \cdot h\nu_{nm} = \frac{dP}{dV} = \frac{d^2E}{dt \cdot dV} = \frac{d^2E}{dt \cdot A \cdot dz} = \frac{dI}{dz} \qquad (2.391)$$

unde dP este elementul de putere corespunzător elementului de energie dE, iar dI reprezintă creşterea intensității undei pe distanța dz. Intensitatea undei electromagnetice I

este egală cu produsul dintre viteza luminii în vid c şi densitatea volumică de energie spectrală w :

$$I = c \cdot w \tag{2.392}$$

Din relaţiile (2.391) şi (2.392) rezultă:

$$\left(B_{nm}N_n - B_{mn}N_m\right)\cdot\frac{I}{c}\cdot h\nu_{nm} = \frac{dI}{dz} \tag{2.393}$$

Separând variabilele şi apoi integrând relaţia obţinută, rezultă:

$$\int_{I_0}^{I}\frac{dI}{dI} = \frac{1}{c}\left(B_{nm}N_n - B_{mn}N_m\right)h\nu_{nm}\int_0^z dz \quad \Rightarrow \tag{2.394}$$

$$\ln\frac{I}{I_0} = \frac{1}{c}\left(B_{nm}N_n - B_{mn}N_m\right)h\nu_{nm}\cdot z \quad \Rightarrow \tag{2.395}$$

$$I = I_0\cdot e^{\frac{1}{c}\left(B_{nm}N_n - B_{mn}N_m\right)h\nu_{nm}\cdot z} \tag{2.396}$$

Înlocuind $B_{mn} = \frac{g_n}{g_m}B_{nm}$ din (2.383) în (2.396) obţinem:

$$I = I_0\cdot e^{g\,z} \tag{2.397}$$

unde coeficientul de câştig g are expresia:

$$g = \frac{B_{nm}}{c}\left(N_n - \frac{g_n}{g_m}N_m\right)\cdot h\nu_{nm} \tag{2.398}$$

O evaluare mai riguroasă arată că expresia din (2.398) trebuie înmulţită cu un factor $S(\nu)$ numit funcţie de formă a liniei atomice.

Dacă luăm în considerare atât proprietăţile de amplificare ale mediului, cât şi pierderile care apar în el, putem exprima intensitatea undei care se propagă în acest mediu astfel:

$$I = I_0\cdot e^{(g - g_P)z} \tag{2.399}$$

unde g_P este coeficientul (factorul) de pierdere.

Condiţia necesară şi suficientă pentru ca mediul activ să amplifice radiaţia electromagnetică este dată de inegalitatea.

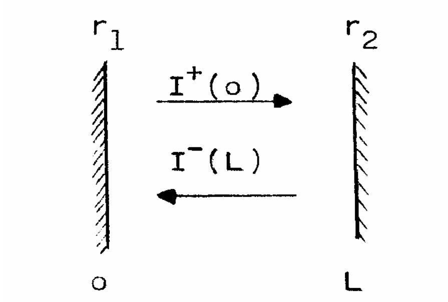
$$\boxed{g > g_P} \tag{2.400}$$

Astfel, pentru ca laserul să funcţioneze ca oscilator (generator) şi amplificator de radiaţie este necesară o condiţie de prag (condiţia de autooscilaţie):

$$N_n - N_m > N_P \tag{2.401}$$

adică trebuie să existe o anumită diferenţă între numerele de atomi de pe nivelele n şi m pentru ca oscilaţia să poată fi amorsată în cavitate, deoarece în cavitate se produc pierderi de radiaţie prin difracţie la marginile oglinzilor, datorită neomogenităţii mediului etc. Condiţia (2.401) este mai restrictivă decât (2.389) . Odată ce este realizată condiţia de prag, oscilaţia va fi iniţiată de emisia spontană: fotonii care sunt emişi spontan de-a lungul axei cavităţii iniţiază procesul de amplificare.

Relaţia (2.397) este valabilă numai pentru intensităţi mici. Pentru intensităţi mari ($>1\,\mathrm{Mw/cm^2}$) nivelul N_n ajunge la saturaţie ($N_n \sim N/2$) , astfel că intensitatea radiaţiei laser are o creştere limitată . Coeficientul de câştig g din (2.389) este egal, dar de semn contrar, cu coeficientul de absorbție α ($g = -\alpha$).



Putem obține o estimare a coeficientului de câştig g_P corespunzător pragului de oscilație laser în funcție de lungimea cavității L şi de coeficienții de reflexie r_1 şi r_2 ai oglinzilor care delimitează mediul, dacă neglijăm împrăştierea şi absorbția radiației în interiorul mediului activ şi luăm în considerare numai pierderile datorate împrăştierii şi absorbției radiației de către oglinzi. Din relația (2.397) rezultă:

$$I^+(L) = I^+(0)e^{gL} \tag{2.402}$$

$$I^-(0) = I^-(L)e^{gL} \tag{2.403}$$

unde:

$$I^+(0) = r_1\, I^-(0) \tag{2.404}$$

$$I^-(L) = r_2\, I^+(L) \tag{2.405}$$

Din aceste relații, în cazul unei stări staționare, obținem:

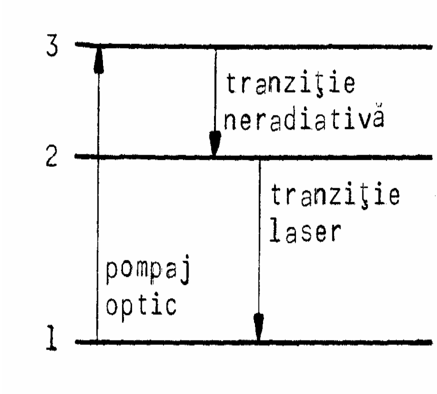
$$\underline{I^+(0)} \overset{(2.404)}{=} r_1\, I^-(0) \overset{(2.403)}{=} r_1\, I^-(L)e^{gL} \overset{(2.405)}{=} r_1 r_2\, I^+(L)e^{gL} \overset{(2.402)}{=} r_1 r_2\, \underline{I^+(0)}e^{gL}\, e^{gL} \Rightarrow$$

$$1 = r_1 r_2\, e^{2gL} \quad \Rightarrow \quad g = \frac{1}{2L}\ln\left(\frac{1}{r_1 r_2}\right)$$

Valoarea stării staționare a coeficientului de câştig este aceeaşi cu valoarea corespunzătoare pragului de oscilație laser. Astfel:

$$\boxed{g_P = -\frac{1}{2L}\ln(r_1 r_2)} \tag{2.406}$$

În laserele care funcționează în regim continuu, posibilitatea fizică a creării inversiei de populație este oferită de existența nivelelor atomice <u>metastabile</u>. Aceste stări excitate sunt caracterizate de un timp de viață lung (probabilitatea tranziției spontane este foarte mică), constituind adevărate rezervoare de energie. Dezexcitarea acestor stări se poate face prin emisie stimulată de radiație.



În schema cu trei nivele din figură nivelul 2 este presupus metastabil, nivelul 1 este nivelul fundamental, iar nivelul 3 este un nivel excitat. Starea fundamentală este o stare staționară, deoarece energia unui atom în această stare este minimă, astfel că timpul de viață al atomului în această stare este infinit (în absența câmpurilor exterioare).

