

Cuprins

1	Formarea conceptului de atom	8
1.1	Structura atomo-moleculară a materiei	8
1.2	Constituenți atomici	12
1.2.1	Transportul electricității prin gaze	14
1.2.2	Mase atomice absolute. Izotopi	17
2	Structura nucleară a atomului	26
2.1	Interacțiunea fluxurilor de particule cu atomi izolați . .	27
2.2	Împrăștierea electronilor pe foițe metalice	31
2.3	Împrăștierea particulelor alfa pe foițe metalice	32
2.4	Modelul planetar al atomului și stabilitatea atomilor .	43
3	Nivele energetice ale atomilor. Modele atomice	46
3.1	Spectre atomice. Reguli empirice	47
3.2	Spectre Röntgen	53
3.3	Radiația termică. Ipoteza cuantelor de energie	55
3.4	Efectul fotoelectric	65
3.5	Ipoteza cuantelor de energie și structura atomului . . .	68
3.6	Atomii hidrogenoizi în teoria lui Bohr	72
3.6.1	Cazul nucleului infinit greu	74
3.6.2	Cazul nucleului cu masă finită	77
3.7	Serii spectrale ale atomilor hidrogenoizi	80

3.8	Nivele de energie ale atomilor	82
3.8.1	Experimentul Franck și Hertz	83
3.8.2	Potențiale critice. Potențiale de ionizare.	86
3.8.3	Diagrama nivelelor energetice	87
3.9	Modelul atomic Bohr-Sommerfeld	91
3.9.1	Cuantificarea spațială	98
3.10	Principiul de corespondență	103
3.11	Atomi în câmp magnetic	106
3.11.1	Momentul magnetic orbital al electronului	106
3.11.2	Efectul Zeeman normal	110
3.11.3	Moment cinetic și magnetic de spin ale electronului. Experimentul Stern-Gerlach	112
3.12	Modelul vectorial al atomului	116
3.13	Insuficiențele teoriei lui Bohr	123
4	Dualitatea undă corpuscul	125
4.1	Dovezi experimentale ale dualității undă corpuscul pentru lumină	126
4.1.1	Radiațiile X de frânare	127
4.1.2	Efectul Compton	129
4.1.3	Crearea și anihilarea de perechi electron - pozitron	133
4.2	Aspectul statistic al dualității undă corpuscul pentru foton	136
4.3	Dualitatea undă corpuscul a particulelor materiale.	147
4.3.1	Proprietățile undelor de Broglie	148
4.3.2	Confirmarea experimentală a undelor de Broglie	151
4.4	Interpretarea statistică a undelor de Broglie	158
4.5	Relațiile de nedeterminare Heisenberg	164
5	Elemente introductive de mecanică cuantică	171
5.1	Funcția de undă	172

5.1.1	Spațiul funcțiilor de undă	175
5.2	Operatori și observabile	176
5.2.1	Valori proprii și funcții proprii	178
5.3	Rezultatele procesului de măsurare	181
5.3.1	Observabile comutative	183
5.4	Ecuția Schrödinger	185
5.4.1	Conservarea probabilității	191
5.4.2	Variația în timp a valorii medii	193
5.4.3	Ecuțiile de mișcare Heisenberg	194
5.5	Ecuția Schrödinger independentă de timp	195
5.5.1	Spectrul hamiltonianului	197
5.5.2	Soluția generală a ecuației Schrödinger pentru un potențial independent de timp	198
5.6	Sisteme cuantice unidimensionale	200
5.6.1	Groapa pătrată de potențial infinit de adâncă	201
5.6.2	Oscilatorul armonic liniar	203
5.7	Momentul cinetic orbital	210
5.7.1	Operatorul moment cinetic orbital în coordo- nate sferice	212
5.7.2	Funcțiile și valorile proprii ale operatorilor \vec{L}^2 și L_z	214
5.7.3	Armonicile sferice în forma reală	225
5.7.4	Rotatorul rigid sferic	226
5.8	Operatorul moment cinetic de spin al electronului	228
5.8.1	Funcțiile de undă de spin	231
5.8.2	Momentul cinetic total	233
5.9	Metode aproximative în mecanica cuantică	235
5.9.1	Metoda perturbațiilor independente de timp	235
5.9.2	Teoria perturbațiilor dependente de timp	242
5.9.3	Metoda variațională	248

6	Atomi cu un electron	252
6.1	Ecuția Schrödinger pentru atomii cu un electron	252
6.2	Nivelele energetice ale atomilor hidrogenoizi	261
6.3	Funcțiile de undă proprii ale stărilor legate ale atomilor hidrogenoizi	264
6.3.1	Paritatea funcțiilor de undă hidrogenoide	269
6.4	Densitatea de probabilitate în stările staționare ale atomilor hidrogenoizi	271
7	Interacția radiației electromagnetice cu atomii cu un singur electron fără spin	280
7.1	Câmpul electromagnetic	281
7.2	Interacția între sistemul atomic și radiație	285
7.2.1	Absorbția	290
7.2.2	Emisia stimulată	292
7.2.3	Emisia spontană	294
7.3	Tranziții electrice dipolare	298
7.3.1	Reguli de selecție în aproximația electrică dipolară	302
7.3.2	Reguli de selecție pentru numărul cuantic magnetic	304
7.3.3	Regula de selecție pentru numărul cuantic orbital	306
7.3.4	Reguli de selecție pentru paritatea stărilor	308
7.3.5	Spinul fotonului	308
7.4	Tranziții magnetice dipolare și electrice cuadrupolare	314
7.5	Spectrele atomilor cu un electron	317
7.5.1	Intensitatea liniei spectrale	318
7.5.2	Timpul de viață medie al unui nivel excitat	321
7.5.3	Forma și lărgimea liniilor spectrale	324
7.5.4	Lărgirea datorată presiunii	328
7.5.5	Lărgirea Doppler	329

8	Atomi cu un electron cu spin	332
8.1	Structura fină a nivelelor de energie ale atomilor hidrogenoizi	333
8.1.1	Corecția relativistă datorată variației masei cu viteza	335
8.1.2	Corecția relativistă datorată contribuției spinului electronului	338
8.1.3	Termenul Darwin	342
8.1.4	Corecția de structură fină a nivelelor energetice	343
8.2	Structura fină a liniilor spectrale	347
8.3	Atomi cu un electron într-un câmp magnetic exterior	350
8.3.1	Câmpuri magnetice intense. Efect Paschen - Back	355
8.3.2	Câmpuri magnetice slabe. Efect Zeeman anomal	368
8.3.3	Câmpuri intermediare	373
9	Atomi cu doi electroni	377
9.1	Sisteme de particule identice	377
9.2	Spectrul atomului de heliu. Ortohelium și parahelium	387
9.3	Ecuția Schrödinger pentru atomul cu doi electroni	392
9.3.1	Stări para și orto	396
9.3.2	Funcții de undă de spin	397
9.4	Metode aproximative utilizate în studiul atomilor cu doi electroni	402
9.4.1	Metode perturbative de aproximare	402
9.4.2	Metoda variațională	408
9.5	Modelul simplu al particulelor independente	409
9.5.1	Starea fundamentală	411
9.6	Starea fundamentală a atomilor cu doi electroni	415
9.6.1	Metoda perturbativă	416
9.6.2	Metoda variațională	420
9.7	Stări monoexcitate ale atomilor cu doi electroni	424
9.7.1	Metoda perturbativă	424

9.7.2	Metoda variațională	431
9.8	Stări dublu excitate ale atomilor cu doi electroni. Efect Auger	433
10	Atomi cu mai mulți electroni	435
10.1	Aproximația câmpului central	436
10.2	Stări electronice în aproximația câmpului central. Modelul în pături al atomului.	443
10.3	Sistemul periodic al elementelor	446
10.4	Cuplaje L-S, J-J. Termeni spectrali	449
10.4.1	Cuplajul L-S. Termeni spectrali	451
10.4.2	Cuplajul J-J	455
10.5	Atomi de metale alcaline. Spectre	457
10.5.1	Spectre ale atomilor alcalini	461
10.6	Spectre de raze X	464
11	Structura moleculară	468
11.1	Tipuri de mișcări în moleculă	468
11.2	Hamiltonian molecular. Ipoteza Born - Oppenheimer	471
11.3	Elemente de simetrie moleculară	476
11.4	Structura electronică a moleculelor	479
11.4.1	Molecula de hidrogen	485
11.5	Rotația și vibrația moleculelor	497
11.5.1	Rotația moleculelor poliatomice	505
11.5.2	Nivele energetice de rotație ale moleculelor poliatomice	508
11.5.3	Molecule de tip giroscopic simetric	509
11.5.4	Vibrația moleculelor poliatomice	510
11.5.5	Tipuri de vibrații moleculare	517
12	Spectre moleculare	520
12.1	Spectre moleculare de rotație	521

12.2	Spectre de vibrație- rotație ale moleculelor biatomice . .	523
12.3	Spectre Raman	528
12.4	Spectre electronice ale moleculelor biatomice	531
12.4.1	Structura de vibrație a spectrelor electronice . .	532
12.4.2	Structura de rotație a spectrelor electronice . .	533

Capitolul 1

Formarea conceptului de atom

1.1 Structura atomo-moleculară a materiei

Teoria modernă a structurii atomilor și moleculelor își are rădăcinile într-o multitudine de fapte experimentale și descoperiri teoretice, care, pe lângă faptul că au însemnat pași în elucidarea structurii microscopice a materiei, au evidențiat și limitele de aplicabilitate ale legilor fizicii clasice.

Primele speculații filozofice referitoare la caracterul discret sau continuu al materiei aparțin filozofilor antichității. În concepția atomiștilor greci, Leucip și Democrit, atomii reprezentau limita inferioară a divizării materiei. Atomii erau considerați ca particule indivizibile și indestructibile.

Aspectul microscopic continuu al corpurilor a contribuit la respingerea acestei ipoteze filozofice vreme îndelungată. Abia la începutul secolului al XVIII-lea ipoteza structurii discrete a materiei a căpătat

o fundamentare științifică. Începuturile dezvoltării teoriei științifice a atomismului sunt legate de dezvoltarea chimiei și a teoriei cinetice a gazelor.

Studierea cantitativă a reacțiilor chimice a condus la elaborarea legilor care le guvernează. Majoritatea substanțelor pot fi descompuse în alte substanțe, printr-un proces finit, produsul ultim al descompunerii reprezentându-l *elementul chimic*. Fiecare substanță compusă conține două sau mai multe elemente chimice.

În anul 1801 J. L. Proust formulează *legea proporțiilor definite*: pentru a forma unul și același compus chimic, elementele care îl compun se combină întotdeauna între în proporții de masă constantă.

Această lege este urmată în 1807 de *legea proporțiilor multiple* (J. Dalton): dacă două elemente se pot combina între ele, formând mai mulți compuși, atunci cantitățile dintr-un element care se combină cu aceeași cantitate din celălalt element, formează rapoarte de numere întregi și mici.

Pentru explicarea legilor combinațiilor chimice, Dalton postulează existența atomilor ca niște corpusculi materiali indivizibili, din care sunt formate substanțele simple. Atomii unui element chimic sunt identici, dar diferă de la un element chimic la altul prin masă, volum și proprietăți chimice. Atomii diferitelor elemente se reprezintă prin simboluri (exemplu: H, O, C).

Substanțele compuse sunt formate din atomi diferiți. Pentru gaze Gay-Lussac enunță în 1808 *legea volumelor*: volumele gazelor care participă la o reacție chimică măsurate în aceleași condiții de presiune și temperatură sunt în rapoarte de numere întregi și mici.

Explicația a fost dată de Avogadro care, în 1811, a enunțat legea: volume egale de gaze diferite, aflate în aceleași condiții de presiune și temperatură conțin același număr de *molecule*. Avogadro a fost primul care a făcut distincție între atomi (particule discrete ale elementelor) și molecule (particule discrete ale substanțelor compuse).

Moleculele sunt particule alcătuite din doi sau mai mulți atomi

și se reprezintă simbolic prin formule care specifică felul și numărul atomilor din moleculă. Spre deosebire de atomi, care au o diversitate redusă, diversitatea moleculelor este enormă.

Explicarea atomistă a legilor chimiei nu a fost acceptată decât târziu, în secolul XIX, în special datorită ignorării datelor evidente furnizate de teoria cinetică a gazelor.

Inițiată de D. Bernoulli în 1738, teoria cinetică a gazelor a fost dezvoltată de R. Clausius, J.C. Maxwell și L. Boltzmann. Teoria este construită pe baza următoarelor ipoteze: 1) gazele sunt alcătuite dintr-un număr foarte mare de particule, numite molecule, ale căror dimensiuni sunt mult mai mici decât distanțele care le separă, 2) moleculele se ciocnesc atât între ele, cât și cu pereții vasului, traiectoria moleculei între două ciocniri succesive este o dreaptă, 3) mișcarea moleculelor este dezordonată, ca urmare toate pozițiile din incintă și toate direcțiile vitezei sunt la fel de probabile, 4) energia cinetică medie a moleculelor este proporțională cu temperatura gazului.

Cu ipoteza suplimentară a formei sferice a moleculelor, teoria cinetică a gazelor furnizează o relație care leagă liberul parcurs mediu al moleculelor ($\bar{\lambda}$) de raza moleculară R :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4\pi R^2 n} \quad (1.1)$$

unde n este concentrația moleculară.

Determinarea experimentală a lui $\bar{\lambda}$ este posibilă pe baza fenomenelor de transport în gaze. Proprietățile de transport ale gazelor (difuzie, vâscozitate, conductibilitate termică) depind de $\bar{\lambda}$ și de viteza pătratică medie \bar{v} a moleculelor de gaz. Coeficienții de transport: difuzie (D), vâscozitate (η) și conductibilitate termică (χ) depind de parametrii moleculari $\bar{\lambda}$ și \bar{v} prin relațiile:

$$D = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\bar{v}; \quad \eta = \rho D = \frac{1}{3}\rho\bar{\lambda}\bar{v} \quad \text{și} \quad \chi = c_v \eta = \frac{1}{3}\rho c_v \bar{\lambda}\bar{v}, \quad (1.2)$$

unde ρ este densitatea gazului iar c_v căldura specifică la volum constant.

Cele două domenii, chimia și teoria cinetică a gazelor, au reprezentat nu numai un teren propice apariției ipotezelor structurii atomomoleculare a substanțelor, dar au permis chiar precizarea unor mărimi caracteristice atomilor și moleculelor.

Studiul unui număr foarte mare de reacții chimice a făcut posibilă determinarea maselor relative ale atomilor și moleculelor. Inițial, Dalton a propus ca unitate de măsură a masei atomice, masa hidrogenului atomic. Mai târziu aceasta a fost înlocuită de a șaisprezecea parte din masa oxigenului atomic.

Determinarea maselor atomice absolute din reacțiile chimice nu a fost posibilă și mult timp ele au rămas necunoscute.

De aceea, pentru exprimarea maselor de substanță participante la o reacție chimică nu s-a utilizat masele atomice absolute, ci o masă standard numită *mol*. Molul este definit ca fiind cantitatea, exprimată în grame, dintr-o substanță, egală numeric cu masa atomică (sau moleculară) relativă μ a acestei substanțe.

Numărul de molecule dintr-un mol de orice substanță este numit numărul lui Avogadro (N_A).

Unul din marile merite ale teoriei cinetice a gazelor îl constituie evaluarea numărului lui Avogadro:

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ molecule/mol} \quad (1.3)$$

Numărul lui Avogadro constituie elementul de legătură dintre scara macroscopică și cea atomică. Cu ajutorul său putem evalua masele absolute ale atomilor și dimensiunile lor. Astfel, dacă masa unui mol de oxigen este 16 g, atunci masa unui atom de oxigen este:

$$m_0 = \frac{16}{N_A} g \approx 2,6 \cdot 10^{-23} g \quad (1.4)$$

Pentru evaluarea dimensiunilor atomilor sau moleculelor să considerăm gazul într-o stare condensată în care moleculele sunt "împachetate" una lângă alta.

Fie v volumul unui mol de gaz "împachetat". Atunci raza moleculelor gazului este de ordinul:

$$R \sim \sqrt[3]{\frac{v}{N_A}} \quad (1.5)$$

De exemplu, pentru un mol de apă $v \sim 18 \text{ cm}^3$ în starea de "împachetare", ca urmare:

$$R \sim 10^{-8} \text{ cm} \quad (1.6)$$

care este într-adevăr ordinul de mărime al moleculelor alcătuite dintr-un număr mic de atomi.

Evaluarea drumului liber mediu al moleculelor de gaz, din determinarea experimentală a coeficienților de transport (D , η sau χ) face posibilă evaluarea razelor moleculare pe baza relației (1.1). Valorile obținute, pe această cale, pentru razele moleculare sunt în concordanță cu cele ale razelor de "împachetare" ($\sim 10^{-8} \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$). Dimensiunile atomilor se exprimă, de obicei, în Angstromi. Mărimea diametrului tuturor atomilor este situată în intervalul 1-4 \AA .

1.2 Constituenți atomici

Conceptul de atom a fost introdus, inițial, ca limită finală a divizibilității substanței. Experimentele ce au vizat transportul electricității prin substanță, inițiate în secolul al XIX-lea au arătat că atomii au structură electrică.

Faraday (1833) studiind trecerea curentului electric prin soluții de electroliți, descoperă legile electrolizei.

Măsurând raportul (q/m) dintre cantitatea de electricitate q care a transportat la electrozi masa m și această masă, Faraday a arătat că el poate lua numai anumite valori date de relația:

$$\frac{q}{m} = n \frac{F}{\mu} \quad n=1,2,\dots \quad (1.7)$$

unde n este valența elementului, μ masa unui mol iar $F = 9,648 \cdot 10^4 C/mol$ este cantitatea de electricitate care depune la electrozi un mol de substanță monovalentă.

Transportul electricității prin soluția de electrolit este realizat de atomi sau grupe de atomi încărcăți electric, numiți *ioni*.

Rezultatele obținute de Faraday conduc la ideea existenței unei sarcini electrice elementare, fapt ce se poate evidenția scriind (1.7) în forma:

$$\frac{q}{N} = n \frac{F}{N_A} \quad n=1,2,\dots \quad (1.8)$$

unde N este numărul de ioni care transportă sarcina q , iar N_A este numărul lui Avogadro.

Sarcina q/N transportată de un ion poate fi doar un multiplu întreg al unei cantități minime:

$$e = \frac{F}{N_A} \quad (1.9)$$

$$\frac{q}{N} = ne \quad (1.10)$$

unde e reprezintă sarcina elementară de electricitate și are valoarea $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$.

1.2.1 Transportul electricității prin gaze

Deși, în condiții de presiune obișnuite, gazele prezintă o conductibilitate electrică scăzută, totuși, dacă între doi electrozi plasați în interiorul unui gaz rarefiat se produce un câmp electric de ordinul a câțiva MV/m , atunci se produce o descărcare luminoasă cu fluxuri intense de particule încărcate. Existența unei conductibilități electrice foarte mici, în condiții de presiune obișnuită, se datorează prezenței în gaz a unui număr infim de ioni, care accelerați de câmpul electric creat între electrozi, produc, prin ionizări secundare, noi purtători de sarcină.

Studiul purtătorilor de sarcină în descărcarea electrică în gaze se poate realiza prin limitarea descărcării și separarea purtătorilor de sarcină prin practicarea a câte unui orificiu în fiecare electrod.

Proprietățile acestor radiații se studiază cu ajutorul câmpurilor electrice și magnetice. Experimentele de deviere în câmpuri electrice și magnetice indică existența, în spatele catodului, a unor purtători de sarcină pozitivă (*radiații canal*), iar în spatele anodului a purtătorilor de sarcină negativă.

Purtătorii de sarcină negativă reprezintă, de obicei, un amestec complex, puternic influențat de variația tensiunii dintre electrozi și a presiunii. S-a observat că transportul sarcinilor electrice dintre electrozi se realizează chiar și atunci când presiunea gazului este atât de mică, încât numărul de molecule de gaz existente este insuficient pentru explicarea acestui transport. S-a observat o amplificare a curentului electric atunci când electrodul negativ se încălzește sau are o formă ascuțită (fig.1.1).

În acest caz, în punctul A al tubului apare o pată luminoasă, dar nici una în spatele catodului, ceea ce duce la concluzia că fluxul de particule negative provine din catod.

Radiațiile obținute în acest mod sunt denumite *radiații catodice*. Experimentele de deviere în câmp electric sau magnetic au arătat că aceste radiații transportă energie și impuls.

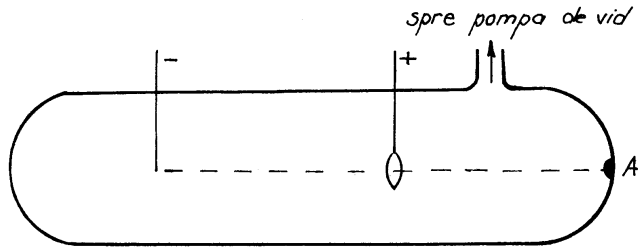


Figura 1.1: Dispozitiv pentru obținerea radiațiilor catodice.

Primele experimente de deviere în câmpuri electrice și magnetice inițiate de J.J. Thomson și realizate de J.S. Townsend (1897) vizau determinarea sarcinii specifice a particulelor.

În experimentul Thomson radiațiile catodice au fost trecute printre plăcile unui condensator plan, între care există un câmp electric E , iar radiațiile deviate sunt detectate pe un ecran P (fig. 1.2)

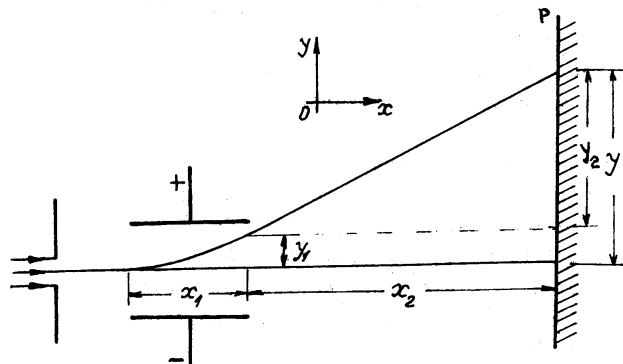


Figura 1.2: Diagrama schematică a aparatului Thomson pentru determinarea sarcinii specifice.

Deviația totală y pe ecran este dată de relația:

$$y = \frac{q}{m} \frac{Ex_1}{v^2} \left(\frac{x_1}{2} + x_2 \right) \quad (1.11)$$

care se deduce prin studiul mișcării particulei de masă m și sarcină q sub acțiunea forței electrice

Pentru determinarea sarcinii specifice q/m prin această metodă se măsoară deviația y pe ecran, cât și distanțele x_1 și x_2 . Pentru măsurarea vitezei v a radiațiilor catodice, Thomson a aplicat un câmp magnetic constant B pe direcția axei z , astfel ca forța magnetică să fie perpendiculară pe traiectoria inițială a particulei. Experimentul se realizează în două etape, mai întâi se măsoară E și B astfel încât radiațiile să treacă nedeviate și se determină $v = E/B$, apoi se anulează B și se măsoară y în câmp electric.

Metoda permite separarea particulelor cu același q/m . Cunoscând q se poate determina masa particulelor.

Măsurătorile au evidențiat că radiațiile canal care apar la descărcarea în gaze au raportul $(q/m)_+$ dependent de natura gazului din tubul de descărcare. Radiațiile canal sunt neomogene chiar și ca sarcină. Ionii pozitivi, care alcătuiesc radiațiile canal, au sarcinile multipli ai lui e ($q = ne$), valoarea lui n depinzând de diferența de potențial aplicată, fiind cu atât mai mare cu cât tensiunea între electrozi este mai mare. În experiențele contemporane n se poate mări accelerând ionii până la energii foarte mari și lăsându-i apoi să treacă printr-o foiță metalică. Pe această cale s-a observat că valoarea maximă a lui n coincide cu Z (numărul de ordine al elementului din tabelul periodic).

Radiațiile catodice sunt omogene și $(q/m)_-$ este totdeauna același, independent de natura substanței din care este confecționat catodul sau gazul din tub. Thomson a găsit valoarea $(q/m)_- = 1,7 \cdot 10^{11} C/kg$, valoare mult mai mare decât sarcina specifică radiațiilor canal.

Experimentele conduc la ideea că radiațiile catodice sunt alcătuite din constituenți universali ai materiei, numiți *electroni*.

Prima determinare precisă a sarcinii electronului aparține lui Milikan ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}C$). Cunoașterea lui e a permis determinarea masei electronului $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}Kg$.

Cu aceste informații imaginea noastră asupra atomului trebuie corectată. Masa mică a electronilor, cât și nespecificitatea sursei care îi emite, permite să se presupună că ei intră în alcătuirea atomilor de orice tip.

Dependența raportului $(q/m)_+$ de natura gazului din tubul de descărcare conduce la ideea că atomul prezintă în alcătuirea sa o parte "specifică" ce poartă cea mai mare parte a masei atomului și posedă sarcină pozitivă. Alături de această parte "specifică" atomul mai are în alcătuirea sa un număr de electroni care asigură neutralitatea atomului. Pierzând unul sau mai mulți electroni, atomul neutru se transformă în ion pozitiv, iar acceptând electroni în ion negativ. Numărul sarcinilor pozitive din atom este egal cu Z , deoarece acest număr coincide cu cel mai mare multiplu (n) de ionizare observat la un atom.

1.2.2 Mase atomice absolute. Izotopi

Informațiile furnizate de chimie în ceea ce privește masele atomilor se referă numai la valorile relative ale acestora în raport cu un etalon. Începând cu anul 1961 ca etalon de masă a fost introdus (în locul lui $1/16$ din masa atomului ^{16}O) o masă egală cu $1/12$ din masa izotopului ^{12}C . Acest etalon are valoarea:

$$1u = 1,66 \cdot 10^{-27}Kg \quad (1.12)$$

Folosindu-se valorile experimentale, furnizate de chimie, ale maselor atomice relative și valoarea numărului lui Avogadro se pot calcula valorile maselor absolute ale atomilor. Dar acestea reprezintă valorile

medii ale maselor atomice, calculate în ipoteza că toți atomii unui element au aceeași masă.

Determinări foarte precise ale maselor absolute ale atomilor s-au realizat prin experimente de deviere a ionilor în câmpuri electrice și magnetice.

Metoda parabolilor este prima metodă, realizată de J.J. Thomson, pentru determinarea maselor atomice. Radițiile canal obținute într-un tub de descărcare electrică în gaze, sunt colimate și trecute printr-un câmp electric E și un câmp magnetic B , paralele între ele și perpendiculare pe viteza ionilor. După ce au fost deviați în câmpurile electric și magnetic, ionii sunt captați pe o placă fotografică (fig. 1.3).

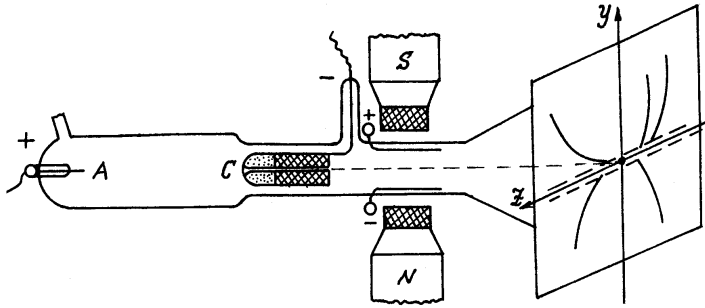


Figura 1.3: Diagrama schematică a metodei parabolilor.

Deoarece cele două câmpuri sunt paralele, deviațiile suferite de ioni în câmpurile electric și magnetic se vor obține pe două direcții perpendiculare. Să presupunem că cele două câmpuri sunt orientate pe direcția y , atunci deviația în câmp electric se realizează de-a lungul direcției y , iar în câmp magnetic de-a lungul direcției z .

Mărimea deviației în câmp electric este conform relației (1.11):

$$y = \frac{q}{m} \frac{Ex_1}{v^2} \left(\frac{x_1}{2} + x_2 \right) \quad (1.13)$$

Studiind mișcarea particulei de sarcină q și masă m sub acțiunea forței $\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B})$ se deduce deviația particulei în câmpul magnetic:

$$z = \frac{q}{m} \frac{Bx_1}{v} \left(\frac{x_1}{2} + x_2 \right) \quad (1.14)$$

Ionii ce alcătuiesc radiațiile canal corespunzătoare unui gaz din tubul de descărcare au aceeași masă, dar energii diferite.

Eliminând din relațiile (1.13) și (1.14) viteza v care este variabilă se obține ecuația unei parabole:

$$\frac{z^2}{y} = \frac{q}{m} \frac{B^2}{E} x_1 \left(\frac{x_1}{2} + x_2 \right) \quad (1.15)$$

sau în forma:

$$y = pz^2 \quad (1.16)$$

cu

$$p = \frac{m}{q} \frac{E}{B^2 x_1 \left(\frac{x_1}{2} + x_2 \right)} \quad (1.17)$$

numit parametrul parabolei.

Pe placa fotografică, ionii cu aceeași masă (și q/m) dar cu viteze diferite se vor așeza în puncte situate pe un arc de parabolă. Într-un punct de coordonate (y,z) vor ajunge toți ionii cu aceeași masă, sarcină și viteză. Parabolele se apropie cu atât mai mult de originea axelor de coordonate cu cât viteza ionilor este mai mare, în consecință arcele de parabolă nu vor ajunge niciodată în origine. Pentru fiecare valoare q/m se obține câte o parabolă, parabolele fiind cu atât mai depărtate de axă cu cât sarcina ionului este mai mare.

Originea axelor de coordonate reprezintă punctul de impact al particulelor neutre pe placa fotografică. Axele de coordonate se fixează schimbând sensul câmpului magnetic în cursul experimentului, obținându-se astfel pe placă arce de parabolă simetrice. Cu originea

și axele fixate se măsoară pe placă coordonatele (y,z) ale unui punct de pe parabolă și cu ajutorul relației (1.16) se determină parametrul p al parabolei.

Cunoscând E , B și parametrii constructivi x_1 și x_2 ai aparatului se obține pe baza relației (1.17) sarcina specifică a ionului și apoi masa ionului (cu q cunoscut).

Precizia acestei metode este dată de precizia de determinare a parametrului p al parabolei. Urmele lăstate de ioni pe placă au o anumită lărgime determinată de mărimea difragmelor colimatoare. Micșorând diafragmele scade numărul de ioni în fascicul și, în consecință, este necesară creșterea timpului de expunere, fapt ce atrage o lățire a parabolilor din cauza instabilității câmpurilor electric și magnetic.

Determinări mult mai precise se pot realiza cu spectrografele și spectrometrele de masă.

Spectrograful Bainbridge are un principiu de construcție foarte simplu. El focalizează ioni cu aceeași viteză, dar cu mase diferite. Pentru a obține ioni cu aceeași viteză, aceștia sunt trecuți printr-un filtru de viteze realizat de o combinație de câmpuri electric și magnetic transversale. Practic, ionii sunt trecuți printre plăcile condensatorului C situat într-un câmp magnetic perpendicular pe planul figurii (fig. 1.4).

Vor trece prin acet filtru de viteze doar ionii cu viteza $v = E/B$. Ionii care au traversat fanta F_3 vor descrie în câmpul magnetic transversal și uniform \vec{B} traiectorii circulare de raze:

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (1.18)$$

Deoarece v este constant rezultă că:

$$r = \text{const} \cdot m \quad (1.19)$$

Măsurarea distanțelor dintre liniile obținute pe placa fotografică

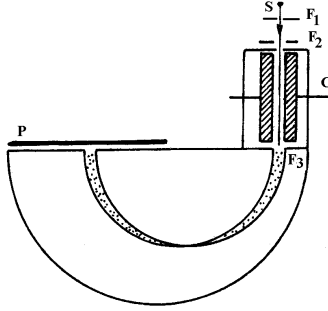


Figura 1.4: Schema spectrografului de masă Bainbridge.

(P) (corespunzătoare ionilor cu mase diferite) și un reper ales pe placa fotografică permite determinarea maselor ionilor.

Precizia oricărui tip de spectrograf de masă este limitată de sistemul de înregistrare - placa fotografică. De aceea a fost creată o altă clasă de aparate pentru determinarea maselor atomice - spectrometrele de masă - care înlocuiesc placa fotografică cu sisteme de detecție electrice, mult mai rapide în determinări.

Spectrometrul Dempster realizează focalizarea ionilor divergenți, adică focalizarea direcțiilor și a vitezelor ionilor.

Cea mai veche metodă de focalizare a ionilor divergenți este focalizarea la 180° , utilizată de spectrometrul Dempster (fig. 1.5).

Fasciculul de ioni pozitivi, obținut prin încălzirea anodului A , pe care se află depusă sarea metalică, este accelerat de diferența de potențial U dintre A și C . În acest mod ionii care vor trece prin fanta F_1 vor avea aceeași energie:

$$\frac{mv^2}{2} = qU \quad (1.20)$$

Apoi, fasciculul de ioni divergenți pătrunde într-o regiune în care

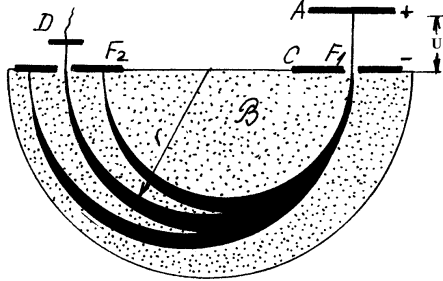


Figura 1.5: Schema spectrometrului Dempster.

există un câmp magnetic uniform, transversal \vec{B} , care le curbează traiectoria pe cercuri de raze:

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (1.21)$$

Dar ionii au aceeași energie astfel că se obține o dependență a razei de diferența de potențial U :

$$r^2 = 2 \frac{m}{q} \frac{U}{B^2} \quad (1.22)$$

Se alege tensiunea U astfel încât ionii cu un anumit q/m să fie focalizați pe cercul de rază r (dată) ce le permite ieșirea prin fanta F_2 și colectarea de detectorul D .

Intensitatea curentului ionic în detectorul D permite determinarea cantității de ioni de masă considerată.

Izotopi. Studiarea proprietăților chimice ale elementelor radioactive a evidențiat existența unor elemente neseperabile chimic, dar diferite ca mase atomice. Această constatare a condus la ipoteza că elementele chimice, pure din punct de vedere chimic, se prezintă ca un amestec de atomi cu aceeași structură, dar mase diferite. Acești

atomi, ai aceluiași element chimic, perfect echivalenți din punct de vedere chimic, dar cu mase diferite, au fost numiți *izotopi*. De exemplu produsele finale ale celor trei serii radioactive (radiu, actiniu și toriu) anume: RaG, AcD și ThD au aceleași proprietăți chimice ca și Pb fiind de fapt izotopi ai acestuia.

Cercetările efectuate în perioada 1906-1910 au demonstrat existența izotopilor pentru substanțele radioactive.

În 1913 J.J. Thomson, utilizând metoda parabolilor a arătat că și elementele neradioactive prezintă izotopi. El a arătat că neonul este un amestec de două tipuri de atomi cu masele $20 u$ și $22 u$, în timp ce în chimie se utiliza ca masă atomică pentru Ne valoarea $20,2 u$.

Utilizarea spectrografelor și spectrometrelor a permis punerea în evidență și a izotopilor celorlalte elemente. Exceptând câteva elemente ca Ne, F, Al, etc., toate elementele au doi sau mai mulți izotopi.

Atât spectrorafele de masă cât și spectrometrele de masă permit, pe lângă determinarea maselor absolute ale atomilor și determinarea conținutului procentual al izotopilor. Acest lucru se realizează la spectrorafe prin metode fotometrice, care determină gradul de înnegrire al plăcii fotografice, iar la spectrometre prin determinarea intensității curentului ionic (proporțională cu numărul de ioni).

Metodele fotometrice sunt puțin precise, pe când cele electrice sunt și precise și rapide.

Deși spectrorafele permit o determinare foarte precisă a maselor atomice (precizia fiind de ordinul celei de-a cincea zecimală), fiind din acest punct de vedere superioare spectrometrelor, ele au o precizie mult mai mică în determinarea procentului de izotopi, domeniu în care spectrometrele sunt superioare.

Separarea izotopilor și determinarea maselor lor atomice au arătat că masele atomilor se pot exprima prin numere întregi sau aproape întregi în raport cu etalonul de masă. Masele atomice determinate prin metode chimice sunt medii ale maselor izotopilor elementului chimic respectiv.

Numerele întregi, obținute prin rotunjirea maselor atomilor exprimate în unități atomice de masă, se numesc *numere de masă*. Inducerea izotopilor unui element se face prin specificarea numerelor de masă în partea stângă sus a simbolului elementului chimic. Exemplu: ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$ reprezintă cei trei izotopi ai hidrogenului.

Număr atomic. Imediat după ce s-a descoperit că electronul este constituent al atomului a apărut necesară atribuirea pentru fiecare atom a unui număr, numit *număr atomic* și notat cu Z , care reprezintă numărul total de electroni din atomul unui element chimic. Inițial, modul în care trebuia făcută atribuirea numărului atomic a fost neclar.

Fără să înțeleagă semnificația lui Z , Mendeleev (1869) atribuie fiecărui element câte un număr care reprezintă locul elementului în sistemul periodic, număr care ulterior s-a dovedit a fi tocmai Z . Clasificarea elementelor, a fost făcută de Mendeleev în ordinea crescătoare a masei atomice și ținând cont de asemănarea proprietăților chimice ale elementelor chimice. Este interesant că ordinea crescătoare a masei atomilor este încălcată de trei ori în tabelul periodic. Cele trei inversuni sunt: Co-Ni, Ar-K și Te-I. În aceste trei cazuri Mendeleev a așezat elementele în tabel raportându-se numai la comportarea lor chimică, deși ordinea lor în tabel ar fi fost inversă dacă se lua în considerare ordinea crescătoare a masei. Lucrurile s-au clarificat abia atunci când a devenit posibilă determinarea maselor atomice ale elementelor și s-a observat că elementele sunt situate în tabel în ordinea crescătoare a numărului atomic Z .

În 1913 H.G. Moseley a descoperit că numărul atomic al oricărui element poate fi determinat prin studierea radiațiilor X emise de un tub de radiații X care conține ca anticatod elementul respectiv. Radiațiile X sunt emise de atomii anticatodului ca urmare a bombardării lor cu electroni rapizi. S-a observat că pentru valori ale energiilor electronilor ce depășesc o anumită valoare critică, radiațiile X au lungimi de undă bine definite, caracteristice materialului anticatodului. Măsurând lungimile de undă ale radiațiilor X, produse de elemente

diferite, Moseley a sesizat existența unei regularități în modificarea lungimilor de undă de la un element la altul. El a întocmit un grafic (diagrama Moseley) în care pe ordonată a reprezentat $\sqrt{1/\lambda}$, iar pe abscisă a așezat elementele în ordinea crescătoare a numărului atomic (fig. 1.6). A făcut această reprezentare pentru două lungimi de undă corespunzătoare liniilor K_α și K_β din spectrul X al fiecărui element.

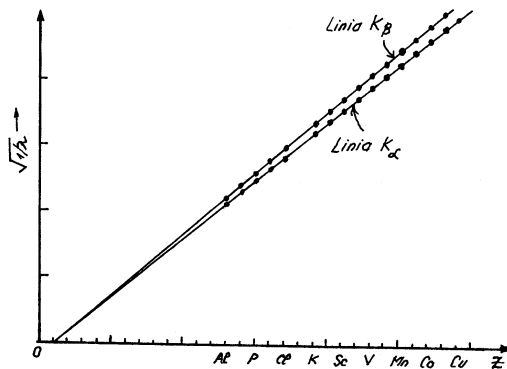


Figura 1.6: Diagrama Moseley pentru liniile K_α și K_β ale elementelor.

Punctele corespunzând unei linii, pentru elemente diferite, se situează pe o dreaptă. Pe baza unei astfel de diagrame, Moseley a reușit să precizeze numerele atomice pentru un număr foarte mare de elemente.

Un atom al unui element chimic se caracterizează prin două numere: numărul atomic Z și numărul de masă A .

Putem acum defini izotopii, ca fiind atomi cu același număr atomic Z , dar cu numărul de masă A diferit.

Există și atomi de elemente diferite care pot avea același număr de masă. Aceștia se numesc izobari. Exemple: ${}_{20}^{40}\text{Ca}$, ${}_{18}^{40}\text{Ar}$, ${}_{46}^{106}\text{Pd}$, ${}_{48}^{106}\text{Cd}$, etc.

Capitolul 2

Structura nucleară a atomului

Studiul fenomenului de electroliză și al radiațiilor catodice și canal a condus la concluzia că atomul este alcătuit din electroni și o parte, încărcată pozitiv, care conferă specificitatea atomului și transportă în cașitotalitate masa atomului. În ansamblu atomul este neutru.

Informațiile experimentale de care se dispunea în acel moment nu permiteau să se facă nici o referire la modul cum sunt distribuite aceste sarcini în interiorul atomului.

Exista, totuși, posibilitatea creării unor modele atomice teoretice, cu atât mai mult cu cât se dispunea de un criteriu categoric de verificare a lor - confruntarea cu comportarea reală a atomilor. Un astfel de model ar trebui să explice de ce atomii pot emite radiații electromagnetice (optice, X) sau de ce unii dintre ei pot emite spontan radiații α , β sau γ și nu doar modul cum sunt distribuite sarcinile negative și cele pozitive.

Thomson (1903) fără să posede informații experimentale suplimentare referitoare la modul în care sunt distribuite sarcinile în atom elaborează un model atomic în care presupune că sarcina pozitivă este

distribuită uniform în interiorul atomului presupus sferic și, în interiorul acestei sfere se mișcă electronii sub acțiunea unor forțe de tip elastic. Modelul nu rezistă însă la o confruntare cu proprietățile reale ale atomului.

Era clar că, pentru crearea unui model atomic, informațiile experimentale existente erau insuficiente. Trebuiau efectuate experimente care să vizeze sondarea structurii interne a atomilor. Una din metodele utilizate a fost sondarea atomilor cu particule rapide. Prezentăm în acest capitol rezultatele cercetării atomilor cu electroni și particule α .

2.1 Interacțiunea fluxurilor de particule cu atomi izolați

Procesul de interacțiune a fluxurilor de particule cu substanțele este un proces complex, care se realizează fie prin interacțiuni multiple între particulă și substanță (de exemplu ionizarea produsă de particula α în gaze), fie prin interacțiuni între particulele investigatoare și atomii izolați (numite procese elementare). Ne vom ocupa doar de procesele elementare.

Primele experimente de acest tip au fost realizate la începutul secolului XX de Lenard, Rutherford și colaboratorii săi și au constat în împrăștierea particulelor pe foițe metalice. Ei au utilizat particulele emise de substanțele radioactive (α și β^-) care aveau energii de ordinul megaelectronvoltilor. Experimentele de ciocnire dintre particule și atomi izolați au creat posibilitatea avansării rapide în cunoașterea structurii atomului. Odată cu apariția acceleratoarelor de particule, capabile să furnizeze particule cu energii înalte, utilizarea substanțelor radioactive ca surse de particule proiectil a încetat. Schema unui experiment de împrăștiere a particulelor pe foita metalică este prezentată în fig.2.1.