2.12.2. Probabilitatea de tranziție în ordinul întâi al teoriei perturbațiilor

Pentru a determina probabilitatea de tranziție a unui atom de la o stare energetică E_n la o stare energetică E_m, sub acțiunea unei unde electromagnetice, vom rezolva ecuația lui Schrödinger dependentă de timp:

$$\left(\hat{H} + V\right)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{2.407}$$

unde $\hat{H}_0$ este hamiltonianul neperturbat (în absența undei electromagnetice exterioare), iar V este potențialul de perturbație, care descrie interacțiunea undei electromagnetice cu atomul. Funcția de undă pentru sistemul perturbat care are numai două nivele de energie este:

$$\Psi = a_n(t)\Psi_n^{(0)} + a_m(t)\Psi_m^{(0)} \tag{2.408}$$

unde $\Psi_n^{(0)}$ şi $\Psi_m^{(0)}$ reprezintă soluțiile ecuației lui Schrödinger corespunzătoare sistemului neperturbat (funcțiile de undă):

$$\begin{aligned}\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} &= i\hbar\frac{\partial\Psi_n^{(0)}}{\partial t}\\ \hat{H}_0\Psi_m^{(0)} &= i\hbar\frac{\partial\Psi_m^{(0)}}{\partial t}\end{aligned} \tag{2.409}$$

Deoarece funcțiile de undă $\Psi_n^{(0)}$ şi $\Psi_m^{(0)}$ sunt ortonormate, din (2.408) rezultă:

$$|a_n|^2 + |a_m|^2 = 1 \tag{2.410}$$

unde $|a_n|^2$ reprezintă probabilitatea ca la momentul t atomul să se afle în starea n, iar $|a_m|^2$ reprezintă probabilitatea ca la acelaşi moment de timp atomul să se afle în starea m corespunzătoare energiei E_m. Impunând soluției (2.408) să verifice ecuația (2.407) şi folosind relațiile (2.409) obținem:

$$a_n\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} + a_m\hat{H}_0\Psi_m^{(0)} + a_nV\Psi_n^{(0)} + a_mV\Psi_m^{(0)} = i\hbar\,\Psi_n^{(0)}\frac{\partial a_n}{\partial t} + i\hbar\,\Psi_m^{(0)}\frac{\partial a_m}{\partial t} + i\hbar a_n\frac{\partial\Psi_n^{(0)}}{\partial t} + i\hbar a_m\frac{\partial\Psi_m^{(0)}}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar\left(\Psi_n^{(0)}\cdot\frac{\partial a_n}{\partial t} + \Psi_m^{(0)}\cdot\frac{\partial a_m}{\partial t}\right) = a_nV\,\Psi_n^{(0)} + a_mV\,\Psi_m^{(0)} \tag{2.411}$$

Presupunând că funcțiile de undă neperturbate au o dependență de timp de formă armonică:

$$\Psi_n^{(0)}(t) = \Psi_n^{(0)}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}\cdot E_n t}\quad,\quad \Psi_m^{(0)}(t) = \Psi_m^{(0)}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}\cdot E_m t} \tag{2.412}$$

şi multiplicând din stânga fiecare parte a relației (2.411) cu $\Psi_n^{(0)*}(0)$, iar apoi integrăm pe întregul spațiu, obținem:

$$i\hbar\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\cdot E_n t}\cdot\frac{da_n}{dt}=a_n e^{-\frac{i}{\hbar}\cdot E_n t}\underbrace{\int\Psi_n^{(0)*}(0)V\Psi_n^{(0)}(0)\,d^3r}_{V_{nn}}+a_m e^{-\frac{i}{\hbar}\cdot E_m t}\underbrace{\int\Psi_n^{(0)*}(0)V\Psi_m^{(0)}(0)\,d^3r}_{V_{nm}}\Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{da_n}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\left(a_n V_{nn}+a_m e^{\frac{i}{\hbar}(E_n-E_m)t}\cdot V_{nm}\right)}\tag{2.413}$$

Dacă înmulțim relația (2.411) cu $\Psi_m^{(0)*}(0)$ și apoi integrăm, obținem:

$$i\hbar\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\cdot E_m t}\cdot\frac{da_m}{dt}=a_n e^{-\frac{i}{\hbar}\cdot E_n t}V_{mn}+a_m e^{-\frac{i}{\hbar}\cdot E_m t}V_{mm}\quad\Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{da_m}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n-E_m)t}\cdot a_n V_{mn}+a_m V_{mm}\right)}\tag{2.414}$$

Ecuațiile (2.413) și (2.414) pot fi rezolvate cu condițiile inițiale:

$$a_n(0)=1\ ,\quad a_m(0)=0\tag{2.415}$$

Pentru a simplifica rezolvarea ecuațiilor (2.413) și (2.414) vom folosi metoda aproximațiilor succesive, rezumându-ne la corecția de ordinul întâi a teoriei perturbațiilor. Se va presupune că în partea dreaptă a ecuațiilor (2.413) și (2.414) se poate face aproximația:

$$a_n(t)\approx 1\ ,\quad a_m(t)\approx 0\tag{2.416}$$

Notând:

$$\omega_0=\frac{E_n-E_m}{\hbar}\tag{2.417}$$

obținem:

$$\frac{da_n}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\cdot V_{nn}\tag{2.418}$$

$$\frac{da_m}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\cdot V_{mn}\cdot e^{-i\omega_0 t}\tag{2.419}$$

Pentru a rezolva aceste ecuații, se presupune că unda electromagnetică incidentă este sinusoidală cu pulsația ω. Astfel:

$$V_{nn}(t)=V_{nn}(0)\cdot\sin\omega t\tag{2.420}$$

$$V_{mn}(t)=V_{mn}(0)\cdot\sin\omega t\tag{2.421}$$

Ținând seama de această dependență de timp a potențialului perturbator, vom integra ecuațiile (2.418) și (2.419) folosind condițiile inițiale (2.415) . Obținem:

$$a_n=\frac{V_{nn}(0)}{i\hbar}\int_0^t\sin\omega t\,dt+\underbrace{a_n(0)}_{=1}=\frac{V_{nn}(0)}{i\hbar\omega}\cos\omega t\Big|_0^t+1=$$

$$= -\frac{V_{nn}(0)}{i\hbar\omega}(\cos\omega t - 1) + 1 = \frac{2V_{nn}(0)}{i\hbar\omega}\sin^2\frac{\omega t}{2} + 1$$

$$|a_n|^2 = \left(\frac{2V_{nn}(0)}{-i\hbar\omega}\sin^2\frac{\omega t}{2} + 1\right)\left(\frac{2V_{nn}(0)}{-i\hbar\omega}\sin^2\frac{\omega t}{2} + 1\right) = 1 + \frac{4|V_{nn}(0)|^2}{\hbar^2\omega^2}\cdot\sin^4\frac{\omega t}{2} > 1$$

Deoarece $|a_n|^2$ trebuie să aibă valoarea maximă egală cu 1 rezultă:

$$V_{nn}(0) = 0 \tag{2.422}$$

La acelaşi rezultat ($V_{nn} = V_{mm} = 0$) se poate ajunge folosind proprietatea de invarianță a hamiltonianului neperturbat $\hat{H}_0$ atunci când vectorul de poziție $\vec{r}$ al electronului în raport cu nucleul trece în $-\vec{r}$, în cazul în care sistemul cuantic prezintă un centru de simetrie:

$$\hat{H}_0(\vec{r}) = \hat{H}_0(-\vec{r}) \tag{2.423}$$

Putem scrie următoarele ecuații cu valori proprii:

$$\hat{H}_0(\vec{r})\Psi_n^{(0)}(\vec{r}) = E_n\,\Psi_n^{(0)}(\vec{r})$$

$$\hat{H}_0(\vec{r})\Psi_n^{(0)}(-\vec{r}) = E_n\,\Psi_n^{(0)}(-\vec{r})$$

Deoarece $\Psi_n^{(0)}(\vec{r})$ şi $\Psi_n^{(0)}(-\vec{r})$ sunt funcții proprii care aparțin la aceeaşi valoare proprie, rezultă că în cazul unui sistem nedegenerat:

$$\Psi_n^{(0)}(\vec{r}) = C\,\Psi_n^{(0)}(-\vec{r}) = C^2\,\Psi_n^{(0)}(\vec{r}) \quad\Rightarrow\quad C^2 = 1 \quad\Rightarrow$$

$$\Psi_n^{(0)}(\vec{r}) = \pm\Psi_n^{(0)}(-\vec{r}) \tag{2.424}$$

Astfel funcțiile proprii trebuie să aibă o paritate bine definită (pentru funcțiile de undă pare $C = 1$, iar pentru cele impare $C = -1$).

Un câmp electromagnetic exterior interacționează cu un electron de sarcină $-e$ prin intermediul unui potențial dependent de timp de forma:

$$V = -e\,\vec{r}\cdot\vec{E} \tag{2.425}$$

unde $\vec{E}$ este intensitatea câmpului electric al undei. Întrucât elementele de matrice ale potențialului sunt determinate pe baza elementelor de matrice ale lui r:

$$r_{nm} = \int \Psi_n^{(0)}(r)\cdot r\cdot\Psi_m^{(0)}(r)\cdot d^3r \tag{2.426}$$

rezultă că:

$$r_{nn} = \int \Psi_n^{(0)}(r)\cdot r\cdot\Psi_n^{(0)}(r)\cdot d^3r$$

se anulează, deoarece este o integrală dintr-o funcție impară (determinată de r) calculată pe un interval simetric (integrala este extinsă la întreg spațiul, care este presupus simetric). Am folosit faptul că $\Psi_n^{(0)}(r)$ are o paritate bine definită, astfel că $|\Psi_n^{(0)}(r)|^2$ este o funcție pară de r. Rezultă că şi $V_{nn} = 0$, astfel că tranzițiile determinate de potențialul perturbator din (2.425), numite tranziții de dipol electric (momentul de dipol electric este $\vec{\mu} = -e\,\vec{r}$) nu pot avea loc între stări de aceeaşi paritate. În general, tranzițiile de dipol electric pot să apară numai între stări de paritate opusă. În cazul interacțiunii dintre câmpul magnetic al undei şi momentul de dipol magnetic al atomului (interacțiunea de dipol magnetic) sunt permise numai tranzițiile între stări de aceeaşi paritate, iar intensitatea acestor tranziții este mult mai mică decât în cazul tranzițiilor de dipol electric.

Din (2.419) şi (2.421) rezultă:

$$a_m = \frac{V_{mn}(0)}{i\hbar}\int_0^t e^{-i\omega_0 t}\cdot \sin\omega t\, dt + \underbrace{a_m(0)}_{=0} = \frac{V_{mn}(0)}{i\hbar}\int_0^t e^{-i\omega_0 t}\cdot\frac{e^{i\omega t}-e^{-i\omega t}}{2i}dt =$$

$$= -\frac{V_{mn}(0)}{2\hbar}\int_0^t\left[e^{i(\omega-\omega_0)t} - e^{-i(\omega+\omega_0)t}\right]dt = -\frac{V_{mn}(0)}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega-\omega_0)t}}{i(\omega-\omega_0)} + \frac{e^{-i(\omega+\omega_0)t}}{i(\omega+\omega_0)}\right]\Bigg|_0^t =$$

$$= -\frac{V_{mn}(0)}{2i\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega-\omega_0)t}-1}{\omega-\omega_0} + \frac{e^{-i(\omega+\omega_0)t}-1}{\omega+\omega_0}\right]$$

Dacă ω este foarte apropiat de ω_0, atunci primul termen din paranteză este dominant, astfel că.

$$a_m \approx -\frac{V_{mn}(0)}{2i\hbar(\omega-\omega_0)}\left(e^{i(\omega-\omega_0)t} - 1\right) \quad \Rightarrow$$

$$|a_m|^2 = a_m^*\cdot a_m = \frac{|V_{mn}(0)|^2}{4\hbar^2\Delta\omega}\left(1 - e^{-i\Delta\omega t} - e^{i\Delta\omega t} + 1\right) =$$

$$= \frac{|V_{mn}(0)|^2}{4\hbar^2\Delta\omega}\left(2 - 2\cos\Delta\omega t\right) = \frac{|V_{mn}(0)|^2}{2\hbar^2\Delta\omega}\left(1 - \cos\Delta\omega t\right) \quad \Rightarrow$$

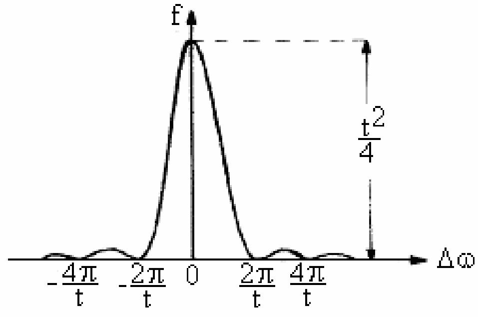
$$|a_m|^2 = \frac{|V_{mn}(0)|^2}{\hbar^2}\left[\frac{\sin\frac{\Delta\omega t}{2}}{\Delta\omega}\right]^2 \tag{2.427}$$

unde

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \tag{2.428}$$

Graficul funcției $f = \left[\frac{\sin\frac{\Delta\omega t}{2}}{\Delta\omega}\right]^2$ în funcție de $\Delta\omega$ prezintă un maxim foarte pronunțat în jurul valorii $\Delta\omega = 0$ ($\omega = \omega_0$). Folosind metoda reziduurilor se arată că:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{\sin\frac{\Delta\omega t}{2}}{\Delta\omega}\right]^2\cdot d(\Delta\omega) = \frac{\pi t}{2} \tag{2.429}$$



Funcția lui Dirac are proprietatea:

$$\delta(\omega - \omega_0) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \cdot \left[\frac{\sin \frac{\Delta\omega}{2} \cdot t}{\Delta\omega} \right]^2 \qquad (2.430)$$

Din ultimele două relații rezultă că pentru timpi suficient de mari funcția f se comportă ca $\frac{\pi}{2} \cdot t\, \delta(\Delta\omega)$. Astfel relația (2.427) devine:

$$|a_m|^2 = \frac{|V_{mn}(0)|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot t\, \delta(\Delta\omega) \qquad (2.431)$$

adică, pentru un timp destul de lung, probabilitatea de tranziție $|a_m|^2$ pentru aflarea unui atom la momentul t pe nivelul de energie E_m este proporțională cu timpul. Rezultă că <u>probabilitatea de tranziție în unitatea de timp</u> este:

$$\boxed{\frac{dP_{n \to m}}{dt} = \frac{|a_m|^2}{t} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{|V_{mn}(0)|^2}{\hbar^2} \cdot \delta(\Delta\omega)} \qquad (2.432)$$

Dacă în momentul incidenței undei electromagnetice pe atom ($t = 0$) acesta se află în starea energetică superioară E_n, atunci $\frac{dP_{n \to m}}{dt}$ din relația (2.432) reprezintă <u>probabilitatea de emisie stimulată în unitatea de timp</u>. În cazul în care schimbăm condițiile inițiale, considerând $a_n(0) = 0$, $a_m(0) = 1$, astfel că în momentul aplicării câmpului electromagnetic exterior atomul se află în starea energetică inferioară E_m, atunci printr-un calcul asemănător se obține <u>probabilitatea de absorbție în unitatea de timp</u> $\frac{dP_{m \to n}}{dt}$. Se constată că:

$$\frac{dP_{n \to m}}{dt} = \frac{dP_{m \to n}}{dt}$$

2.12.3. <u>Lărgimea naturală a liniilor spectrale</u>

Pentru un atom izolat, inițial în repaus față de observator, există o <u>lărgime naturală</u> Γ a unui nivel energetic excitat, definită ca incertitudinea minimă în determinarea energiei nivelului, care apare în relația de nedeterminare a lui Heisenberg:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Rightarrow \qquad (2.433)$$

$$\Gamma = \frac{\hbar}{2 t_{sp}} \qquad (2.434)$$

unde t_{sp} este timpul mediu de viață al stării corespunzătoare nivelului considerat. În cazul stării fundamentale, $\Gamma = 0$, deoarece timpul de viață al atomului în această stare este infinit. Întrucât lărgimea unui nivel excitat este finită, rezultă că radiația emisă la dezexcitarea nivelului nu este strict monocromatică, având frecvențele repartizate într-un anumit interval. Lărgimea naturală a nivelului energetic este o proprietate intrinsecă a atomului.