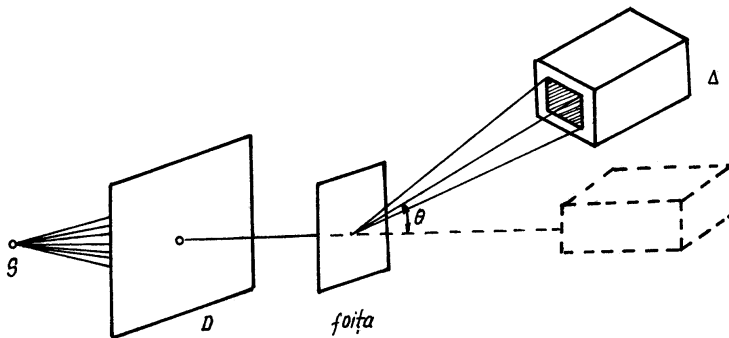


Figura 2.1: Împrăștierea particulelor pe foițe metalice.

Fluxul de particule provenit de la sursa S este colimat cu diafragma D și apoi împrăștiat de foița metalică. Înregistrarea fluxului deviat se realizează cu ajutorul detectorului Δ care se poate roti în plan orizontal. Sistemul de detecție se bazează pe procesele care apar la trecerea particulelor prin substanță: ionizare, luminiscentă, impresionarea emulsiei fotografice, formarea picăturilor în camera Wilson, etc.

Evenimentele elementare înregistrate de detector se clasifică în raport cu poziția detectorului, diafragmei și foiței metalice; detectorul furnizând numărul de evenimente din fiecare clasă. În prezent detectoarele realizează nu numai numărarea particulelor, dar și măsurarea energiilor sau vizualizarea traiectoriilor prin atașarea instalațiilor corespunzătoare.

O problemă deosebită a acestor experimente constă în verificarea caracterului elementar al evenimentelor înregistrate. Criteriul care permite clasificarea evenimentelor în elementare sau neelementare se bazează pe faptul că în cazul ciocnirilor cu atomi izolați frecvența de realizare a evenimentelor este proporțională cu numărul de atomi din

volumul în care se produc.

Analiza cantitativă a rezultatelor unui experiment de împrăștiere a particulelor pe foițe metalice permite determinarea atenuării fasciculului de particule la trecerea prin foița metalică și, în consecință, a unei mărimi caracteristice procesului de împrăștiere numită *secțiune eficace*.

Fie un fascicul de particule de intensitate N (numărul de particule care în $1s$ străbat o secțiune transversală egală cu unitatea) care străbate un strat de grosime dx al unei foițe. Atenuarea dN a intensității fasciculului este:

$$dN = -N\chi dx \quad (2.1)$$

unde χ este o constantă de proporționalitate cu dimensiunea (lungime)⁻¹. Dacă N_0 este intensitatea fasciculului incident pe foița de grosime x atunci intensitatea $N(x)$ a fasciculului emergent este:

$$N(x) = N_0 e^{-\chi x} \quad (2.2)$$

relație care indică o scădere exponențială a fluxului de particule care au traversat foița.

Pentru a determina semnificația fizică a constantei χ să folosim faptul că dimensiunea sa este inversul unei lungimi. Să calculăm liberul parcurs mediu al particulelor în substanță, folosind probabilitatea $P(x)$ ca particula să străbată fără ciocniri stratul de substanță de grosime x :

$$P(x) = \frac{N(x)}{N_0} = e^{-\chi x} \quad (2.3)$$

Valoarea medie a distanței x parcursă fără ciocniri este:

$$\bar{\lambda} = \langle x \rangle = \frac{\int_0^{\infty} xP(x)dx}{\int_0^{\infty} P(x)dx} = \frac{\int_0^{\infty} xe^{-\chi x} dx}{\int_0^{\infty} e^{-\chi x} dx} = \frac{1}{\chi} \quad (2.4)$$

Am găsit că mărimea χ este de fapt inversul liberului parcurs mediu al particulelor în substanță. Putem scrie acum (2.2) în forma:

$$N(x) = N_0 e^{-x/\bar{\lambda}} \quad (2.5)$$

Mărimii χ i se poate da și o altă interpretare având în vedere că:

$$[\chi] = cm^{-1} = \frac{cm^2}{cm^3} \quad (2.6)$$

Presupunem că numărul de particule difuzante (atomi) din unitatea de volum este n . Să ne imaginăm fiecare atom ca fiind o țintă circulară de rază r_0 și de arie σ , aleasă astfel încât fiecare particulă care traversează ținta să fie deviată (să sufere o ciocnire). Mărimea $n\sigma$ are aceeași dimensiune ca și χ :

$$\left[n\sigma = \frac{cm^2}{cm^3} = cm^{-1} \right] \quad (2.7)$$

Aria σ este numită *secțiune eficace de difuzie*, iar r_0 raza *secțiunii eficace*. Produsul $n\sigma$ este numit *secțiune macroscopică* (secțiune totală a unității de volum). Luând $\chi = n\sigma$ putem interpreta χ ca fiind suma secțiunilor eficace ale atomilor din unitatea de volum. Din punct de vedere statistic σ se interpretează ca probabilitatea de difuzie în cursul traversării unui strat de grosime 1 cm, ce conține o particulă difuzantă.

Relația (2.2) poate fi scrisă astfel:

$$N(x) = N_0 e^{-n\sigma x} = N_0 e^{-\chi x} = N_0 e^{-x/\bar{\lambda}} \quad (2.8)$$

Se observă că determinarea mărimilor N_0 și $N(x)$ fac posibilă determinarea lui σ , χ și $\bar{\lambda}$.

2.2 Împrăștierea electronilor pe foițe metalice

Primele experimente de sondare a atomilor cu particule au fost cele de împrăștiere a electronilor (radiațiilor catodice) pe foițe metalice și au fost realizate de Lenard (1903). Experimentele efectuate de Lenard au arătat o scădere exponențială a intensității fasciculelor difuzate de foița metalică de tipul (2.8). Măsurarea mărimilor N_0 și $N(x)$ i-au permis acestuia determinarea lui χ :

$$\chi = \frac{1}{x} \ln \frac{N_0}{N(x)} \quad (2.9)$$

Măsurând acest coeficient pentru viteze ale electronilor diferite și foițe metalice diferite Lenard a ajuns la concluzia că χ este independent de starea de agregare a substanței difuzante, dar depinde de densitatea ρ a sa și de viteza v a electronilor. A observat că raportul χ/ρ pentru o viteză constantă rămâne constant. Dependența raportului χ/ρ de viteză este prezentată în tabelul 1.

Tabelul nr.1. Dependența lui χ/ρ de viteza electronilor.

$\beta = \frac{v}{c}$	χ/ρ (cm^2/g)	$\beta = \frac{v}{c}$	χ/ρ (cm^2/g)
0,90	6	0,40	$2,4 \cdot 10^2$
0,80	13	0,20	$360 \cdot 10^2$
0,70	29	0,10	$8 \cdot 10^5$
0,60	83	0,04	$58 \cdot 10^5$
0,50	$2,2 \cdot 10^2$		

Să remarcăm creșterea bruscă a transparenței atomilor (χ/ρ mic) pentru viteze apropiate de viteza luminii. Calcule simple arată o trans-

parență a atomilor mai mare decât cea previzibilă din teoria cinetică a gazelor. Să folosim una dintre valorile χ/ρ din tabel, de exemplu $\chi/\rho = 6 \text{ cm}^2/g$ pentru $\beta = 0,90$ adică $v = 2,7 \cdot 10^9 \text{ cm/s}$. Să calculăm acum χ pentru moleculele de aer aflate în condiții normale de presiune și temperatură în care $\rho = 1,29 \text{ Kg/m}^3$:

$$\chi = n\sigma = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad (2.10)$$

ceea ce înseamnă că $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$, în timp ce valoarea lui σ calculată în teoria cinetică a gazelor pentru un diametru al moleculelor de aer de $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ este $\sigma_{tc} = 27 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Aceasta înseamnă că secțiunea din atom impermeabilă electronului este de circa 10^7 ori mai mică decât cea prevăzută de teoria cinetică a gazelor.

Deci, doar o fracțiune infimă din volumul atomului este ocupată de materie.

Întrucât atomii sunt aproape transparentți la electronii rapizi, s-a renunțat la folosirea lor ca particule proiectil. Mult mai relevantă s-a dovedit utilizarea particulelor α pentru sondarea structurii atomilor.

2.3 Împrăștierea particulelor alfa pe foițe metalice

H. Geiger, E. Marsden și E. Rutherford (1906-1913) au realizat primele experimente de împrăștiere a particulelor α pe foițe de aur. Măsurând deviația particulelor α Rutherford a dedus că sarcina specifică a acestora este egală cu a He^{++} . Măsurătorile spectroscopice au arătat că ele sunt atomi de heliu complet ionizați cu masa de patru ori mai mare decât a hidrogenului și sarcina pozitivă (+2e). Energia particulelor α folosite era de câțiva MeV.

Schema experimentală realizată de Rutherford și colaboratorii săi este prezentată în fig.2.2.

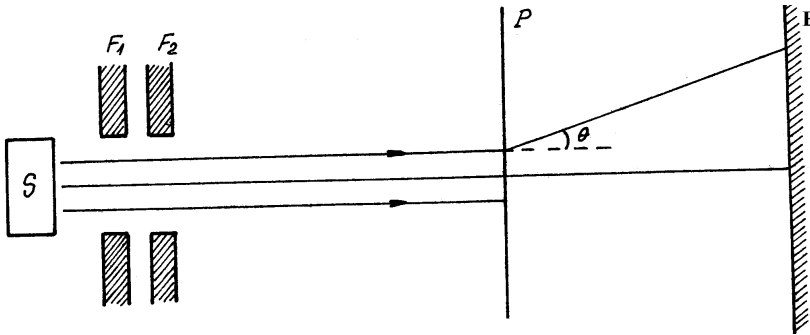


Figura 2.2: Schema experimentelor de împrăștiere realizate de Rutherford.

Particulele α emise de sursa S (preparat radioactiv, exemplu Ra) sunt colimate de fantele F_1 și F_2 și apoi împrăștiate de foița metalică (din aur) P cu grosimea de ordinul micrometrilor.

Particulele α împrăștiate sub un unghi θ cad pe un ecran E cu ZnS, pe care produc scintilații. Pentru a evita împrăștierea particulelor α de aer, totul este închis într-un balon vidat. Observarea scintilațiilor s-a făcut cu un microscop.

Experimentele realizate cu particule α de o anumită energie, împrăștiate pe o foiță dată au arătat că cele mai multe particule α erau împrăștiate sub unghiuri mici ($<1^\circ$), iar foarte puține (1:8000) erau împrăștiate la unghiuri mai mari de 90° .

În explicarea datelor experimentale trebuie să se aibă în vedere că $m_\alpha \sim 8000m_e$ și, ca urmare, ciocnirea cu un electron ar produce o împrăștiere a particulei α sub un unghi mai mic de 1° . Înseamnă deci, că influența electronilor din interiorul atomilor în procesul de împrăștiere a particulelor α este neglijabilă, împrăștierea fiind datorată părții din atom care are masa comparabilă cu a particulei α și, după cum știm din studierea radiațiilor canal, sarcina pozitivă.

Dacă sarcina pozitivă ar fi distribuită uniform în interiorul atomului nu ar exista împrăștierea la unghiuri mari. Chiar pentru unghiuri de $\sim 1^0$ numărul particulelor α împrăștiate ar fi neglijabil.

Nu s-ar putea însă ca împrăștierea la unghiuri mari să fie o însumare de devieri la unghiuri mici? Răspunsul este nu. Din curba statistică a împrăștierei (fig. 2.3) se vede că numărul particulelor împrăștiate este foarte mic.

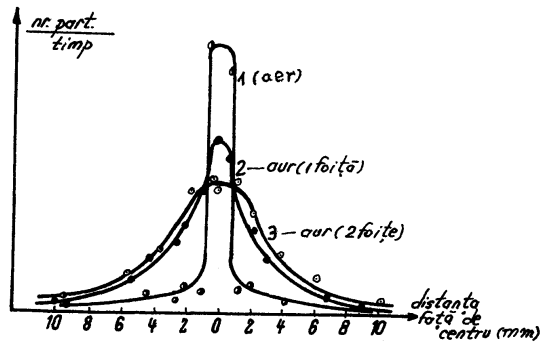


Figura 2.3: Frecvența de împrăștiere a particulelor α .

Un argument mult mai elocvent este furnizat de forma traiectoriilor particulelor α din camera Wilson. Ele arată că și la traversarea prin gaze particulelele alfa pot fi împrăștiate sub unghiuri mai mari de 90^0 , dar numărul particulelor deviate la unghiuri mari, este mic, iar traiectoria prezintă o singură ramificație rezultatul unei singure ciocniri între particula alfa și atom.

Informații deosebit de utile s-au obținut modificându-se condițiile experimentului: energia particulelor α , grosimea și tipul foiei.

S-a găsit astfel că pentru energia particulelor α și unghiul de împrăștiere fixate, numărul particulelor împrăștiate în acea direcție, într-un element de unghi solid $d\Omega$, este proporțional cu grosimea foiei,

exceptând unghiurile foarte mici ($<1^0$).

De asemenea, pentru un unghi de împrăștiere fixat și o foiță dată, numărul de particule împrăștiate în elementul de unghi solid $d\Omega$ din jurul direcției de împrăștiere este invers proporțional cu pătratul energiei cinetice a particulelor α .

Dacă energia particulelor α și tipul de foiță sunt fixate, atunci numărul de particule α împrăștiate în elementul de unghi solid $d\Omega$ în direcția θ este invers proporțional cu $(\sin\theta/2)^4$.

Modificarea tipului de foiță a pus în evidență dependența de numărul Z al atomilor ce constituiau ținta. Menținând fixe energia particulei α și grosimea foiței s-a găsit că numărul particulelor α împrăștiate în interiorul unui unghi solid $d\Omega$ într-o direcție θ este proporțional cu Z^2 .

Pentru a explica aceste procese de împrăștiere a particulelor alfa pe atomi, Rutherford a presupus că în interiorul atomului există un câmp electric extrem de intens, creat de o sarcină pozitivă, asociată unei mase mari, concentrată într-un volum infim ($\sim 10^{-13}cm$)³.

Pe aceste baze el a creat modelul nuclear al atomului potrivit căruia, atomul reproduce sistemul planetar, cu un nucleu pozitiv, de dimensiuni mici, în care este concentrată aproape toată masa atomului și cu electroni ce gravitează în jurul nucleului pe orbite închise. Datorită neutralității atomului, sarcina nucleului este pozitivă egală cu sarcina tuturor electronilor din atom.

Pe baza acestui model, Rutherford a dezvoltat teoria cantitativă a împrăștierii care i-a permis calculul secțiunii eficace de împrăștiere a particulelor α pe nucleeele atomice și găsirea factorilor de care depinde.

Teoria a fost apoi verificată prin comparare cu datele experimentale. Calculul secțiunii eficace de împrăștiere necesită studierea procesului de interacțiune al unei particule α cu nucleul unui atom țintă. Să considerăm că împrăștierea particulei α se face pe un nucleu cu sarcina $+Ze$ și masa $M \gg m_e$. Putem deci presupune nucleul tot timpul în repaus și situat în originea sistemului de coordonate xOy. (fig.2.4).

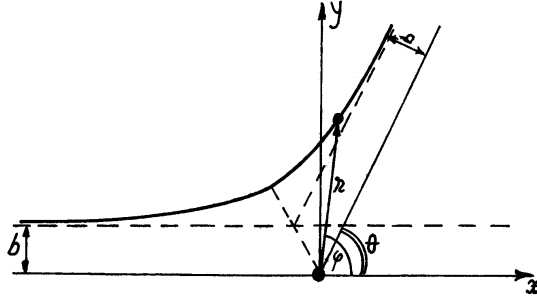


Figura 2.4: Împrăștierea particulei α pe un nucleu.

Rutherford presupune că interacțiunea dintre nucleu și particula α este de tip coulombian. Nu există nici o informație că interacțiunea dintre cele două sarcini electrice la scară atomică este tot de natură coulombiaă, singurul argument al acestei ipoteze fiind acela că la scară macroscopică lucrurile se petrec astfel. Rămânea ca prin confruntarea rezultatelor teoretice cu cele experimentale să se verifice această ipoteză.

Energia potențială de interacțiune dintre particula α cu $Z = 2$ și nucleul cu sarcina Ze este:

$$U = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.11)$$

iar forța de interacțiune dintre cele două particule va fi o forță de tip central:

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla U = -\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\vec{r}}{r} \quad (2.12)$$

La distanțe mari de centrul împrăștiilor forța cu care acesta acționează asupra particulei α tinde către zero. Deci, atunci când particula se află la distanțe mari de nucleu se mișcă pe traiectorie rectilinie. Pe măsură

ce particula α se apropie de nucleu ea va suferi acțiunea potențialului $U(r)$, fiind deviată de la traiectoria rectilinie inițială, iar după ce a trecut de centrul împrăștiator, la distanțe mari, ea se va mișca din nou pe traiectorie rectilinie. Traiectoria particulei este o hiperbolă.

Deoarece $\vec{r} \times \vec{F}(r) = \vec{0}$, vectorul moment cinetic al particulei este constant:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{r} \times \vec{F}(r) = \vec{0}, \quad \vec{L} = \text{const.} \quad (2.13)$$

În consecință, traiectoria particulei α este plană. Cum planul traiectoriei este xOy rezultă că \vec{L} este paralel cu Oz.

Pentru a găsi unghiul de împrăștiere θ vom folosi conservarea momentului cinetic și conservarea energiei. Este mai avantajos să se lucreze în coordonate polare (r, φ) .

Momentul cinetic al particulei α va fi în coordonate polare:

$$L = m(\dot{x}y - x\dot{y}) = mr^2\dot{\varphi} \quad (2.14)$$

iar energia sistemului:

$$E = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.15)$$

Notând cu v_0 viteza particulei α la distanță foarte mare de nucleu și cu b parametrul de șoc (distanța față de nucleu la care ar trece particula α dacă nu ar exista interacțiunea cu nucleul). atunci conservarea energiei și a momentului cinetic al particulei α se vor exprima prin relațiile:

$$\frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{mv_0^2}{2} \quad (2.16)$$

și

$$mr^2\dot{\varphi} = mbv_0 \quad (2.17)$$

Din relația (2.17) obținem

$$\dot{\varphi} = \frac{bv_0}{r^2} \quad (2.18)$$

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi} = \frac{bv_0}{r^2} \frac{dr}{d\varphi} \quad (2.19)$$

Folosind relațiile (2.18) și (2.19) relația (2.16) devine:

$$\left(\frac{bv_0}{r^2} \frac{dr}{d\varphi}\right)^2 + \frac{b^2v_0^2}{r^2} + \frac{4Ze^2}{4\pi\epsilon_0mr} = v_0^2 \quad (2.20)$$

Cu substituția $\rho = 1/r$, ultima relație devine:

$$\left(\frac{d\rho}{d\varphi}\right)^2 + \rho^2 + \frac{4Ze^2}{4\pi\epsilon_0mb^2v_0^2}\rho = \frac{1}{b^2} \quad (2.21)$$

Derivăm ecuația (2.21) în raport cu ρ :

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} + \rho + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0mb^2v_0^2} = 0 \quad (2.22)$$

Soluția generală a ecuației (2.22) este:

$$\rho = A \sin \varphi + B \cos \varphi - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0mb^2v_0^2} \quad (2.23)$$

în care A și B sunt două constante ce se determină din condițiile la limită.

Pentru $\varphi = \pi$, $\rho = 0$. Rezultă că

$$B = -\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0mb^2v_0^2} \quad (2.24)$$

Cu această valoare a lui B soluția generală (2.23) devine:

$$\rho = A \sin \varphi - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mb^2 v_0^2} (1 + \cos \varphi) \quad (2.25)$$

Pentru determinarea constantei A utilizăm:

$$y = r \sin \varphi = \frac{\sin \varphi}{\rho} \quad (2.26)$$

Împărțim (2.25) cu $\sin \varphi$ și folosim (2.26) în (2.25):

$$\frac{1}{y} = \frac{\rho}{\sin \varphi} = A - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mb^2 v_0^2} \frac{1 + \cos \varphi}{\sin \varphi} \quad (2.27)$$

Pentru $\varphi = \pi$, $y = b$ și deci:

$$A = \frac{1}{b} \quad (2.28)$$

În consecință (2.25) devine:

$$\rho = \frac{\sin \varphi}{b} - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mb^2 v_0^2} (1 + \cos \varphi) \quad (2.29)$$

Pentru $\varphi \rightarrow \theta$, $\rho \rightarrow 0$ și (2.29) conduce la:

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mbv_0^2} \quad (2.30)$$

Relația (2.30) leagă unghiul de împrăștiere de parametrul de șoc b . Ar fi inutilă orice încercare de verificare experimentală a acestei relații, pentru că ea conține parametrul de șoc ce nu poate fi măsurat.

Se poate folosi această relație în cadrul teoriei statistice, care dă secțiunea eficace în funcție de parametrii ce pot fi determinați experimental.

Să presupunem că particulele α incidente pe țintă formează un fascicul paralel și uniform. Relația (2.30) indică o creștere a unghiului de împrăștiere cu scăderea parametrului de șoc. Înseamnă că particulele α din fasciculul incident, cu parametrii de șoc cuprinși în intervalul $(b, b + db)$ vor fi împrăștiate în interiorul unghiului solid delimitat de direcțiile $\theta, \theta + d\theta$. Dar particulele incidente cu $b \in (b, b + db)$ sunt de fapt particulele incidente pe o coroană circulară de rază b și de grosime db , (fig. 2.5).

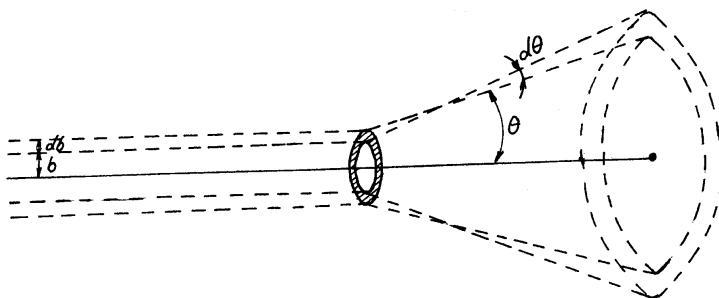


Figura 2.5: Împrăștierea particulelor α pe un nucleu.

Secțiunea coroanei este:

$$d\sigma = 2\pi b db \quad (2.31)$$

Dacă N este numărul de particule incidente, în unitatea de timp, pe unitatea de suprafață a foiței, atunci numărul de particule împrăștiate de un nucleu în unghiul solid $d\Omega$ cuprins între direcțiile $\theta, \theta + d\theta$, în unitatea de timp, va fi:

$$dN = 2\pi b N db \quad (2.32)$$

Mărimea :

$$d\sigma = dN/N \quad (2.33)$$

are dimensiunile unei suprafețe și reprezintă secțiunea eficace diferențială de împrăștiere a unui nucleu. Folosind (2.30) și (2.32) se obține:

$$d\sigma = \frac{1}{4} \left(\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0mv_0^2} \right)^2 \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{\sin^4(\theta/2)} \quad (2.34)$$

Deoarece elementul de unghi solid este:

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta \quad (2.35)$$

rezultă:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0mv_0^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (2.36)$$

Relația (2.36) reprezintă formula Rutherford ce dă secțiunea de împrăștiere pe un nucleu a particulelor α .

În scopul comparării cu experiența este necesar să calculăm secțiunea diferențială macroscopică de împrăștiere ($d\Sigma$) care reprezintă secțiunea de împrăștiere în direcția θ , a tuturor nucleelor țintă dintr-un cm^3 . Presupunând că foița este suficient de subțire, iar atomii țintei sunt suficient de depărtați unul de altul astfel încât să se poată neglija interacțiunile multiple α - nucleu, secțiunea diferențială macroscopică $d\Sigma$ a unui cm^3 al țintei va fi:

$$d\Sigma = nd\sigma = n \left(\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0mv_0^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{4\sin^4(\theta/2)} \quad (2.37)$$

unde n este numărul de nuclee țintă dintr-un cm^3 .

În același mod se poate calcula secțiunea diferențială macroscopică de împrăștiere a unității de suprafață a țintei de grosime d :

$$d \sum_s = nd \cdot d\sigma = nd \left(\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv_0^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{4 \sin^4(\theta/2)} \quad (2.38)$$

Să mai remarcăm două caracteristici ale secțiunii diferențiale de împrăștiere. Formula este independentă de semnul potențialului U , întrucât ea conține pătratul produsului sarcinilor particulei α și nucleului. Un alt fapt remarcabil este că ea conține dependența de energia particulei α și de unghiul de împrăștiere în doi factori separați, ceea ce înseamnă independența distribuției unghiulare de energia particulei α .

Formulele obținute de Rutherford sunt în concordanță cu rezultatele experimentale în ceea ce privește dependența secțiunii de împrăștiere de: unghiul de împrăștiere, energia particulei α , grosimea foitei, natura foitei (Z).

Experimental se determină intensitatea N a fasciculului incident de particule α și numărul de particule α împrăștiate ΔN_S . Din (2.38) se poate calcula numărul dN_S de particule împrăștiate în unitatea de timp de 1 cm^2 al țintei:

$$dN_S = (nd)N \left(\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv_0^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{4 \sin^4(\theta/2)} \quad (2.39)$$

Pentru compararea cu datele experimentale se calculează, de fapt:

$$\Delta N_S \cdot \sin^4(\theta/2) = Nnd \left(\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv_0^2} \right)^2 \Delta\Omega \quad (2.40)$$

care, pentru o țintă și o energie a particulei α date, este o constantă.

Experimental s-a constatat că pentru valori ΔN_S și θ ce variază în limite largi produsul $\Delta N_S \cdot \sin^4(\theta/2)$ rămâne constant, rezultat care confirmă teoria. În toate cazurile de împrăștiere pe foite din metale grele rezultatele experimentale sunt în concordanță cu cele teoretice.

Formula Rutherford a fost verificată și pentru cazul împrăstierii particulelor α de către nuclee de gaze, în camera Wilson. Concordanța între rezultatele teoretice și cele experimentale se dovedește și acum extrem de exactă (aer, Ar), numai că în cazul nucleelor ușoare trebuie luat în considerare reculul nucleului.

S-au constatat, însă, abateri de la formula teoretică în cazul împrăstierii frontale ($\theta \approx 180^\circ$) pe nuclee ușoare, când particula α se apropie foarte mult de nucleu. La distanțe mai mici de 10^{-12} cm utilizarea potențialului coulombian nu mai este corectă, întrucât la aceste distanțe se observă existența unor forțe de atracție care scad repede cu distanța și care depășesc forțele de repulsie coulombiană.

Formula Rutherford permite determinarea experimentală a numărului Z . J. Chadwick folosind un montaj adecvat a reușit să determine în aceeași măsurătoare ΔN_S și N și cunoscând θ și energia particulei α a determinat Z . Valorile găsite i-au permis să arate că numărul sarcinilor pozitive din nucleu este egal cu numărul de ordine al elementului (numărul de electroni din atom).

2.4 Modelul planetar al atomului și stabilitatea atomilor

Teoria împrăstierii particulelor α și confruntarea sa cu datele experimentale au confirmat existența nucleului ca parte constituantă a atomului. Nucleul este încărcat cu sarcină pozitivă (egală cu valoarea absolută a sarcinii tuturor electronilor din atom) și concentrează aproape întreaga masă a atomului.

Transparența atomilor la sondarea cu particule încărcate dovedește dimensiunea mică a nucleului în raport cu cea a atomului. Se poate da o evaluare a ordinului de mărime a dimensiunilor nucleare, dacă se consideră că aceasta este distanța de apropiere a particulei α de

nucleu, pentru care apar abateri de la formula Rutherford. Astfel de abateri apar la ciocnirile frontale ($b \approx 0$) pe nuclee ușoare, distanța minimă de apropiere este dată de relația:

$$\frac{\mu v_0^2}{2} = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{\min}} \quad (2.41)$$

unde μ este masa redusă a sistemului particulă α - nucleu.

Întrucât abaterile apar pentru $r < r_{\min}$ ($\sim 10^{-14}m$) putem spune că dimensiunea nucleului este de ordinul a $10^{-14}m$, într-adevăr mai mică cu patru ordine de mărime decât cea atomică ($\sim 10^{-10}m$).

Descoperirea protonului și neutronului au făcut posibilă crearea modelului protono-neutronic de structură nucleară. Conform acestui model orice nucleu are în constituția sa protoni și neutroni (excepție 1_1H care are nucleul format doar dintr-un proton). Aceștia sunt numiți nucleoni, ei au masele foarte apropiate de $1u$. Protonul are sarcina $+e$, iar neutronul zero. Putem spune acum care este semnificația numărului de masă al unui atom: el reprezintă numărul de nucleoni din nucleul atomic.

Întrucât sarcina nucleului este dată de numărul de protoni vom putea redefini izotopii ca atomi ale căror nuclee conțin același număr de protoni, dar număr diferit de neutroni.

Modelul planetar al atomului consideră nucleul situat în centrul atomului și în jurul lui se mișcă electronii pe orbite circulare sau eliptice conform legilor lui Kepler.

Există câteva probleme pe care acest model planetar al atomului nu le poate explica.

Una dintre ele este legată de dimensiunea atomilor. Toate metodele de evaluare a dimensiunii atomilor conduc la o unică valoare a ordinului de mărime $10^{-10}m$. Raza atomului variază de la un tip la altul, dar în cadrul acestui ordin de mărime. Dacă atomul are o structură internă de tipul modelului planetar, atunci dimensiunea atomului este dată de raza orbitei periferice a electronului. De ce această rază este

de ordinul a 10^{-10} pentru toți atomii? De ce are această valoare și nu o valoare mai mică sau mai mare?

Singurul răspuns pe care îl poate da modelul planetar este că ar trebui să fie posibile o infinitate de orbite pe care să se miște electronul în atom, care să respecte legea a treia a lui Kepler.

O altă problemă la care modelul planetar al atomului nu poate da răspuns este cea a stabilității unui astfel de atom.

Electronii în modelul planetar se mișcă pe orbite circulare și au o mișcare accelerată. Legile electrodinamicii clasice afirmă că particulele încărcate electric aflate în mișcare accelerată emit continuu energie. Calculele arată că timpul în care electronul atomului planetar își pierde întreaga energie este de $\sim 10^{-10}$ s. Instabilitatea atomilor pe un interval de timp atât de mic este infirmată de realitate.

Dacă electronii atomului planetar emit continuu energie, ar trebui ca spectrul atomic să fie continuu și nu discret (de linii) cum este în realitate.

Înseamnă deci că modelul planetar al atomului este incorect, singura informație care trebuie preluată este cea a nucleului atomic, dar orice informație legată de scheletul electronic este falsă.

Capitolul 3

Nivele energetice ale atomilor. Modele atomice

Dimensiunea foarte mică a nucleului în raport cu cea a atomului face ca volumul ocupat de nucleu să reprezinte o valoare infimă ($10^{-13}\%$) față de volumul care revine scheletului electronic al atomului. Ca urmare, rolul esențial în majoritatea proceselor fizice și chimice revine structurii electronice a atomului, nucleul comportându-se doar ca o masă punctiformă cu sarcină pozitivă.

Previziunile modelului planetar referitoare la structura electronică a atomului s-au dovedit eronate.

În elaborarea modelului său, Rutherford s-a bazat doar pe datele experimentale furnizate de împrăștierea particulelor α pe nuclee și pe legile fizicii clasice.

Există și alte metode de investigare a structurii atomilor care sondează de fapt doar structura electronică a atomilor. Din această categorie de metode fac parte: spectrele atomice, spectrele de raze X, ciocnirile electron - atom, ciocnirile atom - atom, etc.

Datelor experimentale furnizate de aceste metode li s-a adăugat o idee extraordinară, cea a cuantelor de energie, punându-se astfel

bazele teoriei atomice moderne.

Bohr, folosind ipoteza cuantelor de energie, a creat un model atomic care a reușit să explice atomul de hidrogen, dar care s-a dovedit imperfect atunci când a fost extins la atomi cu doi sau mai mulți electroni.

3.1 Spectre atomice. Reguli empirice

Spectrele atomice (de emisie sau absorbție) sunt spectre de linii. Primele spectre de linii au fost obținute de Th. Melvill (1752) prin descompunerea cu o prismă optică a luminii emise de un gaz incandescent.

Spectrele atomice de absorbție se obțin trecând lumina cu spectru continuu printr-un gaz și descompunând-o apoi cu o prismă sau rețea de difracție. Spectrele atomice de absorbție se prezintă sub forma unor linii negre pe un spectru continuu.

Obținerea spectrelor unui număr mare de elemente chimice a permis observarea unor regularități ale spectrelor.

1) Fiecare element chimic își are propriul său spectru atomic. Aceasta este o proprietate importantă nu numai a atomilor ci și a moleculelor.

2) Atomii unui element absorb exact acele radiații pe care le pot și emite (G.R.Kirchhoff).

3) J. Balmer (1885) a arătat că lungimile de undă ale unei serii de linii din partea vizibilă a spectrului atomului de hidrogen pot fi calculate cu formula:

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (3.1)$$

unde $n=3, 4, 5, \dots$, $B = 3645,6 \text{ \AA}$ este o constanta empirică.

Rydberg scrie această relație într-o formă mai generală, care dă numărul de undă:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=3, 4, 5, \dots \quad (3.2)$$

în care $R = 4/B = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$ este constanta lui Rydberg.

Ansamblul liniilor spectrale a căror succesiune respectă o relație numerică (exemplu (3.2)) se numește serie spectrală (fig. 3.1).



Figura 3.1: Schema generală a unei serii spectrale.

Pe măsură ce n crește, liniile sunt mai dese și mai slabe în intensitate. Pentru $n \rightarrow \infty$ se obține o constantă $\tilde{\nu} = R/4$ numită limita seriei.

Obținerea unui număr cât mai mare de linii spectrale ale atomului de hidrogen, aparținând seriei Balmer prezintă dificultăți experimentale mari. Wood a reușit să fotografieze 22 de linii și să măsoare 20 de linii ale seriei Balmer.

Cea mai mare parte din liniile acestei serii au fost măsurate în spectrul cromosferei și al protuberanțelor solare (37 de linii).

Liniile seriei Balmer au fost notate: H_α ($n = 3$), H_β , H_γ ... Linia H_α ($\lambda = 6563 \text{ \AA}$) a fost descoperită de Fraunhofer în spectrul solar și a fost numită linia C .

Forma (3.2) a relației Balmer poate fi aplicată și altor serii spectrale ale atomului de hidrogen, în forma generalizată:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3.3)$$

cu n_f și n_i numere întregi pozitive.

Seria Lyman: $n_f = 1$ și $n_i = 2, 3, 4, \dots$

$$\tilde{\nu} = R\left(1 - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.4)$$

este situată în ultraviolet.

Seria Balmer: $n_f = 2$ și $n_i = 3, 4, 5, \dots$ situată în vizibili.

Seria Paschen: $n_f = 3$ și $n_i = 4, 5, 6, \dots$ situată în infraroșu.

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.5)$$

Seria Brackett: $n_f = 4$ și $n_i = 5, 6, 7, \dots$ situată în infraroșu.

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.6)$$

Seria Pfundt: $n_f = 5$ și $n_i = 6, 7, 8, \dots$ situată în infraroșu.

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.7)$$

Utilizarea unor aparate spectrale cu putere de rezoluție mare a pus în evidență structura de multipleți (dubleți, tripleți, etc.) a liniilor spectrale ale hidrogenului și ale celorlalte elemente numită structură fină. La hidrogen doar liniile seriei Lyman au structură de singleți.

Regularități de tipul (3.3) sau de alt tip au fost constatate și la spectrele atomice ale altor elemente.

În 1897 astronomul Pickering a descoperit în spectrul stelar o serie spectrală foarte asemănătoare seriei Balmer a hidrogenului. În fig.3.2 sunt prezentate schematic cele două serii.

Se observă că seria Pickering are două tipuri de linii: unele care coincid cu cele ale seriei Balmer și altele intermediare.

Rydberg a arătat că lungimile de undă ale liniilor spectrale ale acestei serii pot fi calculate tot cu o relație de tipul (3.3) în care n ia atât valori întregi cât și semiîntregi.

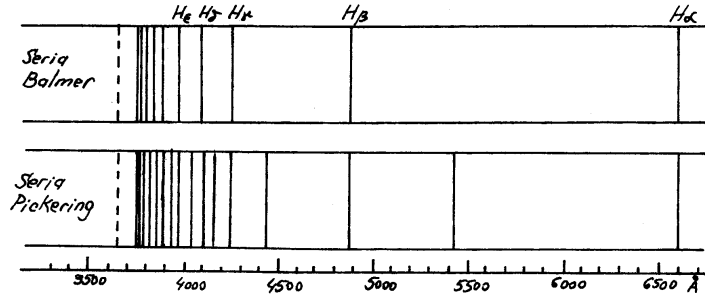


Figura 3.2: Compararea seriilor Balmer și Pickering.

$$\tilde{\nu} = R_{He} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cu } n=2,5; 3; 3,5; 4... \quad (3.8)$$

cu $R_{He} = 109722,403 \text{ cm}^{-1}$ puțin diferit de R de la hidrogen.

Valorile întregi corespund liniilor care coincid cu cele ale seriei Balmer, iar cele semiîntregi celor intermediare. Inițial această serie a fost atribuită hidrogenului stelar, pentru că orice încercare de obținere a sa utilizându-se hidrogen terestru a eșuat. După ce seria a fost obținută în laborator, cu ajutorul unui amestec de hidrogen și heliu, ea a fost atribuită de Bohr atomilor He^+ .

Formula seriei Pickering poate fi rescrisă astfel încât valorile pe care le ia n să fie doar numere întregi:

$$\tilde{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ cu } n_i=2n=5, 6, \dots \quad (3.9)$$

În spectrul He^+ s-au mai pus în evidență următoarele serii:

Seria Lyman $\tilde{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ cu $n_i=3, 4, \dots$ în ultraviolet.

Seria Fowler $\tilde{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ cu $n_i=4, 5, \dots$ în ultraviolet.

Atât pentru hidrogen cât și pentru He^+ numerele de undă ale liniilor spectrale se calculează ca diferența a doi termeni care au la numitor pătratele unor numere întregi.

Și la spectrele metalelor alcaline numerele de undă ale liniilor spectrale se calculează ca diferența a doi termeni, dar aceștia au o structură mai complicată:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{(n_f + \sigma)^2} - \frac{1}{(n_i + \sigma)^2} \right) \quad (3.10)$$

cu n_f și n_i numere întregi pozitive, σ are rolul unei constante corective a cărei semnificație se va vedea mai târziu la studiul elementelor alcaline.

4) W. Ritz a observat că numerele de undă (frecvențele) liniilor spectrale pot fi calculate ca suma sau diferența numerelor de undă (frecvențelor) unei perechi de linii din spectrul aceluiași element. Pe baza acestei observații el a enunțat principiul de combinare: dacă în spectrul unui atom există liniile cu numerele de undă $\tilde{\nu}_{ij}$ și $\tilde{\nu}_{jk}$ cu $j > i$ și $k > j$, atunci în spectrul acestui element va exista și linia cu numărul de undă:

$$\tilde{\nu}_{ik} = \tilde{\nu}_{ij} + \tilde{\nu}_{jk} \quad (3.11)$$

Să luăm ca exemplu trei linii din spectrul hidrogenului: $\tilde{\nu}_1 = 82258, 27 \text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 97491, 28 \text{cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_3 = 15232, 92 \text{cm}^{-1}$. Se observă că $\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$.

Nu toate combinațiile de numere de undă de tip (3.11) conduc la linii spectrale. Vom vedea că există anumite reguli ce interzic apariția unora dintre linii.

Ulterior, principiul de combinare a fost exprimat într-o formă mai complexă de către Rydberg (principiul de combinare Rydberg-Ritz). Pentru aceasta să avem în vedere relațiile (3.2), (3.3) și (3.10) care dau numerele de undă pentru linii din spectrele hidrogenului, heliului

o dată ionizat, metalelor alcaline, ca diferența a doi termeni pe care să îi notăm T_i și T_f . (termeni spectrali).

Pentru hidrogen și He^+ termenii spectrali au aceeași formă:

$$T_i = \frac{R}{n_i^2}; \quad T_f = \frac{R}{n_f^2} \quad (3.12)$$

iar pentru elementele alcaline:

$$T_i = \frac{R}{(n_i + \sigma)^2}; \quad T_f = \frac{R}{(n_f + \sigma)^2} \quad (3.13)$$

Principiul de combinare afirmă că numărul de undă al unei linii spectrale poate fi exprimat ca diferența a doi termeni spectrali:

$$\tilde{\nu}_{fi} = T_i - T_f \quad (3.14)$$

Această exprimare conține forma primară a principiului Ritz. Într-adevăr se verifică imediat că dacă: $\tilde{\nu}_{ij} = T_j - T_i$ și $\tilde{\nu}_{jk} = T_k - T_j$

atunci $\tilde{\nu}_{ik} = T_k - T_i = T_j - T_i + T_k - T_j = \tilde{\nu}_{ij} + \tilde{\nu}_{jk}$

Întrucât fiecare element își are spectrul său caracteristic, atunci principiul de combinare conduce la concluzia că atomii fiecărui element își au un sistem propriu de termeni spectrali.

Descoperit pe cale empirică, principiul de combinare a fost considerat inițial ca o curiozitate numerică. Acest principiu este în contradicție cu fizica clasică. Dacă atribuim electronului în atom un singur grad de libertate atunci ar trebui să existe în spectru a singură frecvență și armonicile sale (sau 3 pentru 3 grade de libertate și armonicile). Sensul fizic al acestui principiu a fost înțeles abia după formularea postulatelor cuantice ale lui Bohr.

3.2 Spectre Röntgen

Descoperite în 1895 de către Röntgen, razele X (Röntgen) au avut un rol deosebit în cercetarea structurii atomului.

Ele se obțin într-un tub special, fig. 3.3, în care electronii emiși de catodul C (prin încălzire) sunt accelerați și prin impactul cu anodul (anticatodul A), determină emisia de raze X.

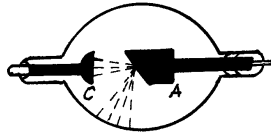


Figura 3.3: Tub de raze X.

Energia electronilor în tuburile X obișnuite este de ordinul a $10^5 eV$.

Radiațiile X sunt radiații electromagnetice cu lungimi de undă mici ($10^{-1} - 10 \text{ \AA}$). Radiațiile X cu lungimile de undă cele mai mici ($\sim 10^{-1} \text{ \AA}$) se mai numesc și radiații X dure, iar cele cu lungimi de undă mari radiații X moi. Lungimea de undă a radiațiilor X emise de tub se poate modifica crescând tensiunea de accelerare.

Cercetările au arătat că spectrul radiațiilor are două părți: o parte continuă până la o valoare critică a tensiunii de accelerare și o parte discretă, caracteristică atomilor elementului care formează anticatodul. Spectrul de raze X caracteristic este un spectru de linii.

La fel ca și spectrele optice, spectrele de raze X sunt formate din serii spectrale numite: K, L, M, iar la elementele grele apare și seria N. Spectrele de raze X sunt specifice elementului care le produce. Pe lângă aceste asemănări există și o serie de trăsături care deosebesc spectrele de raze de cele optice.