Intensitatea undei emise de un electron care oscilează este proporțională cu pătratul intensității câmpului electric și deci cu pătratul accelerației $\ddot{z}$. Considerând că electronul execută în atom o mișcare slab amortizată, determinată de relația:

$$\ddot{z} + 2\delta\dot{z} + \omega_0^2 z = 0 \qquad (2.435)$$

rezultă că în cazul în care amortizarea este foarte mică ($\delta << \omega_0$) putem considera $\ddot{z} \sim z$ şi deci $I \sim |E|^2 \sim |\ddot{z}|^2 \sim |z|^2$. Astfel intensitatea câmpului electric al undei emise de electronul care se mişcă accelerat în interiorul atomului are aceeaşi formă ca şi elongaţia z. ($E \sim z$). Impunând ecuaţiei (2.435) o soluţie de forma:

$$z = z_0 \cdot e^{i\omega t} \tag{2.436}$$

rezultă:

$$-\omega^2 z_0 e^{i\omega t} + 2\delta i \omega z_0 e^{i\omega t} + \omega_0^2 z_0 e^{i\omega t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \omega^2 = \omega_0^2 + 2i\delta\omega \quad \Rightarrow \tag{2.437}$$

$$\omega^2 - 2i\delta\omega - \omega_0^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \omega = i\delta \pm \sqrt{i^2\delta^2 + \omega_0^2} \quad \Rightarrow \quad \omega = i\delta \pm \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2} \tag{2.438}$$

$$z = z_0 \cdot e^{i\left(i\delta \pm \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}\right)t} \quad \Rightarrow \quad z = z_0 \cdot e^{-\delta t} \cdot e^{i\sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}\, t} \tag{2.439}$$

Am luat semnul $+$ în faţa radicalului deoarece $\mathrm{Re}\,\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}$, ω fiind o mărime pozitivă. Pentru $\delta << \omega_0 \Rightarrow \omega_0^2 - \delta^2 \approx \omega_0^2$ şi rezultă:

$$\boxed{z = z_0 \cdot e^{-\frac{t}{2\tau}} \cdot e^{i\omega_0 t}} \tag{2.440}$$

unde am introdus constanta de timp τ (timpul după care energia oscilatorului scade de e ori):

$$\tau = \frac{1}{2\delta} \tag{2.441}$$

Vom scrie intensitatea câmpului electric E sub aceeaşi formă ca şi z din relaţia (2.440) :

$$E = E_0 \cdot e^{-\frac{t}{2\tau}} \cdot e^{i\omega_0 t} \tag{2.442}$$

Frecvenţa unei mişcări amortizate descrise de relaţia (2.442) nu este definită precis (conceptul de frecvenţă se referă la un fenomen periodic). Rezultă că intensitatea câmpului electric din (2.442) nu descrie o undă monocromatică, ci o undă care conţine o distribuţie continuă de frecvenţe. $E(t)$ şi $E(\nu)$ constituie o pereche de integrale Fourier:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\nu) \cdot e^{i\omega t} \cdot d\nu \tag{2.443}$$

$$E(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \cdot e^{-i\omega t} \cdot dt \quad , \quad \omega = 2\pi\nu \tag{2.444}$$

Înlocuind $E(t)$ din (2.442) în (2.444) şi integrând ($t \geq 0$) obţinem:

$$E(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{t}{2\tau}} \cdot e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-i\omega t} \cdot dt = E_0 \cdot \int_0^{\infty} e^{i\left(\omega_0 - \omega + \frac{i}{2\tau}\right)t} \cdot dt =$$

$$= \frac{E_0 e^{i\left(\omega_0 - \omega + \frac{i}{2\tau}\right)t}}{i\left(\omega_0 - \omega + \frac{i}{2\tau}\right)}\Bigg|_0^{\infty} = \frac{E_0 e^{i(\omega_0 - \omega)t} \cdot e^{-\frac{t}{2\tau}}}{i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{2\tau}}\Bigg|_0^{\infty} = -\frac{E_0}{i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{2\tau}} \quad \Rightarrow$$

$$E(\nu) = \frac{E_0}{i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2\tau}} \quad , \quad \omega = 2\pi\nu \, , \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0 \qquad (2.445)$$

Intensitatea undei

$$I(\nu)d\nu \sim |E(\nu)|^2 \cdot d\nu \qquad (2.446)$$

corespunde intervalului de frecvență $\nu, \nu + d\nu$. Astfel densitatea spectrală a intensității radiației este:

$$I(\nu) \sim |E(\nu)|^2 \sim \left| \frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2\tau}} \right|^2 \quad \Rightarrow$$

$$I(\nu) \sim \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{2\tau}\right)^2} \quad , \quad \omega = 2\pi\nu \, , \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0 \qquad (2.447)$$

Factorul de proporționalitate se alege astfel ca intensitatea totală să fie egală cu o valoare dată I_0:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu)d\nu \qquad (2.448)$$

Putem ajunge la acelaşi rezultat fără a folosi transformata Fourier. Elongația oscilatorului amortizat din (2.440) satisface ecuația diferențială de ordinul întâi:

$$\frac{dz}{dt} + \left(-i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right)z = 0 \qquad (2.449)$$

deoarece

$$\int_{z_0}^{z} \frac{dz}{z} = \int_0^t \left(i\omega_0 - \frac{1}{2\tau}\right)dt \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{z}{z_0} = \left(i\omega_0 - \frac{1}{2\tau}\right)t \quad \Rightarrow \quad z = z_0 e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-\frac{t}{2\tau}} \qquad (2.440)$$

Astfel dacă înmulțim din stânga relația (2.449) cu complex conjugatul operatorului care se aplică lui z în aceeaşi ecuație ajungem la ecuația diferențială de ordinul doi din (2.435) . Într-adevăr:

$$\left[\frac{d}{dt} + \left(i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right)\right]\left[\frac{d}{dt} + \left(-i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right)\right] \cdot z = 0 \Rightarrow \left[\frac{d}{dt} + \left(i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right)\right]\left[\frac{dz}{dt} + \left(-i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right)z\right] = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \left(-i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right) \cdot \frac{dz}{dt} + \left(i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right) \cdot \frac{dz}{dt} + \left(i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right)\left(-i\omega_0 + \frac{1}{2\tau}\right)z = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\ddot{z} + \frac{1}{\tau}\dot{z} + \left(\omega_0^2 + \frac{i\omega_0}{2\tau} - \frac{i\omega_0}{2\tau} + \frac{1}{4\tau^2}\right)z = 0 \quad \Rightarrow \quad \ddot{z} + 2\delta\dot{z} + \left(\omega_0^2 + \delta^2\right)z = 0 \qquad (2.435)$$

(ținând seama de faptul că $\omega_0^2 + \delta^2 \approx \omega_0^2$).

Ecuația diferențială omogenă (2.449) descrie mişcarea oscilatorului în absența vreunei forțe externe. Să presupunem acum că o radiație monocromatică de pulsație ω este incidentă pe oscilatorul considerat. Ecuația (2.449) trebuie atunci să fie modificată prin adăugarea unui termen care să descrie influența forței armonice care întreține oscilațiile:

$$\frac{dz}{dt} + \left(-i\,\omega_0 + \frac{1}{2\,\tau}\right) z = v_0\, e^{i\,\omega\, t} \qquad (2.450)$$

unde v_0 este viteza corespunzătoare amplitudinii forței exterioare. Pentru timpi mult mai mari decât timpul de relaxare, soluția generală a ecuației omogene este neglijabilă (neglijăm termenii care se atenuează în timp) şi deci soluția ecuației (2.450) în regim staționar se alege de forma membrului drept:

$$z = z_0 \cdot e^{i\,\omega\, t} \qquad (2.451)$$

Impunând soluției (2.451) să verifice ecuația (2.450) obținem:

$$i\,\omega\, z_0 e^{i\,\omega\, t} + \left(-i\,\omega_0 + \frac{1}{2\,\tau}\right) z_0 e^{i\,\omega\, t} = v_0\, e^{i\,\omega\, t} \quad \Rightarrow \quad z_0 = \frac{v_0}{i\left(\omega - \omega_0\right) + \dfrac{1}{2\,\tau}} \quad \Rightarrow$$

$$z = \frac{v_0 e^{i\,\omega\, t}}{i\left(\omega - \omega_0\right) + \dfrac{1}{2\,\tau}} \qquad (2.452)$$

Deoarece $I \sim \left| z \right|^2$ rezultă:

$$I \sim z^* \cdot z \sim \frac{v_0^2}{\left(\omega - \omega_0\right)^2 + \left(\dfrac{1}{2\,\tau}\right)^2} \sim \frac{1}{\left(\omega - \omega_0\right)^2 + \left(\dfrac{1}{2\,\tau}\right)^2} \qquad (2.447)$$

Întrucât:

$$\frac{dI}{d\omega} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2\left(\omega - \omega_0\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\omega = \omega_0} \qquad (2.453)$$

rezultă că valoarea maximă a intensității corespunde pulsației de rezonanță $\omega = \omega_0$. Folosind condiția de normare (2.443) se ajunge la următoarea formulă a intensității:

$$I\left(\omega\right) = I_0 \cdot \frac{1}{2\,\pi\,\tau} \cdot \frac{1}{\left(\omega - \omega_0\right)^2 + \left(\dfrac{1}{2\,\tau}\right)^2} \qquad (2.454)$$

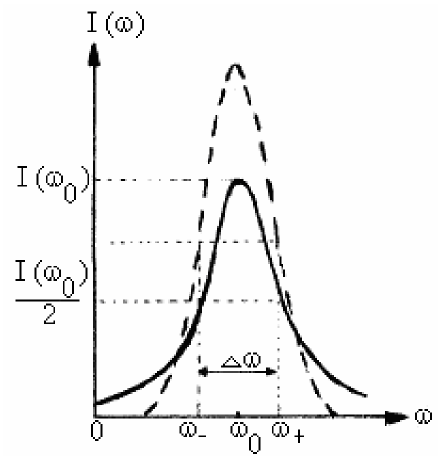
Pentru $\omega = \omega_0$ rezultă:

$$I_{max} = \frac{2\,\tau}{\pi} \cdot I_0 \qquad (2.455)$$

Valorile lui ω pentru care

$$I = \frac{I_{max}}{2} \quad \Rightarrow \qquad (2.456)$$

$$I_0 \cdot \frac{1}{2\pi\tau} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{2\tau}\right)^2} = \frac{\frac{2\tau}{\pi} \cdot I_0}{2} \quad \Rightarrow \quad (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4\tau^2} = \frac{1}{2\tau^2} \quad \Rightarrow$$



$$\omega - \omega_0 = \pm \frac{1}{2\tau} \quad \Rightarrow$$

$$\omega_- = \omega_0 - \frac{1}{2\tau}, \quad \omega_+ = \omega_0 + \frac{1}{2\tau} \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta\omega = \omega_+ - \omega_- = \frac{1}{\tau}} \tag{2.457}$$

Graficul lui $I(\omega)$ în funcție de ω este o curbă Lorentz. Lărgimea acestei curbe (linii) de rezonanță $\Delta\omega$, dată de relația (2.457), este numită <u>lărgime naturală a liniei</u>. Cu o linie întreruptă am reprezentat o curbă Gauss. În timp ce curba Gauss coboară foarte rapid în afara regiunii centrale, curba Lorentz are o scădere mai lentă.

Deoarece putem defini lărgimea nivelului de energie excitat prin $\Delta E = \hbar\,\Delta\omega$, din (2.457) rezultă:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} \tag{2.458}$$

care este în acord cu relațiile (2.433) şi (2.434). Energia este cu atât mai bine definită, cu cât timpul de viață al stării este mai mare. Lărgimea naturală este proprie unui atom izolat imobil. Tratarea cuantică a problemei conduce la aceeaşi formă a liniei de rezonanță.

Starea $2s_{1/2}$ a atomului de hidrogen este metastabilă, deoarece are timpul de viață mediu foarte mare (0,14 s). Tranzițiile de dipol electric de pe acest nivel sunt interzise de regulile de selecție. Probabilitatea de emisie a doi fotoni la tranziția $2s_{1/2} \to 1s_{1/2}$ este foarte mică, deşi această tranziție nu este interzisă de regulile de selecție.

2.12.4. <u>Lărgimea Doppler a liniilor spectrale</u>

Agitația termică a atomilor provoacă o lărgire suplimentară a liniilor spectrale, datorită efectului Doppler. În starea staționară a unui gaz, atomii sunt caracterizați de o lărgime naturală a liniilor spectrale de emisie sau de absorbție, pe care o neglijăm în acest paragraf, deoarece este mult mai mică decât lărgimea datorată efectului Doppler. În cazul efectului Doppler, dacă sursa este fixă, iar observatorul se apropie de sursă cu viteza u, atunci frecvența oscilațiilor sosite la observator creşte:

$$\nu = \nu_0 \cdot \frac{c + u}{c} = \nu_0 \left(1 + \frac{u}{c}\right) \tag{2.459}$$

iar când observatorul se îndepărtează de sursă cu viteza u, atunci viteza observată scade:

$$\nu = \nu_0 \cdot \frac{c - u}{c} = \nu_0 \left(1 - \frac{u}{c}\right) \tag{2.460}$$

unde c este viteza luminii în vid (viteza de propagare a undei). În cazul nostru rolul sursei fixe este jucat de atomii în stare staționară care emit o radiație de frecvență ν_0 (am neglijat lărgimea naturală a liniei), iar rolul observatorului este jucat de un atom în mişcare cu viteza u. Din relația (2.459) rezultă:

$$\underline{\nu - \nu_0 = \nu_0 \cdot \frac{u}{c}} \quad \Rightarrow \quad d\nu = \frac{\nu_0}{c} \cdot du \quad \Rightarrow \quad \underline{du = \frac{c}{\nu_0} \cdot d\nu} \tag{2.461}$$

Probabilitatea ca un atom să aibă componentele vitezei cuprinse în intervalele: $v_x, v_x + dv_x$; $v_y, v_y + dv_y$; $v_z, v_z + dv_z$ este dată de distribuția Maxwell a vitezelor ca direcție (orientare):

$$\rho\left(v_x, v_y, v_z\right) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m_a}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m_a\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}{2kT}} \cdot dv_x dv_y dv_z \tag{2.462}$$

Dacă notăm $v_x = u$ şi luăm în considerare numai contribuția la lărgimea Doppler datorată deplasării atomului pe axa Ox, atunci relația (2.462) devine:

$$\rho(u) du = \left(\frac{m_a}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m_a u^2}{2kT}} \cdot du \tag{2.463}$$

Probabilitatea ca frecvența emisă în direcția axei Ox să fie cuprinsă între ν şi $\nu + d\nu$ se obține înlocuind u cu $\frac{c}{\nu_0}(\nu - \nu_0)$, iar du cu $\frac{c}{\nu_0} d\nu$ în (2.463):

$$\rho(\nu - \nu_0) d\nu = \left(\frac{m_a}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{m_a}{2kT} \cdot \frac{c^2}{\nu_0^2}} \cdot \frac{c}{\nu_0} \cdot d\nu = S(\nu) d\nu \tag{2.464}$$

unde $S(\nu)$ este funcția formei de linie lărgită prin efect Doppler:

$$S(\nu) = S(\nu_0) e^{-\frac{m_a c^2 (\nu - \nu_0)^2}{2kT\nu_0^2}} \tag{2.465}$$

a cărei valoare maximă este:

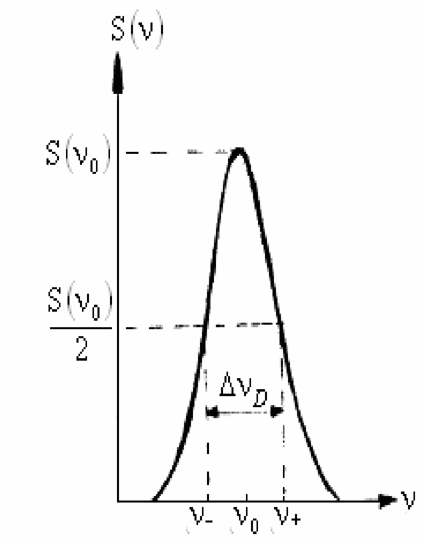
$$S(\nu_0) = \left(\frac{m_a}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \frac{c}{\nu_0} \tag{2.466}$$

Se poate arăta că $S(\nu)$ satisface condiția de normare:

$$\int_0^{\infty} S(\nu) d\nu = S(\nu_0) \int_0^{\infty} e^{-\frac{m_a c^2 (\nu - \nu_0)^2}{2kT\nu_0^2}} \cdot d\nu \underset{\substack{\nu - \nu_0 = x \\ \nu = 0 \Rightarrow x = -\nu_0}}{=} S(\nu_0) \int_{-\nu_0}^{\infty} e^{-\frac{m_a c^2 x^2}{2kT\nu_0^2}} \cdot dx =$$

$$\underset{kT << m_a c^2}{=} S(\nu_0) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} \cdot dx = S(\nu_0) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \quad , \quad \alpha = \frac{m_a c^2}{2kT\nu_0^2}$$

Graficul funcției $S(\nu)$ în funcție de ν este o curbă Gauss.