Ele se caracterizează printr-o mare simplitate, sunt independente

de combinația chimică din care fac parte atomii care le emit, se modifică monoton la trecerea de la un element la altul.

Vom vedea că deosebiriile dintre cele două tipuri de spectre - optice și X - se datoresc părților diferite din atom care le produc. Spectrele optice sunt produse de electronii periferici ai atomului, iar cele de raze X de electronii interiori ai atomului.

Spectrele de raze X depind de numărul de ordine al elementului și nu de masa atomică a elementului.

Studiind spectrele de raze X Moseley a găsit o dependență liniară între $\sqrt{\tilde{\nu}}$ și numărul de ordine al elementului.

Constatările lui Moseley s-au bazat pe structura identică a spectrelor de raze X ale elementelor diferite. El a putut astfel măsura deplasarea unei anumite linii spectrale la trecerea de la un element la altul (creșterea lui Z).

Această dependență liniară între $\sqrt{\tilde{\nu}}$ și Z capătă o formă foarte interesantă dacă se face apel la constanta Rydberg. Moseley a arătat că pentru linia K_α mărimea:

$$N_{K_\alpha} = \sqrt{\frac{\tilde{\nu}_{K_\alpha}}{\frac{3}{4}R}} \quad (3.15)$$

este un număr întreg mai mic cu o unitate decât numărul de ordine Z al elementului,

$$N_{K_\alpha} = Z - 1 \quad (3.16)$$

Din relațiile (3.15) și (3.16) se obține

$$\tilde{\nu}_{K_\alpha} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (3.17)$$

relație care permite calculul liniei spectrale K_α a oricărui element.

O relație analogă se obține și pentru celelalte linii (și serii) spectrale:

$$\tilde{\nu} = R(Z - \sigma_e)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3.18)$$

cu n_i și n_f numere întregi pozitive, σ_e o constantă numită constantă de ekran a cărei semnificație o vom da la teoria spectrelor de raze X.

Pentru $n_f = 1$ se obțin liniile seriei K (α pentru $n_i = 2$, β pentru $n_i = 3$, ...). Pentru $n_f = 2$ se obțin liniile seriei L (α pentru $n_i = 3$, β pentru $n_i = 4$, ...)

Constatăm că și studiul spectrelor de raze X a condus la găsirea unei regularități de principiu. Ca și la spectrele optice și la spectrele de raze X, numărul de undă se calculează ca diferența a doi termeni spectrali care au la numitor pătratul unui număr întreg.

În cazul spectrelor de raze X termenul spectral are forma:

$$T = \frac{R(Z - \sigma_e)^2}{n^2} \quad (3.19)$$

Putem spune că principiul de combinare Rydberg-Ritz este o lege generală care acționează la scară atomică.

3.3 Radiația termică. Ipoteza cuantelor de energie

Un element comun al datelor experimentale, obținute prin metode diferite de sondare a structurii atomului (împrăștieri de particule, spectre optice, spectre de raze X, etc.), l-a constituit evidențierea incapacității legilor fizicii clasice în descrierea fenomenelor atomice.

Există un alt domeniu al fizicii, cel al radiației termice, în care contradicția dintre datele experimentale și teoria construită pe legile fizicii

clasice s-a manifestat spectaculos. Rezolvarea contradicției existente a condus la necesitatea introducerii unei ipoteze teoretice, ipoteza cuantelor de energie. Prezentăm succint elementele care au condus la introducerea acestei ipoteze.

Experiența arată că orice corp (lichid sau solid) aflat la o temperatură $T > 0 K$ emite radiație electromagnetică cu spectrul continuu. Radiația electromagnetică emisă de corpuri prin transformarea energiei termice în energie electromagnetică se numește *radiație termică*. Distribuția energiei radiațiilor termice după frecvențe se modifică cu temperatura. La temperaturi mici ($< 500^{\circ}C$) corpurile încălzite emit radiații invizibile infraroșii, la temperaturi suficient de mari la care ele devin incandescente, ele încep să emită și radiații vizibile. Vom înțelege prin radiație termică, radiația electromagnetică de orice frecvență ($0 - \infty$) nu numai cea infraroșie. Termenul de radiație termică este folosit pentru a indica sursa radiației.

Corpurile pot însă să și absoarbă radiația electromagnetică, iar în anumite condiții se stabilește un echilibru între emisia și absorbția de radiație. Spre exemplificare să considerăm un corp emitor C închis într-o incintă ai cărei pereți interiori sunt perfect reflectători. (fig.3.4).

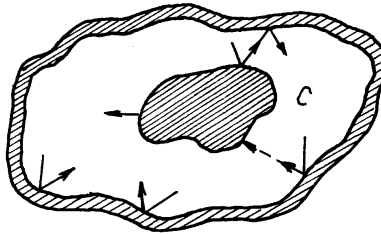


Figura 3.4: Radiația termică de echilibru.

Aerul din incintă a fost evacuat. Incinta este menținută la o temperatură constantă T . Radiația emisă de corp și reflectată de pereții

incintei va cădea pe suprafața corpului și va fi absorbită de acesta (parțial sau total). Va avea loc un schimb continuu de energie între radiația care se află în incintă și corpul C. La echilibru, cantitatea de energie emisă în unitatea de timp este egală ce cea absorbită în unitatea de timp.

Radiația termică aflată în echilibru termodinamic cu corpul care o emite, este o radiație termică de echilibru.

Experiența arată că numai radiația care poate fi în echilibru cu corpurile emițătoare este radiație termică. Corpul care absoarbe complet radiația termică ce cade pe el se numește *corp negru* și reprezintă o idealizare. În practică se realizează o incintă cu pereți interiori foarte absorbantși și care are un mic orificiu de comunicare cu exteriorul. Incinta se menține la o temperatură T. O radiație care pătrunde prin orificiu în incintă în urma reflexiilor multiple pe pereții incintei va fi absorbită complet, astfel că orificiul incintei poate fi considerat corp negru.

Una din mărimile care caracterizează radiația termică este densitatea volumică spectrală de energie $\rho(\omega, T)$ definită astfel: $\rho(\omega, T)d\omega$ este energia unității de volum a radiației termice cu frecvențele în intervalul $\omega, \omega + d\omega$. Determinarea experimentală a acestei mărimi a condus la următoarele constatări:

- curba experimentală a distribuției spectrale de energie a radiației după frecvențe (lungimi de undă) la o temperatură dată este o curbă monotonă care se anulează la frecvențe foarte mari și foarte mici (fig. 3.5);

- ea indică o creștere de tipul ω^2 pentru frecvențe mici, existența unui maxim și scăderea exponențială la frecvențe mari;

- maximul curbei se deplasează spre frecvențe mari atunci când temperatura crește.

Studiul teoretic al proprietăților radiației termice se reduce la găsirea expresiei analitice a distribuției spectrale de energie $\rho(\omega, T)$ care să descrie comportarea experimentală.

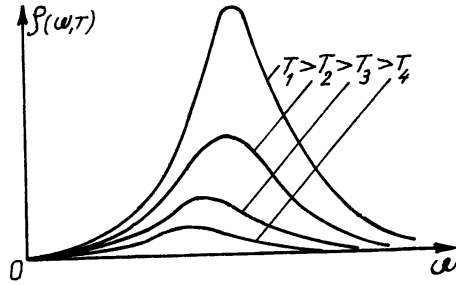


Figura 3.5: Curba experimentală a densității spectrale de energie în funcție de frecvență.

Lui Kirchhoff îi aparțin primele informații despre densitatea spectrală de energie. El a dedus pe cale termodinamică faptul că densitatea spectrală de energie este independentă de natura și proprietățile corpului fiind o funcție doar de frecvență și temperatură:

$$\rho(\omega, T)d\omega = F(\omega, T)d\omega \quad (3.20)$$

Deși nu reușește să găsească funcția $F(\omega, T)$, Wien face un pas înainte reducând problema găsirii unei funcții de două variabile la aceea a găsirii unei funcții de o singură variabilă (ω/T). Pe baza unor considerente de natură termodinamică, el exprimă densitatea spectrală de energie prin relația:

$$\rho(\omega, T)d\omega = \omega^3 f(\omega/T)d\omega \quad (3.21)$$

Wien arată că $\rho(\omega, T)$ dat de (3.21) are un maxim pentru frecvența ω_m care satisface relația:

$$\omega_m/T = b \quad (3.22)$$

$b = 2,395 \cdot 10^{11} \text{ rad/s} \cdot K$ este constanta lui Wien.

Relația (3.22), cunoscută ca legea de deplasare a lui Wien, este în concordanță cu deplasarea maximelor curbelor experimentale $\rho(\omega, T)$.

Deși Wien nu a reușit să găsească expresia analitică a funcției $f(\omega, T)$, expresia (3.21) a densității spectrale prezintă avantajul reproducerii izotermelor la orice temperatură dacă se cunoaște una dintre ele.

J. Stefan, pe cale experimentală, iar L. Boltzmann pe cale teoretică au arătat că densitatea volumică de energie ρ definită ca:

$$\rho = \int_0^{\infty} \rho(\omega, T) \quad (3.23)$$

este o funcție de puterea a patra a temperaturii absolute

$$\rho = \sigma T^4 \quad (3.24)$$

$\sigma = 7,64 \cdot 10^{-16} J/m^3 K^4$ este constanta Stefan-Boltzmann.

Nici una din cele două constante b și σ nu poate fi obținută pe cale teoretică fără să se facă apel la un model microscopic de emisie a radiației.

Prima tentativă de utilizare a unui model microscopic pentru găsirea expresiei $\rho(\omega, T)$ a fost făcută de Lord Rayleigh și James Jeans. Utilizând teoria undelor electromagnetice și statistica clasică ei au obținut o formulă ce leagă densitatea spectrală de energie de frecvență și temperatură. Lucrările lor s-au bazat pe o teoremă ce este valabilă și în mecanica cuantică: câmpul electromagnetic dintr-o cavitate închisă este echivalent cu un ansamblu nenumărabil de oscilatori armonici liniari și independenți, energia câmpului este egală cu suma energiilor acestor oscilatori asociați, câte doi pentru o frecvență.

Dacă dN_{ω} este numărul de oscilatori liniari din unitatea de volum, asociați radiației electromagnetice din cavitatea de volum V , atunci:

$$\rho(\omega, T)d\omega = dN_\omega \langle \varepsilon(\omega, T) \rangle \quad (3.25)$$

unde $\langle \varepsilon(\omega, T) \rangle$ este energia medie a unui oscilator.

Pentru a calcula dN_ω se presupune, pentru simplitatea calculului, cavitatea de forma unui cub cu latura a (cu $a \gg \lambda$, unde λ este lungimea de undă a radiației).

În conformitate cu teoria clasică a electromagnetismului, radiația termică din cavitate constă dintr-o suprapunere de unde electromagnetice staționare, fiecare undă fiind caracterizată de o frecvență, o direcție de propagare și o stare de polarizare.

O astfel de undă staționară este numită și mod de vibrație. Scriind condițiile de staționaritate ale undei în cavitate:

$$e^{ik_x 0} = e^{ik_x a}; e^{ik_y 0} = e^{ik_y a}; e^{ik_z 0} = e^{ik_z a} \quad (3.26)$$

ceea ce înseamnă:

$$k_x a = n_x 2\pi, \quad k_y a = n_y 2\pi, \quad k_z a = n_z 2\pi \quad (3.27)$$

unde \vec{k} este vectorul de undă, k_x, k_y, k_z componentele sale pe cele trei axe de coordonate, n_x, n_y și n_z numere întregi.

Condițiile (3.27) împart spațiul vectorilor de undă (spațiul în care locul coordonatelor x, y și z este luat de k_x, k_y și k_z) în celule elementare de volum:

$$v = \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 \quad (3.28)$$

fiecărei celule corespunzându-i câte un mod de vibrație. Întrucât $a \gg \lambda$, putem considera că numerele n_x, n_y și n_z se comportă ca niște variabile continue. În consecință, diferențiind (3.27) obținem numărul de moduri de vibrație:

$$dn_x = \frac{a}{2\pi} dk_x \text{ cu } k_x \in (k_x, k_x + dk_x) \quad (3.29)$$

$$dn_y = \frac{a}{2\pi} dk_y \text{ cu } k_y \in (k_y, k_y + dk_y) \quad (3.30)$$

$$dn_z = \frac{a}{2\pi} dk_z \text{ cu } k_z \in (k_z, k_z + dk_z)$$

Numărul de moduri de vibrație cu vectorul de undă în intervalul $\vec{k}, \vec{k} + d\vec{k}$ va fi dat de numărul de moduri de vibrație existente în elementul de volum $d^3\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$, adică:

$$\frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi/a)^3} \quad (3.31)$$

sau, având în vedere (3.30):

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z \quad (3.32)$$

Dar $dk_x dk_y dk_z = 4\pi k^2 dk$ este volumul unei păruți sferice de rază k și grosime dk . Relația (3.32) devine:

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk \quad (3.33)$$

Folosind

$$\omega = kc \quad (3.34)$$

putem calcula acum numărul de moduri de vibrație, din unitatea de volum, cu frecvențele în intervalul $(\omega, \omega + d\omega)$:

$$\frac{dn_\omega}{a^3} = \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} \quad (3.35)$$

Dar pentru undele electromagnetice sunt posibile două stări de polarizare; atunci numărul de unde electromagnetice staționare, din

unitatea de volum a incintei, cu frecvențele în intervalul $(\omega, \omega + d\omega)$ va fi:

$$dN_\omega = \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (3.36)$$

Pentru a calcula $\rho(\omega, T)d\omega$ cu ajutorul relației (3.25) mai este necesar să se găsească valoarea medie a energiei oscilatorului.

Folosind teorema echipartiției energiei pentru cazul câmpului electromagnetic din incintă, format din unde staționare, Rayleigh și Jeans obțin pentru energia medie valoarea:

$$\langle \varepsilon(\omega, T) \rangle = KT \quad (3.37)$$

Câmpul electric și cel magnetic contribuie la energia medie a undei fiecare cu valoarea $KT/2$.

Din relațiile (3.25), (3.36) și (3.37) se obține densitatea spectrală de energie a radiațiilor din incintă cu frecvențele în intervalul $(\omega, \omega + d\omega)$:

$$\rho(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} KT d\omega \quad (3.38)$$

relație cunoscută ca legea Rayleigh-Jeans.

Compararea cu experiența arată că formula Rayleigh-Jeans aproximează curba experimentală doar în domeniul frecvențelor mici (fig.3.6) (curba punctată R-J).

Integrând după frecvențe relația (3.38) se obține:

$$\rho = \frac{KT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega = \infty \quad (3.39)$$

densitatea de energie a radiației infinită, indiferent de temperatura corpului care o emite, ceea ce este absurd. Acest fenomen a fost denumit de Ehrenfest "catastrofa ultravioletă".

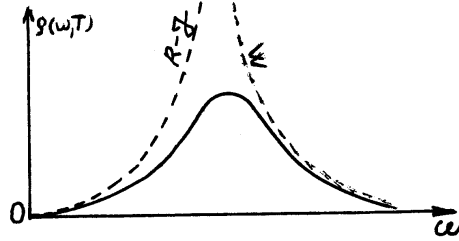


Figura 3.6: Compararea curbei experimentale cu formulele teoretice Rayleigh-Jeans și Wien.

În 1896 Wien, presupunând că distribuția energiei după frecvențe este asemănătoare celei de tip maxwellian, propune o altă formulă pentru $\rho(\omega, T)$, care să corespundă datelor experimentale în domeniul frecvențelor mari, în care formula Rayleigh-Jeans era inoperantă:

$$\rho(\omega, T)d\omega = C_1\omega^3 e^{-C_2\frac{\omega}{T}} d\omega \quad (3.40)$$

cu C_1 și C_2 două constante.

Deși reușește să calculeze maximumul curbei $\rho(\omega, T)$ această formulă are dezavantajul că nu reușește să fiteze decât datele experimentale pentru frecvențe mari (fig.3.6).

Nici una din cele două formule Rayleigh-Jeans și Wien nu reușeau să descrie comportarea densității spectrale de energie pe întreg domeniul de frecvențe.

Cel care reunește cele două formule într-una singură, care este în concordanță cu datele experimentale pe întreg domeniul frecvențelor este Planck (1900). Pentru a da o explicație curbei găsite de el, inițial pe cale empirică, Planck postulează că energia (E_n) a unui oscilator armonic liniar, microscopic, de frecvență ω este un multiplu întreg al unei valori date ε_0 , numită cuantă de energie:

$$E_n = n\varepsilon_0 \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (3.41)$$

Presupunând o distribuție boltzmanniană a energiei oscilatorilor, el calculează valoarea medie a energiei unui oscilator:

$$\langle \varepsilon(\omega, T) \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/KT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/KT}} \quad (3.42)$$

Notând $\beta = 1/KT$ și folosind relația (3.41), expresia (3.42) devine:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon(\omega, T) \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-\beta n\varepsilon_0}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0}} = -\frac{d}{d\beta} \ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0}\right) \quad (3.43) \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}}\right) = \frac{\varepsilon_0}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/KT} - 1} \end{aligned}$$

Folosind această valoare pentru $\langle \varepsilon \rangle$ în locul celei date de teorema echipartiției, Planck obține următoarea expresie pentru $\rho(\omega, T)$:

$$\rho(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/KT} - 1} d\omega \quad (3.44)$$

Pentru ca această formulă să fie în concordanță cu experiența, adică $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \rho(\omega, T) = 0$, trebuie ca ε_0 să fie o funcție crescătoare de frecvență. Planck a luat:

$$\varepsilon_0 = \hbar\omega \quad (3.45)$$

unde $h = 6,63 \cdot 10^{-34} Js$ este constanta lui Planck, iar $\hbar = h/2\pi$.

Ipoteza lui Planck conform căreia energia unui oscilator armonic liniar microscopic este cuantificată:

$$E_n = n\hbar\omega \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (3.46)$$

arată că energia oscilatorului variază discret cu frecvența.
În consecință (3.44) devine:

$$\rho(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/KT} - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu d\nu}{e^{h\nu/KT} - 1} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda KT} - 1} \quad (3.47)$$

Relația (3.47) este cunoscută ca formula lui Planck. Această formulă este în acord cu datele experimentale pe întreg spectrul frecvențelor.

În domeniul frecvențelor mici, $\hbar\omega \ll 1$, ea devine formula Rayleigh-Jeans $\rho(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2c^3}KTd\omega$ iar în domeniul frecvențelor mari $\hbar\omega/KT \gg 1$, ea trece în formula lui Wien cu $C_1 = \hbar/\pi^2c^3$ și $C_2 = \hbar/K$:

$$\rho(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}e^{-\hbar\omega/KT} \quad (3.48)$$

Legea lui Planck permite regăsirea legii deplasării a lui Wien și legea Stefan-Boltzman.

Ideea lui Planck, potrivit căreia schimbul de energie între radiație și pereții incintei se face discret, prin cuante de energie, era în totală contradicție cu teorema echipartiției energiei, care este o lege a statisticii clasice. De aceea, ideea cuantificării energiei marca o ruptură clară cu legile mecanicii clasice și, din acest motiv, deși utilizarea ei în deducerea expresiei $\rho(\omega, T)$ fusese încununată de succes, era greu de acceptat.

3.4 Efectul fotoelectric

Adevărata semnificație a ipotezei lui Planck a rămas neînțeleasă până când Einstein a presupus că, de fapt, energia câmpului electromagnetic din cavitate este formată din cuante de energie. Considerând radiația electromagnetică alcătuită din corpuscului de energie $\hbar\omega$ pe care i-

a numit *fotoni*, Einstein a aplicat această presupunere la explicarea efectului fotoelectric.

Să vedem care erau datele furnizate de experiență în acest domeniu.

În 1887, H. Hertz a descoperit că iradierea electrozilor metalici cu lumină ultravioletă facilitează descărcarea electrică. Fenomenul a fost studiat în detaliu de W. Hallwachs, M. Stoletov, P. Lenard, care au arătat că prin iradierea suprafețelor metalice cu radiație electromagnetică de înaltă frecvență, acestea emit particule încărcate fenomenul fiind denumit *efect fotoelectric*. Lenard a determinat raportul q/m al acestor particule încărcate și a identificat aceste particule ca fiind electroni.

Datele experimentale au pus în evidență următoarele legi ale efectului fotoelectric:

1) Există o frecvență minimă (frecvență de prag) ω_{prag} a radiației sub care nu mai are loc emisia de electroni, indiferent de intensitatea radiației incidente și de timpul de iradiere.

2) Electronii emiși au vitezele cuprinse într-un interval $(0, v_{max})$, iar energia cinetică maximă depinde liniar de frecvență și este independentă de intensitatea radiației.

3) Pentru o radiație incidentă de frecvență dată, numărul de electroni emiși în unitatea de timp este proporțional cu intensitatea radiației.

4) Emisia electronilor are loc imediat ce suprafața este iluminată, fără o întârziere detectabilă.

Explicarea calitativă a efectului fotoelectric, din punctul de vedere al teoriei ondulatorii, nu prezintă, la prima vedere, nicio dificultate. Unda electromagnetică produce oscilații forțate ale electronilor în metal, la rezonanță, amplitudinea de oscilație a electronilor devine atât de mare, încât ei pot părăsi metalul. Energia electronului emis prin acest mecanism ar trebui să depindă de intensitatea unde, ceea ce este în dezacord cu datele experimentale.

Un alt dezacord al teoriei clasice în explicarea efectului fotoelectric

este legat de timpul de emisie. Din punct de vedere clasic energia incidentă este răspândită uniform pe suprafața iluminată. Pentru ca atomul să emită un electron, această energie trebuie să se concentreze pe o regiune de dimensiune atomică, fiind necesar pentru aceasta un anumit interval de timp.

În 1905, Einstein dă o explicație a acestor fenomene, extinzând ipoteza cuantelor de energie a lui Planck. Presupunând că o radiație monocromatică ω se propagă în porții de energie $\hbar\omega$ numite fotoni, el explică efectul fotoelectric pe baza interacțiunii dintre un foton și un electron atomic.

Întrucât fotonul este suficient de localizat, întreaga sa energie poate fi absorbită de odată de un singur atom și ca urmare emisia este instantanee.

Când un foton cade pe suprafața metalică, întreaga sa energie $\hbar\omega$ este utilizată pentru a emite un electron.

Dacă W este energia minimă necesară pentru a extrage electronul din metal (lucrul de extracție), atunci bilanțul energetic al interacțiunii foton-electron este dat de ecuația:

$$\hbar\omega = W + \frac{mv_{\max}^2}{2} \quad (3.49)$$

cunoscută ca ecuația lui Einstein.

Frecvența de prag ω_{prag} se determină punând condiția ca $v_{\max}=0$:

$$\hbar\omega_{\text{prag}} = W \quad (3.50)$$

Cum probabilitatea de absorbție simultană a doi fotoni de către un același electron este foarte mică, fiecare electron eliberat capătă energie de la un singur foton. De aceea, numărul de electroni eliberați de suprafața metalului, în unitatea de timp este proporțional cu numărul de fotoni incidenti pe suprafață în unitatea de timp.

Pentru confirmarea teoriei lui Einstein, Millikan a realizat între 1914-1916 o serie de experimente de o mare acuratețe. Verificarea

experimentală a ecuației (3.49) este foarte dificilă deoarece mărimea lucrului de extracție este puternic influențată de starea de puritate a suprafeței metalului, în special de prezența unei pelicule de gaz adsorbit.

Folosind metoda potențialului întârziator ($mv_{\max}^2/2 = eU_0$) Millikan a măsurat, pentru o suprafață dată, U_0 în funcție de ω și a arătat că rezultatele se așează pe o dreaptă de pantă \hbar/e :

$$U_0 = \frac{\hbar}{e}\omega - \frac{W}{e} \quad (3.51)$$

Cunoscând valoarea lui e , el a obținut pentru h valoarea $h = 6,56 \cdot 10^{-34} Js$ care este în acord cu rezultatele lui Planck. Millikan a utilizat lumină vizibilă în locul celei ultraviolete și suprafețe de Li, Na, K, care au valori mici ale lucrului de extracție.

Nici un mecanism clasic nu poate explica rezultatele experimentale obținute de Millikan.

3.5 Ipoteza cuantelor de energie și structura atomului

Niels Bohr (1913) utilizează ipoteza cuantelor de energie pentru explicarea structurii atomilor. Pentru aceasta el pornește de la dezacordurile grave existente în modelul planetar al atomului și de la datele furnizate de spectroscopia atomică; elemente care dovedesc clar că atomul nu se comportă ca un sistem clasic. Teoria atomică elaborată de Bohr combină ideile de bază ale modelului planetar cu ipoteza cuantelor de energie a lui Planck și cu ipoteza fotonilor a lui Einstein.

Păstrând natura forțelor coulombiene, sub acțiunea cărora electronul se mișcă în atom pe orbite circulare, Bohr introduce elemente noi de structura atomului, legate de cuantele de energie, sub forma unor postulate.

1. *Postulatul orbitelor staționare* - în locul infinității de orbite circulare, posibile în mecanica clasică, Bohr postulează existența în atom, doar a unui șir discret de orbite, pe care le numește stări staționare; ele au energii bine determinate: E_1, E_2, E_3, \dots . Atomul poate exista un timp infim în aceste stări, fără să emită sau să absoarbă energie.

2. *Postulatul frecvențelor* - absorbția sau emisia de energie este posibilă numai la trecerea dintr-o stare staționară (E_{n_i}) în altă stare staționară (E_{n_f}). Pentru a obține frecvența radiației emise Bohr, folosește faptul că radiația electromagnetică este transportată de fotoni. Dacă atomul emite un foton de energie $\hbar\omega_{fi}$ el trece din starea staționară E_{n_i} în starea E_{n_f} , energia fotonului emis fiind, conform legii conservării energiei, egală cu diferența energiilor celor două stări:

$$\hbar\omega_{fi} = E_{n_i} - E_{n_f} \quad (3.52)$$

Această relație este cunoscută sub numele de postulatul frecvențelor al lui Bohr.

Dacă notăm

$$T_i = \frac{|E_{n_i}|}{hc} \text{ și } T_f = \frac{|E_{n_f}|}{hc} \quad (3.53)$$

atunci (3.52) devine:

$$\tilde{\nu}_{fi} = T_i - T_f \quad (3.54)$$

adică exact principiul de combinare Ritz.

Înțelegem acum de ce numărul de undă al unei radiații emise de atom este diferența a doi termeni spectrali, pentru că energia fotonului emis este egală cu diferența a două energii ale atomilor.

Cele două postulate sunt în contradicție cu fizica clasică; postulatul (1) cu faptul că electronii accelerați ar trebui să emită continuu

energie, raza orbitelor fiind o variabilă continuă, iar al doilea cu faptul că frecvențele liniilor spectrale ar trebui să reprezinte o frecvență fundamentală și armonicile sale.

Pentru cazul atomului de hidrogen Bohr a reușit să obțină cuantificarea energiei atomului, utilizând pe lângă cele două postulate un postulat suplimentar numit *postulat de cuantificare*.

Acest postulat generalizează postulatul lui Planck referitor la stările cuantice ale oscilatorului armonic liniar, care sunt:

$$E_n = nh\nu = n\hbar\omega, n=0, 1, 2, \dots \quad (3.55)$$

Relația (3.55) rescrisă în forma:

$$\frac{E_n}{\nu} = nh, n=0, 1, 2, \dots \quad (3.56)$$

poate fi interpretată ca o cerință la scară atomică.

Să observăm că mărimea E_n/ν are dimensiunea unei acțiuni (energie \times timp).

Putem formula relația (3.56) astfel: pentru orice sistem atomic acțiunea sa trebuie să fie un multiplu întreg de constanta lui Planck.

În această formă, postulatul de cuantificare poate fi aplicat oricărui sistem atomic. Problema care rămâne de rezolvat este legată de modul cum stabilim această mărime în fiecare caz în parte.

Pentru aceasta ne folosim tot de modelul oscilatorului armonic liniar. În mecanica clasică starea sa este descrisă de coordonata q și de impulsul p , ceea ce în spațiul fazelor reprezintă un punct de coordonate (q, p) . Dacă starea sistemului se modifică, punctul din spațiul fazelor se deplasează, descriind o elipsă (fig. 3.7) a cărei ecuație o obținem folosind expresia energiei oscilatorului armonic liniar:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} \quad (3.57)$$

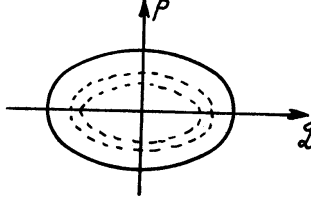


Figura 3.7: Traiectoria în spațiul fazelor.

Rescriind (3.57) sub forma:

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{\frac{2E}{k}} = 1 \quad (3.58)$$

obținem ecuația elipsei cu semiaxele

$$b = \sqrt{2mE} ; a = \sqrt{2E/k} \quad (3.59)$$

Să calculăm aria acestei elipse. Pentru aceasta considerăm $dA = pdq$ un element de suprafață.

$$A = \int dA = \oint pdq = \pi ab \quad (3.60)$$

Având în vedere (3.59) rezultă:

$$A = \oint pdq = \frac{2\pi E}{\omega} \quad (3.61)$$

Să folosim acum ipoteza cuantelor de energie și obținem:

$$A = \oint pdq = nh \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (3.62)$$

Relația (3.62) reprezintă condiția generală de cuantificare pentru orice sistem cu un grad de libertate.

Această relație ne arată că aria delimitată de curba din planul fazelor nu poate lua orice valoare, ci doar multiplii întregi ai constantei lui Planck. Pentru un sistem cu f grade de libertate, descris de coordonatele generalizate q_i și impulsurile generalizate p_i ($i = \overline{1, f}$) vor exista f condiții de cuantificare de forma:

$$\oint p_i dq_i = n_i h \quad i = \overline{1, f} \quad (3.63)$$

unde n_i sunt numere întregi, numite *numere cuantice*.

Relațiile de cuantificare (3.62) și (3.63) obținute pe baza ipotezei cuantelor de energie permit o abordare cantitativă a structurii atomului. Mai mult, ele arată că mărimile specifice lumii atomice sunt discrete, spre deosebire de cele macroscopice care au un caracter continuu.

3.6 Atomii hidrogenoizi în teoria lui Bohr

Teoria atomică a lui Bohr este aplicabilă atomilor cu un singur electron. Din această categorie fac parte atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi de tipul He^+ , Li^{++} , Be^{+++} , etc. Deci un atom hidrogenoid este un atom compus dintr-un electron și un nucleu cu sarcina $+Ze$.

Întrucât experiențele de împrăștiere a particulelor α pe nuclee au arătat că interacțiunea coulombiană este respectată până la distanțe de ordinul a $10^{-14}m$, Bohr presupune că interacțiunea electron-nucleu în atomul hidrogenoid este coulombiană.

Câmpul creat de nucleu fiind central:

$$V = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.64)$$

mișcarea electronului se face pe o traiectorie circulară de rază r , respectând legile lui Kepler.

Utilizând postulatul de cuantificare (3.63) Bohr reușește să calculeze pentru atomii hidrogenoizi: razele orbitelor, vitezele electronilor pe orbite și valorile energiei atomului.

Întrucât mișcarea electronului pe o orbită circulară este descrisă de o singură coordonată, care este unghiul polar φ , avem de-a face cu un sistem cu un singur grad de libertate, deci cu o singură relație de cuantificare. Impulsul generalizat asociat coordonatei φ este

$$p_\varphi = mr^2\dot{\varphi} \quad (3.65)$$

unde m este masa electronului iar r este raza traiectoriei.

Dar $mr^2\dot{\varphi}$ este chiar momentul cinetic al electronului, care în câmp central se conservă. Atunci putem scrie:

$$p_\varphi = mr^2\dot{\varphi} = L = \text{const} \quad (3.66)$$

În aceste condiții relația (3.62) se scrie:

$$\oint p_\varphi d\varphi = nh \quad (3.67)$$

sau

$$\oint L d\varphi = nh \quad (3.68)$$

L fiind constant rezultă:

$$L = n\hbar, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (3.69)$$

n numindu-se *număr cuantic principal*.

Această condiție de cuantificare (pentru orbitele circulare) ne arată că electronului în atom îi sunt permise doar acele orbite circulare pe care mărimea momentului cinetic este un multiplu întreg de \hbar . Relația permite selectarea din mulțimea infinită de traiectorii circulare posibile, doar pe cele fizic permise.

3.6.1 Cazul nucleului infinit greu

Deoarece masa M a nucleului este mult mai mare decât masa m a electronului se poate face aproximația că nucleul este în repaus. Presupunem nucleul situat în originea sistemului de coordonate. Electronul se va mișca pe o traiectorie circulară, în al cărui centru se află situat nucleul. Întrucât forța de interacțiune electron - nucleu este coulombiană, atunci condiția de stabilitate pe orbita circulară va fi:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.70)$$

în care v este viteza electronului.

Energia totală a atomului este dată de suma dintre energia cinetică a electronului și energia potențială de interacțiune electron - nucleu:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (3.71)$$

Scriem condiția de cuantificare:

$$L = mvr = n\hbar \quad (3.72)$$

Din relațiile (3.70) și (3.72) se obțin razele orbitelor Bohr în atomul hidrogenoid:

$$r_n^Z = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} \frac{n^2}{Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (3.73)$$

unde

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} = 0,529\text{\AA} \quad (3.74)$$

reprezintă raza primei orbite Bohr în atomul de hidrogen.

Relația (3.73) ne arată că razele orbitelor Bohr sunt cuantificate, sunt proporționale cu n^2 și invers proporționale cu Z .

Remarcăm că numărul cuantic principal n nu poate lua valoarea zero (cercul ar avea raza zero și electronul ar "trece" prin nucleu).

Folosind expresia (3.73) în (3.72) se obțin vitezele electronului pe orbitele Bohr:

$$v_n^Z = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{Z}{n} = v_0 \frac{Z}{n} \quad (3.75)$$

cu

$$v_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \simeq 2,2 \cdot 10^6 \text{ m/s} \quad (3.76)$$

viteza electronului pe prima orbită Bohr în atomul de hidrogen.

Constatăm că vitezele electronului în atom sunt cuantificate, depinzând proporțional de Z și invers proporțional de n .

Din relațiile (135) și (3.71) obținem expresia energiei:

$$E_n^Z = -\frac{e^4 m}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2}{n^2} = E_0 \frac{Z^2}{n^2} \quad (3.77)$$

cu

$$E_1 = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -13,56 \text{ eV} \quad (3.78)$$

energia pe prima orbită Bohr în atomul de hidrogen.

Conform relației (3.77) energia este cuantificată, depinzând de $1/n^2$ și Z^2 .

Semnul minus este datorat unei convenții de semn. După cum vom vedea, corecțiile relativiste la nivelele energetice depind de constanta structurii fine α definită ca:

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (3.79)$$

unde c este viteza luminii în vid.

Să exprimăm energia în funcție de α , expresie ce pune în evidență dependența de mc^2 :

$$E_n^Z = -\frac{mc^2}{2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \quad (3.80)$$

Expresia vitezei v_n în funcție de constanta structurii fine α permite sesizarea cazurilor în care este necesară tratarea relativistă:

$$v_n^Z = \alpha c \frac{Z}{n} \quad \text{\textit{și}} \quad v_0 = \alpha c \quad (3.81)$$

Remarcăm că, întrucât :

$$\frac{v_0^Z}{c} = Z\alpha = \frac{Z}{137} \quad (3.82)$$

pentru atomi cu Z mare este necesar ca efectele relativiste să se ia în considerație.

Folosind ipoteza cuantelor de energie, sub forma condiției de cuantificare, Bohr obține că mărimile care caracterizează mișcarea electronului în atom: raze, viteze, energie, variază discret și nu continuu așa cum indică legile fizicii clasice.

Să vedem la ce concluzii ne conduce postulatul frecvențelor. Să înlocuim E_n^Z dat de (3.77) în (3.52) și să calculăm în locul frecvenței ω , numărul de undă $\tilde{\nu}_{fi}$:

$$\tilde{\nu}_{fi} = Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{4\pi\hbar^3 c} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3.83)$$

Dacă punem:

$$R_\infty = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{4\pi\hbar^3 c} \quad (3.84)$$

și $Z = 1$, obținem forma generalizată a relației lui Balmer:

$$\tilde{\nu}_{fi} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3.85)$$

Această regăsire a formulei lui Balmer a reprezentat un mare succes al teoriei lui Bohr.

Teoria lui Bohr a găsit o formulă de calcul pentru constanta lui Rydberg R_{∞} (indicele se datorește aproximației nucleului infinit greu).

Se putea compara valoarea experimentală a constantei Rydberg obținută din spectrul hidrogenului, cu cea calculată pe baza relației (3.84). Măsurători foarte precise au condus la valoarea :

$$R_H = 109677,581 \text{ cm}^{-1} \quad (3.86)$$

în timp ce valoarea constantei Rydberg calculată cu relația (3.84) este:

$$R_{\infty} = 109737,303 \text{ cm}^{-1} \quad (3.87)$$

Concordanța celor două valori ale constantei lui Rydberg este o confirmare a formulei nivelelor energetice.

Mica diferență între valorile experimentală și teoretică se datorește aproximației făcute atunci când s-a considerat nucleul în repaus, diferență care dispăre atunci când se ia în considerare și mișcarea nucleului.

3.6.2 Cazul nucleului cu masă finită

Să rezolvăm exact problema atomului de hidrogen luând în considerare mișcarea nucleului. Avem deci un sistem format din două particule: electronul și nucleul.

Mișcarea celor două particule se reduce la mișcarea centrului de masă și la mișcarea particulei relative cu masa egală cu masa redusă.

În absența unor forțe exterioare, centrul de masă al atomului va fi în repaus sau va avea o mișcare rectilinie uniformă. Atât nucleul cât

și electronul vor avea o mișcare de rotație în jurul centrului de masă C cu viteza unghiulară ω (fig. 1.19).

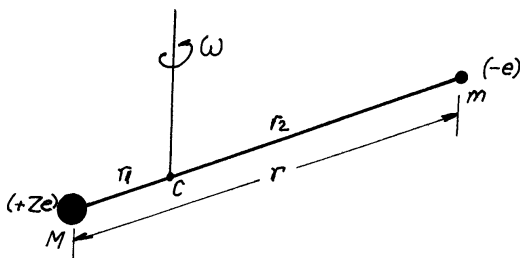


Figura 3.8: Modelul Bohr - mișcările de rotație ale electronului și nucleului în jurul centrului de masă.

Alegând originea sistemului de coordonate cu originea în centrul de masă:

$$Mr_1 = mr_2 \quad (3.88)$$

Dacă r este distanța electron nucleu, atunci r_1 și r_2 vor fi:

$$r_1 = \frac{m}{m + M}r \quad (3.89)$$

și

$$r_2 = \frac{M}{m + M}r \quad (3.90)$$

Condiția de stabilitate a electronului pe orbita circulară de rază r_2 va fi:

$$m\omega^2 r_2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.91)$$

care, folosind r_2 dat de (3.90) devine:

$$\mu\omega^2 r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\mu v^2}{r} \quad (3.92)$$

cu $v = \omega r$ viteza electronului față de nucleu.

Energia cinetică a atomului va fi suma energiilor cinetice ale electronului și nucleului și în sistemul centrului de masă (S.C.M) va fi:

$$T = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{Mv_2^2}{2} = \frac{\mu v^2}{2} \quad (3.93)$$

unde $v_1 = \omega r_1$ și $v_2 = \omega r_2$ sunt vitezele electronului respectiv nucleului, ω este viteza unghiulară iar v este viteza relativă a electronului față de nucleu.

Energia totală a atomului va fi suma dintre energia cinetică (3.93) și energia potențială de interacțiune coulombiană. Energia E a unei stări legate coincide în S.C.M. cu energia totală a particulei relative:

$$E = \frac{\mu v^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.94)$$

Această relație coincide cu (3.71) dacă $\mu \rightarrow m$.

Să calculăm momentul cinetic total al atomului în S.C.M:

$$L = m\omega r_1^2 + M\omega r_2^2 = \mu\omega^2 r = \mu v r \quad (3.95)$$

Condiția de cuantificare se scrie:

$$\mu v r = n\hbar \quad (3.96)$$

Valorile care se obțin pentru raze și energie sunt identice cu cele găsite anterior, numai că locul lui m este luat de μ :

$$r_n^Z = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{e^2 \mu Z} = a_0 \frac{m n^2}{\mu Z} = a_\mu \frac{n^2}{Z} \quad (3.97)$$

cu

$$a_\mu = a_0 \frac{m}{\mu} \quad (3.98)$$

Expresia vitezei rămâne nemodificată deoarece nu conține m .

Formula nivelelor energetice devine:

$$E_n^Z = -\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \quad (3.99)$$

În consecință, constanta Rydberg în cazul nucleului de masă M devine:

$$R_Z = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} \quad (3.100)$$

Valoarea astfel corectată a constantei Rydberg este foarte apropiată de cea experimentală.

Efectul masei finite a nucleului produce o deplasare izotopică între liniile spectrale ale diferiților izotopi ai aceluiași element chimic. O astfel de deplasare izotopică apare între liniile deuteriului ($Z = 1$, $M = 2M_H$) și ale hidrogenului ($Z = 1$, $M = M_H$). Pe această cale s-a descoperit de fapt deuteriul. Raportul frecvențelor liniilor corespunzătoare este 1,00027 ceea ce este ușor de detectat.

3.7 Serii spectrale ale atomilor hidrogenoizi

Teoria atomică a lui Bohr a reușit să explice spectrul atomului de hidrogen.

Se înțelegea acum de ce numărul de undă (frecvența) unei linii spectrale se calculează ca diferența a doi termeni spectrali.

Spectrele de emisie sunt rezultatul dezexcitării atomilor, proces care se realizează prin trecerea atomului de pe o stare staționară pe o stare staționară inferioară emițându-se un foton.

Formula seriilor spectrale ale atomului de hidrogen:

$$\tilde{\nu}_{fi} = R\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.101)$$

capătă transparență.

În această formulă n_i este numărul cuantic al nivelului energetic inițial iar n_f numărul cuantic al nivelului energetic final.

Seria spectrală este dată de ansamblul liniilor spectrale ce corespund dezexcitărilor de pe nivele superioare, diferite, pe același nivel inferior.

Într-o serie spectrală n_f este constant iar $n_i = n_f + 1, \dots, \infty$. Formula (3.83) în care se înlocuiește R_∞ din (3.84) este aplicabilă ionilor hidrogenoizi:

$$\tilde{\nu}_{fi} = Z^2 R_\infty \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.102)$$

Dacă se ține seama de masa finită a nucleului:

$$\tilde{\nu}_{fi} = Z^2 R_Z \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.103)$$

Cea mai strălucită confirmare a aplicabilității teoriei lui Bohr la ionii hidrogenoizi a constituit-o seria Pickering, a atomului de heliu odată ionizat.

Formula seriei lui Pickering, în forma:

$$\tilde{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (3.104)$$

este un caz particular al formulei (3.103) în care $Z = 2$, $n_f = 4$, $n_i = 5, 6, 7, \dots$

Acest fapt i-a permis lui Bohr să atribuie această serie heliului odată ionizat și să explice de ce ea nu a putut fi obținută cu hidrogen terestru, ci doar cu un amestec de hidrogen și heliu.