Lărgimea completă a liniei $\Delta\nu_D$ se determină din condiția:

$$S(\nu) = \frac{S(\nu_0)}{2} \quad \Rightarrow \tag{2.467}$$

$$S(\nu_0)\, e^{-\frac{m_a c^2 (\nu - \nu_0)^2}{2kT\nu_0^2}} = \frac{S(\nu_0)}{2} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{m_a c^2 (\Delta\nu)^2}{2kT\nu_0^2} = \ln 2 \quad \Rightarrow \quad \nu - \nu_0 = \pm\frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{m_a}\cdot \ln 2}$$

$$\nu_- = \nu_0 - \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{m_a}\cdot \ln 2}$$

$$\nu_+ = \nu_0 + \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{m_a}\cdot \ln 2}$$

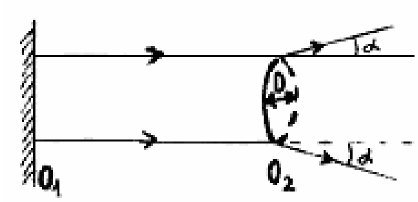
$$\boxed{\Delta\nu_D = \nu_+ - \nu_- = \frac{2\,\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{m_a}\cdot \ln 2}} \tag{2.468}$$

Lărgimea acestei linii gaussiene este proporțională cu frecvența ν_0, spre deosebire de lărgimea liniei Lorentz, care este independentă de frecvența radiației. Lărgimea Doppler a liniei are o importanță majoră în determinarea caracteristicilor funcționale ale unui laser. În acest paragraf am neglijat influența ciocnirilor dintre atomi asupra liniei spectrale. În cazul laserului cu He-Ne, linia 6328 Å din Ne are la $T = 400$ K $\Delta\nu_D = \underline{1500\,\text{MHz}}$, iar în cazul laserului cu CO_2, $\Delta\nu_D = 61$ MHz.

Pentru neonul din laserul cu He-Ne lărgimea liniei datorată ciocnirilor este de <u>0,64 MHz</u> la o temperatură de 300 K și la o presiune de 0,5 torr, în timp ce lărgimea naturală este de <u>20 MHz</u>. Rezultă că lărgimea Doppler este cea mai mare în cazul laserului cu He-Ne. O situație inversă o întâlnim la laserul cu CO_2 , la care lărgimea colizională atinge 3400 MHz.

2.12.5. <u>Proprietățile radiației laser</u>

<u>Direcționalitatea</u> reprezintă proprietatea radiației laser de a se propaga sub forma unor unde foarte apropiate de undele plane. Această proprietate se datorează cavității de rezonanță care selectează numai undele ce se propagă paralel cu axa cavității. Există totuşi o împrăştiere unghiulară a fasciculului laser (unghiul de împrăştiere fiind de $10^{-3} - 10^{-4}$ radiani) determinată de difracția care are loc la marginile oglinzilor cavității de rezonanță. Astfel în timp ce o sursă clasică emite radiații într-un unghi solid de 4π steradiani, un laser emite o radiație într-un ungi solid de $10^{-6} - 10^{-8}$ steradiani (unghiul solid de împrăştiere este proporțional cu pătratul unghiului de împrăştiere). Fasciculul emis de un laser poate să fie focalizat într-un spot al cărui diametru minim impus de limita de difracție este egal cu lungimea de undă a radiației. Prin focalizare se obțin densități de putere extrem de mari. Acest lucru arată pericolul pe care îl prezintă incidența unei astfel de radiații asupra ochiului, la care, datorită efectului de focalizare pe suprafața retinei, are loc distrugerea ireversibilă a retinei. Ordinul de mărime al unghiului de împrăştiere este determinat de lungimea de undă a radiației şi de diametrul aperturii D ($\alpha \sim \lambda / D$).

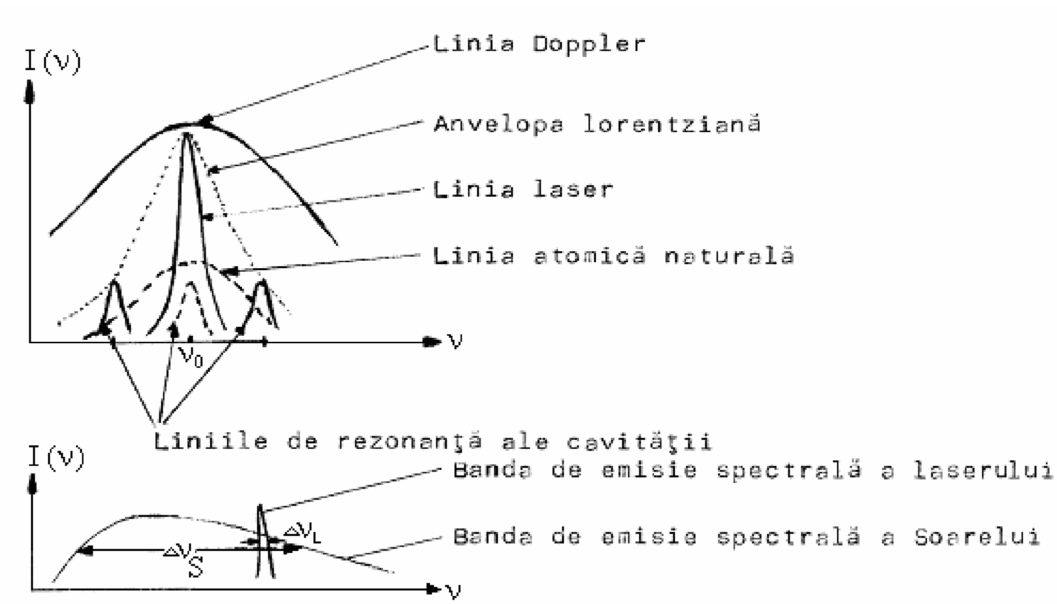


$$\left.\begin{array}{l}\Delta\Omega \sim \alpha^2 \\ \alpha \sim \dfrac{\lambda}{D}\end{array}\right\} \Rightarrow \underline{\Delta\Omega} \sim \frac{\lambda^2}{D^2} \sim \frac{\lambda^2}{\underline{A}}$$

$$D = 2\lambda \ , \ A = \pi r^2 = \pi\frac{D^2}{4} \sim D^2$$

<u>Monocromaticitatea</u> radiației laser constă în faptul că lărgimea liniei radiației laser este mult mai mică decât lărgimea naturală, apropiindu-se de cazul ideal al unei radiații perfect monocromatice. Această proprietate se datorează cavității rezonante care selectează dintre fotonii incidenți numai pe aceia care au aceeaşi frecvență (oscilația laser apare numai la frecvențele de rezonanță ale cavității optice). Lărgimea liniei laser este mai mică decât lărgimea modurilor de oscilație ale cavității, deoarece modul axial al cavității, care este strâns legat de rezonanța atomică, are amplificarea cea mai mare. Factorul de calitate al laserului se exprimă ca raportul între frecvența ν_0 corespunzătoare maximului intensității liniei laser şi lărgimea $\Delta\nu_L$ a liniei laser:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega_L} = \frac{\nu_0}{\Delta\nu_L} \tag{2.469}$$

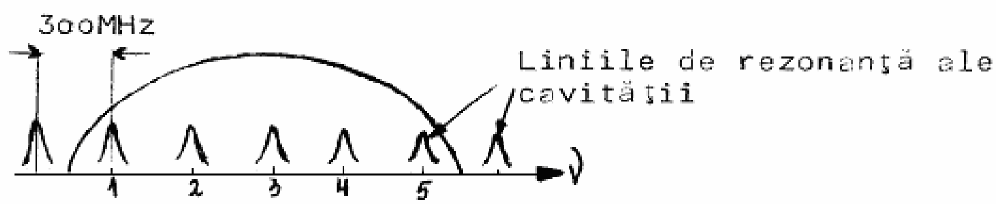


Pentru o frecvență în domeniul vizibil al spectrului $\nu_0 = 5\cdot10^{14}$ Hz. În cazul unui laser a cărui lărgime de linie este $\Delta\nu_L = 100$ Hz, rezultă $Q = 5\cdot10^{12}$, care este cu multe ordine de mărime mai mare decât factorul de calitate al unui rezonator mecanic sau electric convențional. Lărgimea de bandă a luminii solare este de ~ 10^{14} Hz. Dacă am filtra lumina solară, am putea obține o radiație cu o lărgime de linie mică, dar prin acest procedeu se pierde din intensitatea radiației o cantitate enormă. Pentru lasere, o valoare a lui $\Delta\nu_L$ de 1 Hz se consideră a fi foarte mică, deşi în cazul laserului cu He-Ne rezultă din calcule că se poate obține $\Delta\nu_L \approx 10^{-2}$ Hz, adică de 10^{11} ori mai mică decât lărgimea Doppler $\Delta\nu_D \approx 10^9$ Hz. În practică lărgimea liniei laser este mai mare datorită modificării aleatorii a lungimii cavității rezonante sub acțiunea temperaturii, a vibrațiilor mecanice etc.

În cazul unui laser ce oscilează pe mai multe moduri, monocromaticitatea este legată de numărul de moduri de oscilație. Pentru un laser cu He-Ne domeniul de frecvență pentru care emisia stimulată este posibilă este determinat de lărgimea Doppler a liniei de emisie

($\Delta\nu_D \approx 1500\,\mathrm{MHz}$). Dacă lungimea cavității de rezonanță unidimensionale este L = 0,5 m atunci modurile de oscilație succesive sunt separate printr-un interval de frecvență $\Delta\nu$ = 300 MHz , determinat din condiția ca în cavitate să se formeze unde staționare ($L = n\frac{\lambda}{2} = \frac{nc}{2\nu} \Rightarrow \nu = \frac{c}{2L}n \Rightarrow \Delta\nu = \frac{c}{2L}\underbrace{\Delta n}_{=1} = \frac{c}{2L}$).

Rezultă că în banda de frecvențe în care poate funcționa laserul există $\Delta\nu_D / \Delta\nu$ = 1500/300 = 5 moduri proprii de oscilație (în cazul în care se ține seama şi de polarizare rezultă 10 moduri de oscilație).



<u>Coerența temporală</u> a radiației laser este legată de monocromaticitatea acesteia. Se defineşte <u>timpul de coerență</u> τ_C :

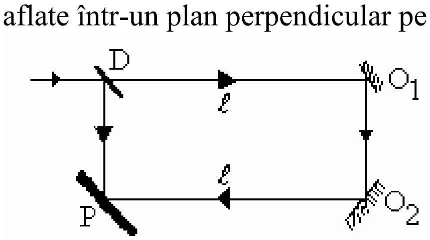
$$\tau_C = \frac{1}{\Delta\nu_L} \tag{2.470}$$

unde $\Delta\nu_L$ este lărgimea de bandă a liniei laser. Pentru un timp mai mic sau egal cu timpul de coerență τ_C diferite componente monocromatice din intervalul de frecvență $\Delta\nu_L$ vor avea într-un punct dat din spațiu o corelație între faze (în particular aceste componente pot fi în fază sau pot avea o diferență de fază constantă), astfel că aceste componente interferă constructiv. Coerența temporală se referă la coerența undelor (corelația dintre fazele lor) într-un punct din câmpul de interferență, la două momente de timp diferite. Coerența temporală este legată direct de durata trenurilor de unde, adică de intervalul de timp în care radiațiile sunt descrise de aceeaşi undă. Pentru un laser care are lărgimea de bandă a liniei de 100 Hz rezultă un timp de coerență de 10^{-2} s, care este mult mai mare decât timpii de viață atomici. În cazul luminii solare, la care lărgimea de bandă este de acelaşi ordin de mărime cu frecvența centrală ($\Delta\nu_S = 10^{14}$ Hz), timpul de coerență este foarte mic ($\tau_C = 10^{-14}$ s).

<u>Coerența spațială</u> a radiației laser este legată de forma frontului de undă al radiației emise. Se defineşte <u>lungimea de coerență</u> ca distanța parcursă de undă într-un timp egal cu timpul de coerență:

$$l_C = c \cdot \tau_C \tag{2.471}$$

Coerența spațială se referă la corelația între fazele undelor în două puncte diferite aflate într-un plan perpendicular pe direcția de propagare, la acelaşi moment de timp.



Divizăm fasciculul laser în două fascicule componente, care după ce străbat distanțe diferite se suprapun pe un ecran. Vom obține pe ecran o figură de interferență numai dacă diferența de drum este mai mică decât lungimea de coerență ($2l < l_C$). Pentru $\tau_C = 10^{-2}\,\mathrm{s}$ rezultă $l_C = 3\cdot10^8\cdot10^{-2}\ \mathrm{m} = 3\cdot10^6\ \mathrm{m}$.

<u>Strălucirea spectrală</u> a unei surse de radiații B_ν reprezintă energia emisă de unitatea de suprafață a sursei, aşezată normal față de direcția de propagare a radiației, în unitatea de timp, într-un unghi solid de un steradian şi într-o bandă de frecvență de 1 Hz, adică este strălucirea energetică B pe unitatea lărgimii de bandă:

$$B_\nu = \frac{d^4 w}{dA \cdot \cos\theta \cdot dt \cdot d\Omega \cdot d\nu} = \frac{dB}{d\nu}\ , \quad \theta = 0^0 \qquad (2.472)$$

Intensitatea spectrală este de fapt puterea de emisie spectrală (radianța spectrală) ε_ν , astfel că:

$$B_\nu = \frac{d\varepsilon_\nu}{d\Omega} = \frac{c}{4\pi} w \qquad (2.473)$$

unde $d\Omega$ este elementul de unghi solid, iar w este densitatea volumică de energie spectrală, dată de formula lui Planck:

$$w = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (2.474)$$

Ținând seama de faptul că $\Delta A \cdot \Delta\Omega \sim \lambda^2$, din relația (2.472) rezultă:

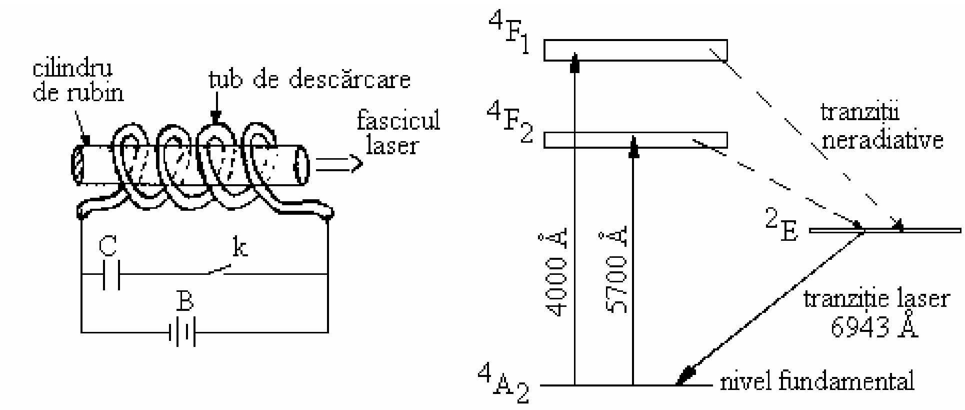
$$B_\nu = \frac{P}{\Delta A \cdot \Delta\Omega \cdot \Delta\nu} \sim \frac{P}{\lambda^2 \cdot \Delta\nu} \qquad (2.475)$$

unde P este puterea de ieşire a radiației laser. În cazul laserului cu He-Ne ($\lambda = 6328\,\text{Å}$), pentru $P = 10^{-3}$ W , $\Delta\nu = 10\,\text{MHz}$ rezultă $B_\nu \sim 25\,\text{W/cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{Hz}$. Din relațiile (2.473) şi (2.474) , în cazul radiației galbene emise de Soare ($\nu = 5 \cdot 10^{14}$ Hz , $T = 6000$ K) rezultă $B_\nu = 4 \cdot 10^{-12}\,\text{W/cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{Hz}$. Intensitatea radiației laser este mult mai mare decât cea a surselor convenționoanale, datorită direcționalității şi a monocromaticității. Puterea radiației emise de un laser cu o suprafață de 0,2 cm^2, într-un timp de 10^{-3} s, în interiorul unui unghi solid de 10^{-2} steradiani şi pe un interval spectral de 0,007 nm este de 1 kW, iar puterea radiației solare, în aceleaşi condiții, este de numai $2 \cdot 10^{-7}$ W . În acest sens, se spune că intensitatea radiației laser este de $5 \cdot 10^9$ ori mai mare decât intensitatea radiației solare.