Rescrisă în forma inițială

$$\tilde{\nu} = R_{He} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cu } n = \frac{n_i}{2} = 2, 5; 3; 3, 5: \dots \quad (3.105)$$

formula indică obținerea liniilor care coincid cu cele ale hidrogenului (pentru valori întregi ale lui n) și linii intermediare (pentru valori semiîntregi ale lui n) care aparțin doar heliului.

Experimental se constată o ușoară deplasare a liniilor seriei Pickering, pentru valori întregi ale lui n , față de cele ale hidrogenului. Această deplasare se datorește diferenței care există între cele două constante Rydberg: R_H și R_{He} .

Formula seriilor spectrale (3.103) a fost confirmată și de spectrele următorilor ioni hidrogenoizi: Li^{++} , Be^{+++} , Z fiind înlocuit cu 3 pentru Li^{++} și cu 4 pentru Be^{+++} .

3.8 Nivele de energie ale atomilor

Calculul valorilor energiei electronului în atomul Bohr a arătat că electronul în atom nu poate avea orice energie ci doar un șir discret de valori. O stare de energie internă permisă atomului reprezintă un nivel energetic al atomului.

Determinarea nivelelor energetice ale atomului se poate realiza prin experimente de ciocnire electron - atom.

Prin astfel de experimente, urmărindu-se energia pierdută de electroni în ciocniri inelastice cu atomi, se poate studia procesul de absorbție de energie de către atomi.

3.8.1 Experimentul Franck și Hertz

Primul experiment de acest tip a fost realizat de Franck și Hertz în 1914. Rezultatele acestui experiment au reprezentat confirmarea experimentală a postulatelor lui Bohr.

Ideea experienței este următoarea: atomii sau moleculele unui gaz aflat la presiune scăzută sunt bombardați de electroni lenți, studiindu-se distribuția vitezelor electronilor înainte și după ciocnire.

Dacă ciocnirile electron - atom sunt elastice, atunci repartiția vitezelor electronilor după ciocnire rămâne nemodificată, iar dacă ciocnirile sunt inelastice, o parte din electroni își pierd energia, cedând-o atomilor cu care s-au ciocnit și ca urmare distribuția vitezelor se modifică.

În fig. 3.9 este prezentată schema aparatului folosit de Franck și Hertz: un balon vidat ce are trei electrozi, filamentul (F), grila (G) și anodul (A).

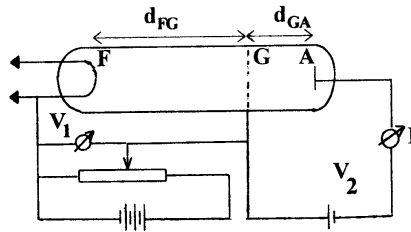


Figura 3.9: Schema dispozitivului Franck-Hertz.

Electronii emiși de filamentul F sunt accelerați în spațiul F - G de diferența pozitivă de potențial V_1 , dobândind astfel energia $mv^2/2 = eV_1$. După ce au trecut prin grila G ei sunt colectați de anod, determinând un curent I . Anodul este menținut la un potențial negativ mic V_2 ($|V_2| < V_1$) în raport cu grila. Acest potențial are rolul de

a reduce ușor energia cinetică a electronilor fără a-i opri înainte de colectare. Balonul, inițial vidat, este apoi umplut cu vapori de Hg la presiunea $p \sim 1$ mmHg, astfel că $d_{GA} < \tilde{\lambda} < d_{FG}$. Se mărește treptat potențialul V_1 începând de la zero și se măsoară curentul I . În absența atomilor de gaz $I = f(V_1)_{V_2}$ este o caracteristică obișnuită, curent-tensiune, a unui tub electronic. Dacă în balon sunt prezenți atomi de Hg curba prezintă scăderi bruște ale intensității curentului, fig.3.10, pentru valori ale potențialului V_1 de 4,1; 9; 13,9V

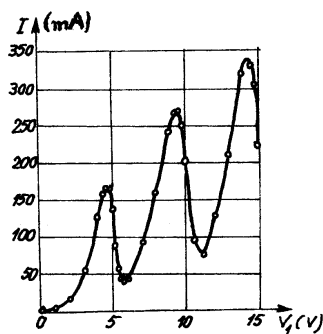


Figura 3.10: Curba curent - tensiune în experiența Franck-Hertz.

Remarcăm că diferența valorilor consecutive ale potențialului V_1 , pentru care se obțin maxime este același 4,9 eV.

Obținerea primului maxim la 4,1 V (în loc de 4,9 V) se datorează diferenței de potențial de contact V_c care deplasează întreaga curbă cu V_c , dar păstrează diferența dintre maxime.

Prezența maximelor pe curba $I = f(V_1)_{V_2}$ este consecința introducerii atomilor de mercur în balon și este datorată ciocnirilor electron - atom.

Pentru viteze ale electronilor mai mici decât o valoare critică (energie $< 4,9$ eV) ciocnirile electron - atom sunt elastice. Întrucât masa

atomilor de mercur este mult mai mare decât cea a electronilor nu există practic transfer de energie de la electron la atom și în consecință curentul I nu este modificat de prezența atomilor de mercur.

Dacă vitezele electronilor sunt egale sau puțin mai mari decât o valoare critică (energii $\geq 4,9$ eV) atunci ciocnirile electron - atom sunt inelastice. Electronul transferă unui atom energia \tilde{E}_1 trecându-l într-o altă stare staționară de energie internă. Energia cinetică a electronului, după ciocnire, va fi:

$$\frac{mv^2}{2} = eV_1 - \tilde{E}_1 \quad (3.106)$$

Dacă $eV_1 = \tilde{E}_1$ sau puțin mai mare, atunci potențialul întârziator V_2 va fi suficient pentru a împiedica electronii să ajungă la anod, fapt ce atrage scăderea intensității curentului.

Crescând din nou treptat V_1 , energia cinetică a electronilor va deveni suficientă pentru a învinge câmpul de frânare dintre anod și grilă și ca urmare intensitatea curentului crește din nou.

Pentru energii ale electronilor egale cu $2\tilde{E}_1, 3\tilde{E}_1$ etc. se produc din nou ciocniri inelastice curentul scăzând brusc.

În ciocnirile inelastice ale electronilor cu atomii, la energii mai mari decât \tilde{E}_1 , pierderea de energie a electronilor se datorează fie ciocnirii succesive cu mai mulți atomi de mercur, în urma cărora aceștia sunt trecuți pe prima stare excitată, fie ciocnirii cu un atom de mercur care este trecut pe nivele excitate superioare.

Concluzia fundamentală, care se desprinde din experimentul Franck și Hertz, este că ciocnirile dintre electroni și atomi devin inelastice doar atunci când energia pe care electronii o pot transfera atomilor corespunde unei stări de energie internă a atomului; cu alte cuvinte doar atunci când se poate modifica starea de energie internă a atomilor.

Înseamnă că energia internă a atomului nu variază continuu, ci discret.

Existența stărilor discrete de energie ale atomului este confirmată și de faptul că atomii de mercur, excitați prin bombardarea cu electroni cu energia de 4,9 eV, la revenire emit radiația cu lungimea de undă de 2537 Å care este lungimea de undă a fotonilor cu energia de 4,9 eV. Dispozitivul Franck și Hertz permite determinarea doar a primului nivel de excitare al atomilor de mercur. Cu un dispozitiv modificat aceștia au reușit determinarea și a altor nivele excitate.

3.8.2 Potențiale critice. Potențiale de ionizare.

Instalațiile moderne de ciocniri electron - atom permit determinarea tuturor nivelelor energetice ale atomului. Schema unei astfel de instalații este prezentată în fig. 3.11

Ea este alcătuită din trei părți principale: instalația pentru crearea fasciculului de electroni, camera de ciocnire și analizorul.

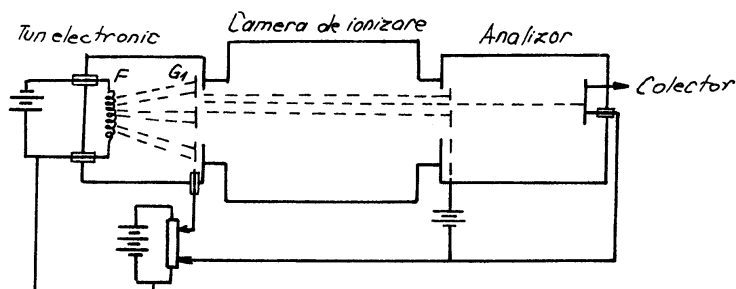


Figura 3.11: Schema unei instalații de ciocniri electron-atom.

Tunul electronic este format dintr-un filament care, prin încălzire, emite un număr mare de electroni cu viteze mici, electroni care sunt apoi accelerați de grila G, legată la un potențial pozitiv. La ieșirea din tun electronii sunt colimați de o diafragmă. Tunul electronic este vidat.

Camera de ionizare conține un gaz la presiune scăzută de 0,01 mmHg.

Analizorul are rolul determinării distribuției energiei cinetice a electronilor care trec prin cameră. Un analizor foarte simplu este format dintr-un colector legat la un potențial negativ variabil.

Experiențele relevă existența unui sistem discret de nivele energetice ale atomului. Ciocnirile inelastice electron - atom se produc numai la anumite valori de prag ale energiei electronilor $\tilde{E}_1, \tilde{E}_2, \tilde{E}_3, \dots$, specifice tipului de atomi de gaz din camera de ciocnire.

Aceste ciocniri inelastice au ca efect "trecerea" atomilor în stări de energie internă bine determinată: E_2, E_3, E_4, \dots

Energiile de prag $\tilde{E}_1, \tilde{E}_2, \tilde{E}_3, \dots$ se numesc potențiale critice de excitare (termenul de potențial se referă la potențialul accelerator care este măsurat în volți, dar în practică potențialele de excitare se exprimă în general în electron volți).

Diferența dintre potențialele de excitare succesive scade repede, astfel încât ele nu se mai pot deosebi prin analiza distribuției energiei cinetice a electronilor la ieșire. În acest caz se face apel la analiza produșilor secundari din ciocniri.

Dacă energia electronilor care bombardează atomii depășește o valoare \tilde{E}_I mai mare decât energiile $\tilde{E}_1, \tilde{E}_2, \tilde{E}_3, \dots$ atunci în camera de ciocnire apar ioni pozitivi care pot fi puși în evidență prin introducerea unei grile încărcată negativ. Această valoare \tilde{E}_I se numește potențial de ionizare al atomului și el coincide cu valoarea potențialului determinat prin efect fotoelectric.

3.8.3 Diagrama nivelelor energetice

Sistemul de nivele energetice ale atomului este adesea reprezentat grafic sub forma unei scheme, într-o scară liniară verticală a energiei, numită diagrama nivelelor energetice (fig.3.12).

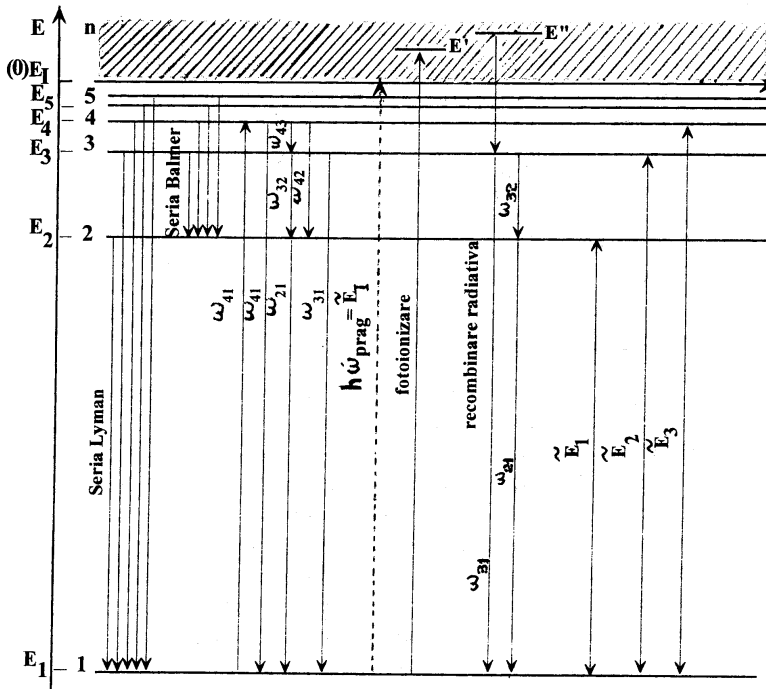


Figura 3.12: Diagrama nivelelor energetice.

O astfel de diagramă este utilă în explicarea spectrelor de linii și a proceselor de interacțiune atom - electron și atom - radiație electromagnetică. În această diagramă liniile orizontale reprezintă nivelele energetice, iar săgețile verticale tranzițiile dintre două nivele. Starea staționară cu energia cea mai mică este starea fundamentală, celelalte sunt stări excitate.

Pe o astfel de diagramă se observă că o serie spectrală este rezultatul tranzițiilor de dezexcitare de pe nivele excitate diferite, pe același nivel inferior. Pe figură sunt reprezentate două serii spectrale care

pentru atomul de hidrogen sunt seriile Lyman și Balmer.

Să presupunem că datorită bombardării cu electroni, atomii unui element aflați în starea fundamentală sunt trecuți în starea excitată E_4 . După un timp, atomul aflat în starea excitată se dezexcită. Dezexcitarea se poate face, fie direct pe starea fundamentală, cu emiterea unui foton cu frecvența $\omega_{41} = (E_4 - E_1)/\hbar$, fie folosind nivelele intermediare (dezexcitare în cascadă) cu emiterea (dacă toate tranzițiile sunt posibile) fotonilor de frecvențe:

$$\omega_{43} = \frac{E_4 - E_3}{\hbar}; \quad \omega_{31} = \frac{E_3 - E_1}{\hbar}; \quad \omega_{32} = \frac{E_3 - E_2}{\hbar} \quad (3.107)$$

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}; \quad \omega_{42} = \frac{E_4 - E_2}{\hbar} \quad (3.108)$$

Vom vedea ulterior că nu toate tranzițiile se realizează practic.

Să considerăm acum că atomul a fost excitat pe nivelul E_4 nu prin bombardare cu electroni lenți ci prin absorbția unei radiații de frecvență ω_{41} . Ce va emite atomul la dezexcitare? Evident fotonii de frecvențe : $\omega_{41}, \omega_{43}, \omega_{31}, \omega_{32}, \omega_{42}, \omega_{21}$ toți cu frecvențele $\omega \leq \omega_{41}$. Fenomenul prin care se emit radiații cu frecvența care nu depășesc frecvența radiației absorbite se numește *fluorescență*.

Liniile spectrale de emisie și absorbție tind în regiunea frecvențelor înalte către o limită ω_{prag} care corespunde nivelelor de energie pe care electronul este din ce în ce mai slab legat de restul atomului. Energia $\hbar\omega_{prag} = \tilde{E}_I$ realizează separarea electronului din atom și se numește potențial de ionizare.

Nivelul de ionizare E_I reprezintă cea mai mică energie la care ionul pozitiv și electronul pot exista complet separat unul de celălalt. Pentru energii ale atomului $E \geq E_I$ nu mai avem de-a face cu atomul neutru, ci cu un sistem format din ionul pozitiv și electron. Dacă discutăm spectrul energetic al sistemului ion pozitiv - electron, atunci putem spune că pentru $E > E_I$ spectrul este continuu, iar pentru $E < E_I$

spectrul este discret (stările legate ale sistemului ion pozitiv - electron). Spunem deci că E_I reprezintă valoarea limită care separă spectrul discret de spectrul continuu.

În fizica atomică, nivelului de ionizare E_I i se atribuie prin convenție valoarea zero pe scara energetică, ceea ce înseamnă că toate stările legate au valori negative.

Experimentele de ciocnire electron - atom permit determinarea diferențelor de energie \tilde{E}_i dintre fiecare nivel și nivelul fundamental. Valoarea absolută E_i a energiei nivelelor nu se poate preciza decât dacă se cunoaște valoarea energiei acestui nivel.

Urmărind variația potențialului de ionizare la elementele tabelului periodic se constată că ele respectă periodicitatea proprietăților chimice, având valorile cele mai ridicate la atomii gazelor inerte (~ 24 eV) și cele mai scăzute la atomii metalelor alcaline (3-6 eV).

Pentru frecvențe ale fotonilor absorbiți de atomi, $\omega > \omega_{prag}$, spectrele atomice (de linii) de emisie sau absorbție se transformă în spectre continue.

Dacă un atom aflat în starea fundamentală absoarbe un foton de frecvență $\omega > \omega_{prag}$, deci de energie $\hbar\omega = E' - E_1$, el trece de pe nivelul fundamental pe starea de energie E' . Această stare de energie este o stare nelegată a atomului și corespunde sistemului format din ionul pozitiv și electronul cu energia cinetică $E' - E_I$. S-a produs fenomenul de fotoionizare a atomului.

Specrele continue de emisie sunt determinate, în principal, de radiațiile emise în procesul invers fotoionizării, adică în procesele de recombinare radiativă ion pozitiv - electron.

Dacă un electron de energie $E'' - E_I$ ciocnește ionul pozitiv în repaus, atunci sistemul efectuează o tranziție pe un nivel energetic al atomului, să presupunem E_3 , cu emiterea unui foton de energie $E'' - E_3$. Din starea excitată E_3 atomul ajunge în starea fundamentală, emițând fie un foton de energie $E_3 - E_1$, fie doi fotoni de energii $E_3 - E_2$ și $E_2 - E_1$.

Astfel de spectre continue de emisie sau absorbție se observă în gazele puternic ionizate sau în plasmă. Ele sunt însoțite și de spectre datorate tranzițiilor "liber - liber" în care electronul liber, nelegat, se supune, pentru scurt timp, atracției ionului pozitiv formând combinații nestabile.

Tranzițiile "liber - liber" se realizează între diferite stări staționare ale acestor combinații de viață scurtă, cu transfer de energie fie câmpului, fie de la câmpul electromagnetic. Astfel de tranziții se produc și între combinații nestabile formate de electroni cu atomi neutri.

Să presupunem că un atom, aflat în starea fundamentală, absoarbe un foton de frecvență ω_0 și în urma acestui proces atomul trece într-o stare excitată. Ce se întâmplă dacă iradiem atomul cu radiație cu frecvența ω foarte apropiată de ω_0 ? Conform postulatului Bohr atomul ar trebui să nu absoarbă energia. Rezultatul experienței indică însă absorbția radiației de către atom cu toate că ω diferă ușor de ω_0 . Dar aceasta înseamnă că lărgimea liniei spectrale de absorbție este finită.

S-a observat că și liniile din spectrul de emisie au lărgime finită, aceeași cu lărgimea liniei din spectrul de absorbție. Este vorba de lărgimea naturală a liniilor spectrale, fără a lua în discuție fenomenele care o pot modifica.

Dar lărgimea finită a liniilor spectrale este o consecință a faptului că nivelele energetice au lărgime finită. Acest fapt ne duce la ideea că postulatul orbitelor staționare de energie nu este complet adevărat, nivelele de energie (exceptând nivelul fundamental) au o lărgime finită.

3.9 Modelul atomic Bohr-Sommerfeld

Bohr a considerat că electronul se mișcă în atom pe o orbită circulară. Dar soluția generală a problemei Kepler este o conică, cercul fiind un caz particular.

Sommerfeld, considerând că nimic nu împiedică electronul să se

miște în atom pe o elipsă, extinde teoria lui Bohr la cazul orbitelor eliptice.

Pentru a găsi ecuația traiectoriei electronului în atom considerăm cazul nucleului infinit greu. Alegând sistemul de coordonate polare cu originea în nucleu, poziția electronului la un moment dat este descrisă de distanța r până la originea sistemului și de unghiul polar φ . Interacțiunea electron - nucleu este coulombiană. Dacă Ze este sarcina nucleului, atunci energia potențială de interacțiune este: $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$.

Utilizând legile de conservare a energiei:

$$E = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \text{const.} \quad E < 0 \quad (3.109)$$

și momentului cinetic:

$$L = mr^2\dot{\varphi} = \text{const.} \quad (3.110)$$

pentru electron (cu masa m), se obține:

$$\left(\frac{dr}{d\varphi} \frac{L}{mr^2}\right)^2 = \frac{2E}{m} - \frac{L^2}{m^2 r^2} + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mr} \quad (3.111)$$

Substituția $\rho = 1/r$ conduce la ecuația:

$$\left(\frac{d\rho}{d\varphi}\right)^2 = \frac{2Em}{L^2} - \rho^2 + \frac{2e^2 Zm}{4\pi\epsilon_0 L^2} \rho \quad (3.112)$$

Derivăm (3.112) în raport cu φ și obținem:

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} + \rho - \frac{e^2 Zm}{4\pi\epsilon_0 L^2} = 0 \quad (3.113)$$

Ca soluție a acestei ecuații diferențiale neomogene de ordinul doi luăm:

$$\rho = C \cos \varphi + \frac{Ze^2 m}{4\pi\epsilon_0 L^2} \quad (3.114)$$

în care C este o constantă de integrare.

Notând:

$$p = \frac{4\pi\varepsilon_0 L^2}{Ze^2 m} \quad \text{și} \quad \varepsilon = Cp = C \frac{4\pi\varepsilon_0 L^2}{e^2 m Z} \quad (3.115)$$

obținem:

$$r = \frac{1}{\rho} = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \quad (3.116)$$

care este ecuația unei conice cu parametrul p și excentricitatea ε .

Pentru ca mișcarea să fie periodică (toate punctele să se afle la distanțe finite) trebuie ca numitorul relației (3.116) să nu se anuleze adică $|\varepsilon| < 1$. Acesta este cazul unei elipse care are cele două semiaxe date de relațiile:

$$a = \frac{p}{1 - \varepsilon^2} \quad \text{și} \quad b = \frac{p}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \quad (3.117)$$

Introducând în (3.112) pe ρ dat de (3.116) și având în vedere relațiile (3.115) obținem:

$$\varepsilon = \sqrt{1 + \frac{2E}{m} \left(\frac{4\pi\varepsilon_0 L}{Ze^2} \right)^2} = \sqrt{1 - \frac{2|E|}{m} \left(\frac{4\pi\varepsilon_0 L}{Ze^2} \right)^2} < 1 \quad (3.118)$$

întrucât $E < 0$ în cazul electronului.

Deci traiectoria electronului în atom este o elipsă cu nucleul într-unul din focare.

Mai remarcăm din (3.118) că valorile energiei electronului în atomul Bohr Sommerfeld depinde doar de semiaxa mare a :

$$E = -\frac{Ze^2}{2(4\pi\varepsilon_0)a} \quad (3.119)$$

fiind identice cu cele din teoria lui Bohr, doar că, în locul razei r a orbitei circulare acum apare semiaxa mare.

Întrucât mișcarea electronului pe elipsă este descrisă de două grade de libertate (r și φ), vor exista două condiții de cuantificare:

$$\oint p_r dr = n_r h \quad (3.120)$$

$$\oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi h \quad (3.121)$$

cu n_r - număr cuantic radial și n_φ - număr cuantic azimutal.

Deoarece $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi} = L = const.$ cea de-a doua condiție de cuantificare (3.121) este identică cu condiția de cuantificare Bohr pentru orbitele circulare.

$$L = n_\varphi \hbar \quad (3.122)$$

Efectuarea integralei din prima condiție de cuantificare (3.120) necesită calcule mai lungi. Să înlocuim mai întâi:

$$p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \quad (3.123)$$

în (3.120):

$$\oint m\dot{r} dr = n_r h \quad (3.124)$$

Apoi să folosim ecuația traiectoriei(3.116) :

$$\int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = \frac{n_r h}{L} = \frac{n_r}{n_\varphi} 2\pi \quad (3.125)$$

sau

$$\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = \frac{2\pi}{\varepsilon^2} \frac{n_r}{n_\varphi} \quad (3.126)$$

Integrând prin părți integrala din membrul stâng al egalității (3.126) se obține:

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = - \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi}{\varepsilon(1 + \varepsilon \cos \varphi)} d\varphi \quad (3.127)$$

Împărțind domeniul de integrare $(0, 2\pi)$ în $(0, \pi)$ și $(\pi, 2\pi)$ obținem:

$$I = -\frac{1}{\varepsilon} [I(\varepsilon) - I(-\varepsilon)] \quad (3.128)$$

cu

$$I(\varepsilon) = \oint_0^\pi \frac{\cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} d\varphi \quad \text{și} \quad I(-\varepsilon) = \oint_0^\pi \frac{\cos \varphi}{1 - \varepsilon \cos \varphi} d\varphi \quad (3.129)$$

Efectuând integrala $I(\varepsilon)$ se obține:

$$I(\varepsilon) = \frac{\pi}{\varepsilon} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \right) \quad (3.130)$$

Atunci integrala I din (3.128) va fi:

$$I = \frac{2\pi}{\varepsilon^2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right) \quad (3.131)$$

Înlocuind această valoare a integralei I în condiția de cuantificare (3.126) obținem:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} = \frac{n_r}{n_\varphi} + 1 \quad (3.132)$$

Am obținut astfel că electronului din atomul Bohr-Sommerfeld îi sunt accesibile numai acele traiectorii eliptice a căror excentricitate satisface condiția (3.132) și pe care valoarea momentului cinetic al electronului este un multiplu întreg de \hbar .

Orbitele staționare, în modelul Bohr-Sommerfeld, sunt determinate de două numere întregi: n_r și n_φ . Suma lor este tot un număr întreg:

$$n = n_r + n_\varphi \quad (3.133)$$

Ca urmare, condiția de cuantificare (3.132) se poate scrie:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} = \frac{n}{n_\varphi} \quad (3.134)$$

Să folosim aceste condiții de cuantificare pentru calculele semiaxelor elipsei și ale energiei.

Semiaxa mare a elipsei, a , se va calcula cu ajutorul relațiilor (3.115), (3.117) și (3.134):

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2Z} \cdot n^2 \quad (3.135)$$

Să înlocuim această valoare în expresia (3.119) a energiei:

$$E_n = -\frac{Z^2e^4m}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.136)$$

Formula nivelelor energetice în atomul Bohr-Sommerfeld coincide cu cea din modelul Bohr. În această privință modelul Bohr-Sommerfeld nu aduce nimic nou. El nu îmbunătățește cu nimic explicarea spectrelor atomice, față de cea dată de modelul lui Bohr.

Întrucât singurul element nou este dat de forma eliptică să vedem care este dependența traiectoriei eliptice de numerele cuantice.

Relația (3.135) care ne dă semiaxa mare, indică dependența acesteia doar de numărul cuantic principal, la fel deci cu energia.

Să exprimăm și semiaxa mică, b , folosind (3.115), (3.117) și (3.134):

$$b = \frac{\hbar^2(4\pi\epsilon_0)}{mc^2Z} n \cdot n_\varphi \quad (3.137)$$

Dacă folosim valoarea a_0 a razei primei orbite Bohr în atomul de hidrogen ca unitate de măsură pentru lungime, semiaxele a și b se pot exprima ca:

$$a = a_0 \frac{n^2}{Z} = \frac{n^2}{Z} (u.a.) \quad (3.138)$$

și

$$b = a_0 \frac{nn_\varphi}{Z} = \frac{nn_\varphi}{Z} (u.a.) \quad (3.139)$$

În timp ce semiaxa mare depinde numai de numărul cuantic principal n , semiaxa mică depinde și de n_φ - numărul cuantic azimutal.

Aceasta este deosebirea esențială față de modelul Bohr. În timp ce, în modelul Bohr unei energii date E_n îi corespunde o singură orbită circulară, în modelul Bohr-Sommerfeld unei energii E_n îi corespund mai multe orbite staționare, toate având aceeași semiaxă mare, dar deosebindu-se prin valoarea semiaxei mici.

Dacă $n_\varphi = 0$, elipsa degenerază într-o dreaptă, lucru imposibil în cazul mișcării electronului în atom pentru că acesta ar trebui să treacă prin nucleu. Înseamnă că, pentru n_φ trebuie exclusă valoarea zero:

$$\begin{aligned} n_\varphi &= 1, 2, \dots, n \\ n_r &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \end{aligned} \quad (3.140)$$

Rezultă că, pentru un număr cuantic n dat, deci o energie și o semiaxă mare date, corespund n elipse ce diferă prin valorile semiaxelor mici. Electronul având aceeași energie poate alege ca traiectorie oricare din cele n elipse. Spunem că nivelul energetic este degenerat, gradul de degenerare fiind n (numărul de traiectorii ce corespund aceleiași energii).

Să considerăm câteva exemple:

$$\begin{aligned} n &= 1 & a &= a_0/Z & (3.141) \\ n_\varphi &= 1 & b &= a_0/Z & (\text{cerc}) \end{aligned}$$

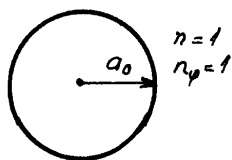


Figura 3.13: Cerc.

Pentru $n = 2$, $n_\varphi = 1$, $a = 4a_0/Z$, $b = 2a_0/Z$ (elipsă)
 iar pentru $n = 2$, $n_\varphi = 2$, $a = 4a_0/Z$, $b = 4a_0/Z$ (cerc)

3.9.1 Cuantificarea spațială

Să considerăm mișcarea electronului nu în plan, ci în spațiul tridimensional. Poziția sa va fi caracterizată de trei coordonate sferice r , θ și Ψ legate de coordonatele carteziene x , y , z prin relațiile:

$$x = r \sin \theta \cos \Psi, \quad y = r \sin \theta \sin \Psi, \quad z = r \cos \theta \quad (3.142)$$

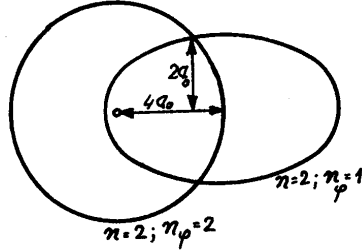


Figura 3.14: Cerc și elipsă.

Vor exista în acest caz trei condiții de cuantificare:

$$\oint p_r dr = n_r h; \quad \oint p_\theta d\theta = n_\theta h, \quad \text{și} \quad \oint p_\Psi d\Psi = n_\Psi h \quad (3.143)$$

în care:

$$p_r = \partial T / \partial \dot{r}; \quad p_\theta = \partial T / \partial \dot{\theta}, \quad \text{și} \quad p_\Psi = \partial T / \partial \dot{\Psi} \quad (3.144)$$

Expresia energiei electronului în atom va fi:

$$E = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\Psi}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.145)$$

Ca urmare:

$$p_r = m\dot{r}; \quad p_\theta = mr^2\dot{\theta} \quad \text{și} \quad p_\Psi = mr^2 \sin \theta \dot{\Psi} \quad (3.146)$$

Întrucât coordonata Ψ nu intră în expresia lui E , ea este o coordonată ciclică, deci impulsul p_Ψ asociat ei este constant și

$$\oint p_{\Psi} d\Psi = p_{\Psi} \int_0^{2\pi} d\Psi = n_{\Psi} h \quad (3.147)$$

sau

$$p_{\Psi} = n_{\Psi} \hbar \quad (\text{sau } p_{\Psi} = L_z = n_{\Psi} \hbar) \quad (3.148)$$

Să examinăm acum fig.3.15. Deoarece Ψ este coordonata care caracterizează mișcarea proiecției electronului de-a lungul ecuatorului, impulsul p_{Ψ} asociat ei coincide cu componenta momentului cinetic L pe axa z . Având în vedere relația de cuantificare (3.148) înseamnă că nu este posibilă orice orientare a elipsei în spațiu, ci numai anumite orientări, pentru care componenta momentului cinetic pe axa z să fie un multiplu întreg de \hbar . Alegerea axei z se face de obicei în raport cu direcția unui câmp magnetic exterior.

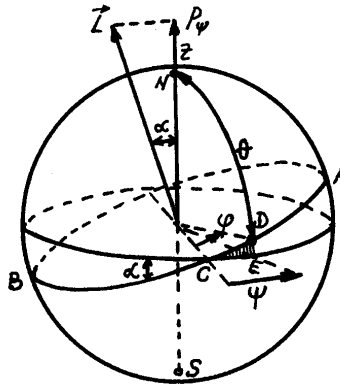


Figura 3.15: Cuantificarea spațială a orbitei.

Presupunem că planul traiectoriei face cu planul xOy (ecuatorial) unghiul α , ale cărui valori posibile sunt date de relația:

$$\cos \alpha = \frac{p_{\Psi}}{\left| \vec{L} \right|} = \frac{n_{\Psi} \hbar}{n_{\varphi} \hbar} = \frac{n_{\Psi}}{n_{\varphi}} \quad (3.149)$$

Relația (3.149) indică cuantificarea spațială a orbitei, ea depinde de două numere cuantice n_{Ψ} și n_{φ} .

Să introducem în locul numărului n_{Ψ} care este strict pozitiv numărul întreg m care poate lua și valori negative ($n_{\Psi} = |m|$)

$$\cos \alpha = m/n_{\varphi} \quad (3.150)$$

Întrucât valorile întregi pe care le ia $\cos \alpha$ sunt $(-1, 0, 1)$, m ia toate valorile întregi cuprinse între $(-n_{\varphi}, \dots, 0, \dots, n_{\varphi})$.

De exemplu, pentru $n_{\varphi} = 1$, $m = -1, 0, 1$, iar pentru $n_{\varphi} = 2$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$. Numărul de orientări posibile ale elipsei în spațiu este $2n_{\varphi} + 1$. Acesta este de fapt numărul de valori pe care le poate lua m , care este numit *număr cuantic magnetic*, pentru că degenerarea nivelelor energetice după n_{φ} se ridică la introducerea atomului într-un câmp magnetic. Avem acum pe lângă relația de cuantificare a mărimii momentului cinetic $\left| \vec{L} \right| = n_{\varphi} \hbar$ și cuantificarea componentei pe direcția câmpului

$$L_z = P_{\Psi} = m \hbar \quad (3.151)$$

Se poate demonstra că cele două numere cuantice: ecuatorial n_{θ} și longitudinal n_{Ψ} sunt legate prin numărul cuantic azimutal n_{φ} (de la cuantificarea în plan) prin relația:

$$n_{\varphi} = n_{\theta} + n_{\Psi} \quad (3.152)$$

Aceasta înseamnă că formula nivelelor energetice (3.136) își păstrează forma:

$$E_n = - \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = - \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{(n_r + n_\theta + n_\Psi)^2} \quad (3.153)$$

Chiar dacă se ia în considerare orientarea spațială a orbitei, nivelele energetice rămân nemodificate, dar degenerarea crește, fiind dată acum de valorile a două numere cuantice n_θ și n_Ψ , în timp ce la mișcarea în plan ea era dată doar de n_φ .

Dacă atomul este introdus într-un câmp magnetic, degenerarea după $n_\Psi (\equiv |m|)$ dispare, nivelele energetice corespunzătoare orbitelor orientate diferit în spațiu fiind diferite. Acest fenomen de despicare a nivelelor energetice la introducerea atomilor în câmp magnetic (efect Zeeman) îl vom prezenta în paragrafele următoare.

Luând în considerare variația relativistă a masei electronului cu viteza, Sommerfeld arată că degenerarea după n_φ se ridică. Traectoria electronului este și în acest caz o elipsă care se rotește cu o viteză unghiulară foarte mică în jurul focarului (axa mare se rotește în planul elipsei în jurul focarului). Formula nivelelor energetice conține pe lângă termenul de tip Balmer și un termen dependent de două numere cuantice: n și n_φ .

$$E = - \frac{RhcZ^2}{n^2} + \varepsilon(n, n_\varphi) \quad (3.154)$$

Termenul suplimentar $\varepsilon(n, n_\varphi)$ produce o despicare suplimentară a termenului Balmer după valorile lui n_φ . Cu o astfel de formulă a nivelelor energetice Sommerfeld explică structura fină a spectrelor atomilor hidrogenoizi. Relația găsită de Sommerfeld pentru nivelele energetice ale electronului relativist (3.154) a fost verificată de Fowler și Paschen în spectrul He^+ . S-a găsit că formula seriilor spectrale obținută pe baza relației (3.154) este foarte apropiată de cea experimentală. Deși s-a apropiat mult de cauza structurii fine Sommerfeld

nu a reușit să dea explicația completă. Aceasta va fi dată în teoria cuantică relativistă a lui Dirac.

3.10 Principiul de corespondență

Postulatele introduse de Bohr pentru descrierea structurii atomice sunt în totală contradicție cu fizica clasică. Ele sugerează necesitatea realizării la scară atomică a unei alte descrieri decât cea clasică, descrierea cuantică. Utilizarea acestor postulate a arătat că mărimi ca: energia, viteza, momentul cinetic, etc. ale electronului în atom sunt cuantificate. Aceleași mărimi în cazul unei particule macroscopice au un spectru continuu de valori. Se pune întrebarea firească: când trecem și cum trecem de la o descriere la cealaltă? Putem obține un răspuns imediat în cazul particular al atomului lui Bohr.

În conformitate cu acest model, frecvența radiației emise de un electron când trece de pe o orbită cu numărul cuantic n_i , pe o orbită cu număr cuantic n_f este:

$$\omega_c = 2\pi c \tilde{\nu}_{fi} = \frac{m}{2\hbar^3} \left(\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3.155)$$

După teoria clasică Maxwell-Lorentz frecvența radiației emise de electron este egală cu frecvența mișcării sale periodice pe orbita circulară de rază r :

$$\omega_{cls} = v/r \quad (3.156)$$

Înlocuind în această relație viteza v a electronului pe orbita n_i (3.75) și raza acestei orbite (3.73) obținem:

$$\omega_{cls} = \frac{m}{\hbar^3} \left(\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n_i^3} \quad (3.157)$$

Constatăm că ω_{cls} se deosebește puternic de ω_c . Să găsim domeniul numerelor cuantice pentru care ω_c trece în ω_{cls} . În acest scop rescriem (3.155) în forma:

$$\omega_c = \frac{m}{2\hbar^3} \left(\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{n_i + n_f}{n_f^2 n_i^2} (n_i - n_f) \quad (3.158)$$

Pentru numere cuantice mari ($n_i, n_f \gg 1$) și $n_i - n_f = 1$, $n_i \approx n_f$

$$\lim_{n_i, n_f \gg 1} \omega_c = \frac{m}{\hbar^3} \left(\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n_i^3} = \omega_{cls} \quad (3.159)$$

Am găsit că, în domeniul numerelor cuantice mari, frecvența cuantică tinde către cea clasică. Mai mult, dacă $n_i - n_f = 2, 3, \dots$ se obțin armonicile $2\omega_{cls}, 3\omega_{cls} \dots$. Această relație obținută între frecvența clasică și cea cuantică poate fi generalizată pentru toate mărimile. Generalizarea a fost realizată de Sommerfeld pe baza relației de cuantificare care afirmă că pentru orice sistem cuantic acțiunea A trebuie să fie un multiplu întreg de h .

$$A \equiv \oint pdq = nh \quad (3.160)$$

Pentru două stări de numere cuantice n_i și n_f acțiunea sistemului va fi:

$$A_i = n_i h \quad \text{și} \quad A_f = n_f h \quad (3.161)$$

Variația acțiunii la trecerea dintr-o stare în alta este:

$$\Delta A = (n_i - n_f)h \quad (3.162)$$

care pentru două stări vecine ($n_i - n_f = 1$) devine

$$\Delta A = h \quad (3.163)$$

Dacă E_i și E_f sunt energiile corespunzătoare celor două stări n_i și n_f , atunci

$$\omega_c = \frac{E_f - E_i}{\hbar} = \frac{\Delta E}{\hbar} \quad (3.164)$$

sau folosind (3.163):

$$\omega_c = 2\pi \frac{\Delta E}{\Delta A} \quad (3.165)$$

Pentru calculul frecvenței clasice vom folosi din nou cazul oscilatorului armonic liniar cu energia:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + U \quad (3.166)$$

Acțiunea sa va fi:

$$A = \oint p_x dx = \oint \sqrt{2m(E - U)} dx \quad (3.167)$$

Din punct de vedere clasic energia oscilatorului variază continuu, putem în consecință calcula:

$$\frac{dA}{dE} = \oint \frac{mdx}{\sqrt{2m(E - U)}} = \oint \frac{dx}{v_x} = \oint dt = T \quad (3.168)$$

unde $T = 1/\nu_{cls}$ reprezintă perioada de oscilație.

Frecvența clasică va fi:

$$\omega_{cls} = 2\pi \frac{dE}{dA} \quad (3.169)$$

Relația (3.169) se dovedește adevărată pentru orice sistem periodic cu un grad de libertate.

Să remarcăm, în primul rând, că în timp ce pentru mărimile cuantice acțiunea variază discontinuu, pentru mărimile macroscopice ea variază continuu.

Atomismul sistemului se manifestă atâta timp cât acțiunea sistemului este de ordinul de mărime al constantei lui Planck. Dacă masa și dimensiunile sistemului determină o acțiune atât de mare încât h poate fi luat egal cu zero, atunci caracterul discret al acțiunii dispare, iar legile clasice guvernează fenomenele.

În al doilea rând, să observăm că pentru numere cuantice mari $\Delta E \rightarrow 0$ astfel că $\Delta E/\Delta A \rightarrow dE/dA$ adică $\omega_c \rightarrow \omega_{cls}$.

Cu alte cuvinte, în domeniul numerelor cuantice mari rezultatele fizicii cuantice trec în cele ale fizicii clasice. Acesta este un caz particular al unui principiu general din fizică - principiul de corespondență - care indică limitele în care fizica neclasică tinde către cea clasică. Se știe că rezultatele mecanicii relativiste trec în cele ale mecanicii newtoniene în domeniul vitezelor $v \ll c$. Și acesta este un caz particular al principiului de corespondență. Criteriul care stabilește acum trecerea de la tratarea relativistă la cea clasică este viteza luminii în vid.

3.11 Atomi în câmp magnetic

Vom prezenta în acest paragraf două aspecte legate de comportarea atomilor în câmp magnetic: unul datorat momentului magnetic orbital al electronului și celălalt momentului magnetic de spin.

Vom urmări cum se pot interpreta aceste fenomene în cadrul teoriei Bohr.

3.11.1 Momentul magnetic orbital al electronului

În mișcarea sa orbitală electronul atomului Bohr generează un curent electric de intensitate I , iar acesta creează în jurul său un dipol mag-

netic de moment $\vec{\mu}$.

Dacă A este aria delimitată de orbită, atunci momentul magnetic va fi:

$$\vec{\mu} = I \vec{A} = IA \vec{n} \quad (3.170)$$

unde \vec{n} este normala la planul orbitei (fig.3.16).

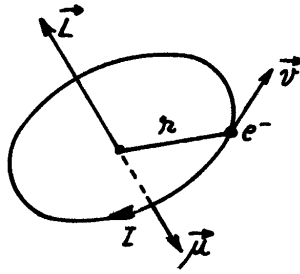


Figura 3.16: Momentele - magnetic și cinetic - orbitale ale electronului în atom.

Dacă electronul se mișcă cu viteza v pe orbita de rază r , atunci intensitatea curentului este:

$$I = \frac{ev}{2\pi r} \quad (3.171)$$

Înlocuind în (3.170) I și $A = \pi r^2$, se obține:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (3.172)$$

unde $\vec{L} = m_e \vec{r} \times \vec{v}$ este momentul cinetic al electronului, iar minusul se datorește sensului opus al curentului electric față de sensul de rotație al electronului pe orbită.