Statistica fotonilor este diferită pentru fotonii din radiația laser față de fotonii radiației emise de o sursă termică. Astfel chiar dacă am avea o radiație emisă de o sursă clasică având aceleaşi proprietăți definite mai sus (monocromaticitate, direcționalitate etc.) ca şi o radiație emisă de un laser, cele două radiații se deosebesc prin statistica fotonilor. Fotonii din radiația laser peste „prag” posedă o distribuție Poisson, iar fotonii emişi de o sursă termică se supun statisticii Bose-Einstein.

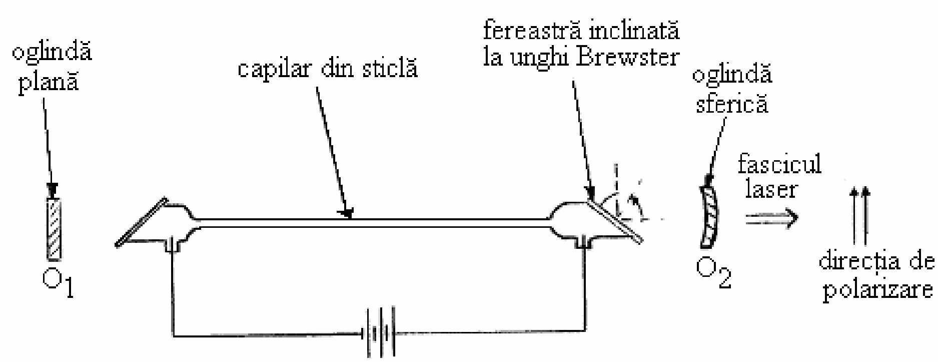
2.12.6. Tipuri de lasere. Aplicații

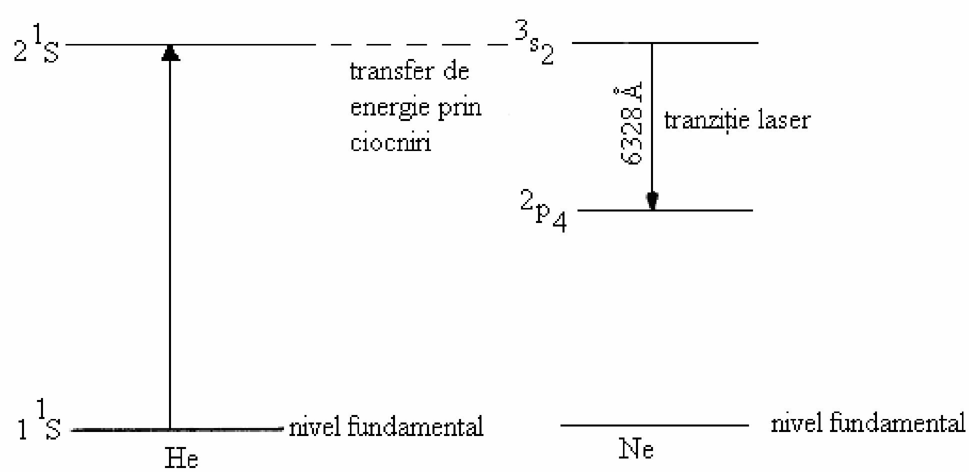
Laserul cu rubin este format dintr-un mic cilindru de rubin sintetic (oxid de aluminiu impurificat cu ioni de crom trivalent), ale cărui fețe terminale sunt prelucrate optic şi acoperie cu un strat de argint, astfel încât una dintre fețe este complet opacă, iar cealaltă are o transparență de 4%. Culoarea rubinului este dependentă de concentrația oxidului de crom (Cr_2O_3) în oxidul de aluminiu (Al_2O_3). În cazul rubinului sintetic folosit ca mediu activ concentrația ionilor de Cr^{3+} în safir (Al_2O_3) este de 0,05%, iar culoarea roz a rubinului se datorează faptului că acesta absoarbe radiațiile corespunzătoare celorlalte culori (albastru, verde etc.). Inversia de populație se realizează prin pompaj optic, cu ajutorul unui tub cu descărcare electrică în formă de spirală, care înconjoară mediul activ şi care conține xenon la o presiune de câteva sute de torr. În timpul descărcării (10^{-3} secunde) xenonul emite radiații verzi (5700 Å) şi albastre (4000 Å) care sunt absorbite de ionii de crom din rubin. Astfel ionii de crom trec din starea fundamentală ($^4A_2$) în stările excitate ($^4F_2$ şi $^4F_1$), care au un timp de viață mediu de aproximativ 10^{-7} s. Dezexcitarea acestor stări are loc prin tranziții neradiative, în care energia pierdută de ionii de crom este transformată în energie termică a reţelei cristaline, astfel că are loc o încălzire puternică a mediului activ. Pentru a evita supraîncălzirea rubinului se foloseşte un dispozitiv de răcire. Nivelul laser superior (^2E) este un nivel metastabil, deoarece are un timp de viaţă mediu foarte mare ($3\cdot 10^{-3}$ s). Tranziţia ionilor de crom de pe acest nivel pe nivelul fundamental are loc prin emisie stimulată, rezultând o radiaţie roşie (6943 Å). Acest laser funcţionează în impulsuri.



Laserul cu rubin este folosit la măsurarea distanţei până la un satelit, la microsudura în puncte cu acces dificil, în holografia ultrarapidă, la studiul efectului Raman stimulat etc.

Laserul cu He-Ne este format dintr-un tub de sticlă în care se află un amestec de heliu şi neon (presiunile parţiale pentru He şi Ne sunt respectiv de 1 torr şi 0,1 torr). Tubul de sticlă este prevăzut cu doi electrozi între care se aplică o tensiune ce variază de la câţiva kV la zeci de kV, în funcţie de lungimea tubului de descărcare şi diametrul acestuia, iar curentul ce apare este în general de ordinul a 5-20 mA. Tubul laser este închis cu ajutorul a două ferestre plane, înclinate sub un unghi Brewster, astfel încât radiaţia emergentă să fie polarizată liniar. Rezonatorul optic este format dintr-o oglindă plană O_1 şi o oglindă sferică O_2. În urma ciocnirilor dintre electronii acceleraţi şi atomii de heliu aflaţi în starea fundamentală (1^1S) are loc trecerea acestor atomi în starea excitată (2^1S). Prin ciocnirea atomilor de heliu excitaţi cu atomii de neon aflaţi în starea fundamentală, are loc un transfer de energie de la heliu la neon, astfel că atomii de neon trec în starea excitată $^3s_2$. Se realizează astfel o inversie de populaţie între stările atomilor de neon $^3s_2$ şi $^2p_4$, obţinându-se efect laser între aceste stări. Radiaţia laser considerată are lungimea de undă $\lambda = 6328$ Å. Laserul cu He-Ne funcţionează în regim continuu.





Laserul cu He-Ne este folosit în spectroscopie, telecomunicații, holografie, în dispozitive de aliniere, în metrologie, pentru obținerea unor etaloane de lungime şi timp, în transporturi aeriene şi maritime (utilizarea giroscoapelor laser) etc.

Laserul cu argon ionizat este un laser ionic folosit în spectroscopie şi la prelucrarea unor materiale speciale.

Laserul cu CO_2 este un laser molecular, folosit la separarea izotopilor, la topirea unor materiale refractare, în comunicații (radiația emisă de acest laser se găseşte în fereastra de transmisie a atmosferei) etc.

Laserele cu coloranți au ca mediu activ un colorant lichid şi sunt folosiți în special în spectroscopie, datorită proprietății de acordabilitate (frecvența de lucru poate fi variată într-un interval foarte mare).

Laserul cu arseniură de galiu (GaAs) face parte din categoria laserelor cu semiconductoare, fiind folosit în special în comunicații.

Laserul chimic cu iod-oxigen emite în infraroşu apropiat ($\lambda = 1{,}315\,\mu\text{m}$) şi are o putere foarte mare (35 kW în regim de curgere supersonică). Această radiație se propagă foarte bine în atmosferă şi în sticlă, dar este absorbită puternic de metale. Datorită acestor proprietăți este folosit în cercetări aerospațiale.