Relația (3.172) exprimă legătura dintre momentul cinetic de rotație și momentul magnetic. Indiferent de modelul atomic, electronul în atom prezintă un moment magnetic orbital asociat momentului cinetic.

În teoria lui Bohr mărimea momentului cinetic de rotație a electronului pe orbită este cuantificată, ea poate lua doar valorile:

$$L = n_\varphi \hbar \quad (3.173)$$

Atunci

$$\vec{\mu} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{L}}{\hbar} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad (3.174)$$

$$|\vec{\mu}| = \mu_B n_\varphi \quad (3.175)$$

cu $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} J/T$ este magnetonul Bohr.

În general, pentru un sistem de electroni ce au momentul cinetic total \vec{J} , momentul magnetic corespunzător $\vec{\mu}$ este antiparalel cu \vec{J} și egal cu:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J} / \hbar \quad (3.176)$$

g este factor giromagnetic.

La introducerea unui atom hidrogenoid într-un câmp magnetic exterior, acesta interacționează cu momentul magnetic tinzând să-l rotească (momentul de rotație este $\vec{\mu} \times \vec{B}$) pentru a-l orienta pe direcția câmpului. Acestei mișcări i se opune momentul cinetic determinat de mișcarea de rotație a electronului pe orbită. Rezultatul este o mișcare de precesie a planului orbitei (fig. 3.17) în jurul direcției câmpului, mișcare în care normala ($\vec{L}, \vec{\mu}$) la planul orbitei descrie un con. Am văzut că această mișcare este cuantificată, numărul de orientări posibile ale orbitei în spațiu fiind $2n_\varphi + 1$.

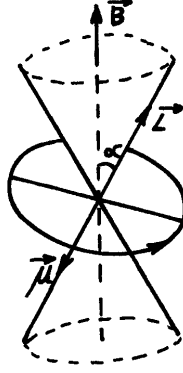


Figura 3.17: Mișcarea de precesie a planului orbitei.

Energia potențială de interacțiune dintre momentul magnetic și câmpul magnetic exterior \vec{B} este:

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.177)$$

și reprezintă o contribuție suplimentară la nivelele energetice ale atomului.

Dacă α este unghiul dintre \vec{B} și \vec{L} atunci:

$$E_{mag} = \frac{eB}{2m_e} |\vec{L}| \cos \alpha \quad (3.178)$$

Folosind relația de cuantificare a momentului cinetic (3.122) și cuantificarea spațială a orbitei eliptice (3.150) energia de interacțiune cu câmpul magnetic devine:

$$E_{mag} = \frac{eB}{2m_e} \hbar m = \mu_B B m \quad (3.179)$$

m - numărul cuantic magnetic, $\vec{B} \parallel Oz$.

Cum m ia $2n_\varphi + 1$ valori înseamnă că nivelul energetic al atomului se despică în $2n_\varphi + 1$ nivele.

Ca urmare, degenerarea legată de orientarea orbitei în spațiu se ridică. Despicarea nivelelor energetice la introducerea atomului în câmp magnetic antrenează desigur modificări în spectrul atomului. Aceste modificări au fost sesizate de Zeeman.

3.11.2 Efectul Zeeman normal

Zeeman (1896) descoperă că atunci când atomii sunt introduși într-un câmp magnetic liniile spectrale se despică. Dacă observarea se face transversal (câmpul magnetic este transversal pe direcția de propagare a luminii) o linie spectrală apare despicată în trei linii polarizate liniar, cea din mijloc paralel cu câmpul, iar extremele perpendicular pe câmp. Când observarea se face longitudinal (câmpul magnetic este paralel cu direcția de propagare a luminii), atunci apar numai două componente (cea din mijloc este absentă) polarizate circular în sensuri opuse.

Acest fenomen a fost numit *efect Zeeman normal*. În anumite situații despicarea liniilor spectrale este mai complexă și acesta este efectul Zeeman anomal. Descoperit înainte de apariția fizicii cuantice, efectul Zeeman normal a fost explicat în cadrul teoriei clasice a lui Lorentz. Studiind mișcarea electronului în câmp magnetic, Lorentz presupune că vibrația sa liniară se descompune în două mișcări circulare de sensuri opuse, perpendiculare pe câmp și o mișcare liniară paralelă cu câmpul. Frecvența uneia din mișcărilor circulare va crește cu o anumită frecvență, iar a celeilalte va scădea cu aceeași valoare.

Vom explica efectul Zeeman cu ajutorul teoriei atomice Bohr. Pentru aceasta vom folosi expresia energiei suplimentare datorată interacțiunii cu câmpul magnetic (3.179):

$$E_{mag} = \frac{eB}{2m_e} \hbar m \quad (3.180)$$

Energia unui nivel energetic E devenind, la introducerea atomului în câmp magnetic:

$$E' = E + E_{mag} = E + \frac{eB}{2m_e} \hbar m \quad (3.181)$$

Să presupunem că ω_0 este frecvența unei linii spectrale în absența câmpului magnetic, datorată tranziției între două nivele E_i și E_f :

$$\omega_0 = \frac{E_i - E_f}{\hbar} \quad (3.182)$$

Dacă atomul se află introdus într-un câmp magnetic exterior B , atunci nivelele energetice E_i și E_f devin:

$$\begin{aligned} E'_i &= E_i + \frac{eB}{2m_e} \hbar m_i \\ E'_f &= E_f + \frac{eB}{2m_e} \hbar m_f \end{aligned} \quad (3.183)$$

unde m_i și m_f sunt numerele cuantice magnetice corespunzătoare celor două stări i și f .

Frecvența radiației emise corespunzător tranziției între nivelele E'_i și E'_f va fi:

$$\omega = \frac{E'_i - E'_f}{\hbar} = \frac{E_i - E_f}{\hbar} + \frac{eB}{2m_e} \hbar \Delta m \quad (3.184)$$

sau

$$\omega = \omega_0 + \frac{eB}{2m_e} \hbar \Delta m \quad (3.185)$$

Notând cu $\omega_L = eB/2m_e = \mu_B B/\hbar$ frecvența Larmoor (frecvența de precesie a planului orbitei) (3.185) devine:

$$\omega = \omega_0 + \omega_L \Delta m \quad (3.186)$$

Pentru a explica despicarea normală a liniilor trebuie să presupunem că Δm nu poate avea decât valorile -1, 0, 1.

$$\Delta m = \pm 1 \text{ rezultă } \omega = \omega_0 \pm \omega_L \quad (3.187)$$

$$\Delta m = 0 \text{ rezultă } \omega = \omega_0 \quad (3.188)$$

În acest mod rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele ale teoriei Lorentz și cu datele experimentale. Acum pare de neașteptat de ce Δm trebuie să ia doar aceste valori; în cadrul teoriei cuantice riguroase se stabilește o regulă care ne arată că sunt posibile doar acele tranziții pentru care $\Delta m = 0, \pm 1$.

Nici teoria Lorentz, dar nici teoria cuantică a lui Bohr nu reușesc să explice efectul Zeeman anomal.

3.11.3 Moment cinetic și magnetic de spin ale electronului. Experimentul Stern-Gerlach

Să urmărim acum un alt experiment legat de comportarea atomilor în câmp magnetic. El a fost realizat de Stern și Gerlach în 1921 și are o importanță deosebită în dezvoltarea fizicii cuantice.

Scopul inițial al experimentului a fost măsurarea momentelor magnetice ale atomilor prin devierea fasciculelor de atomi în câmpuri magnetice.

Schema aparatului utilizat de Stern și Gerlach este prezentată în fig.3.18.

Fasciculul de atomi este produs cu ajutorul cuptorului C , în care, prin încălzirea unei depuneri metalice se obțin vapori ai metalului

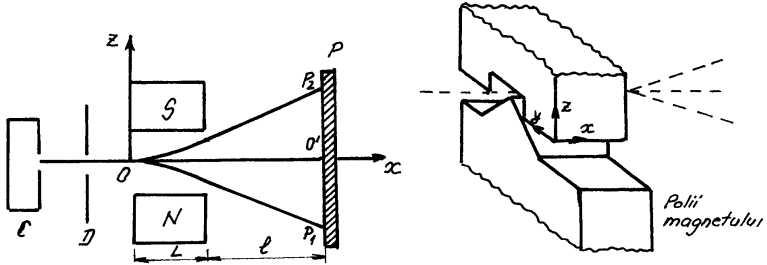


Figura 3.18: Schema aparatului Stern-Gerlach.

respectiv, ce sunt lăsați să treacă în exterior printr-o mică deschidere a cuptorului.

Fasciculul de atomi colimat de diafragma D este trecut printre poli unui magnet care crează (printr-o alegere corespunzătoare a polilor magnetului) un câmp magnetic puternic neomogen pe o regiune de dimensiuni atomice ($10^{-10}m$).

Detecția fasciculului emergent din câmpul magnetic se realizează prin condensarea vaporilor pe placa răcită P . Întregul dispozitiv este închis într-o incintă vidată.

Experiența a fost realizată inițial cu atomi de argint și mai târziu cu atomi de H, Na, Li (în general atomi cu un electron de valență).

Forma depunerii care se obține pe placa P , atunci când în aparat se află atomi de argint este prezentată în fig.3.19, cea ce reprezintă un rezultat surprinzător față de ceea ce se aștepta.

Să analizăm acest experiment, în cadrul teoriei Bohr și să vedem ce rezultat ar fi trebuit să se obțină. Interacțiunea dintre atom și câmpul magnetic \vec{B} se traduce prin interacțiunea câmpului \vec{B} cu momentul magnetic $\vec{\mu}$ al atomului. Energia potențială a acestei interacțiuni este:

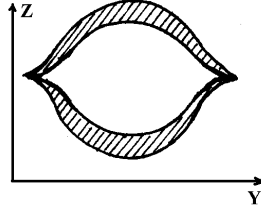


Figura 3.19: Depunerea de argint în experiența Stern-Gerlach.

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.189)$$

Forța cu care câmpul magnetic acționează asupra unui atom este:

$$\vec{F} = -\nabla E_{mag} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \quad (3.190)$$

Având în vedere (3.190) cele trei componente ale forței vor fi:

$$F_x = \mu_z \frac{\partial B}{\partial x}; \quad F_y = \mu_z \frac{\partial B}{\partial y}; \quad F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \quad (3.191)$$

Singura componentă nenulă a forței este F_z . $F_x = F_y = 0$ întrucât $\partial B/\partial x = 0$ - magnetul este simetric în planul xz și $\partial B/\partial y = 0$ datorită efectelor de margine.

Mișcarea atomilor în câmpul magnetic se face doar sub acțiunea componentei $F_z = \mu_z \partial B/\partial z$.

Întrucât, în fluxul incident de atomi, orientarea momentului magnetic $\vec{\mu}$ al atomilor este haotică componenta μ_z a momentului magnetic va avea valori cuprinse în intervalul $-\mu \leq \mu_z \leq \mu$. Ca urmare, pe ecran ar trebui să se obțină o pată simetrică față de punctul O' (punctul în care ajung atomii nedeviați).

Rezultatul experienței arăta clar că pe ecran se obțin două depuneri simetrice față de O' .

Să vedem care este explicația pe care teoria lui Bohr o dă acestui fenomen. Am văzut că, atât mărimea momentului cinetic orbital $|\vec{L}|$, cât și componenta sa pe axa z, L_z sunt cuantificate $|\vec{L}| = n_\varphi \hbar$ și $L_z = m\hbar$.

Numărul cuantic magnetic ia $2n_\varphi + 1$ valori întregi $(-n_\varphi, \dots, 0, \dots, n_\varphi)$.

În consecință proiecția μ_z a momentului magnetic poate lua $(2n_\varphi + 1)$ valori.

Întrucât $n_\varphi = 1, 2, \dots$ numărul de valori pe care le poate lua μ_z este: 3, 5, ... dar niciodată 2 cât este despicarea în cazul experienței Stern-Gerlach realizată cu atomi de argint. Având în vedere rezultatul experienței ar trebui ca $2n_\varphi + 1 = 2$, deci $n_\varphi = 1/2$ adică $|\vec{L}| = \hbar/2$, ceea ce înseamnă că momentul cinetic al atomului ar trebui să fie semiîntreg (în unități atomice) ceea ce teoria lui Bohr nu reușește să explice.

Explicarea acestui rezultat nu este posibilă decât dacă se presupune existența unui alt moment magnetic al electronului căruia îi este asociat acest moment magnetic.

Într-adevăr, explicarea rezultatului experienței Stern-Gerlach nu a fost posibilă decât după ce Uhlenbeck și Goudsmith (1924) au postulat existența unui moment cinetic propriu al electronului numit *moment cinetic de spin* sau mai simplu spin. Componenta pe axa z a acestui moment cinetic nu poate lua decât două valori, pentru că din experiența Stern-Gerlach rezultă că valoarea componentei pe axa z a momentului magnetic asociat nu poate lua decât două valori.

Fie \vec{S} momentul cinetic de spin al electronului, a cărui mărime, la fel ca aceea a mărimii momentului cinetic orbital, este cuantificată, iar proiecția sa pe axa z este de asemenea cuantificată.

Momentul magnetic de spin este legat de momentul cinetic de spin printr-o relație asemănătoare celei de la mișcarea orbitală:

$$\vec{\mu}_S = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (3.192)$$

unde factorul giromagnetic g are valoarea 2 pentru electron. Atât $\vec{\mu}_S$ cât și $(\mu_S)_z$ sunt cuantificate.

Momentul magnetic al electronului este datorat atât momentului magnetic orbital, cât și celui de spin.

Putem acum explica experimentul Stern-Gerlach, dacă presupunem că momentul cinetic (și deci și cel magnetic) orbital al atomilor de argint este zero.

Momentul cinetic total al atomului va fi dat doar de momentul cinetic de spin al electronului de valență. Proiecția sa pe axa z are doar două orientări și în consecință $(\mu_S)_z$ are doar două orientări.

Momentul cinetic de spin reprezintă o proprietate intrinsecă a electronului, la fel ca masa sau sarcina sa.

El este o proprietate de natură cuantică relativistă. În teoria cuantică a spinului vom prezenta relațiile de cuantificare pentru \vec{S} , S_z , $\vec{\mu}_S$, $(\mu_S)_z$.

Să reținem că această proprietate nu este specifică numai electronului și celelalte particule prezintă un moment cinetic propriu, care poate fi egal cu cel al electronului (proton, neutron), poate fi zero (pion), sau poate fi diferit de cel al electronului. Luarea în considerare a spinului electronului ne va permite într-o tratare cuantică să explicăm fenomene ca: efect Zeeman anomal, structura fină a spectrelor, etc.

3.12 Modelul vectorial al atomului

Am văzut că electronul este caracterizat de două momente cinetice: momentul cinetic orbital \vec{l} și momentul cinetic de spin \vec{s} . Ambele momente cinetice sunt cuantificate. După teoria lui Bohr:

$$|\vec{l}| = n_\varphi \hbar \quad \text{cu } n_\varphi = 1, 2, \dots \quad (3.193)$$

$$|\vec{s}| = s\hbar \quad \text{cu } s = 1/2 \quad (3.194)$$

Pentru ca relația (3.193) de cuantificare a lui $|\vec{l}|$ să poată fi utilizată și la termenii fundamentali ai metalelor alcaline numărul cuantic azimutal n_φ este înlocuit cu un alt număr întreg l numit *număr cuantic orbital* sau secundar și care include printre valorile sale și valoarea zero.

Deci

$$|\vec{l}| = l\hbar \quad \text{cu } l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{deci } l = n_\varphi - 1 \quad (3.195)$$

Componentele pe axa z ale momentelor cinetice \vec{l} și \vec{s} vor fi și ele cuantificate:

$$l_z = m\hbar \quad \text{cu } m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l \quad (3.196)$$

$$\text{și } s_z = \pm\hbar/2 \quad (3.197)$$

Să anticipăm, indicând relațiile de cuantificare ale celor două momente cinetice în mecanica cuantică:

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad \text{cu } l=0, 1, 2, \dots \quad (3.198)$$

$$l_z = m\hbar \quad \text{cu } m=-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad \text{cu } s=1/2 \quad (\text{număr cuantic de spin})$$

$$s_z = m_s\hbar \quad \text{cu } m_s = \pm 1/2 \quad (\text{număr cuantic magnetic de spin})$$

Cuantificarea momentelor cinetice \vec{l} și \vec{s} și a proiecțiilor lor pe axa z atrage după sine cuantificarea momentelor magnetice corespunzătoare (orbital și de spin) și a componentelor lor pe axa z.

Dacă un electron are două momente cinetice (orbital și de spin) cât este momentul cinetic total al electronului? Cum calculăm momentul cinetic și magnetic al unui atom?

Pentru a răspunde la aceste întrebări vom face apel la modelul vectorial al atomului. Acest model a fost utilizat în spectroscopie pentru sistematizarea spectrelor atomilor cu mai mulți electroni. El a permis de asemenea explicarea efectului Zeeman anomal și a structurii fine a spectrelor.

Acest model atomic reprezintă un ansamblu de reguli care permit obținerea unor rezultate ce sunt confirmate prin calcule riguroase de mecanică cuantică.

În acest model momentele cinetice, orbital și de spin, ale electronului (și deci și cele magnetice) sunt reprezentate ca niște vectori, putându-se compune ca aceștia.

Spre deosebire de vectorii obișnuiți \vec{l} , \vec{s} , l_z și s_z trebuie să satisfacă relațiile de cuantificare (3.198). Cuantificarea proiecțiilor l_z și s_z pe axa z (care de obicei este luată ca fiind direcția unui câmp magnetic exterior) este denumită cuantificare spațială. Ea ne indică existența doar a anumitor orientări pentru \vec{l} și \vec{s} (deci și $\vec{\mu}$ și $\vec{\mu}_s$).

În conformitate cu modelul vectorial al atomului, dacă presupunem că L este momentul cinetic al atomului, atunci el are bine definite mărimile $|\vec{L}|$ și L_z , dar nedeterminate L_x și L_y . În consecință vectorul \vec{L} va avea ca direcție una din generatoarele conului reprezentat în fig.3.20 (numai în acest caz L_x și L_y sunt nedeterminate, dar media lor este zero).

Am putea presupune că \vec{L} are o mișcare de precesie (rotație uniformă) în jurul axei z ce coincide cu axa conului.

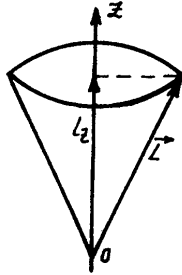


Figura 3.20: Mișcarea de precesie a lui \vec{L} .

Dacă se acționează acum cu un câmp magnetic exterior \vec{B} paralel cu Oz acesta va acționa asupra momentului magnetic $\vec{\mu}$ asociat lui \vec{L} . Presupunem că viteza de precesie este dependentă de B fiind cu atât mai mare cu cât B este mai mare.

Să considerăm două momente cinetice (să presupunem orbitale) \vec{L}_1 și \vec{L}_2 . Ele interacționează între ele prin intermediul momentelor magnetice asociate $\vec{\mu}_1$ și $\vec{\mu}_2$. Să aplicăm un câmp magnetic exterior $\vec{B} \parallel Oz$. Să considerăm două situații:

1) *câmp slab* (interacțiunea dintre momentele cinetice este mai mare decât interacțiunea câmpului cu fiecare dintre ele). În acest caz cele două momente cinetice se însumează formând momentul cinetic total $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ (fig.3.21a). Există două mișcări de precesie: precesia momentelor \vec{L}_1 și \vec{L}_2 în jurul lui \vec{L} și precesia lui \vec{L} în jurul direcției câmpului \vec{B} .

2) *câmp puternic* (interacțiunea dintre cele două momente cinetice este mai mică decât interacțiunea câmpului cu fiecare). În acest caz câmpul rupe cuplajul dintre momentele \vec{L}_1 și \vec{L}_2 și fiecare din ele precesează în jurul lui \vec{B} (fig. 3.21b).

Să folosim aceste noțiuni la aflarea momentului cinetic total al unui

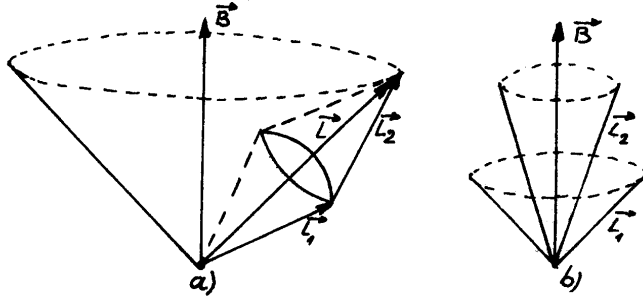


Figura 3.21: Compunerea a două momente cinetice.

atom cu mai mulți electroni. Fie \vec{l}_i și \vec{s}_i momentele cinetice orbitale și momentele cinetice de spin ($i = \overline{1, N}$), N fiind numărul de electroni din atom).

a) Să considerăm cazul în care interacțiunile dintre momentele cinetice orbitale \vec{l}_i și \vec{l}_k cât și între momentele cinetice de spin \vec{s}_i și \vec{s}_k sunt mai puternice decât interacțiunile momentelor \vec{l}_i și \vec{s}_i . Legătura dintre momentele orbital și de spin este o legătură slabă (cuplajul Russel-Saunders sau LS). Acest cuplaj este frecvent întâlnit la atomii ușori. În acest caz momentele cinetice orbitale se cuplează separat formând momentul cinetic total al atomului:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad \text{cu} \quad |\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad (3.199)$$

iar momentele cinetice de spin se însumează formând momentul cinetic de spin total al atomului:

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad \text{cu} \quad |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (3.200)$$

Cele două momente cinetice totale \vec{L} și \vec{S} se compun și formează momentul cinetic total al atomului:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{cu} \quad |\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (3.201)$$

cu J număr cuantic al momentului cinetic total al atomului, L și S numere cuantice ale momentului cinetic orbital respectiv de spin total al atomului.

Având în vedere posibilitatea orientării diferite a vectorilor \vec{L} și \vec{S} numărul cuantic J ia valorile:

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S \quad (3.202)$$

adică J ia $2S + 1$ valori pentru $L \geq S$ și $2L + 1$ valori pentru $L \leq S$.

În fig.3.22 este prezentată compunerea LS pentru un atom cu doi electroni. În acest caz

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2; \quad L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 \quad (3.203)$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad \text{cu} \quad S = s_1 \pm s_2 \quad (0 \text{ sau } 1) \quad (3.204)$$

b) Să considerăm acum că interacțiunea dintre \vec{l}_i și \vec{s}_i este mai puternică decât interacțiunea dintre fiecare tip de momente cuantice. Legătura dintre momentele electronilor atomici este acum puternică. ea se numește legătura sau cuplajul JJ. Această legătură se întâlnește mai ales la atomii grei.

În acest caz mai întâi se compun momentele cinetice orbital și de spin al fiecărui electron formând momentul cinetic total al unui electron (\vec{j}):

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad \text{cu} \quad |\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (3.205)$$

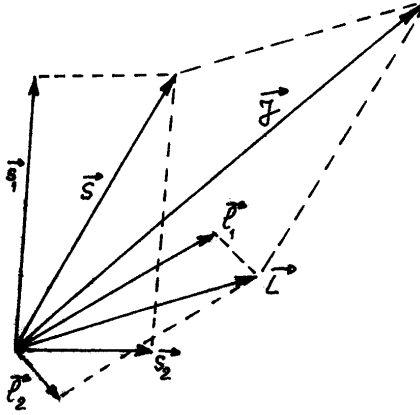


Figura 3.22: Cuplajul LS.

cu j număr cuantic intern.

Momentele cinetice totale ale electronilor se compun apoi și formează momentul cinetic total al atomului:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i \quad \left| \vec{J} \right| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (3.206)$$

În fig.3.23 este prezentat acest cuplaj pentru $i = 2$.

Corespunzător celor două posibilități de cuplare a momentelor cinetice vor exista tot două posibilități de cuplare a momentelor magnetice.

În primul caz momentul magnetic al atomului este:

$$\vec{\mu}_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + \vec{S}) \quad (3.207)$$

iar în al doilea caz:

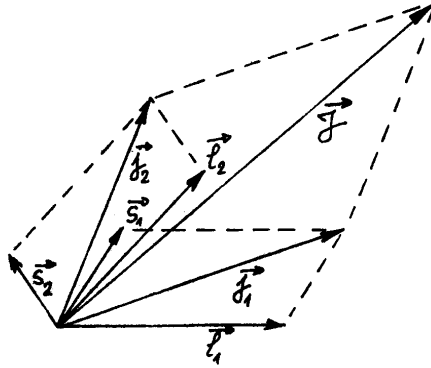


Figura 3.23: Cuplajul JJ.

$$\vec{\mu}_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \sum_{i=1}^N \vec{j}_i \quad (3.208)$$

3.13 Insuficiențele teoriei lui Bohr

Deși o teorie hibridă care a utilizat legile fizicii clasice și o serie de principii noi, în totală contradicție cu fizica clasică, teoria lui Bohr a jucat un rol important în dezvoltarea teoriei atomice.

Marele merit al acestei teorii este că, în ciuda inconsistenței sale, ea a reușit să explice spectrele hidrogenului și ale atomilor hidrogenoizi.

A reușit de asemenea să explice o serie de rezultate experimentale ca: efectul Zeeman normal, spectrele metalelor alcaline, spectrele de raze X, prin extinderea dată de Sommerfeld a încercat explicarea structurii fine a spectrelor. A reprezentat un instrument deosebit de util în sistematizarea datelor spectroscopice.

Dar o serie de fapte experimentale cum ar fi: efectul Zeeman

anomal, experiența Stern-Gerlach, explicarea spectrelor cu mai mulți electroni, etc. au evidențiat necesitatea îmbunătățirii și extinderii teoriei atomice.

Teoria lui Bohr se dovedea falimentară în încercarea de a explica structura atomilor cu mai mulți electroni și aceasta începând chiar cu atomul de heliu care are doar doi electroni. Ea nu reușește să explice distribuția intensității liniilor spectrale. Nu trebuie să ne surprindă incapacitatea sa de a explica aceste fenomene, ci, dimpotrivă, având în vedere inconsistența sa ca teorie care nu este, nici cuantică, nici clasică, trebuie să considerăm cu un accident faptul că reușește să explice spectrele atomilor hidrogenoizi.

Nu trebuie să rămânem cu imaginea structurii atomului de tipul celei indicate de acest model. Chiar Bohr însuși și-a dat seama de incoerența teoriei sale și a considerat-o doar ca o etapă pe calea cunoașterii structurii atomului.

Capitolul 4

Dualitatea undă corpuscul

Caracteristica esențială care deosebește obiectele atomice de cele macroscopice este dualismul lor, adică abilitatea lor de a se comporta în unele situații ca unde, iar în alte situații ca particule.

Considerată inițial ca o particularitate a luminii, ea avea să se dovedească, odată cu punerea în evidență a caracterului dual și la celelalte particule elementare: electron, proton, neutron, etc., o proprietate generală la scară atomică.

Dualitatea undă corpuscul se adaugă celorlalte dovezi experimentale ce se referă la incapacitatea legilor clasice de a descrie fenomenele atomice. Mai mult, această proprietate a microobiectelor ne cere să renunțăm la reprezentarea obiectelor atomice după imaginile macroobiectelor. Cu alte cuvinte trebuie să renunțăm la imaginea de particulă sau de undă atunci când ne referim la un microobiect.

Vom prezenta în continuare o serie de fenomene experimentale care pun în evidență dualitatea undă corpuscul pentru foton și celelalte particule materiale (particule elementare cu masa de repaus diferită de zero).

4.1 Dovezi experimentale ale dualității undă corpuscul pentru lumină

Prima dovadă a naturii corpusculare a luminii a fost furnizată de explicarea cantitativă a efectului fotoelectric. Particulele de lumină sunt fotonii care, pentru o radiație monocromatică ω au energia $E = \hbar\omega$. Fiind particule care transportă energie, fotonii transportă și impuls (P) care se calculează cu aceeași relație $P = E/c$ ca și în teoria electromagnetică clasică.

Ca urmare, impulsul unui foton de frecvență ω este:

$$P = \frac{E}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} \quad (4.1)$$

Făcând apel la relația relativistă dintre energie și impuls

$$E^2 = P^2c^2 + m_{0f}^2c^4 \quad (4.2)$$

obținem o altă caracteristică importantă a fotonului, anume că masa sa de repaus este zero:

$$m_{0f}^2c^4 = E^2 - P^2c^2 = E^2 - c^2\left(\frac{E}{c}\right)^2 = 0 \quad (4.3)$$

Așadar fotonul este o particulă care nu poate exista în repaus.

Întrucât fotonul se deplasează cu viteza c față de orice sistem de referință inerțial, înseamnă că nu există nici un sistem de referință inerțial în care fotonul să fie în repaus.

Pare straniu acest rezultat întrucât noi spunem că fotonul este o particulă de lumină și conform reprezentărilor noastre macroscopice o particulă este un obiect cu masă.

Înseamnă că, de fapt, conceptul de particulă elementară este diferit de conceptul clasic de microparticulă. De altfel, fotonul nu este singura

particulă cu această caracteristică, el face parte alături de neutrini din categoria particulelor cu masă de repaus nulă.

Numărul cuantic de spin al fotonului este egal cu unitatea. Spunem că fotonul face parte din clasa particulelor cu spin întreg (bosoni) fapt ce-i conferă o serie de particularități specifice particulelor din această clasă.

Fotonul poate avea două polarizări independente ce corespund tipurilor de polarizare ale unei unde luminoase.

Evidențierea naturii duale a luminii, doar cu ajutorul efectului fotoelectric ne-ar putea face să credem că această proprietate este specifică numai domeniilor vizibil și ultraviolet ale luminii, domenii în care se manifestă efectul fotoelectric. Există însă și alte fenomene care se constituie ca argumente în favoarea aspectului corpuscular al radiațiilor electromagnetice. Să ne oprim la domeniul radiațiilor X și γ .

4.1.1 Radiațiile X de frânare

Punerea la punct a metodelor de determinare a lungimii de undă a radiațiilor X a făcut posibilă studierea distribuției intensității radiațiilor X după lungimi de undă. Forma graficului $I = f(\lambda)$ (fig.4.1) relevă existența a două tipuri de radiații X: radiația X caracteristică (dependentă de natura metalului anticatodului, cu spectru discret) și radiația X de frânare (cu spectru continuu și independentă de natura anticatodului, dar dependentă de tensiunea de accelerare).

Cele două tipuri de radiații X sunt rezultatul a două mecanisme de emisie diferite. Radiația X caracteristică este emisă de atomii excitați prin ciocnire cu electroni, iar radiația X de frânare este datorată electronilor frânați în câmpul nucleelor din anticatod.

O caracteristică deosebit de importantă a radiației de frânare o constituie existența, pentru o tensiune de accelerare V_0 dată, a unei

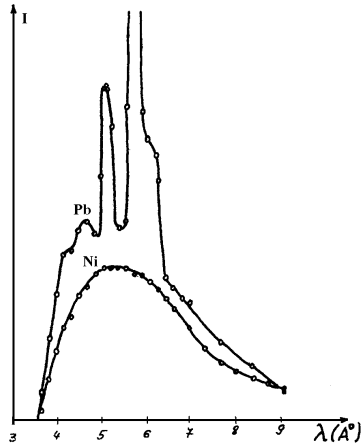


Figura 4.1: Distribuția intensității razelor X după lungimi de undă pentru Ni și Pb la o tensiune de accelerare $V_0 = 35000$ V.

lungimi de undă minime, independentă de natura substanței din anticatod.

Teoria clasică electromagnetică nu poate explica existența acestei limite (în cadrul ei este posibilă emisia de radiație X de orice λ). Procesul de emisie a radiației X de frânare și existența lungimii de undă minime a radiației X de frânare sunt posibile doar în cadrul teoriei fotonice a radiației electromagnetice.

Electronul care bombardează anticatodul, traversează câmpul electric foarte intens al unui nucleu din anticatod, transferându-i acestuia o parte din energie și impuls.

În limita nucleului infinit greu se obține pentru lungimea de undă minimă, corespunzătoare situației în care fotonul preia întreaga energie cinetică a electronului:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (4.4)$$

Neputând fi explicată în cadrul teoriei clasice, λ_{\min} este considerată ca o proprietate pur cuantică și este denumită ca limita cuantică.

4.1.2 Efectul Compton

Natura corpusculară a radiațiilor electromagnetice a fost demonstrată și de experimentele, realizate în 1924 de A.H. Compton, de împrăștiere a radiațiilor X pe blocuri de parafină sau grafit.

Împrăștierea razelor X pe diferite substanțe a fost studiată prima dată de C.G. Barkla în 1909

Acesta a interpretat rezultatele sale cu ajutorul teoriei clasice a lui J.J. Thomson (dezvoltată în 1900). Conform acestei teorii, câmpul electric oscilant al radiației acționează asupra electronilor din atomii materialului, forțându-i să vibreze cu aceeași frecvență ca și radiația incidentă. Efectul este împrăștierea radiației incidente fără variația lungimii de undă (împrăștiere Thomson).

În marea majoritate, rezultatele obținute de Barkla erau în acord cu teoria lui Thomson, dar el a sesizat că unele dintre rezultate, în special cele în domeniul radiațiilor X dure ($\lambda \sim 10^{-1} \text{Å}$) erau anormale.

Compton, în experiențele sale, a iradiat un bloc de grafit cu radiații X monocromatice (λ_0). Radiațiile X împrăștiate, după ce au fost difractate de un cristal (pentru a li se determina lungimea de undă) sunt trimise la un detector (fig.4.2). El a măsurat intensitatea radiației X împrăștiate în funcție de lungimea de undă.

Rezultatele sale (fig.4.3) arată că în radiația împrăștiată, pe lângă radiația cu λ_0 , există și o componentă secundară cu $\lambda > \lambda_0$. Acest fenomen este cunoscut sub numele de efect Compton și nu a putut fi explicat de teoria clasică a lui Thomson.

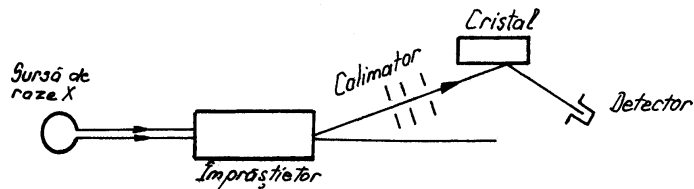


Figura 4.2: Schema experienței Compton de împrăștiere a radiațiilor X.

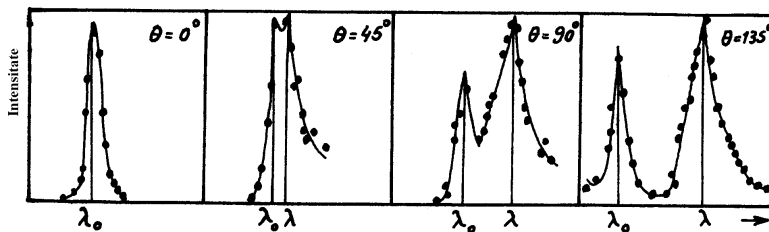


Figura 4.3: Rezultatele împrăștierei Compton a radiațiilor X pe grafit.

Experiența a arătat că deplasarea $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ a lungimii de undă depinde de unghiul de împrăștiere θ (proporțional cu $\sin^2\theta/2$ constanta de proporționalitate este $0,048\text{\AA}$) și este independentă de λ_0 și de natura materialului utilizat ca împrăștiator.

Pentru a interpreta aceste rezultate, Compton a presupus că modificarea lungimii de undă a razelor poate fi atribuită împrăștierei fotonilor X pe electroni slab legați în atomii țintei. Electronii pot fi considerați ca liberi, întrucât energiile lor de legătură sunt de câțiva eV, energie mult mai mică decât cea a fotonilor X ($\sim\text{KeV}$), fapt ce explică independența rezultatelor de natura materialului utilizat ca țintă.

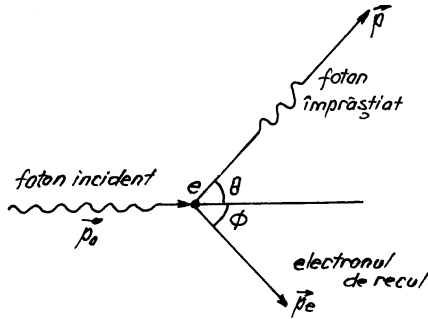


Figura 4.4: Împrăștierea foton - electron liber.

Pentru a găsi dependența $\Delta\lambda = f(\theta)$ considerăm împrăștierea fotonului X pe un electron liber, considerat inițial în repaus. Deoarece energiile implicate în ciocnire sunt mari, utilizăm cinematica relativistă. Diagrama ciocnirii este reprezentată în fig.4.4.

Un foton incident cu lungimea de undă λ_0 , deci cu impulsul $P_0 = h/\lambda_0$ și energia $\varepsilon_0 = hc/\lambda_0$ se ciocnește cu un electron liber în repaus. După împrăștiere, fotonul are lungimea de undă λ , impulsul $P = h/\lambda$, fiind împrăștiat după direcția θ , iar electronul cu impulsul P_e este împrăștiat după unghiul φ .

Legea conservării energiei în procesul de interacțiune foton - electron este

$$\frac{hc}{\lambda_0} + m_{e0}c^2 = \frac{hc}{\lambda} + \sqrt{m_{e0}^2c^4 + P_e^2c^2} \quad (4.5)$$

iar legea conservării impulsului proiectată pe direcția fotonului incident și pe direcția perpendiculară conduce la ecuațiile:

$$\frac{h}{\lambda_0} = \frac{h}{\lambda} \cos \theta + P_e \cos \varphi \quad (4.6)$$

$$\frac{h}{\lambda} \sin \theta = P_e \sin \varphi \quad (4.7)$$

Eliminând φ și P_e se obține din sistemul de ecuații (4.5 - 4.7) variația lungimii de undă a fotonului:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_{e0}c} 2 \sin^2(\theta/2) \quad (4.8)$$

Mărimea

$$\Lambda = \frac{h}{m_{e0}c} = 0,0242\text{\AA} \quad (4.9)$$

este un raport de constante universale și reprezintă lungimea de undă Compton pentru electron.

Relația (4.8) este în acord cu rezultatele experimentale. Existența componentei cu lungimea de undă nemodificată este datorată împrăstierii fotonilor pe electroni puternic legați în atom, astfel că întreg atomul primește un recul. În acest caz $\Lambda = h/Mc$ cu M - masa atomului. Deoarece $M \gg m_{e0}$, $\Delta\lambda$ este neglijabil.

Din același motiv, nu există deplasare Compton pentru lumina vizibilă, deoarece energia fotonilor este de același ordin de mărime cu energia electronilor în atom, astfel că aceștia nu mai pot fi considerați slab legați în atom. Dimpotrivă, pentru radiația γ cu energie mare se observă numai componenta deplasată, în acest caz energia fotonului fiind mare în comparație cu energia de legătură a electronilor în atomi.

Confirmarea teoriei lui Compton a fost realizată și prin observarea electronilor de recul de W. Bothe și C.T.R. Wilson (1923). Mai târziu (1927) A.A. Bless a măsurat energia electronilor de recul și a găsit-o în acord cu cea indicată de teorie.

Folosind legea conservării energiei (4.5) energia de recul a electronilor este:

$$E = hc\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}\right) \quad (4.10)$$

iar fracțiunea de energie cedată electronului, din energia cuantei incidente este, având în vedere (4.8):

$$\frac{E}{hc/\lambda_0} = \frac{2\Lambda \sin^2(\theta/2)}{\lambda_0 + 2\Lambda \sin^2(\theta/2)} \quad (4.11)$$

Să calculăm această fracțiune pentru două cazuri:

$\lambda_0 = 10\Lambda = 0,24\text{Å}$ (radiație X dură) și $\theta = 90^\circ$ rezultă $E/(hc/\lambda_0) = 1/11$ și $\lambda_0 = \Lambda = 0,024\text{Å}$ (radiație γ) și $\theta = 90^\circ$ rezultă $E/(hc/\lambda_0) = 1/2$.

Înseamnă că, în cazul împrăștierei radiației X nu prea dură, electronul de recul primește o cantitate relativ mică de energie. Pe această bază se poate face distincție între electronul de recul și fotoelectron. Fotoelectronii apar ca urmare a absorbției complete a unei cuante de energie (foton), ei primind conform relației lui Einstein o cantitate de energie comparabilă cu a fotonului. Electronul de recul primește doar o fracțiune din energia fotonului incident.

Relația (4.11) arată de asemenea că fracțiunea maximă de energie primită de electroni corespunde împrăștierei lor pe direcția fotonului incident.

Rezultatele teoriei efectului Compton au fost confirmate și de experiențele de împrăștiere a radiațiilor X sau γ în camera Wilson.

4.1.3 Crearea și anihilarea de perechi electron - pozitron

La trecerea radiației γ cu energie mare prin substanță se produce fenomenul de creare de perechi electron - pozitron. În vid, formarea

unei perechi $e^- - e^+$, dintr-o cuantă γ , nu este posibilă pentru că nu ar fi respectate legile de conservare a energiei și impulsului. Să scriem legile de conservare a energiei și impulsului în cazul creerii unei perechi $e^- - e^+$ în vid:

$$E_\gamma = \frac{m_{e0}c^2}{\sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{e0}c^2}{\sqrt{1-\beta_+^2}} \quad (4.12)$$

$$\vec{P}_\gamma = \vec{P}_- + \vec{P}_+ \quad (4.13)$$

Dar $\left| \vec{P}_\gamma \right| = \frac{E_\gamma}{c} = \frac{m_{e0}c}{\sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{e0}c}{\sqrt{1-\beta_+^2}} > \frac{m_{e0}c^2\beta_-}{\sqrt{1-\beta_-^2}} + \frac{m_{e0}c^2\beta_+}{\sqrt{1-\beta_+^2}}$
adică

$$\left| \vec{P}_\gamma \right| > \left| \vec{P}_- \right| + \left| \vec{P}_+ \right| \quad (4.14)$$

Dar această inegalitate nu este adevărată, pentru că în conformitate cu (4.13) cei trei vectori formează un triunghi.

O cuantă γ poate genera o pereche $e^- - e^+$ în prezența nucleului sau a electronului, cu alte cuvinte atunci când traversează câmpul electric al unui atom.

În acest caz energia și impulsul cuantei γ sunt distribuite la trei particule și legile de conservare sunt respectate.

Procesul de formare de particule materiale din radiația electromagnetică a fost observat în camera cu ceață. Este posibil și procesul invers, de anihilare a perechii $e^- - e^+$ cu formarea de cuante gama.

Atunci când pozitronii trec prin substanță se produce încetinirea lor în urma ciocnirilor cu atomii substanței. Pozitronii încetiniți interacționează cu electronii putându-se produce, fie anihilarea perechii printr-o ciocnire $e^- - e^+$, fie formarea, în condiții favorabile a unui "atom" numit pozitroniu.

Procesul de anihilare al unei perechi $e^- - e^+$ cu formarea mai multor cuante γ se reprezintă prin reacția:

$$e^- + e^+ = n\gamma \quad (4.15)$$

Dacă procesul se produce în vid, atunci $n \geq 2$, numai în acest caz fiind respectate legile de conservare a energiei și impulsului.

Să considerăm că o pereche $e^- - e^+$ aflată inițial în repaus se transformă în două cuante gama și să scriem legea conservării energiei:

$$2m_{e0}c^2 = 2\hbar\omega \quad (4.16)$$

unde ω este frecvența fotonului γ , m_{e0} - masa de repaus a electronului (pozitronului).

Relația (4.16) permite calculul lungimii de undă a fotonului:

$$\lambda = \frac{h}{m_{e0}c} \quad (4.17)$$

care, constatăm că este egală cu lungimea de undă Compton a electronului.

Aceste rezultate rămân valabile și atunci când pozitronii sunt încetiniți în medii materiale, întrucât efectul prezenței celeilalte particule este mic (energiile de legătură atomice sunt mici în comparație cu energia de repaus a electronului).

Observațiile experimentale au confirmat apariția a două cuante gama în direcții opuse, ca urmare a anihilării unei perechi electron - pozitron. S-a observat apariția chiar și a trei cuante gama la anihilarea perechii $e^- - e^+$. În medii materiale este posibil și cazul $n = 1$ pentru că o anumită cantitate de energie și impuls este transferată nucleului cu respectarea legilor de conservare.

Cum procesul $e^- + e^+ = 2\gamma$ este posibil ne punem problema dacă procesul invers $\gamma + \gamma = e^- + e^+$ este posibil.

Pricipial procesul este posibil, dar experimental nu se poate pune în evidență pentru că nu se pot produce fascicule de fotoni cu energii atât de mari.

4.2 Aspectul statistic al dualității undă corpuscul pentru foton

Natura duală a luminii este dovedită de suficient de multe fenomene experimentale, atât pentru aspectul de undă, cât și pentru cel de corpuscul, pentru a mai putea fi pus la îndoială. Marea dificultate care apare este aceea a reprezentării unui astfel de obiect care se comportă și ca undă și ca particulă.

Privind prin prisma informațiilor pe care le avem la scară microscopică particula înseamnă extindere finită în spațiu, pe când unda înseamnă extinderea infinită în spațiu.

Cum poate arăta un microobiect care să însemne și undă și particula?

Pornind de la faptul că particula are extindere finită, ne punem problema dacă nu putem concepe fotonul ca un pachet de unde clasice. Ideea ne este sugerată de faptul că un tren de unde, care se obține prin suprapunerea undelor plane cu aceeași amplitudine și frecvențele ce variază continuu într-un interval de lărgime mică, are amplitudinea diferită de zero pe o regiune limitată a spațiului.

Am putea deci încerca să reprezentăm clasic fotonul printr-un pachet de unde, aproximativ monocromatice, care transportă o energie egală cu cea a fotonului.

Trebuie să ne asigurăm însă că o astfel de reprezentare a fotonului ca un pachet de unde clasice nu introduce proprietăți incompatibile cu cele ale fotonului. Pentru aceasta vom face apel la experiență.

Prima problemă pe care ne-o punem este că, dacă fotonul se comportă ca un pachet de unde, atunci el poate fi despiciat în fragmente care să păstreze aceeași energie și frecvență ω .

Știm deja că lumina este emisă de atomii excitați. Înseamnă că atomii se comportă ca o "antena" emițând lumina sub formă de trenuri de unde. Deși nu putem explica de ce trenurile de unde emise au

întotdeauna energia $\hbar\omega$, noi vom considera că avem o astfel de sursă de trenuri de undă cu energia $\hbar\omega$.

Să ne imaginăm următoarea experiență: lumina provenită de la sursa S este divizată cu ajutorul unei oglinzi O semiargintate în două fascicule: unul reflectat de oglindă (1) și celălalt transmis prin oglindă (2) (fig.4.5)

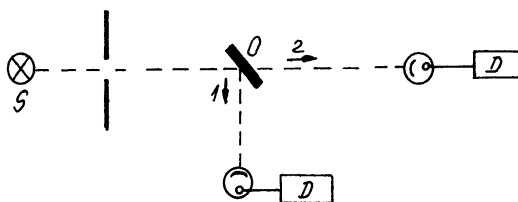


Figura 4.5: Experiența de divizare a unui fascicul de lumină.

Intensitățile celor două fascicule sunt egale între ele și reprezintă jumătate din intensitatea fasciculului incident:

$$I_1 = I_2 = I/2 \quad (4.18)$$

Din punct de vedere clasic rezultatul este corect: fiecare pachet de unde care ajunge la oglindă este divizat în două părți, energia fiecărui fragment fiind jumătate din energia pachetului incident.

Dar noi vrem să știm dacă fotonul poate fi fragmentat. Să forțăm lumina să se comporte ca un flux de fotoni. În acest scop așezăm în calea fasciculelor (1) și (2) câte un detector cu celulă fotoelectrică. Celula fotoelectrică captează lumina în porții de energie. De câte ori în fotocelulă pătrunde un foton, în detector vom sesiza un semnal, să presupunem acustic, deci vom auzi un "tic". Vom putea determina viteza de numărare (număr de "ticuri"/timp) a detectorului, care este proporțională cu probabilitatea ca un foton să pătrundă în detector.

Să notăm cu W lucrul de extracție al fotoelectronului și cu V_0 potențialul întârziator aplicat celei. Pentru ca în detector să se audă un "tic" este necesar ca energia pachetului să fie mai mare decât o valoare minimă E_{min} dată de ecuația lui Einstein:

$$E_{min} = W + eV_0 \quad (4.19)$$

Să presupunem că alegem pe V_0 astfel încât $\hbar\omega > E_{min}$, de exemplu $E_{min} = \frac{3}{4}\hbar\omega$. De fiecare dată când în fotocelula (2) pătrunde un pachet de unde de energie $\hbar\omega$, atunci în detector se aude un "tic" pentru că este îndeplinită relația (4.19). Fie R_0 viteza de numărare în absența oglinzii.

Să introducem oglinda semiargintată care "divizează" pachetul de undă în două jumătăți de energii $\hbar\omega/2$. Întrucât energia pachetului de unde care ajunge la oricare din cele două fotocelule este $\hbar\omega/2 < E_{min}$ pe care l-am considerat $\frac{3}{4}\hbar\omega$, nici unul din cele două detectoare nu ar trebui să înregistreze nici un "tic". În realitate, ambele detectoare înregistrează ($\hbar\omega > E_{min}$) ceea ce înseamnă că fotonul (pachetul de undă) nu a fost divizat de oglindă. Regăsim și după oglindă tot porții de energie $\hbar\omega$. Măsurăm vitezele de numărare ale celor două detectoare și obținem:

$$R_1 = R_2 = R_0/2 \quad (4.20)$$

Prezența oglinzii reduce la jumătate viteza de numărare a detectorului (2) față de cazul în care ea este absentă, ceea ce înseamnă că prezența oglinzii micșorează la jumătate probabilitatea unui foton de a fi captat de fotocelulă. Să mai remarcăm că relația clasică pe care am găsit-o între intensitățile fasciculului de lumină, am regăsit-o cuantic între vitezele de numărare, de fapt între probabilitățile de detecție a fotonului.

Deci, în nici un caz, oglinda nu împarte un foton în fragmente. Fotonii incidenți pe oglindă sunt fie reflectați fie transmiși, probabil-

itatea unui foton de a fi reflectat este egală cu probabilitatea de a fi transmis.

Dar, nu este oare posibil să existe un efect cumulativ, adică la catodul fotocelulei să ajungă foarte multe fragmente de fotoni a căror energie însumată să fie suficientă pentru emisia fotoelectronului? Dacă "tic"-urile care se aud în detector ar fi rezultatul unui efect cumulativ, atunci efectul fotoelectric s-ar putea produce și pentru un potențial întârziator oricât de mare, ceea ce nu se constată. Pentru o anumită valoare a potențialului întârziator celula se blochează și detectorul nu mai înregistrează "tic"-uri în nici o condiție.

Putem trage concluzia că, deși undele și pachetele de undă se despică, fotonii nu se despică în fragmente. Cu alte cuvinte fotonii nu se fragmentează și nu se comportă ca un pachet de unde clasic.

În experimentul cu oglinda semiargintată atâta timp cât nu ne interesează că lumina este alcătuită din fotoni, teoria clasică este adevărată, lumina și deci pachetele de undă se fragmentează. În momentul în care adăugăm fotocelula, adică vrem să obținem efect fotoelectric, teoria clasică nu mai este valabilă.

Să urmărim acum comportarea fotonilor într-o experiență de interferență. Schema experienței este prezentată în fig.4.6.

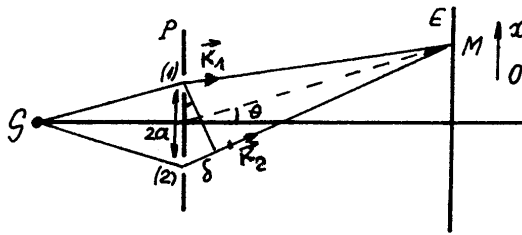


Figura 4.6: Schema experienței de interferență.

O sursă de lumină monocromatică de frecvență ω iluminează un paravan P , prevăzut cu două fante identice și echidistante (1) și (2). Fantele au o lărgime mică în comparație cu lungimea de undă a luminii. Distanța $2a$ dintre fante este comparabilă ca mărime cu λ , în timp ce distanța de la paravan la ecran este mult mai mare decât $2a$. Pe ecran se află un detector cu care se măsoară intensitatea luminoasă în funcție de θ .

Atunci când ambele fante sunt deschise pe ecran se obține o figură de interferență cunoscută.

Teoria electromagnetică clasică permite calculul distribuției intensității luminoase pe ecran. Dacă:

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{E}_2 &= \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega t)}\end{aligned}\quad (4.21)$$

sunt intensitățile câmpurilor electrice ale undelor luminoase ce ajung în punctul M prin fanta (1) respectiv (2), atunci intensitatea luminoasă a punctului M este proporțională cu pătratul modulului intensității câmpului rezultat:

$$\begin{aligned}I &= \left| \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \right|^2 = \left| \vec{E}_1 \right|^2 + \left| \vec{E}_2 \right|^2 + (\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2^* + \vec{E}_1^* \cdot \vec{E}_2) = \\ &= I_1 + I_2 + 2E_0^2 \cos[(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}] = 4I_0 \cos^2(\pi\delta/\lambda)\end{aligned}\quad (4.22)$$

unde: $\left| \vec{E}_1 \right|^2 = I_1$, $\left| \vec{E}_2 \right|^2 = I_2$, $(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r} = 2\pi\delta/\lambda = \frac{4\pi}{\lambda}a \sin \theta$ este defazaajul undei (2) față de unda provenită de la fanta (1), iar

$$I_1 = I_2 = E_0^2 = I_0 \quad (4.23)$$

este intensitatea observată dacă o singură fantă este deschisă.

Rezultatul clasic (4.22) arată că intensitatea I în cazul în care ambele fante sunt deschise este diferită de suma intensităților corespunzătoare câte unei singure fante deschise:

$$I \neq I_1 + I_2 \quad (4.24)$$

Să vedem acum cum putem explica această experiență, dacă luăm în considerare natura fonică a luminii.

Având în vedere că fotonii nu pot fi despicați (o parte să treacă printr-o fantă și cealaltă parte prin cealaltă fantă) înseamnă că fotonii vor trece sau prin fanta (1) sau prin fanta (2).

Dacă din fluxul de fotoni incidenți pe paravanul P, unii vor trece prin fanta (1) iar alții prin fanta (2) ne așteptăm ca intensitatea I_{12} pe ecran, când ambele fante sunt deschise, să fie o însumare a intensităților corespunzătoare unei singure fante deschise:

$$I_{12} = I_1 + I_2 = 2I_0 \quad (4.25)$$

În conformitate cu rezultatul (4.25) dacă se ia în considerare structura fonică a luminii ar trebui ca interferența să fie absentă atunci când ambele fante sunt deschise.

Să revenim la experiență și să folosim un detector cu fotocelulă. Viteza de numărare va fi proporțională cu intensitatea luminoasă. Determinând viteza de numărare în funcție de unghiul θ obținem aceeași dependență ca și pentru I (de tipul (4.22)).

Experiența indică existența interferenței în cazul în care cele două fante sunt deschise.

Să ne reamintim că în raționamentul care ne-a condus la relația (4.25) am considerat că fotonul nu poate fi divizat fapt dovedit de o serie de experimente (efect fotoelectric, efect Compton, experiența cu oglinda semiargintată, etc.). Dar tot experiența ne spune că, atunci când ambele fante sunt deschise se produce interferența.

O soluție simplă care ar explica această contradicție ar fi dată de următoarea ipoteză: interferența este o proprietate pe care o prezintă doar ansamblurile mari de fotoni. Atunci am putea spune că relația (4.22) descrie trecerea ansamblurilor mari de fotoni prin dispozitivul interferențial, iar (4.25) trecerea fluxurilor cu intensitate foarte slabă, sau chiar a fotonilor izolați. Din nou, experiența infirmă și acest raționament. S-a obținut interferența chiar și atunci când prin instalație trece câte un foton. Rezultă deci, că (4.25) este eronată, iar teoria clasică se dovedește incompletă. Cum putem explica interferența produsă de un foton?

Să urmărim din nou experiența de interferență. Pentru a ne asigura că prin instalație trec fotoni izolați să ne imaginăm că sursa S este o sursă de intensitate foarte, foarte slabă. Dată fiind intensitatea scăzută a sursei de fotoni trebuie mărit foarte mult timpul de observare. De aceea este mai bine să înlocuim detectorul cu fotocelulă cu o placă fotografică ce este expusă un timp foarte îndelungat.

Dacă lăsăm ambele fante deschise, pe placa fotografică se obține figura de interferență. Dacă închidem una dintre fante figura de interferență dispăre. Aceasta ne sugerează faptul că ambele fante influențează trecerea fotonului, dar o afirmație de tipul: fotonul a trecut prin ambele fante este complet eronată, deoarece fotonul nu poate fi divizat.

Explicația se dovedește extrem de simplă dacă introducem niște mărimi complexe numite amplitudini de probabilitate: Ψ_1, Ψ_2, Ψ , astfel încât: $W_1 = |\Psi_1|^2$ este probabilitatea ca fotonul să fie înregistrat pe placa fotografică dacă fanta (1) este deschisă și (2) închisă; $W_2 = |\Psi_2|^2$ este probabilitatea de înregistrare a fotonului cu (1) închis și (2) deschis, iar W_{12} probabilitatea de a înregistra un foton când ambele fante sunt deschise, $W_{12} = |\Psi|^2$.

Presupunând că amplitudinea Ψ este o însumare a celor două amplitudini Ψ_1 și Ψ_2 :

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 \quad (4.26)$$

atunci probabilitatea W_{12} va fi:

$$W_{12} = |\Psi|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = W_1 + W_2 + (\Psi_1\Psi_2^* + \Psi_1^*\Psi_2) \quad (4.27)$$

Observăm că în expresia(4.27), care dă probabilitatea W_{12} corespunzătoare situației în care ambele fante sunt deschise, apare termenul de interferență $\Psi_1\Psi_2^* + \Psi_1^*\Psi_2$ care este responsabil de apariția figurii de interferență. Ca urmare, obținerea figurii de interferență nu este rezultatul "interacției" dintre un număr foarte mare de fotoni, fiind specifică fotonilor individuali.

Remarcăm deci, că în cazul în care sunt indiscernabile fantele prin care fotonii ajung la detector:

$$W_{12} \neq W_1 + W_2 \quad (4.28)$$

Relația (4.28) care există între probabilitățile W_{12} , W_1 și W_2 este similară celei clasice, dintre intensități (4.24).

Ce se va întâmpla însă dacă, printr-un procedeu oarecare (închiderea unei fante sau utilizarea unui detector în vecinătatea fantei), vom ști prin ce fantă au trecut fotonii? În acest caz figura de interferență dispare, termenul de interferență se anulează

$$\Psi_1\Psi_2^* + \Psi_1^*\Psi_2 = 0 \quad (4.29)$$

iar relația dintre probabilități devine:

$$W_{12} = W_1 + W_2 \quad (4.30)$$

Observăm că orice încercare de a afla prin care fantă trece fotonul distruge figura de interferență. Este deci imposibil, principial, să urmărim în sens clasic fotonul prin dispozitivul interferențial, problema specificării fantei prin care a trecut fotonul fiind lipsită de sens.

Interferența fotonilor individuali este un proces cuantic, care este rezultatul interferenței amplitudinilor de probabilitate corespunzătoare la două alternative indiscernabile.

Relațiile (4.26, 4.27, 4.28 și 4.30 care explică interferența cuantică a fotonilor individuali stau la baza tuturor fenomenelor de interferență. Le vom întâlni și la celelalte microparticule. În cazul fotonilor, să remarcăm o particularitate importantă. Dacă avem un ansamblu mare de fotoni, atunci interferența poate fi descrisă și clasic ca interferența undelor de lumină, locul probabilităților fiind luat de intensitățile luminoase, iar al amplitudinilor de probabilitate de amplitudinile undelor luminoase.

Această posibilitate de a înlocui descrierea cuantică a interferenței ansamblurilor mari de fotoni prin interferența undelor clasice este o consecință a proprietăților statistice ale fotonilor de a se "aglomera", de a forma ansambluri dense, proprietate specifică tuturor particulelor cu numărul cuantic de spin întreg.

Experimentele prezentate au evidențiat carențele teoriei clasice a câmpului electromagnetic, impunând necesitatea realizării unei descrieri cuantice a luminii.

Din punct de vedere clasic câmpul electromagnetic este descris cu ajutorul ecuațiilor Maxwell de către vectorii \vec{E} și \vec{B} .

Densitatea volumică de energie a câmpului este:

$$\rho_{clasic} = \frac{1}{2} \langle \varepsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{\vec{B}^2}{\mu_0} \rangle \quad (4.31)$$

iar fluxul de energie Φ este dat de vectorul Poynting \vec{S} , prin:

$$\Phi = |\vec{S}| = \frac{|\vec{E} \times \vec{B}|}{\mu_0} \quad (4.32)$$

Dacă teoria clasică e incompletă în ce privește o descriere a luminii

care să ia în considerare cele două aspecte, de undă și corpuscul, mai putem oare folosi aceste relații și în descrierea corpusculară? Experiențele ne-au arătat că nu.

Să vedem care sunt ideile noi pe care trebuie să le cuprindă teoria câmpului electromagnetic.

I. O descriere cuantică a luminii trebuie să considere câmpul electromagnetic ca fiind format din fotoni. Am văzut că aceștia au următoarele caracteristici:

1. fotonul nu are sarcină electrică și nu are masă proprie
2. energia unui foton al unei radiații de frecvență ω este $\varepsilon = \hbar\omega$
3. impulsul fotonului este $\vec{P} = \hbar \vec{k}$
4. spinul fotonului este egal cu unitatea
5. fotonul poate avea două polarizări independente care corespund tipurilor de polarizări posibile ale undei luminoase
6. starea fotonului este complet definită dacă se dau patru mărimi (acestea pot fi: cele trei proiecții ale impulsului $\hbar k_x, \hbar k_y, \hbar k_z$ și polarizarea α (poate fi 1 sau 2)); vom denumi această stare a fotonului $\vec{k} \alpha$.
7. nu are sens să se vorbească de coordonatele spațiale ale fotonului, localizarea unui foton, după cum vom vedea este de ordinul de mărime al lungimii de undă λ .

II. Dacă $N_{\vec{k} \alpha}$ este numărul de fotoni din unitatea de volum al câmpului electromagnetic, aflați în starea cuantică $\vec{k} \alpha$, atunci densitatea volumică de energie a câmpului va fi:

$$\rho_{cuantic} = \sum_{\alpha=1}^2 \sum_k N_{\vec{k} \alpha} \hbar\omega \quad (4.33)$$

complet diferită de expresia ρ_{clasic} .

III. În descrierea cuantică toate mărimile care depind de pătratul amplitudinilor \vec{E} și \vec{B} capată o nouă semnificație, fiind proporționale

cu probabilitatea ca un eveniment să se realizeze. Este greșită ideea clasică de a considera că suma pătratelor amplitudinilor \vec{E} și \vec{B} este densitatea de energie asociată fotonului. Astfel, integrala pătratelor amplitudinilor \vec{E} și \vec{B} pe o regiune finită a spațiului este proporțională cu probabilitatea de a detecta fotonul în această regiune.

Știm cum să calculăm densitatea de energie ρ și cum să interpretăm mărimile dependente de \vec{E}^2 și \vec{B}^2 într-o tratare cuantică. Dar ideile prezentate sunt departe de a reprezenta o descriere cuantică riguroasă a luminii. Ele se constituie, mai degrabă, într-un prim pas făcut pe calea spre o teorie cuantică riguroasă. Prin prezentarea lor am dorit să completăm teoria clasică astfel încât să putem explica experiențele discutate.

Vom putea considera în continuare, convențional, fotonul ca un pachet de unde clasic, descrind propagarea sa în spațiu cu ajutorul amplitudinilor \vec{E} și \vec{B} (soluții ale ecuațiilor Maxwell), dar toate mărimile care depind de pătratul amplitudinilor le vom interpreta ca probabilități.

Descrierea clasică a luminii, pe baza undelor luminoase trebuie să reprezinte un caz limită al descrierii cuantice. Condițiile în care se realizează trecerea de la descrierea cuantică la cea clasică sunt stabilite de principiul de corespondență. În cazul luminii trebuie ca numărul de fotoni aflați în unitatea de volum, într-o stare $\vec{k} \alpha$ să fie foarte mare:

$$N_{\vec{k} \alpha} \gg 1 \quad (4.34)$$

În consecință, mărimile calculate clasic (densitate de energie, flux de energie, etc.) capătă semnificație de mărimi medii observate pentru un număr foarte mare de fotoni.

În conformitate cu condiția (4.34), ansamblurile mari de fotoni pot fi descrise clasic.

4.3 Dualitatea undă corpuscul a particulelor materiale.

Pornind de la dualitatea undă - corpuscul a luminii, Louis de Broglie (1924) lansează o ipoteză unificatoare, extinzând această proprietate asupra tuturor microobiectelor. La fel ca fotonii și particulele materiale (electron, proton, atom, moleculă, etc.) au proprietăți de undă.

Relațiile care leagă mărimile caracteristice particulei (energie E și impulsul \vec{P}) cu cele caracteristice undei (frecvența ω , vectorul de undă \vec{k} sau lungimea de undă λ) sunt aceleași cu cele stabilite pentru foton:

$$E = \hbar\omega \quad (4.35)$$

$$\vec{P} = \hbar\vec{k} = \frac{\hbar\omega\vec{n}}{c} = \frac{h\vec{n}}{\lambda} \quad (4.36)$$

unde \vec{n} este versorul direcției de propagare a undei.

Fiecărei particule libere, în mișcare, de Broglie îi asociază o undă plană:

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}\cdot\vec{r}-Et)} \quad (4.37)$$

unde \vec{r} este vectorul de poziție al unui punct din spațiu, arbitrar ales, A - amplitudinea undei iar t - timpul.

Să remarcăm că, în timp ce pentru lumină a fost descoperit mai întâi aspectul ondulatoriu, pentru particulele materiale reprezentarea clasică este cea corpusculară. Teoria cuantică a adăugat pentru lumină aspectul corpuscular, introducând noțiunile de energie și impuls ale cuantei de lumină, iar pentru particule aspectul ondulatoriu, atașând unei particule în mișcare noțiunile de frecvență ω și lungime de undă: $\lambda = 2\pi c/\omega = 2\pi/\left|\vec{k}\right|$.

Pentru foton, parametrii unde de Broglie (ω , λ) coincid cu parametrii unde luminoase clasice ce corespunde fotonului. Vom vedea că electronului și celorlalte particule materiale (cu spin semiîntreg nu le corespunde nici o undă clasică.

4.3.1 Proprietățile undelor de Broglie

Pentru a vedea ce legătură există între unda de Broglie (4.37) și legile clasice de mișcare a particulei să urmărim proprietățile undelor de Broglie.

Pentru simplitate să considerăm cazul unei unde ce se propagă de-a lungul direcției Ox. Ca urmare (4.37) se scrie:

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (4.38)$$

Viteza de fază a unei reprezintă viteza cu care se propagă planele de fază constantă:

$$kx - \omega t = \text{const} \quad (4.39)$$

adică

$$v_f = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k} \quad (4.40)$$

Examinarea vitezei de fază permite obținerea de informații referitoare la caracterul dispersiv al undelor.

Dacă viteza de fază depinde de k (sau λ) se spune că undele sunt supuse dispersiei. Spre deosebire de undele electromagnetice în vid, undele de Broglie sunt supuse dispersiei, ca urmare a relației care există între energie și impuls. Să arătăm acest lucru.

Pentru viteze $v \ll c$ energia E a particulei este aproximată de relația:

$$E = \sqrt{P^2 c^2 + m_0^2 c^4} \approx m_0 c^2 + \frac{P^2}{2m_0} + \dots \quad (4.41)$$

unde m_0 este masa de repaus a particulei.

Folosind această valoare a energiei obținem:

$$\omega = \frac{m_0 c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2m_0} + \dots \quad (4.42)$$

Ceea ce înseamnă că viteza de fază

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{m_0 c^2}{\hbar k} + \frac{\hbar k}{2m_0} + \dots \quad (4.43)$$

depinde de k .

Viteza de fază nu transportă nici un semnal sau energie și nu poate fi luată ca viteză a particulei. Ne așteptăm ca viteza de grup să fie egală cu viteza particulei. Vom calcula viteza de grup a undelor de Broglie. Pentru aceasta să folosim nu o undă monocromatică ci un pachet de unde (ce formează o undă aproximativ monocromatică) obținut prin suprapunerea unor unde de forma (4.38) cu vectorul de undă cuprins în intervalul $(k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k)$ cu Δk mic:

$$\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} a(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (4.44)$$

Dar conform cu (4.42) ω depinde de k . Dezvoltând ω în serie după puterile lui $k - k_0$ obținem:

$$\omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 (k - k_0) + \dots \cong \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \xi \quad (4.45)$$

unde $\xi = k - k_0$.

Introducând (4.45) în (4.44) și considerând că amplitudinea $a(k)$ variază lent cu k se obține:

$$\Psi(x, t) = a(k_0) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i[x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t] \xi} d\xi \quad (4.46)$$

care prin integrare conduce la:

$$\Psi(x, t) = 2a(k_0) \frac{\sin\left[x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right] \Delta k}{x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} = \quad (4.47)$$

$$= a(x, t) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \quad (4.48)$$

Deoarece Δk este mic, $a(x, t)$ variază lent în funcție de timp și de coordonată. Se poate considera $a(x, t)$ ca amplitudinea unei aproape monocromatice, iar $k_0 x - \omega_0 t$ faza sa. Coordonata x a maximului amplitudinii $a(x, t)$ (centrul grupului de unde) este:

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t \quad (4.49)$$

Viteza cu care se deplasează centrul grupului, numită viteză de grup v_g va fi:

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \quad (4.50)$$

În absența dispersiei $v_g = v_f$ (unde electromagnetice în vid). Pentru undele de Broglie $v_g \neq v_f$ (există deci dispersie). Să calculăm v_g folosind (4.42):

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m_0} = \frac{p}{m} = v \quad (4.51)$$

Am obținut un rezultat la care ne așteptam: viteza particulei coincide cu viteza de grup a undelor de Broglie.

Lungimea de undă de Broglie λ se calculează pe baza relației (305)

$$\lambda = \frac{h}{P} \quad (4.52)$$

sau, pentru viteze nerelativiste:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E}} \quad (4.53)$$

Pentru un electron accelerat de o diferență de potențial de 1V ($v = 5,9 \cdot 10^5 m/s$), $\lambda = 12,26 \text{ \AA}$, în timp ce pentru o particulă cu masa $m = 10^{-6} g$ și aceeași viteză $\lambda = 11,18 \cdot 10^{-21} \text{ \AA}$.

Aceste exemple numerice explică de ce dualitatea undă - corpuscul nu se sesizează la scară macroscopică.

Putem acum să înțelegem de ce în experimentele Thomson de deviere a electronilor, în care dimensiunile fantelor sunt mult mai mari decât λ_e , electronii se comportă ca niște particule clasice.

Analogia cu optica este evidentă. Utilizarea noțiunii de rază de lumină este cu atât mai riguroasă cu cât lungimea de undă a luminii este mai mică decât parametrii geometrici ai instrumentelor optice, când acestea sunt comparabile se constată abateri de la legile opticii geometrice și se relevă proprietățile ondulatorii.

La fel și în cazul microparticulelor, compararea lungimii de undă de Broglie cu parametrii geometrici ai instrumentelor permite specificarea aspectului sub care se manifestă microobiectele. Dacă λ este mult mai mică decât parametrii geometrici, microobiectul se comportă ca o particulă clasică, iar dacă λ este comparabil cu parametrii geometrici se manifestă ca o undă.

4.3.2 Confirmarea experimentală a undelor de Broglie

Ipoteza lui de Broglie pentru a putea fi admisă trebuia să fie confirmată experimental. Fenomenele experimentale care sunt specifice undelor

sunt interferența și difracția. Dar, pentru că lungimea de undă de Broglie a electronului cu energia de ordinul electronvolților este de ordinul 1\AA , nu se poate utiliza o rețea optică. Se știe însă de la difracția razelor X că o rețea de difracție convenabilă este rețeaua cristalină.

Astfel de experimente de difracție a electronilor pe rețele cristaline au fost realizate în 1927 de Davisson și Germer. Ei au studiat difuzia unui fascicul de electroni pe suprafața unui monocristal de nichel. Electronii proveniți de la un tun electronic erau trimiși perpendicular pe fața cristalului (fig.4.7)

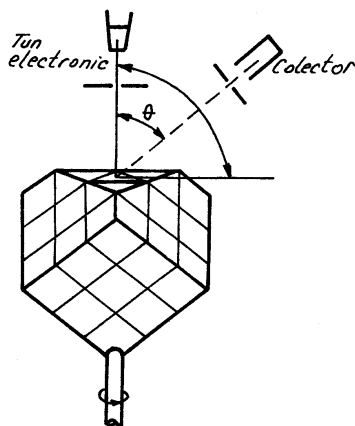


Figura 4.7: Schema dispozitivului experimental Davisson și Germer de difracție a electronilor.

Electronii împrăștiați într-o direcție θ erau captați de un colector ce se putea mișca în jurul cristalului pe un cerc. Cristalul se putea roti în jurul direcției fasciculului incident.

Intensitatea fasciculului de electroni împrăștiați variază în funcție de unghiul de împrăștiere θ după curba reprezentată în fig.4.8.

De la o valoare maximă, pentru $\theta = 0$, intensitatea scade la un

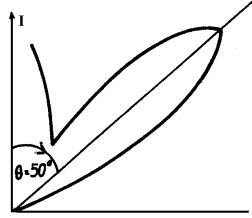


Figura 4.8: Distribuția unghiulară a intensității fasciculului de electroni împrăștiați pe un cristal de Ni.

minim pentru $\theta \approx 35^\circ$ și are apoi un maxim la $\theta = 50^\circ$. Valoarea maximă la $\theta = 0$ este de așteptat atât la particule cât și la unde, dar existența unui maxim la $\theta = 50^\circ$ este inexplicabil pentru particule. Acest rezultat este explicabil, doar dacă particulele se comportă ca unde. Dacă energia electronilor incidenti este suficient de mică, pătrunderea electronilor în cristal este mică, astfel încât, cea mai mare parte a electronilor este împrăștiată de un strat superficial al cristalului. Putem astfel considera că electronii sunt împrăștiați de o rețea cristalină plană (fig.4.9) constituită din atomii situați la suprafața cristalului.

În conformitate cu teoria elementară de difracție poziția maximului de difracție este dată de relația:

$$d \sin \theta = n \lambda \quad (4.54)$$

unde n este ordinul maximului, λ - lungimea de undă de Broglie a electronilor, d - constanta rețelei, θ - unghiul de împrăștiere.

Cunoscând valoarea energiei electronilor incidenti, Davisson și Germer au calculat λ cu relația (4.53) iar cu (4.54) poziția maximului. Rezultatele indicau concordanța pozițiilor maximelor calculate cu (4.54) cu cele din curba experimentală a distribuției unghiulare a fasciculului de electroni împrăștiați.

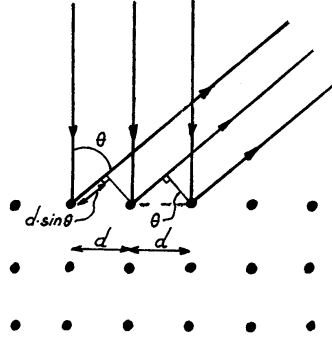


Figura 4.9: Difrakția pe o rețea plană.

Este posibilă și o altă cale de verificare a ipotezei de Broglie, în care se variază energia (lungimea de undă) a electronilor. Ea se reduce la verificarea egalității:

$$\sqrt{V} \sin \theta = \text{const} \quad (4.55)$$

în care V este tensiunea de accelerare a electronilor, θ este unghiul corespunzător unui maxim al intensității electronilor difuzați.

Ambele căi de verificare au confirmat valabilitatea ipotezei de Broglie.

Thomson (1927) bazându-se pe metoda de difracție a razelor X pe pulberi cristaline (Debye - Scherrer) a realizat difracția electronilor de către o foaie policristalină.

În metoda Thomson, un fascicul de electroni este împrăștiat la traversarea unei foițe policristaline, care, pentru evitarea unei absorbții puternice, se ia foarte subțire ($\sim 10^{-7}m$). Deoarece orientarea cristalelor în foaie este haotică se vor găsi, cu siguranță, cristalite orientate față de direcția fascicului incident la unghiuri care satisfac condiția de difracție Wulff-Bragg. Deoarece fasciculul traversează cristalul, în acest caz împrăștierea sa este produsă de rețeaua cristalină

tridimensională (fig.4.10) și condiția Wulff-Bragg se scrie:

$$2d \sin \varphi = n\lambda \quad (4.56)$$

cu φ unghiul dintre planul rețelei și direcția fascicului, n - ordinul de difracție, λ - lungimea de undă de Broglie a electronilor, d - distanța dintre planele cristaline.

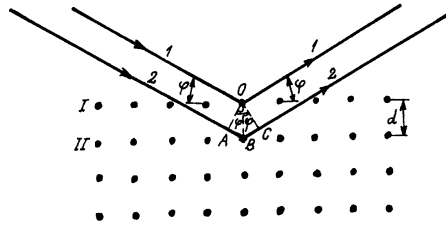


Figura 4.10: Deducerea formulei Wulff-Bragg.

Schema experienței de împrăștiere a fascicului de electroni pe foia policristalină, realizată de Thomson, este prezentată în fig.4.11. Fasciculul de electroni, proveniți de la sursa S , este împrăștiat de foia F și este apoi înregistrat pe o peliculă fotosensibilă P .

Dacă un singur cristalit din foia F satisface condiția (4.56) atunci pe pelicula P se înregistrează un singur punct datorat impactului radiației difuzate FQ cu pelicula P .

Deoarece orientarea cristalitelor este întâmplătoare se va găsi desigur un număr mare de cristalite care vor satisface condiția Wulff-Bragg, dar se vor deosebi între ele prin orientarea față de fasciculul incident SO , ca urmare, fasciculul de electroni va fi împrăștiat pe o pânză de con, iar pe pelicula fotosensibilă se va obține, în locul unui punct, un cerc (inel de difracție) corespunzător unui maxim de difracție. Figura de difracție obținută pe peliculă este formată din inele concentrice. Calculul razei inelului este, conform fig.4.11:

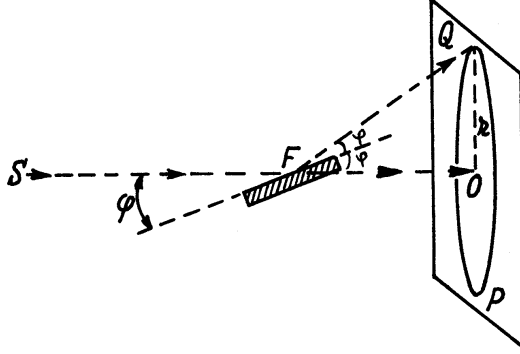


Figura 4.11: Schema experienței Thomson de difracție a electronilor.

$$\operatorname{tg} 2\varphi = r/L \quad (4.57)$$

cu $L = FO$.

Utilizând condiția (4.56), pentru unghiuri mici, relația (4.57) conduce la:

$$n\lambda = d \frac{r}{L} \quad (4.58)$$

sau la formula:

$$\frac{r}{\lambda} = n \frac{L}{d} = \operatorname{const} \quad (4.59)$$

Rezultatele experimentului Thomson au confirmat egalitatea (4.58).

Deoarece figura de difracție a electronilor pe cristale depinde într-un mod caracteristic de tipul de cristal, metoda difracției electronilor pe cristale este în prezent utilizată la determinarea structurii cristalelor.

Ipoteza de Broglie nu este specifică numai electronilor, ci și particulelor mai complexe ca: atomi și molecule. Deoarece $M_{at} \gg m_e$ observarea difracției fasciculului de atomi sau molecule este posibilă doar pentru viteze mici ale acestora. Calculele arată că la temperaturi obișnuite lungimea de undă a atomilor ușori este comparabilă cu cea a razelor X. Din cauza vitezelor mici, atomii și moleculele nu pot pătrunde în interiorul cristalului și acesta se comportă față de undele de Broglie ca o rețea bidimensională, lucrând în reflexie.

Experiențe de difracție a atomilor și moleculelor au fost realizate de Stern și Estermann. Ei au studiat reflexia fasciculelor de He și H₂ pe un cristal de LiF. Rezultatele experimentelor lor au confirmat ipoteza de Broglie.

Atât în experimentele Davisson și Germer, cât și în experimentele Thomson intensitatea fasciculului a fost atât de mare încât un număr mare de electroni treceau simultan prin cristal. Aceasta a condus la ipoteza că, difracția electronilor pe cristale s-ar putea datora ansamblurilor de electroni, nefiind o proprietate a electronilor individuali. Un grup de fizicieni (Biberman, Suskin și Fabrikant) au realizat în 1949 un experiment în care intensitatea fluxului de electroni era atât de slabă încât cu certitudine electronii treceau câte unul prin instalație (intervalul de timp dintre trecerea a doi electroni consecutivi prin cristal era de circa 30000 de ori mai mare decât timpul necesar electronului de a trece prin întreaga instalație).

Cu un timp de expunere, corespunzător mărit, ei au obținut figura de difracție pe placa fotografică, figură care nu se deosebea cu nimic de cea obținută cu fascicule intense de electroni.

4.4 Interpretarea statistică a undelor de Broglie

Existența undelor de Broglie fiind confirmată experimental, trebuia acum clarificată semnificația lor fizică.

S-a încercat crearea unor modele care să descrie comportarea dublă a microobiectelor. Pornind de la faptul că viteza cu care se deplasează centrul unui pachet de unde coincide cu viteza particulei s-a folosit ca model pentru un microobiect pachetul de unde clasice.

Această reprezentare a microobiectelor prin pachete de undă este inadecvată, din mai multe motive.

Datorită dispersiei, undele din pachet se deplasează cu viteze diferite și ca urmare pachetul se lărgeste în spațiu, destrămându-se ceea ce ar însemna că particula este instabilă.

De asemenea, utilizarea grupului de unde este în contradicție cu ideea atomismului particulelor. Particulele elementare se comportă întotdeauna ca un întreg, în timp ce pachetul se poate divide.

Ne putem imagina o experiență care să confirme indivizibilitatea particulelor.

Să considerăm experimentul Davisson și Germer. Fasciculul incident pe cristal se divide într-un sistem de fascicule difractate. Dacă electronul este identificat cu un pachet de unde, atunci pe de o parte identificăm electronul cu pachetul de unde incident pe cristal, iar pe de altă parte trebuie să-l identificăm cu toate fasciculele difractate. Într-o experiență cu fasciculul de electroni de intensitate foarte mică (încât electronii să traverseze instalația de difracție câte unul) ar însemna că fiecare undă difractată să reprezinte o fracțiune din electronul incident. Dacă în acest experiment se folosesc mai multe detectoare D_1 , D_2 , D_3 , situate în direcția maximelor și D_4 în direcția unui minim, se constată că electronii înregistrați de D_1 , D_2 , D_3 transportă întreaga energie a electronilor incidenti, iar D_4 nu înregistrează, îndeplinindu-se deci

condiția Wulff-Bragg.

Pe de altă parte, nu putem considera nici că undele de Broglie sunt ansambluri de particule, deoarece comportarea ondulatorie este o proprietate a particulelor individuale. Acest lucru este dovedit atât de experimentele de difracție cu fascicule de intensitate foarte scăzută, cât și de prezența fenomenelor ondulatorii în atomii cu un număr redus de electroni, inclusiv în atomul cu un singur electron (hidrogenul).

Toate încercările de a lega, pe baza unui model clasic, cele două aspecte complementare ale unui microobiect au eșuat.

Pentru o mai mare apropiere de adevărata semnificație fizică a undelor de Broglie să procedăm la fel ca în cazul fotonilor, adică să folosim o experiență imaginată, de interferență a electronilor.

Schema dispozitivului este prezentată în fig.4.12. Electronii emiși de un tun electronic sunt incidenți pe un paravan cu 2 fante.

În spatele paravanului se află un ecran cu un detector (de exemplu un detector cu contor Geiger-Muller și difuzor) ce se poate deplasa pe ecran. În detector se aud "tic"-uri distincte, identice și întregi (nu se aud fracțiuni de "tic"-uri). Când se deplasează detectorul, numărul de "tic"-uri din unitatea de timp se modifică, dar ele vor fi recepționate ca având aceeași intensitate.

Vrem să găsim care este probabilitatea ca un electron să fie detectat într-un punct x de pe ecran. Probabilitatea este proporțională cu viteza de numărare a detectorului (număr de "tic"-uri din unitatea de timp).

Ne imaginăm experiența desfășurându-se în mai multe etape. Mai întâi, să considerăm fanta 1 deschisă și 2 închisă. În acest caz dependența probabilității de detectare a electronului în funcție de x este dată de curba P_1 .

Lăsăm apoi fanta 2 deschisă și 1 închisă și obținem curba P_2 . În ambele cazuri știm că electronii care au ajuns la detector au trecut doar prin fanta 1 în primul caz, sau doar prin fanta 2 în al doilea caz.

Ce se va întâmpla dacă ambele fante sunt deschise?

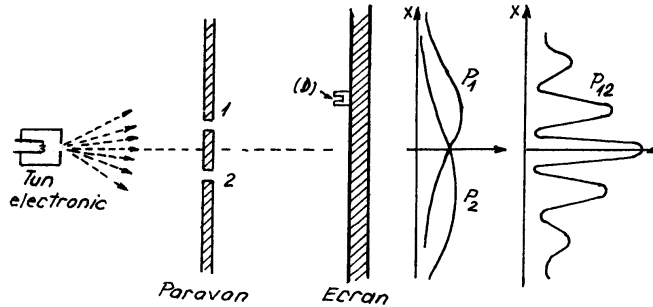


Figura 4.12: Experiența de interferență a electronilor.

Noi nu vom putea spune prin care fantă au trecut electronii, dar având în vedere că ei sosesc la detector sub formă de bucăți întregi (aceasta este reprezentarea noastră despre o particulă clasică) spunem că ei trec sau prin fanta 1 sau prin fanta 2.

Dacă aceasta s-ar întâmpla într-adevăr, atunci curba distribuției probabilității, pentru cazul în care ambele fante sunt deschise, ar trebui să fie o sumă a celor două curbe P_1 și P_2 . dar curba P_{12} obținută experimental este o curbă cu maxime și minime, specifică interferenței.

Deci:

$$P_{12} \neq P_1 + P_2 \quad (4.60)$$

Lucrurile se petrec ca și cum un electron a trecut prin ambele fante.

Figura de interferență nu se schimbă dacă intensitatea fasciculului de electroni scade, astfel încât prin instalație să treacă câte un electron.

Pentru explicarea apariției interferenței s-au imaginat diverse traiectorii complicate pe care s-ar mișca electronii, astfel încât să treacă prin ambele fante, dar nici una nu a reușit să explice forma curbei P_{12} .

Explicația formei curbei P_{12} este foarte simplă dacă, analog cu experiența de interferență a fotonilor, considerăm două mărimi com-

plexe Ψ_1 și Ψ_2 , funcții de x . Probabilitatea P_1 va fi dată de $P_1 = |\Psi_1|^2$, iar $P_2 = |\Psi_2|^2$. Cele două mărimi complexe Ψ_1 și Ψ_2 cu care se calculează probabilitățile de detecție a electronilor se numesc amplitudini de probabilitate (spunem de exemplu, că $\Psi_1(x)$ este amplitudinea de probabilitate ca electronul ce a trecut prin fanta 1 să ajungă pe ecran într-un punct de coordonată x).

În cazul în care ambele fante sunt deschise, amplitudinea de probabilitate este suma celor două amplitudini de probabilitate pentru situațiile în care numai una din fante este deschisă:

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 \quad (4.61)$$

iar probabilitatea:

$$P_{12} = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 \quad (4.62)$$

adică exact la fel ca în experiența cu fotoni.

Deși electronii sosesc în detector distinct, sub formă de "bucăți" distribuția probabilității pe direcția x este similară modului în care variază intensitatea în interferența undelor clasice. Obținerea interferenței indică falsitatea ipotezei că electronii trec sau prin fanta 1 sau prin fanta 2. Pentru a ști prin ce fantă au trecut electronii să modificăm puțin experimentul, adăugând în spatele paravanului cu fante o sursă de lumină foarte puternică. În acest fel, ori de câte ori va trece un electron printr-o fantă vom vedea o mică scânteiere în dreptul fantei respective și vom auzi simultan un "tic" în detector, dar niciodată la ambele fante simultan.

Vom ști astfel, dacă electronii au trecut prin fanta 1 sau 2. Repetăm experiența și înregistrăm separat electronii care au trecut în unitatea de timp prin fanta 1 de electronii care au trecut prin fanta 2. Pentru electronii care au trecut prin fanta 1 se obține curba P'_1 , iar pentru cei care au trecut prin fanta 2 curba P'_2 (fig.4.13). Ele sunt similare cu curbele P_1 și P_2 din fig.4.12.

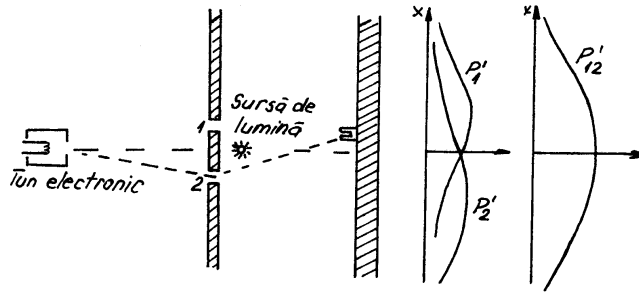


Figura 4.13: Experiența de interferență a electronilor cu identificarea fantei prin care au trecut.

Probabilitatea P'_{12} ca electronii să ajungă la detector prin oricare fantă este, după cum se vede în fig. 45 suma celor două probabilități P'_1 și P'_2 :

$$P'_{12} = P'_1 + P'_2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 \quad (4.63)$$

adică nu mai există interferență.

Cunoașterea fantei prin care a trecut electronul a avut ca efect distrugerea figurii de interferență, întrucât încercând să observăm electronii le-am modificat mișcarea. Să folosim atunci o sursă de lumină mai puțin intensă, rezultatul este același, doar că acum se poate întâmpla să auzim un "tic" în detector, fără să vedem o scânteiere. Acest lucru este datorat faptului că micșorând intensitatea sursei luminoase, s-a micșorat numărul de fotoni emiși în unitatea de timp.

Înregistrăm separat scânteierile văzute în unitatea de timp la fanta 1 simultan cu înregistrarea unui "tic" în detector (deci, de fapt numărul de electroni ce au trecut prin fanta 1), separat scânteierile la fanta 2 simultane cu "tic"-uri în detector (electroni ce au trecut prin fanta 2) și numărul de "tic"-uri neânsotite de scânteieri la fante (electroni

"nevăzuți"). Ce se obține? Electronii despre care știm că au trecut prin fanta 1 (sau prin fanta 2) au o distribuție a probabilității de localizare de tipul P'_1 (sau P'_2), iar pentru electronii "nevăzuți" o distribuție de tipul P_{12} . Am obținut că, dacă nu urmărim pe unde au trecut electronii există interferență, pentru că fotonul nu mai perturbă electronul.

Am putea "vedea" prin ce fantă a trecut electronul fără să-l perturbăm? Pentru aceasta ar trebui să micșorăm interacțiunea electron - foton, deci să folosim fotoni cu impulsul foarte mic $p = h/\lambda$. Cu alte cuvinte, nu intensitatea sursei de lumină trebuia micșorată, ci trebuia folosită lumină cu λ mare. Să utilizăm atunci lumină cu lungimea de undă din ce în ce mai mare, chiar infraroșie. La început nu se observă nici o modificare, dar atunci când λ este comparabil cu distanța dintre fante se produce difracția luminii pe fante și nu mai putem distinge prin ce fantă au trecut electronii, pentru că, ceea ce se vede este o scânteiere mare și difuză ce acoperă ambele fante. Curba de distribuție a probabilității va începe să semene cu P_{12} . Când λ este mult mai mare decât distanța dintre fante curba care se obține este P_{12} .

Experiența ne conduce la următoarele concluzii: dacă printr-un procedeu oarecare, urmărim electronii, vom ști prin ce fantă au trecut electronii, dar în acest fel se perturbă mișcarea electronilor și se distruge figura de interferență. Dacă nu urmărim electronii nu putem spune prin ce fantă au trecut și se obține figura de interferență.

Obținerea curbei P_{12} specifică fenomenelor de interferență ne arată că mișcarea fiecărui electron este afectată de ambele fante. Această concluzie este incompatibilă cu noțiunea de traiectorie și cu imaginea electronului ca fiind o particulă în sensul clasic.

Experimentul evidențiază un fapt deosebit de important: undele de Broglie nu trebuie interpretate ca unde clasice. Interpretarea corectă a undelor de Broglie este cea statistică, sugerată de Born.

Conform acestei interpretări statistice intensitatea undei de Broglie într-un punct din spațiu, arbitrar ales este proporțională cu probabilitatea

itatea de a găsi particula în acel punct.

Undele de Broglie sunt deci unde de probabilitate de aceea, în timp ce la undele "clasice" amplitudinea undei caracterizează starea fizică, amplitudinea undei de Broglie determină probabilitatea prezenței particulei într-un punct dat.

Undele de Broglie descriu nu numai particulele materiale, dar și fotonii. Să remarcăm un fapt deosebit de important: ansamblurile mari de fotoni pot fi descrise cu unde clasice, pe când electronii nu pot fi descriși cu unde electronice clasice. S-a constatat că această caracteristică a celor două tipuri de particule este determinată de spinul lor.

Deoarece undele de Broglie sunt o caracteristică a oricărui microobiect (particule elementare, protoni, neutroni, fotoni, etc., sau particule complexe: atomi, molecule, nuclee, etc), suntem obligați să admitem că acestea au o natură dublă undă - particulă.

Microobiectele sunt o unitate a celor două aspecte complementare: undă și particulă, dar nu vom putea spune că ele sunt doar undă sau doar corpuscul.

Dificultatea înțelegerii comportării microobiectelor este, în principal, determinată de faptul că până acum am fost obișnuiți să înțelegem lumea înconjurătoare pe baza unor modele vizuale.

Atunci când studiem microobiectele va trebui să renunțăm la orice tentativă de a le imagina pe baza unor modele vizuale specifice fizicii precuantice. Ori de câte ori vom studia microobiecte va trebui să avem în vedere că ele sunt în același timp undă și corpuscul.

4.5 Relațiile de nedeterminare Heisenberg

Știm acum că dualitatea undă - corpuscul este o realitate a lumii atomice, care nu poate fi descrisă cu ajutorul mecanicii clasice.

Mecanica cuantică descrie fenomenele atomice pe baza unor con-

cepte referitoare la mișcare complet diferite de cele ale mecanicii clasice.

Dar mecanica clasică nu este complet respinsă, întrucât descrierea fenomenelor se face pe baza unor reprezentări specifice fizicii clasice. Trebuie să cunoaștem limitele de utilizare a conceptelor clasice în descrierea microobiectelor.

Principala dificultate în descrierea microobiectelor este legată de caracterul complementar al celor două aspecte undă - corpuscul. Dacă se demonstrează caracterul corpuscular al unui fenomen este imposibil ca în același timp să demonstrăm și caracterul ondulatoriu și invers. Nu se pot atribui unui microobiect simultan toate proprietățile de undă și toate de corpuscul, existând anumite restricții.

Pentru a găsi aceste limitări, să urmărim mai întâi câteva din proprietățile particulelor în mecanica clasică.

Starea unei particule clasice poate fi perfect determinată la un moment dat. Ea este determinată de coordonata particulei și de impulsul său.

Toate mărimile fizice ce caracterizează o particulă clasică (coordonate, viteză, impuls, moment cinetic, energie, etc. numite variabile dinamice) pot fi determinate simultan, în principiu, cu o precizie absolută.

În concepția mecanicii clasice precizia determinărilor simultane ale mărimilor fizice, poate, prin perfecționarea tehnicii experimentale, să fie împinsă peste orice limită, neexistând limitări de principiu.

Dualitatea undă - corpuscul a unui microobiect este incompatibilă cu noțiunea de traiectorie. Ne așteptăm ca pentru particulele cuantice să nu existe simultan valori bine determinate pentru coordonată și impuls, pentru că aceasta ar echivala cu existența unei traiectorii.

Heisenberg (1927) a sesizat existența unor limitări de principiu în precizia măsurării simultane a variabilelor dinamice.

Să găsim aceste limitări pe baza unei experiențe imaginate de Heisenberg. Este vorba despre o experiență de determinare a poziției

unui electron cu ajutorul unui microscop (fig.4.14).

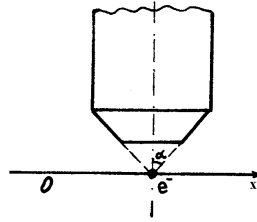


Figura 4.14: Determinarea poziției unui electron cu ajutorul microscopului.

Pentru a observa electronul la microscop trebuie să-l iluminăm și să observăm lumina împrăștiată. Puterea de rezoluție a unui microscop este:

$$\Delta x \sim \frac{\lambda}{\sin \alpha} \quad (4.64)$$

unde λ este lungimea de undă a luminii folosite iar α apertura unghiulară a obiectivului.

Dacă vrem să determinăm poziția electronului cu o precizie cât mai mare atunci va trebui să folosim lumină cu lungime de undă cât mai mică (X, γ). Folosirea luminii cu lungime de undă foarte mică, înseamnă de fapt fotoni cu energie și impuls foarte mari. Ca urmare, prin iluminare (care microscopic reprezintă un proces de interacțiune electron-foton), electronul va fi împrăștiat Compton suferind un recul, într-o oarecare măsură nedeterminat. Presupunând că iradierea electronului cu lumină de lungime de undă λ se face din toate direcțiile, atunci reculul electronului este de ordinul h/λ , și de direcție determinată în aceeași măsură ca și cea a fotonului împrăștiat. Pentru ca fotonul împrăștiat să poată fi observat este necesar ca el să pătrundă

în obiectivul microscopului, deci să fie împrăștiat în interiorul unghiului 2α . În consecință, componenta impulsului electronului pe direcție perpendiculară pe axa microscopului va avea o nedeterminare în urma împrăștierii de ordinul:

$$\Delta p_x \sim \frac{h}{\lambda} \sin \alpha \quad (4.65)$$

Poziția electronului poate fi determinată cu eroarea dată de puterea de rezoluție a microscopului (4.63). Dacă înmulțim ultimele două relații obținem:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h \quad (4.66)$$

Să remarcăm că orice încercare de mărire a preciziei de determinare a poziției electronului (ceea ce înseamnă utilizarea luminii cu λ mic) mărește imprecizia în determinarea impulsului.

Relația (4.66) este un caz particular al relațiilor de nedeterminare ale lui Heisenberg. Ea este interpretată astfel: coordonata și impulsul electronului nu pot fi determinate *simultan* cu precizie mai mare decât cea dată de relația (4.66). Este posibil să determinăm cu orice precizie poziția (sau impulsul) unei particule, dar aceasta lasă complet nedeterminat impulsul (poziția).

Putem găsi această relație și cu ajutorul unei alte experiențe mentale. Pentru determinarea poziției electronului să ne imaginăm o experiență de trecere a electronului printr-o fantă și observarea figurii de difracție. Să considerăm un fascicul de electroni, de o anumită energie, incidenți pe paravanul cu fanta de lărgime Δy (fig.4.15). Detectarea electronilor ce au trecut prin fantă se poate face, de exemplu cu ajutorul unei plăci fotografice.

Dacă electronul este detectat la dreapta paravanului P , înseamnă că el a trecut prin fantă, dar fără să putem preciza locul pe unde a trecut, ca urmare, imprecizia în determinarea poziției electronului va fi dată de lărgimea Δy a fantei.

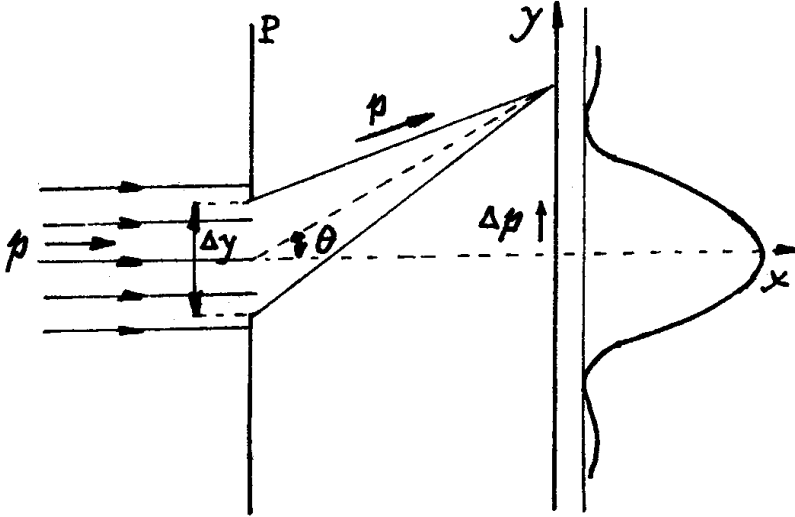


Figura 4.15: Determinarea poziției electronilor cu ajutorul unui paravan cu fantă.

Electronul incident are impulsul P_0 orientat pe direcția Ox . După ce a trecut prin fantă, ca urmare a procesului de difracție, electronul suferă o deviere de la direcția orizontală și dobândește o componentă a impulsului pe direcția Oy . Împrăștierea componentei verticale a impulsului este:

$$\Delta P_y = P_0 \sin \theta \quad (4.67)$$

Dacă θ este unghiul corespunzător primului minim de difracție, atunci:

$$\theta \approx \sin \theta = \frac{\lambda}{\Delta y} \quad (4.68)$$

dar $P_0 = h/\lambda$ și deci:

$$\Delta P_y \sim \frac{h}{\Delta y} \quad (4.69)$$

sau

$$\Delta y \cdot \Delta P_y \sim h \quad (4.70)$$

Constatăm că orice încercare de determinare a poziției electronului îl perturbă și produce o modificare în impulsul său. Spre deosebire de mecanica clasică, în mecanica cuantică se modifică esențial semnificația procesului și a aparatului de măsură.

Caracteristica esențială a procesului de măsurare în domeniul microcosmosului o constituie influența aparatului de măsură asupra sistemului măsurat.

În mecanica cuantică prin proces de măsurare vom înțelege un proces de interacțiune între sistem și aparatul de măsură.

Mărimile pentru care nu pot fi efectuate măsurători simultane cu orice precizie sunt mărimile cunoscute în mecanica clasică ca mărimi conjugate canonic.

Heisenberg afirmă că în cazul măsurării experimentale a mărimilor conjugate canonic există o limitare de principiu, în afara celor legate de tehnica de măsură.

Dacă A și B sunt două mărimi conjugate canonic, atunci impreciziile în determinarea *simultană* a lor satisfac relația de nedeterminare:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.71)$$

Principiul de nedeterminare al lui Heisenberg afirmă că: produsul dintre impreciziile a două variabile canonic conjugate nu poate fi mai mic decât constanta lui Planck.

El este un principiu fundamental al mecanicii cuantice. Din categoria mărimilor conjugate canonic fac parte și energia și timpul. Relația de nedeterminare pentru aceste mărimi este:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.72)$$

Relația de nedeterminare energie - timp este formal identică cu relația de nedeterminare poziție - impuls, dar semnificația ei fizică este complet diferită. Deosebirea fundamentală între ultimele două relații provine din faptul că timpul joacă rol de parametru, pe când E , x și P de variabile dinamice. În timp ce în relația de nedeterminare coordonată - impuls nedeterminările Δx și ΔP_x se referă la imposibilitatea măsurării simultane, exacte a mărimilor x și P_x în relația de nedeterminare energie - timp ΔE nu se referă la nedeterminarea energiei la un moment de timp. Aici ΔE reprezintă diferența dintre două valori bine determinate de energie ale sistemului la două momente de timp separate de intervalul Δt .

Prin urmare, relația de nedeterminare energie - timp arată că în mecanica cuantică legea conservării energiei poate fi verificată prin două măsurători succesive numai în limita dată de această relație.

Relațiile de nedeterminare au devenit un instrument deosebit de util în fizica atomică. Pe baza lor este posibil să se evalueze dimensiunea și energia atomului de hidrogen în starea fundamentală precum și lărgimea nivelelor de energie excitate (sau a timpilor de viață medii).

Capitolul 5

Elemente introductive de mecanică cuantică

Faptele experimentale și teoretice prezentate în capitolele anterioare (în special teoria cuantelor a lui Planck (1900), postulatele lui Bohr (1913), ipoteza lui de Broglie (1913)) au reprezentat etape importante în elaborarea teoriei atomice.

O teorie care să descrie fenomenele atomice, luând în considerare dualismul lor undă - corpuscul a fost creată în anii 1925-1926 de V. Heisenberg, M. Born și P. Jordan și este cunoscută sub numele de mecanica matriceală. O formă echivalentă a mecanicii cuantice a fost creată în 1926 de E. Schrödinger și este cunoscută sub numele de mecanica ondulatorie. O formă mult mai abstractă a mecanicii cuantice care include atât mecanica matriceală, cât și mecanica ondulatorie a fost elaborată de P.A.M. Dirac în 1930.

Vom prezenta în acest capitol doar acele elemente de mecanică cuantică care își vor găsi utilizarea în celelalte capitole destinate studierii structurii atomilor și moleculelor. Pentru o aprofundare a acestor noțiuni este necesară consultarea unor manuale de mecanică cuantică.

5.1 Funcția de undă

Având în vedere interpretarea statistică a undelor de Broglie, formula matematică a unei unde de Broglie este aceea a unei funcții complexe dependente de coordonatele de poziție (\vec{r}) și de timp (t) $\Psi(\vec{r}, t)$ numită funcție de undă. Doar în cazul particulelor libere ea are forma unei unde plane. De exemplu, pentru o particulă liberă de masă m care are impulsul $\vec{P} = P_x \hat{x}$ (orientat de-a lungul axei Ox) bine definit și energia nerelativistă $E = P_x^2/2m$ funcția de undă va fi de forma:

$$\Psi(x, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(P_x x - Et)} \quad (5.1)$$

unde A este o constantă.

Postulatul fundamental al mecanicii ondulatorii afirmă că pentru cazul fiecărui sistem atomic există o funcție de undă Ψ dependentă de coordonatele de poziție ale particulelor constituate și de timp, care descrie complet starea sistemului la un moment dat. Toată informația fizică referitoare la sistem este conținută în funcția de undă. Ca urmare, problema fundamentală a mecanicii cuantice este determinarea funcției de undă, fiind necesară de aceea scrierea unei ecuații de evoluție pentru Ψ . Înainte de a face acest lucru prezentăm câteva din proprietățile funcției de undă.

Să scriem expresia funcției de undă în spațiul tridimensional pentru particula de masă m ce se mișcă liber și are impulsul \vec{P} și energia E :

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{P} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} \quad (5.2)$$

Undele plane (5.1) și (5.2) reprezintă particule ce au impulsul bine definit, dar întrucât A este constant ele lasă complet nelocalizată particula în spațiu. Pentru a descrie o particulă care este localizată într-o anumită regiune a spațiului trebuie format un pachet de unde, prin suprapunerea undelor plane monocromatice cu vectorul de undă variabil, deci \vec{P} variabil, deoarece $\vec{P} = \hbar \vec{k}$:

$$\Psi(\vec{r}, t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \Phi(\vec{P}) e^{i(\vec{P}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar} d^3\vec{P} \quad (5.3)$$

unde factorul $(2\pi\hbar)^{-3/2}$ a fost ales din motive de normare. Să notăm $\psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}, t = 0)$, adică:

$$\psi(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \Phi(\vec{P}) e^{i\vec{P}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{P} \quad (5.4)$$

în care:

$$\Phi(\vec{P}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \psi(\vec{r}) e^{-i\vec{P}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r} \quad (5.5)$$

este transformata Fourier a lui $\psi(\vec{r})$.

Mai general, la un moment $t \neq 0$:

$$\Phi(\vec{P}, t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \Psi(\vec{r}, t) e^{-i\vec{P}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r} \quad (5.6)$$

este transformata Fourier a lui $\Psi(\vec{r}, t)$. $\Phi(\vec{P}, t)$ este funcția de undă a particulei în spațiul impulsurilor.

Semnificația fizică a funcției de undă a fost postulată de M Born (1926).

Dacă o particulă este descrisă de o funcție de undă $\Psi(\vec{r}, t)$, probabilitatea de a găsi particula în interiorul volumului $d^3\vec{r} = dx dy dz$ în jurul punctului \vec{r} la momentul de timp t este:

$$dP(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} \quad (5.7)$$

Obținem că:

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (5.8)$$

este densitatea de probabilitate de localizare a particulelor. Deoarece semnificație fizică are $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ și nu $\Psi(\vec{r}, t)$, două funcții de undă care diferă printr-un factor de fază ($e^{i\alpha}$) sunt echivalente.

Întrucât probabilitatea de a găsi particula oriunde în spațiu este probabilitatea evenimentului certitudine, ea este egală cu unu:

$$\int_{\text{tot spatiul}} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad (5.9)$$

Deoarece particulele au și proprietăți ondulatorii este necesar ca funcția de undă să satisfacă *principiul de superpoziție a stărilor* care este un principiu fundamental al mecanicii cuantice. Acest principiu se enunță astfel: dacă un sistem se poate găsi într-o stare descrisă de funcția de undă Ψ_1 , dar și într-o altă stare descrisă de funcția Ψ_2 , atunci el se poate găsi de asemenea și în starea $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$, unde c_1 și c_2 sunt două numere complexe arbitrare.

Să considerăm acum un sistem format din două particule, funcția de undă a sistemului nu reprezintă o suprapunere a funcțiilor de undă ale fiecărei particule ci este o nouă funcție de undă care depinde de coordonatele ambelor particule și de timp $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ ea fiind o funcție de undă în spațiul configurațional cu 6 dimensiuni.

Dacă două părți ale unui sistem nu interacționează, atunci funcția de undă a sistemului se scrie ca produsul funcțiilor de undă al părților sistemului.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r}, t)\psi(\vec{R}, t) \quad (5.10)$$

Se poate deci vedea că x, y, z nu joacă rol de coordonate ale particulei ci de parametri de descriere a particulelor.

Alegerea parametrilor cu care descriem funcția de undă nu este unică. Există posibilități de alegere a unor seturi complet diferite de parametri de descriere a comportării aceluiași sistem cuantic, absolut

echivalente. Dacă se folosesc coordonatele x, y, z reprezentarea se numește de coordonată.

Sunt situații în care, la trecerea sistemului atomic prin anumite aparate se relevă parametri ai sistemului fără corespondent clasic. Ne-am întâlnit deja cu o astfel de situație în experimentul Stern - Gerlach (spinul electronului). În aceste cazuri în funcția de undă trebuie introduși parametri specifici acestor fenomene.

5.1.1 Spațiul funcțiilor de undă

Funcțiile de undă capabile să descrie un sistem cuantic sunt funcții de pătrat integrabil din spațiul configurațional. Această restricție impusă funcțiilor de undă face ca spațiul funcțiilor de undă să fie un spațiu Hilbert, adică un spațiu cu proprietățile:

1. spațiul este *liniar*: dacă ψ_1 și ψ_2 sunt două funcții de pătrat integrabil, atunci orice combinație liniară a lor: $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ (cu c_1 și c_2 numere complexe oarecare) este tot o funcție de pătrat integrabil (principiul de superpoziție).

2. în acest spațiu se poate defini produsul scalar a două funcții ϕ și ψ sub forma:

$$\langle \phi, \psi \rangle = \int \phi^* \psi d^3 \vec{r} \quad (5.11)$$

Dacă $\langle \phi, \psi \rangle = 0$ spunem că funcțiile sunt ortogonale.

Norma unei funcții ψ , notată $\|\psi\|$ este definită astfel:

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi, \psi \rangle} \quad (5.12)$$

Produsul scalar are următoarele proprietăți:

a) $\langle \phi, \psi \rangle = \langle \psi, \phi \rangle^*$

b) produsul scalar este liniar în raport cu factorul al doilea:

$$\langle \phi, \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \phi, \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \phi, \psi_2 \rangle$$

și antiliniar în raport cu primul factor

$$\langle \lambda_1 \phi_1 + \lambda_2 \phi_2, \psi \rangle = \lambda_1^* \langle \phi_1, \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \phi_2, \psi \rangle$$

c) norma unei funcții este un număr real, nenegativ $\langle \psi, \psi \rangle \geq 0$, egalitatea cu zero corespunde lui $\psi \equiv 0$.

Pentru orice două funcții cu pătrat integrabil are loc inegalitatea lui Schwartz:

$$|\langle \phi, \psi \rangle| \leq \sqrt{\langle \phi, \phi \rangle \langle \psi, \psi \rangle}$$

3. spațiul funcțiilor de undă de pătrat integrabil este un spațiu complet.

5.2 Operatori și observabile

Să considerăm funcția de undă (5.1) și să calculăm derivatele $\partial\Psi/\partial t$ și $\partial\Psi/\partial x$.

$$-i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial x} = P_x \Psi \quad (5.13)$$

$$i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = E\Psi \quad (5.14)$$

Remarcăm că pentru particula liberă în mișcare unidimensională putem reprezenta energia și impulsul prin operatorii:

$$E_{op} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad (P_x)_{op} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (5.15)$$

sau pentru cazul tridimensional:

$$E_{op} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad \vec{P}_{op} = -i\hbar \nabla \quad (5.16)$$

Acestea sunt, de fapt, exemple ale unui postulat fundamental al mecanicii cuantice care afirmă că: mărimile fizice sunt reprezentate în

mecanica cuantică prin operatori liniari și hermitici, definiți pe spațiul funcțiilor de undă (spațiul Hilbert), numiți *observabile*.

Numim operator un simbol \hat{A} ce indică o operație prin care fiecărei funcții $\psi(x)$ a unei clase C date i se pune în corespondență o funcție $\phi(x)$ dintr-o altă clasă D (în particular cele două clase pot să coincidă).

$$A\psi(x) = \phi(x) \quad (5.17)$$

Exemple: \hat{x} , $\partial/\partial x$, $\partial/\partial t$, etc. Operatorul de coordonată \hat{x} reprezintă operația de înmulțire cu x ($\hat{x} = x\hat{\mathbb{1}}$ cu $\hat{\mathbb{1}}$ operatorul unitate).

Un operator este liniar dacă are proprietatea:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \quad (5.18)$$

unde ψ_1 și ψ_2 sunt două funcții arbitrare, iar c_1 și c_2 două constante arbitrare.

Limitarea impusă operatorilor utilizați în mecanica cuantică de a fi liniari este cerută de principiul de superpoziție a stărilor. Plecând de la anumiți operatori liniari se pot forma alți operatori liniari prin operațiile:

a) înmulțirea cu o constantă: $(c\hat{A})\psi = c(\hat{A}\psi)$

b) adunarea a doi operatori \hat{A} și \hat{B} : $S\psi = (\hat{A} + \hat{B})\psi$

c) produsul a doi operatori liniari \hat{A} și \hat{B} : $P\psi = \hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$ este un operator care acționează astfel: mai întâi acționează \hat{B} asupra funcției ψ și apoi \hat{A} asupra funcției $\hat{B}\psi$.

În general produsul operatorilor nu este comutativ, rezultatul acțiunii operatorului $\hat{A}\hat{B}$ fiind diferit de rezultatul acțiunii operatorului $\hat{B}\hat{A}$.

Operatorul $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ se numește comutatorul operatorilor \hat{A} și \hat{B} . Dacă $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ spunem că cei doi operatori comută, iar dacă $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ cei doi operatori sunt necomutativi.

Fiecărui operator \hat{A} îi corespunde un operator adjunct \hat{A}^+ definit astfel:

$$\int \phi^*(\hat{A}\psi)d^3\vec{r} = \int (\hat{A}^+\phi)^*\psi d^3\vec{r} \quad (5.19)$$

unde ϕ și ψ sunt două funcții arbitrare.

Dacă $\hat{A} = \hat{A}^+$ atunci \hat{A} se numește operator autoadjunct sau hermitic și :

$$\int \phi^*(\hat{A}\psi)d^3\vec{r} = \int (\hat{A}\phi)^*\psi d^3\vec{r} \quad (5.20)$$

5.2.1 Valori proprii și funcții proprii

O ecuație de tipul:

$$\hat{A}\psi_a = a\psi_a \quad (5.21)$$

în care \hat{A} este operator, a - este un număr (în general complex) reprezintă ecuația de valori proprii a operatorului \hat{A} , a -valoare proprie, iar ψ_a - funcție proprie a operatorului corespunzătoare valorii proprii a .

În general \hat{A} este un operator diferențial, în acest caz ecuația (5.21) este o ecuație diferențială liniară omogenă. Pentru rezolvarea sa este necesară impunerea condițiilor la limită pentru ψ .

Mulțimea valorilor proprii ale unui operator formează spectrul operatorului. Acesta poate fi: discret, continuu sau poate avea o parte discretă și una continuă. De exemplu spectrul operatorului de coordonată este un spectru continuu, pe când spectrul operatorului energie al sistemului electron-proton poate fi discret sau continuu.

Dacă unei valori proprii îi corespund mai multe funcții proprii independente spunem că spectrul este degenerat. Numărul de funcții proprii independente care corespund unei valori proprii se numește

grad de degenerare. Dacă unei valori proprii îi corespunde o singură funcție proprie independentă atunci acea valoare proprie este nedegenerată.

Valoarea proprie a unui operator hermitic este o mărime reală. O proprietate importantă a funcțiilor proprii nedegenerate ale operatorilor hermitici o reprezintă *proprietatea de ortogonalitate*. Aceasta înseamnă că, dacă ψ_i și ψ_j sunt două funcții proprii aparținând valorilor proprii a_i respectiv a_j ale unui operator și $a_i \neq a_j$, atunci ψ_i și ψ_j satisfac relația de ortogonalitate:

$$\int \psi_i^* \psi_j d^3 \vec{r} = 0 \quad \text{sau} \quad \langle \psi_i, \psi_j \rangle = 0 \quad (5.22)$$

Dar funcțiile din spectrul discret sunt și funcții de modul pătrat integrabil

$$\int \psi_i^* \psi_i d^3 \vec{r} = 1 \quad \text{sau} \quad \langle \psi_i, \psi_i \rangle = 1 \quad (5.23)$$

Cele două condiții: de ortogonalitate (5.22) și de normare (5.23) pot fi reunite într-o singură relație:

$$\int \psi_i^* \psi_j d^3 \vec{r} = \delta_{ij} \quad \text{sau...} \quad \langle \psi_i, \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (5.24)$$

unde δ_{ij} este simbolul Kronecker

Relația (5.24) este numită condiția de ortonormare a funcțiilor de undă.

Și în cazul spectrului continuu funcțiile proprii sunt ortogonale, dar în acest caz condiția de ortogonalitate se scrie cu ajutorul funcției Dirac

$$\int \psi^*(\vec{r}, a') \psi(\vec{r}, a) d^3 \vec{r} = \delta(a - a') \quad (5.25)$$

Sistemul funcțiilor proprii ale unui operator hermitic formează un *sistem complet*. Aceasta înseamnă că orice funcție $\Psi(\vec{r})$ care este definită pe același domeniu al variabilelor și este supusă aceluiași condiții la limită ca și funcțiile proprii $\psi_i(\vec{r})$ (spectrul discret) poate să fie reprezentată ca o combinație liniară a acestor funcții proprii:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \psi_i(\vec{r}) \quad (5.26)$$

Pentru a găsi semnificația coeficienților c_i să folosim condiția de ortonormare a funcțiilor de undă proprii (5.24).

Înmulțim (5.26) la stânga cu ψ_j^* și integrăm pe întreg spațiul:

$$\int \psi_j^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \sum_i c_i \int \psi_j^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (5.27)$$

În conformitate cu (5.24) obținem:

$$\int \psi_j^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j \quad (5.28)$$

sau înlocuind j cu i

$$c_i = \int \psi_i^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (5.29)$$

Determinarea tuturor amplitudinilor c_i ale seriei (5.26) este posibilă dacă cunoaștem Ψ și sistemul de funcții ortogonale $\{\psi_i\}$.

Pentru un spectru continuu dezvoltarea conduce la o integrală asemănătoare celei Fourier

$$\Psi(\vec{r}) = \int c(a) \psi(\vec{r}, a) da \quad (5.30)$$

unde

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

5.3 Rezultatele procesului de măsurare

Așa cum am mai spus, în mecanica cuantică se postulează că fiecărei variabile dinamice (\vec{r} , \vec{p} , H , etc.) i se asociază un operator numit observabilă. Observabilele sunt hermitice. Pentru a stabili legătura între operatori și mărimile măsurate se utilizează valorile medii.

Valoarea medie (sau valoarea așteptată) a unei variabile dinamice \tilde{A} descrisă de operatorul A , când sistemul se află în starea Ψ este prin definiție:

$$\langle \tilde{A} \rangle = \int \Psi^* A \Psi d^3 \vec{r} \quad (5.31)$$

funcția Ψ fiind normată la unitate.

De exemplu, valoarea medie a impulsului \vec{P} , când sistemul se află în starea descrisă de funcția de undă normată $\Psi(\vec{r}, t)$ este:

$$\langle \vec{P} \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}, t) P_{op} \Psi(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} = \int \Psi^*(\vec{r}, t) (-i\hbar \nabla) \Psi(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} \quad (5.32)$$

Să vedem care este rezultatul măsurării variabilei dinamice \tilde{A} atunci când sistemul se află în starea proprie ψ_a :

$$A\psi_a = a\psi_a \quad (5.33)$$

Să folosim acest lucru în definiția (5.31) a valorii medii:

$$\langle \tilde{A} \rangle = \int \psi_a^* A \psi_a d^3 \vec{r} \quad (5.34)$$

care conform cu (5.33) conduce la:

$$\langle \tilde{A} \rangle = a \int \psi_a^* \psi_a d^3 \vec{r} = a \quad (5.35)$$

Rezultatul măsurării variabilei dinamice \tilde{A} , atunci când sistemul se află în starea proprie, este chiar valoarea proprie corespunzătoare, sau, putem spune că este cu certitudine valoarea proprie.

De altfel, postulatul mecanicii cuantice afirmă că rezultatul măsurării *precise* a unei variabile dinamice nu poate fi decât una din valorile proprii ale operatorului.

Care este rezultatul măsurătorii variabilei dinamice \tilde{A} atunci când sistemul se află într-o stare Ψ , care este o suprapunere de stări proprii $\{\psi_i\}$? În acest caz vom putea spune care este probabilitatea ca în urma măsurătorii să se obțină una din valorile proprii ale operatorului.

Să introducem în (5.31) expresia (5.26) pentru Ψ și expresia lui Ψ^* :

$$\Psi^* = \sum_j c_j^* \psi_j^* \quad (5.36)$$

obținem:

$$\langle \tilde{A} \rangle = \sum_i \sum_j c_j^* c_i \int \psi_j^* A \psi_i d^3 \vec{r} \quad (5.37)$$

dar $A \psi_i = a_i \psi_i$ și deci (5.37) devine:

$$\langle \tilde{A} \rangle = \sum_i \sum_j c_j^* c_i a_i \int \psi_j^* \psi_i d^3 \vec{r} = \sum_i |c_i|^2 a_i \quad (5.38)$$

Am obținut astfel că probabilitatea ca în urma măsurării să se obțină a_i este $|c_i|^2$. Am găsit astfel și semnificația coeficienților c_i ai dezvoltării (5.26).

Folosindu-se condiția de normare a lui Ψ se obține că $\sum_i |c_i|^2 = 1$

Rezultatul (5.38) ne arată totodată că, în urma măsurării variabilei dinamice \tilde{A} , atunci când sistemul se află în starea Ψ , sistemul va trece în urma măsurătorii în una din stările proprii ale operatorului A , stare proprie corespunzătoare valorii proprii obținută ca rezultat al măsurătorii. Spunem că măsurătoarea are efect de filtrare asupra funcției de undă a sistemului, din amestecul de stări $\sum_i c_i \psi_i$, măsurătoarea filtrează tocmai starea ψ_i corespunzătoare valorii proprii obținută ca rezultat al măsurării.

5.3.1 Observabile comutative

Fie două observabile reprezentate prin operatorii A și B . Dacă există o stare a sistemului în care se realizează o măsurare simultană a celor două observabile, atunci valorile a_i și b_j care se obțin trebuie să fie valori proprii ale operatorilor A și B .

Fie ψ_{ij} funcția de undă a acestei stări, ea este funcție proprie a celor doi operatori:

$$A\psi_{ij} = a_i\psi_{ij} \quad \text{și} \quad B\psi_{ij} = b_j\psi_{ij} \quad (5.39)$$

Dacă pentru toate valorile proprii a_i și b_j se găsesc funcții de undă care sunt simultan funcții proprii ale celor doi operatori, atunci spunem că cele două observabile sunt compatibile, iar pentru un sistem cu două grade de libertate funcțiile ψ_{ij} formează un sistem complet de funcții de undă ortonormate.

$$[A, B]\psi_{ij} = (AB - BA)\psi_{ij} = 0 \quad (5.40)$$

Întrucât orice funcție de undă se poate exprima prin sistemul complet de funcții de undă $\{\psi_{ij}\}$ obținem:

$$[A, B] = 0 \quad (5.41)$$

Reciproc, dacă doi operatori A și B comută, va exista un sistem complet de funcții proprii, care sunt simultan funcții proprii ale celor doi operatori.

Pe de altă parte, dacă $[A, B] \neq 0$ înseamnă că nu se poate realiza o măsurare *precisă și simultană* a celor două observabile.

Să considerăm un exemplu: fie \widehat{x} și $\widehat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ operatorii de coordonată și impuls, și fie $\psi(x)$ o funcție dependentă de x . Să calculăm:

$$[\widehat{x}, \widehat{P}_x]\psi(x) = -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) \right] = i\hbar\psi(x) \quad (5.42)$$

Rezultă că $[\widehat{x}, \widehat{P}_x] = i\hbar\mathbb{1}$, cei doi operatori nu comută.
Se poate demonstra că

$$[x_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}; i, j = \overline{1, 3} \quad (5.43)$$

ceea ce înseamnă că dacă $i = j$, $[x_i, P_i] = i\hbar\mathbb{1}$, iar dacă $i \neq j$ $[x_i, P_j] = 0$. Atunci de exemplu (x, P_z) admit un sistem comun de funcții proprii și pot fi măsurate simultan cu precizie (pentru că $[x, P_z] = 0$), în timp ce (x, P_x) sau (y, P_y) , etc. nu au un sistem comun de funcții proprii și nu pot fi măsurate simultan cu precizie, întrucât operatorii nu comută. Am regăsit de fapt un rezultat al principiului de nedeterminare Heisenberg. Putem spune acum că pot fi măsurate simultan cu precizie două mărimi fizice, dacă operatorii lor comută.

Să urmărim în continuare implicațiile acestui rezultat. Dacă la un moment dat, una din observabilele sistemului cuantic are o valoare bine determinată, atunci vor avea valori bine determinate în acel moment, toate observabilele care comută cu observabila dată. Informația maximă care se poate obține la un moment dat, despre un sistem se va obține dacă găsim toate observabilele aceluși sistem care comută două câte două. Scopul nostru va fi acela de a găsi numărul maxim de observabile comutative, în fiecare caz, acestea formând un sistem

complet de observabile. Sistemul de funcții proprii comun acestui sistem complet de observabile va fi un sistem complet de funcții proprii după care se dezvoltă funcția de undă a sistemului.

5.4 Ecuția Schrödinger

În conformitate cu postulatul fundamental al mecanicii cuantice întreaga informație despre un sistem, la un moment dat, este conținută în funcția de undă. De aceea, problema fundamentală a mecanicii ondulatorii este aceea de a stabili o ecuație de evoluție în timp pentru funcția de undă, adică o ecuație care ne permite să aflăm funcția de undă a sistemului în orice moment, dacă ea a fost cunoscută la un moment anterior.

Din moment ce funcția de undă a fost introdusă în teorie prin postulare este clar că și ecuația de undă trebuie introdusă prin postulare. Această postulare nu se face însă arbitrar, ci pe baza unor criterii.

Criteriul de bază este acela al confirmării experimentale a tuturor consecințelor la care va conduce această ecuație. Pe lângă acest criteriu există și câteva repere teoretice:

1. ecuația trebuie să fie *liniară și omogenă* în funcția Ψ pentru că aceasta satisface principiul de superpoziție (dacă ψ_1 și ψ_2 sunt două soluții ale ecuației, atunci și o combinație liniară a lor, $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ este tot o soluție).

O astfel de proprietate o prezintă numai ecuațiile liniare și omogene.

2. ecuația trebuie să fie o ecuație diferențială de *ordinul întâi în raport cu timpul*, în acest fel cunoașterea lui Ψ la un moment dat este suficientă pentru determinarea evoluției sale ulterioare, avându-se în vedere că starea dinamică a sistemului fizic este determinată în întregime prin definirea lui Ψ .

3. ecuația de evoluție trebuie să ducă la aceleași rezultate ca și

mecanica clasică în domeniul de valabilitate al acesteia (principiul de corespondență). Rezultă că ecuația de evoluție trebuie să prezinte anumite asemănări cu anumite ecuații din mecanica clasică.

O astfel de ecuație de evoluție care satisface aceste criterii există în cazul oricărui sistem cu corespondent clasic și ea se numește ecuația lui Schrödinger.

Să remarcăm că pachetul de unde (5.3) pentru o particulă liberă satisface ecuația:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) \quad (5.44)$$

întrucât

$$E = P^2/2m \quad (5.45)$$

Ecuația (5.44) reprezintă ecuația Schrödinger pentru o particulă liberă.

Pentru a scrie ecuația Schrödinger pentru o particulă ce se mișcă într-un potențial $V(\vec{r}, t)$ să remarcăm că ecuația (5.44) poate fi considerată ca o "traducere cuantică" a ecuației (5.45). Luând în considerare relațiile (5.16) ecuația (5.44) se poate scrie ca:

$$E_{op} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2m} \vec{P}_{op}^2 \Psi(\vec{r}, t) \quad (5.46)$$

Dacă în relația (5.45) facem înlocuirea $E \rightarrow E_{op}$ și $\vec{P} \rightarrow \vec{P}_{op}$ obținem ecuația (5.46) și înlocuind acum relațiile (5.16) care dau E_{op} și \vec{P}_{op} obținem ecuația (5.44). Remarcă că $T_{op} = \vec{P}_{op}^2/2m = -\hbar^2 \nabla^2/2m$.

În cazul unei particule aflată într-un câmp de potențial $V(\vec{r}, t)$ energia clasică a particulei este dată de funcția Hamilton H :

$$E_{cls} = H_{cls} = T + V$$

desi operatorul energie va fi:

$$E_{op} = H_{op} = T_{op} + V_{op}$$

Ecuatia Schrödinger pentru o particulă ce se mișcă într-un potențial V este:

$$E_{op}\Psi = (T_{op} + V_{op})\Psi$$

sau

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi \quad (5.47)$$

Ea mai poate fi scrisă și explicitând operatorul H :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}, t)\right]\Psi \quad (5.48)$$

Aceasta este ecuația Schrödinger dependentă de timp pentru o particulă ce se mișcă într-un potențial V . Ea este într-adevăr o ecuație liniară și omogenă și conține derivata în raport cu timpul de ordinul întâi.

Putem să prezentăm acum algoritmul care ne va permite scrierea ecuației Schrödinger pentru sisteme mai generale.

Acesta constă în asocierea fiecărei mărimi cu caracter de variabilă dinamică (energie, impuls) din expresia clasică a energiei sistemului a câte unui operator diferențial și apoi în acționarea cu ambii membri ai egalității operatoriale obținute asupra funcției Ψ a cărei dependență de coordonată și de timp încă nu este specificată. Se obține astfel ecuația Schrödinger a sistemului considerat.

Fie $H(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s, t)$ funcția Hamilton a unui sistem clasic, q_1, \dots, q_s fiind coordonatele care definesc configurația sistemului, p_1, \dots, p_s impulsurile canonic conjugate, t - timpul. Energia sistemului la un moment dat este:

$$E = H(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s, t) \quad (5.49)$$

Fie $\Psi(q_1, \dots, q_s, t)$ funcția de undă care descrie complet sistemul cuantic corespunzător sistemului clasic. Ecuația de evoluție a sistemului cuantic amintit se obține asociind energiei totale operatorul:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (5.50)$$

iar impulsurilor:

$$p_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j} \quad (5.51)$$

și acționând cu egalitatea operatorială asupra lui Ψ .

Se obține astfel ecuația Schrödinger a sistemului:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_1, \dots, q_s, t) = H(q_1, \dots, q_s, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_s}, t) \Psi(q_1, \dots, q_s, t) \quad (5.52)$$

în care operatorul $H(q_1, \dots, q_s, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_s}, t)$ se numește operatorul lui Hamilton.

Această regulă de corespondență nu definește ecuația Schrödinger în mod unic. De aceea trebuie să mai dăm anumite instrucțiuni de aplicare a acestor reguli.

În primul rând, regulile (5.50) și (5.51) se aplică doar atunci când coordonatele q_1, \dots, q_s sunt coordonate carteziane.

În al doilea rând, datorită faptului că operatorii asociați prin regula (5.51) nu comută cu toate coordonatele q , se poate întâmpla ca unui H clasic, care se poate scrie în forme matematice echivalente să nu-i corespundă același operator H . Pentru a înlătura această ambiguitate procedăm astfel: în hamiltonianul unui sistem clasic apar 3 tipuri de termeni: termeni pătratici în impulsuri, termeni care conțin

numai pătratele coordonatelor și eventual termeni liniari în impulsuri de forma $\sum_i p_i f_i(q_1, \dots, q_s, t)$.

Înainte de a aplica regula de corespondență (5.51) efectuăm o simetrizare a ultimului termen, pe care îl înlocuim cu:

$$\frac{1}{2} \sum_i [p_i f_i(q_1, \dots, q_s, t) + f_i(q_1, \dots, q_s, t) p_i] \quad (5.53)$$

Să luăm ca exemplu cazul unei particule încărcate într-un câmp electromagnetic. Fie m masa particulei, e - sarcina electrică, $\vec{A}(\vec{r}, t)$ - potențialul vector al câmpului, $\varphi(\vec{r}, t)$ - potențialul scalar. În cazul mișcării nerelativiste energia totală a particulei în acest câmp se scrie:

$$H_{cls} = \frac{1}{2m} [\vec{p} - e\vec{A}(\vec{r}, t)]^2 + e\varphi(\vec{r}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e\vec{p} \cdot \vec{A}}{m} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2(\vec{r}, t) + e\varphi(\vec{r}, t) \quad (5.54)$$

Această funcție H conține termenii liniari în componentele impulsului $\vec{p} \cdot \vec{A}$. Prin urmare, înainte de a aplica regulile de corespondență, să facem simetrizarea:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2 A^2}{2m} + e\varphi - \frac{e}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) \quad (5.55)$$

și aplicând regulile de corespondență obținem ecuația Schrödinger pentru particula cu sarcină electrică aflată în câmpul electromagnetic.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + e\varphi \right] \Psi(\vec{r}, t) + \frac{i\hbar e}{2m} [\nabla(\vec{A} \Psi(\vec{r}, t)) + \vec{A}(\nabla \Psi(\vec{r}, t))] \quad (5.56)$$

În utilizarea ecuației Schrödinger la descrierea sistemelor cuantice trebuie să avem în vedere următoarele două aproximații:

1. Ecuația Schrödinger este o ecuație nerelativistă fiind deci aplicabilă doar atunci când vitezele de deplasare ale particulelor sunt suficient de mici, încât aproximația nerelativistă să fie valabilă.

2. Una din caracteristicile importante ale fenomenelor ce au loc la interacțiunea dintre particulele atomice și subatomice o reprezintă neconservarea numărului de particule constituente (dezintegrările beta și gama, crearea și anihilarea perechii electron - pozitron, etc.).

Teoria Schrödinger este aplicabilă doar proceselor în care numărul de particule de fiecare tip se conservă în timp. O astfel de aproximare este posibilă în domeniul vitezelor nerelativiste ale vitezelor particulelor, când datorită energiei cinetice mici procesele de creare de particule nu pot avea loc pentru că ar încălca legea de conservare a energiei. Totuși, fotonii (particule cu masa de repaus zero) pot fi creați sau anihilați (lumina poate fi emisă sau absorbită) chiar și în cazul în care particulele (cu masa de repaus nenulă) se deplasează cu viteze nerelativiste.

Pentru a putea utiliza teoria Schrödinger în descrierea proceselor de emisie sau absorbție a luminii vom considera că aceste două aproximații ce delimitează domeniul de aplicație al ecuației Schrödinger se referă numai la particule materiale nu și la fotoni.

Deși nu este o teorie fundamentală, ci o teorie fenomenologică, teoria Schrödinger a fost aplicată cu succes la studiul atomilor și moleculelor. Succesul înregistrat de teoria Schrödinger în explicarea structurii atomilor și moleculelor nu este întâmplător.

El este datorat, în principal, valorii mici a constantei de structură fină $\alpha = 1/137$. Am văzut că viteza electronului atomului de hidrogen este $\alpha c = c/137$, valoare caracteristică și altor electroni periferici ai atomilor. Vitezele nucleelor sunt și mai mici. În consecință atât atomii cât și moleculele se pretează unei tratări nerelativiste. Energiile atomice și moleculare sunt mai mici decât energia necesară pentru crearea

de particule. De exemplu pentru crearea unei perechi electron - pozitron este necesară o energie de 1 MeV, în timp ce energiile atomice sunt de ordinul electron - volților, cel mult 100 KeV pentru tranzițiile din domeniul X.

Mecanica cuantică relativistă conține teoria Schrödinger ca o aproximație nerelativistă. Expresiile teoretice ale unor mărimi specifice atomilor sau moleculelor cum sunt: energiile stărilor staționare, timpii de viață medi ai stărilor excitate, parametrii geometrici ai moleculelor, etc. pot fi dezvoltate în serii după puterile constantei structurii fine α . În aceste dezvoltări termenii dominanți coincid cu rezultatele teoriei Schrödinger, iar ceilalți termeni reprezintă "corecțiile relativiste".

Cunoașterea ecuației de evoluție în timp pentru Ψ ne permite să urmărim evoluția în timp a altor mărimi.

5.4.1 Conservarea probabilității

Probabilitatea de a găsi o particulă într-un volum fixat V este, în conformitate cu (5.7):

$$\int_V P(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} = \int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 \vec{r} \quad (5.57)$$

Variația în timp a probabilității se obține derivând în raport cu timpul (5.57) și luând în considerare (5.48):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \int_V P(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} &= \int_V (\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi) d^3 \vec{r} = & (5.58) \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \int_V [\Psi^* (\nabla^2 \Psi) - (\nabla^2 \Psi^*) \Psi] d^3 \vec{r} = \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \int_V \nabla [\Psi^* (\nabla \Psi) - (\nabla \Psi^*) \Psi] d^3 \vec{r}
\end{aligned}$$

Să notăm cu:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2m} [\Psi^* (\nabla \Psi) - (\nabla \Psi^*) \Psi] \quad (5.59)$$

mărime ce reprezintă densitatea de curent de probabilitate.

În consecință, (5.58) devine:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V P(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} = - \int_V \nabla \cdot \vec{J} d^3 \vec{r} \quad (5.60)$$

Să folosim acum teorema lui Gauss-Ostrogradski

$$\int_V \nabla \cdot \vec{J} d^3 \vec{r} = \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (5.61)$$

unde S este suprafața care mărginește volumul V .

Obținem astfel:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V P(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} = - \oint_S \vec{J} \cdot \vec{n} ds \quad (5.62)$$

Conform acestui rezultat, viteza de variere a probabilității de a găsi particula în volumul V este egală cu fluxul de probabilitate prin suprafața S .

Dacă se extinde integrala pe întreg spațiul ($V \rightarrow \infty$) atunci atât Ψ cât și \vec{J} vor tinde la zero și

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V \rightarrow \infty} P(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} = 0 \quad (5.63)$$

rezultat care exprimă independența de timp a probabilității de a găsi particula oriunde în spațiu.

Din ecuația (5.60) se obține:

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \quad (5.64)$$

care este analoagă ecuației de continuitate din electromagnetism. Se poate evidenția sensul fizic al acestei ecuații dacă se interpretează P ca o densitate medie de particule. În acest caz J capătă semnificația de flux mediu de particule care traversează în unitatea de timp unitatea de suprafață. Se poate atunci interpreta (5.64) ca o lege de conservare a numărului de particule.

5.4.2 Variația în timp a valorii medii

Valoarea medie (sau valoarea așteptată) a unui operator A , definită prin relația

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* A \Psi d^3 \vec{r} \quad (5.65)$$

va avea viteza de variere în timp:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} A \Psi + \Psi^* \frac{\partial A}{\partial t} \Psi + \Psi^* A \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d^3 \vec{r} \quad (5.66)$$

Folosind (5.47) ecuația (5.66) devine:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int \Psi^* (AH - HA) \Psi d^3 \vec{r} \quad (5.67)$$

Dar $AH - HA = [A, H]$ și atunci:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle \quad (5.68)$$

Dacă operatorul nu depinde explicit de timp, atunci $\partial A / \partial t = 0$ și

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \langle [A, H] \rangle \quad (5.69)$$

Dacă $[A, H] = 0$, atunci A este o constantă a mișcării.

5.4.3 Ecuțiile de mișcare Heisenberg

Putem găsi în mod asemănător că

$$\frac{d}{dt} \int \Phi^* A \Psi d^3 \vec{r} = \int \Phi^* \frac{\partial A}{\partial t} \Psi d^3 \vec{r} + \frac{1}{i\hbar} \int \Phi^* [A, H] \Psi d^3 \vec{r}$$

unde $\Phi(\vec{r}, t)$ și $\Psi(\vec{r}, t)$ sunt două funcții arbitrare. Ca urmare se obține ecuația:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [A, H] \quad (5.70)$$

cunoscută ca ecuația Heisenberg de mișcare pentru o variabilă dinamică.

De exemplu dacă $A = \vec{r}$ ecuația se scrie:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, H] \quad (5.71)$$

5.5 Ecuția Schrödinger independentă de timp

Presupunem că hamiltonianul H al unui sistem nu depinde explicit de timp. În acest caz sistemul este conservativ, corespunzând sistemelor clasice a căror energie este constantă. Este deci natural să presupunem că soluția ecuației Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (5.72)$$

va descrie stările cu energie bine determinată ale sistemului cuantic.

Independența explicită de timp a lui H , înseamnă de fapt că V este independent de timp. Să căutăm atunci soluția ecuației (5.72), când H nu depinde de timp, sub forma unui produs dintre o funcție ψ care depinde numai de coordonate și o altă funcție T care depinde numai de timp:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})T(t) \quad (5.73)$$

Înlocuind această expresie a lui Ψ în ecuația (5.72) și separând variabilele se obține:

$$i\hbar \frac{dT}{dt} \frac{1}{T} = \frac{H\psi(\vec{r})}{\psi} \quad (5.74)$$

Cum cei doi membri ai acestei ecuații depind de variabile independente între ele, egalitatea poate avea loc doar dacă fiecare membru al egalității este egal cu aceeași constantă (independentă de coordonate și de timp). Obținem astfel două ecuații:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (5.75)$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{i}{\hbar} E dt \quad (5.76)$$

Soluția ecuației (5.76), cu excepția unui factor constant arbitrar va fi:

$$T(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (5.77)$$

Putem scrie deci:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (5.78)$$

care reprezintă (cu excepția unui factor constant arbitrar) soluția ecuației Schrödinger în cazul unui hamiltonian independent de timp.

Stările descrise de funcția de undă de tipul (5.78) se numesc stări staționare de energie E , ele diferă de funcția ψ printr-un factor de fază $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$. Ecuația (5.75) poartă numele de ecuația Schrödinger independentă de timp sau *ecuația stărilor staționare*. Această ecuație este de fapt ecuația de valori proprii a operatorului H .

Semnificația constantei E se găsește imediat, dacă se are în vedere că ea este valoarea proprie a hamiltonianului H în starea proprie ψ_E :

$$H\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r}) \quad (5.79)$$

Deci ea trebuie să reprezinte valoarea medie a operatorului H , adică rezultatul măsurării energiei sistemului atunci când acesta se află în starea proprie:

$$E = \langle H \rangle = \int \Psi_E^*(\vec{r}, t)H\Psi_E(\vec{r}, t)d^3\vec{r} \quad (5.80)$$

S-a presupus că funcția de undă $\Psi_E(\vec{r}, t)$ este normată la unitate ceea ce înseamnă, având în vedere (5.75):

$$\int \psi_E^*(\vec{r})\psi_E(\vec{r})d^3\vec{r} = 1 \quad (5.81)$$

5.5.1 Spectrul hamiltonianului

Spectrul de valori proprii ale hamiltonianului se numește spectru energetic. Tratarea problemei de valori proprii pentru H nu este posibilă fără specificarea condițiilor de regularitate și a condițiilor la limită pe care trebuie să le satisfacă funcțiile proprii $\psi_E(\vec{r})$. Aceste condiții trebuie să fie compatibile cu interpretarea dată funcției de undă. În cazul general, studiul chiar și calitativ al problemei de valori proprii a unui operator este o chestiune matematică rigidă. Ne vom ocupa în continuare de un caz frecvent întâlnit în aplicații, cazul mișcării într-un câmp $V(r)$, mișcare descrisă cu ecuația Schrödinger independentă de timp:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right]\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r}) \quad (5.82)$$

despre energia potențială a particulei $V(r)$ vom presupune că este continuă și tinde la zero când $r \rightarrow \infty$.

Condiția de consistență matematică a interpretării fizice a funcției de undă impune cu necesitate ca funcția de undă $\psi_E(\vec{r})$ și derivatele sale de ordinul întâi să fie funcții continue, uniforme și mărginite în întreg spațiul.

Prezentăm în continuare rezultatele unui studiu calitativ asupra problemei de valori proprii în cazul mișcării într-un câmp coulombian, rezultate pe care nu le vom demonstra, dar care vor fi confirmate de o serie de exemple.

Să remarcăm că întrucât H este un operator hermitic, E este o mărime reală deoarece este valoare proprie a unui operator hermitic.

a) Dacă $E < 0$, atunci ecuația (5.82) are soluții numai pentru anumite valori ale lui E , valori care formează un *spectru discret*. Funcțiile proprii ψ_E se anulează la infinit, $\int |\psi_E(\vec{r})|^2 d^3(\vec{r})$ extinsă pe tot spațiul configurațiilor este convergentă. Aceasta înseamnă că probabilitatea de a găsi particula la infinit este egală cu zero, cu alte cuvinte

mișcarea particulei se desfășoară practic într-o regiune finită a spațiului. Din acest motiv se spune că stările descrise de funcții de undă aparținând spectrului discret sunt *stări legate* (clasic stările legate sunt reprezentate de orbite închise).

b) Dacă $E > 0$, atunci ecuația (5.82) poate fi rezolvată pentru orice valoare pozitivă a lui E . Spectrul energetic este *continuu*. Funcțiile proprii corespunzătoare nu se mai anulează la infinit, ci tind la o comportare oscilatorie de tipul $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ (undă plană). Astfel de funcții de undă descriu mișcarea infinită a particulei în spațiu, mișcări ce apar, de exemplu, în procesele de ciocniri și împrăstieri. Astfel de stări se numesc *stări nelegate* (ele corespund orbitelor clasice deschise).

Am găsit că, natura cuantificată a energiei stărilor legate, fapt ce nu se putea explica în mecanica clasică, apare în mecanica ondulatorie, ca o problemă de valori proprii. Una din sarcinile de bază ale mecanicii cuantice este aceea a rezolvării cât mai precise a problemei de valori proprii pentru operatorii corespunzători variabilelor dinamice (energie, moment cinetic, etc.).

5.5.2 Soluția generală a ecuației Schrödinger pentru un potențial independent de timp

Așa cum am văzut în cazul unui potențial independent de timp $V(r)$, ecuația Schrödinger (5.47) are ca soluții stările staționare de tipul (5.78). Dar, întrucât funcțiile proprii ale unui operator hermitic formează un sistem complet de funcții de undă ortonormate, soluția generală a ecuației (5.47) va fi o suprapunere de astfel de funcții de undă, de tipul (5.26) :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E C_E(t) \psi_E(\vec{r}) \quad (5.83)$$

amplitudinile $C_E(t)$ fiind date de relația:

$$C_E(t) = \int \psi_E^* \Psi(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} \quad (5.84)$$

și au următoarea semnificație: probabilitatea ca în urma măsurării energiei sistemului aflat în starea $\Psi(\vec{r}, t)$ să se obțină valoarea E este $|C_E(t)|^2$.

Vrem să găsim dependența de timp a acestei probabilități. Pentru aceasta introducem funcția de undă (5.83) în ecuația (5.47) și folosim condiția de ortonormare a funcțiilor $\psi_E(\vec{r})$ și ecuația de valori proprii (5.79) se găsește că $C_E(t)$ satisface ecuația:

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_E(t) = E C_E(t) \quad (5.85)$$

care, prin integrare de la un moment de timp inițial t_0 la un moment de timp t , conduce la:

$$C_E(t) = C_E(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} \quad (5.86)$$

Cu această expresie a coeficienților $C_E(t)$ calculăm probabilitatea

$$|C_E(t)|^2 = |C_E(t_0)|^2 \quad (5.87)$$

de a găsi în urma măsurării, valoarea E . Remarcăm că această probabilitate este constantă în timp pentru stările staționare.

Folosind (5.86) soluția generală a ecuației Schrödinger independente de timp va fi egală cu:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E C_E(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} \psi_E(\vec{r}) \quad (5.88)$$

sau notând:

$$\tilde{C}_E(t_0) = C_E(t_0) e^{\frac{i}{\hbar} E t_0} \quad (5.89)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E \tilde{C}_E(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi_E(\vec{r}) \quad (5.90)$$

adică, într-adevăr soluția generală a ecuației Schrödinger independentă de timp este o suprapunere de stări staționare de tipul (5.78) așa cum era de așteptat din liniaritatea ecuației Schrödinger.

Putem, de asemenea, pe baza acestor rezultate să scriem expresia funcției de undă $\Psi(\vec{r}, t)$ la orice moment de timp. Dacă se cunoaște la un moment $t = t_0$. Pentru aceasta introducem (5.84) în (5.88):

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}, t) &= \sum_E \left[\int \psi_E^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}', t_0) d^3 r' \right] e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} \psi_E(\vec{r}) = \\ &= \int K(\vec{r}, t; \vec{r}', t_0) \Psi(\vec{r}', t_0) d^3 r' \end{aligned} \quad (5.91)$$

unde am notat:

$$K(\vec{r}, t; \vec{r}', t_0) = \sum_E \psi_E^*(\vec{r}') \psi_E(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} \quad (5.92)$$

mărime care poate fi interpretată ca amplitudinea de probabilitate ca particula care inițial ($t = t_0$) se găsea în \vec{r}' să se propage în punctul \vec{r} în intervalul de timp $t - t_0$. De aceea această funcție este numită *propagator*.

5.6 Sisteme cuantice unidimensionale

Vom utiliza în continuare ecuația Schrödinger independentă de timp:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (5.93)$$

pentru două potențiale unidimensionale simple: groapa pătrată de potențial infinit de adâncă și oscilatorul armonic liniar.

5.6.1 Groapa pătrată de potențial infinit de adâncă

Considerăm o particulă de masă m , constrânsă să se miște de-a lungul axei x în interiorul unei gropi de potențial $V(x)$ de lărgime L . $V(x)$ este 0 pentru $|x| < L/2$ și ∞ pentru $|x| \geq L/2$ (fig.5.1).

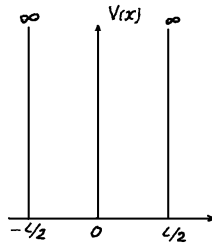


Figura 5.1: Groapa de potențial ∞ de adâncă.

Ecuția Schrödinger pentru stările staționare ale particulei în interiorul gropii va fi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad ; |x| < \frac{L}{2} \quad (5.94)$$

Deoarece energia potențială este infinită pentru $x = \pm L/2$, probabilitatea de a găsi particula în afara gropii este zero.

Înseamnă că funcția de undă $\psi(x)$ trebuie să se anuleze pentru $|x| > L/2$. Dar pentru că funcția de undă trebuie să fie continuă, trebuie ca

$$\psi(x = \pm L/2) = 0 \quad (5.95)$$

Notând:

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 \quad (5.96)$$

ecuația de valori proprii (5.94) devine:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0 \quad (5.97)$$

Soluția generală este:

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (5.98)$$

Folosirea condițiilor la frontieră (5.95) conduce la două serii de soluții:

1) $A = 0$, deci $\cos(kL/2) = 0$, adică $k_n = n\pi/L$ cu $n=1,3,5,\dots$ și cu $\psi(x) = B_n \cos k_n x$. Coeficientul B_n se determină cu ajutorul condiției de normare:

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1 \quad (5.99)$$

găsindu-se $B_n = 1/\sqrt{L/2}$. Funcțiile proprii normate pentru această clasă de soluții vor fi:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L/2}} \cos \frac{n\pi x}{L} \quad \text{cu } n=1, 3, 5, \dots \quad (5.100)$$

2) $B = 0$ și $\sin(kL/2) = 0$, deci $k_n = n\pi/L$ cu $n=2,4,6,\dots$

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L/2}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \text{cu } n=2, 4, 6,\dots \quad (5.101)$$

Reunind rezultatele celor două clase de soluții valorile proprii ale hamiltonianului sunt:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad \text{cu } n=1,2,3,\dots \quad (5.102)$$

Am obținut că energia particulei în groapa de potențial este cuantificată, formând un șir discret de nivele energetice cu câte o singură funcție proprie corespunzând fiecărui nivel. Cel mai scăzut nivel energetic are energia $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$ neexistând stare cu energia zero.

Rezultatul obținut se deosebește total de cel clasic. Într-un astfel de potențial, particula clasică se poate găsi oriunde în interiorul gropii, cu condiția ca energia sa să fie pozitivă, pe când pentru particula cuantică, mișcarea un poate avea loc decât pentru anumite valori ale energiei date de relația (5.102).

Să mai remarcăm că între cele două clase de funcții este o diferență importantă determinată de paritatea lor. Ele sunt pare $\psi_n(x) = \psi_n(-x)$ când n este impar și impare $\psi_n(x) = -\psi_n(-x)$ când n este par. Această divizare a funcțiilor proprii în pare și impare este o consecință a faptului că potențialul este invariant la o reflexie față de origine: $V(x) = V(-x)$.

Soluția generală a ecuației (5.94) se va scrie ca o suprapunere de stări staționare:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (5.103)$$

coeficienții c_n pot fi determinați dacă se cunoaște Ψ la un moment de timp, să presupunem $t = 0$:

$$c_n = \int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^*(x) \Psi(x, t = 0) dx \quad (5.104)$$

5.6.2 Oscilatorul armonic liniar

În mecanica clasică prin oscilator armonic liniar înțelegem o particulă de masă m a cărei mișcare se face într-un potențial $V(x) = kx^2/2$,

unde k este constanta de forță.

Energia oscilatorului clasic are un spectru continuu, fiind dependentă de amplitudinea oscilatorului.

Să studiem mișcarea unei particule cuantice într-un câmp de potențial $V(x) = kx^2/2$. Ca și în mecanica clasică și în mecanica cuantică acest potențial prezintă o importanță deosebită deoarece el este considerat ca o aproximație pentru sistemele în care există mici oscilații în jurul poziției de echilibru.

Ecuția Schrödinger unidimensională devine pentru oscilatorul armonic liniar:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}\psi(x) = E\psi(x) \quad (5.105)$$

Spectrul energetic al oscilatorului se compune din mulțimea de valori ale parametrului E pentru care ecuația (5.105) admite soluții $\psi(x)$ care se anulează la $\pm\infty$.

Este util să rescriem ecuația (5.105) în funcție de mărimile adimensionale: ξ (variabilă adimensională) și λ (parametru adimensional) definiți de:

$$\xi = x/x_0 \text{ (cu } x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{mk}}) \text{ și } \lambda = 2E/\hbar\omega \quad (5.106)$$

ω - frecvența unghiulară a oscilatorului clasic.

Ecuția Schrödinger (5.105) se va scrie:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0 \quad (5.107)$$

Să analizăm comportarea funcției ψ în regiunea $|\xi| \rightarrow \infty$. În această regiune λ este neglijabil în raport cu ξ^2 și ecuația devine:

$$\frac{d^2\psi_\infty}{d\xi^2} - \xi^2\psi_\infty = 0 \quad (5.108)$$

care admite soluții de tipul $e^{\pm\xi^2/2}$. Deoarece $\psi(\pm\infty) = 0$ soluția care convine este $\psi_\infty = e^{-\xi^2/2}$.

Aceasta ne sugerează să căutăm ca soluție a ecuației (5.107) pe:

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2}u(\xi) \quad (5.109)$$

unde $u(\xi)$ este o funcție care nu trebuie să afecteze comportarea asimptotică a lui ψ .

Introducând expresia (5.109) a lui ψ în ecuația (5.107) se obține următoarea ecuație pentru $u(\xi)$:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} - 2\xi\frac{du}{d\xi} + (\lambda - 1)u = 0 \quad (5.110)$$

Va trebui să găsim acele valori ale parametrului λ pentru care ecuația (5.110) admite astfel de soluții $u(\xi)$ încât funcția $\psi(\xi)$ dată de (5.109) satisface condițiile la limită.

Vom căuta soluțiile $u(\xi)$ sub forma unei serii:

$$u(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \xi^k \quad (5.111)$$

Introducând $u(\xi)$, $du/d\xi$ și $d^2u/d\xi^2$ dați de (5.111) în ecuația (5.110) și egalând cu zero coeficientul lui ξ^k se obține o relație de recurență pentru coeficienții seriei (5.111):

$$c_{k+2} = \frac{2k + 1 - \lambda}{(k + 1)(k + 2)} c_k \quad (5.112)$$

Această relație ne permite determinarea coeficienților seriei $u(\xi)$ dacă se dă unul din acești coeficienți.

Noi trebuie să găsim soluții care se anulează la infinit. Conform relației (5.109) comportarea asimptotică a lui $u(\xi)$ trebuie să fie astfel încât înmulțită cu $e^{-\xi^2/2}$ să tindă la zero pentru $\xi \rightarrow \pm\infty$. Să vedem atunci care este comportarea asimptotică a seriei (5.111), ai cărei coeficienți sunt dați de relația (5.112). Să considerăm termenii cu k foarte mare. Pentru acești termeni relația de recurență se scrie sub formă aproximativă:

$$c_{k+2} \approx \frac{2}{k} c_k \quad (5.113)$$

Dar această relație de recurență caracterizează coeficienții seriei e^{ξ^2} . Întrucât termenii foarte îndepărtați ai seriei lui $u(\xi)$ se comportă ca și termenii foarte îndepărtați ai seriei e^{ξ^2} comportarea asimptotică a lui ψ va fi: $\psi_{\pm\infty} \rightarrow e^{\xi^2/2} \rightarrow \infty$. Deci seria lui $u(\xi)$ (5.111) este divergentă și soluția obținută pe baza ei nu satisface condițiile la limită. Soluțiile de forma (5.109) pot satisface condițiile la limită doar dacă seria lui $u(\xi)$ (5.111) se reduce la un polinom, adică de la un anumit grad în sus ($k = n$) toți termenii cu $k \geq n$ se anulează identic.

Punând condiția $c_{k+2} \equiv 0$ pentru toți $k \geq n$ se observă că aceasta se realizează numai dacă:

$$\lambda_m = 2n + 1 \text{ cu } n=0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.114)$$

Nivelele energetice ale oscilatorului

Remarcăm că se vor obține soluții ψ finite ale ecuației (5.110) numai pentru valori ale parametrului λ care satisfac ecuația (5.114). Dar conform cu (5.106) acest parametru determină valorile energiei. Din identificarea relației (5.106) cu (5.114) se obțin valorile permise ale energiei oscilatorului:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ cu } n=0, 1, 2, \dots \quad (5.115)$$

Această relație arată că spectrul oscilatorului armonic este discret. Nivelele energetice sunt echidistante ca și în formula lui Planck. Această coincidență este datorată faptului că descompunerea câmpului electromagnetic în moduri normale de vibrație este de fapt o descompunere în oscilatori armonici necuplați. Să remarcăm însă că, spre deosebire de relația lui Planck, energia oscilatorului cuantic în starea energetică cea mai scăzută ($n=0$) este nenulă, fiind $E_0 = \hbar\omega/2$. Energia stării fundamentale a oscilatorului armonic liniar este numită energia punctului de zero și reprezintă un efect pur cuantic, fiind legată direct de principiul de nedeterminare. Valorile proprii (5.115) ale hamiltonianului oscilatorului armonic sunt nedegenerate.

Funcțiile proprii ale oscilatorului

Pentru a găsi funcțiile de undă este necesar să cunoaștem polinomul $H_n(\xi)$ de ordinul n care se obține din tăierea seriei $u(\xi)$ pentru $k \geq n$. Aceasta este posibil pe baza relației de recurență (5.112) dacă se cunoaște unul din coeficienți. Se obișnuiește să se ia $c_n = 2^n$. În acest caz polinoamele care se obțin pe baza relației de recurență vor fi polinoamele lui Hermite. Polinomul lui Hermite de gradul n are următoarea expresie:

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4} + \dots \quad (5.116)$$

și se obține cu ajutorul relației de recurență (5.112) în care se pune $\lambda = 2n+1$ și folosind $c_n = 2^n$. După cum n este par (impar) în polinom vor figura numai puteri pare (impare).

Polinoamele lui Hermite satisfac ecuația diferențială (5.110) cu $\lambda = 2n+1$:

$$\frac{d^2 H_n(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} + 2nH_n(\xi) = 0 \quad (5.117)$$

Polinoamele Hermite se pot genera direct pe baza relației:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \quad (5.118)$$

Să dăm ca exemplu câteva din primele polinoame Hermite:

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3(\xi) &= 8\xi^2 - 12\xi \end{aligned} \quad (5.119)$$

Putem acum să scriem funcțiile de undă ale oscilatorului armonic liniar reîntorcându-ne la variabila x :

$$\psi_n(x) = N_n H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2} \quad (5.120)$$

unde N_n este constanta de normare care se determină din condiția de normare:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = |N_n|^2 x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 1 \quad (5.121)$$

Folosind (5.118) putem scrie:

$$x_0 |N_n|^2 (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi) \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} d\xi = 1 \quad (5.122)$$

Efectuând succesiv n integrări prin părți obținem:

$$x_0 |N_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n}{d\xi^n} d\xi = 1 \quad (5.123)$$

Folosind $d^n H_n/d\xi^n = 2^n n!$ și $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$ obținem pentru constanta de normare valoarea:

$$N_n = (2^n \sqrt{\pi} n! x_0)^{-1/2} \quad (5.124)$$

Funcțiile proprii ale oscilatorului armonic liniar, normate la unitate sunt:

$$\psi_n(x) = (2^n \sqrt{\pi} n! x_0)^{-1/2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2} \quad (5.125)$$

Ele sunt și ortogonale:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x) \psi_m(x) dx = 0 \quad \text{pentru } n \neq m \quad (5.126)$$

în acord cu faptul că ele corespund la valori proprii nedegenerate.

Ca urmare a faptului că hamiltonianul oscilatorului armonic liniar este invariant la operația de paritate $x \rightarrow -x$, funcțiile proprii sunt fie pare (n par) fie impare (n impar) ceea ce se poate vedea și din fig.5.2 unde sunt figurate cu linie continuă funcțiile de undă $\psi_n(x)$ și cu linie punctată densitățile de probabilitate $|\psi_n(x)|^2$ pentru $n = 0$ și $n = 1$.

Se remarcă, de asemenea că pentru aceste valori ale lui n curba densității de probabilitate a oscilatorului cuantic este complet diferită de cea clasică. Concordanța dintre cele două densități de probabilitate, cuantică și clasică, se îmbunătățește pe măsură ce n crește, exact așa cum prevede și principiul de corespondență.

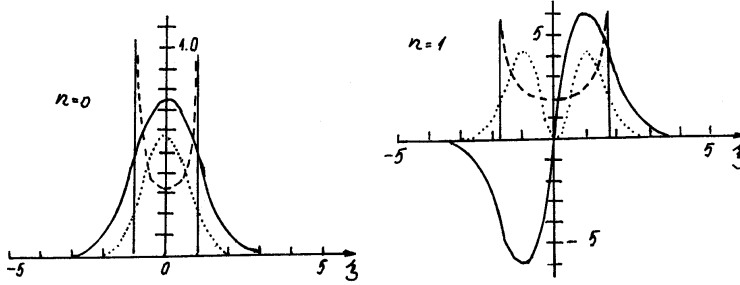


Figura 5.2: Funcțiile de undă ale oscilatorului armonic pentru $n=0$ și 1.

5.7 Momentul cinetic orbital

În mecanica clasică momentul cinetic al unei particule este:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (5.127)$$

unde \vec{r} este vectorul de poziție al particulei iar \vec{p} impulsul particulei.

Conform concepției mecanicii cuantice, acestei variabile dinamice îi corespunde în mecanica ondulatorie un operator care se obține prin regulile de corespondență: $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$, $\vec{r} \rightarrow \widehat{\vec{r}}$. Operatorul moment cinetic în mecanica cuantică și reprezentarea de coordonate este:

$$\widehat{L} = -i\hbar(\widehat{\vec{r}} \times \nabla) \quad (5.128)$$

Componentele sale carteziene sunt:

$$\begin{aligned}
\widehat{L}_x &= \widehat{y}\widehat{p}_z - \widehat{z}\widehat{p}_y = -i\hbar(\widehat{y}\frac{\partial}{\partial z} - \widehat{z}\frac{\partial}{\partial y}) \\
\widehat{L}_y &= \widehat{z}\widehat{p}_x - \widehat{x}\widehat{p}_z = -i\hbar(\widehat{z}\frac{\partial}{\partial x} - \widehat{x}\frac{\partial}{\partial z}) \\
\widehat{L}_z &= \widehat{x}\widehat{p}_y - \widehat{y}\widehat{p}_x = -i\hbar(\widehat{x}\frac{\partial}{\partial y} - \widehat{y}\frac{\partial}{\partial x})
\end{aligned} \tag{5.129}$$

Prezentăm câteva proprietăți ale comutatorilor ce vor fi utile în continuare. Dacă A, B și C sunt operatori liniari atunci:

$$\begin{aligned}
[A, B] &= -[B, A] \\
[A, B + C] &= [A, B] + [A, C] \\
[A, BC] &= [A, B]C + B[A, C] \\
[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] &= 0
\end{aligned} \tag{5.130}$$

Pe baza relațiilor (5.130) și utilizându-se relațiile de comutare:

$$[x_i, x_j] = 0, [p_i, p_j] = 0 \quad \text{și} \quad [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \tag{5.131}$$

se pot calcula relațiile de comutare ale operatorilor L_x , L_y și L_z cu operatorii de coordonată

$$[L_i, x_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}x_k \tag{5.132}$$

cu operatorii impuls

$$[L_i, p_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}p_k \tag{5.133}$$

Relații de comutare absolut analoage au loc între componentele L_x , L_y și L_z

$$[L_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k \tag{5.134}$$

unde ε_{ijk} este tensorul antisimetric de ordinul trei (Levi Civitá). ε_{ijk} este 1 dacá (ijk) este o permutare pará, 0 dacá doi indici se repetá și -1 dacá (ijk) este o permutare impará.

Ca urmare a faptului cã operatorii L_x , L_y și L_z nu comutá între ei, douã componente ale momentului cinetic nu pot avea simultan valori bine determinate.

Dar oricare din cele trei componente ale lui \vec{L} comutá cu $\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

$$[\vec{L}^2, L_i] = 0 \quad i = \overline{1, 3} \quad (5.135)$$

ceea ce înseamnã cã \vec{L}^2 și oricare din componentele L_x , L_y sau L_z pot fi mäsurate simultan cu precizie absolutã. În plus \vec{L}^2 și L_i au un sistem comun de funcții proprii.

Vor fi utili în calculele urmãtoare operatorii L_+ și L_- definiți astfel:

$$L_+ = L_x + iL_y \quad \text{și} \quad L_- = L_x - iL_y. \quad (5.136)$$

Ei satisfac relațiile de comutare:

$$[L_z, L_+] = \hbar L_+; \quad [L_z, L_-] = -\hbar L_-; \quad [L_+, L_-] = 2\hbar L_z$$

$$\text{și} \quad [\vec{L}^2, L_+] = [\vec{L}^2, L_-] = [\vec{L}^2, L_z] = 0$$

5.7.1 Operatorul moment cinetic orbital în coordonate sferice

Pentru rezolvarea problemei de valori proprii a operatorului \vec{L}^2 este deosebit de avantajos sã se exprime acesta în coordonate sferice.

Fie (r, θ, φ) coordonatele sferice ale unui punct P de coordonate carteziene (x, y, z) (fig.5.3)

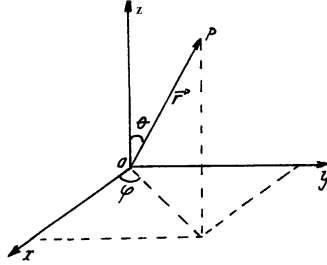


Figura 5.3: Coordonatele polare ale unui punct P.

$$\begin{aligned}
 x &= r \sin \theta \cos \varphi \\
 y &= r \sin \theta \sin \varphi \\
 z &= r \cos \theta
 \end{aligned}
 \tag{5.137}$$

cu $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Vom exprima, mai întâi, componenta L_z în coordonate sferice. Să calculăm:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi}
 \tag{5.138}$$

Având în vedere relațiile (5.137) se obține:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial x} (-r \sin \theta \sin \varphi) + \frac{\partial}{\partial y} (r \sin \theta \cos \varphi) = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}
 \tag{5.139}$$

Comparând expresia (5.129) a componentei L_z cu (5.139) rezultă că:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}
 \tag{5.140}$$

Analog se calculează:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \operatorname{ctg} \theta \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} \right) - z \operatorname{tg} \theta \frac{\partial}{\partial z} \quad (5.141)$$

Folosindu-se relațiile (5.129), (5.139) și (5.141) se deduce:

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y = \hbar e^{\pm i\varphi} \left[\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (5.142)$$

Se demonstrează că:

$$\vec{L}^2 = L_z^2 + \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+) \quad (5.143)$$

Înlocuind componentele L_z , L_+ și L_- date de relațiile (5.140) și (5.142) în expresia (5.143) obținem:

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (5.144)$$

5.7.2 Funcțiile și valorile proprii ale operatorilor \vec{L}^2 și L_z

Vom căuta acum funcțiile și valorile proprii ale operatorilor L_z și \vec{L}^2 . Ecuația de valori proprii pentru operatorul L_z este:

$$L_z \Phi(\varphi) = l_z \Phi(\varphi) \quad (5.145)$$

unde l_z este valoarea proprie și $\Phi(\varphi)$ funcția proprie, dependentă doar de φ pentru că L_z acționează doar asupra variabilei φ . Să înlocuim L_z din (5.140):

$$-i\hbar \frac{d}{d\varphi} \Phi = l_z \Phi \quad (5.146)$$

Soluția acestei ecuații este de forma:

$$\Phi(\varphi) = C e^{\frac{i}{\hbar} l_z \varphi} \quad (5.147)$$

unde C este o constantă.

Să verificăm că $\Phi(\varphi)$ este o funcție continuă, uniformă și mărginită: o rotație cu un unghi $\varphi = 2\pi$ în jurul axei z nu trebuie să modifice expresia funcției de undă Φ , trebuie deci ca Φ să fie o funcție periodică în φ ; $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ deci

$$e^{\frac{i}{\hbar} l_z \varphi} = e^{\frac{i}{\hbar} l_z (\varphi + 2\pi)} \quad (5.148)$$

Această egalitate este îndeplinită dacă:

$$l_z = m\hbar \text{ cu } m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (5.149)$$

Funcțiile proprii corespunzătoare valorii proprii $m\hbar$ vor fi:

$$\Phi_m(\varphi) = C e^{im\varphi} \quad (5.150)$$

În mecanica cuantică, componenta pe axa z a operatorului moment cinetic nu poate lua orice valoare, ci doar valori date de relația (5.149).

Constanta C din expresia funcției de undă se determină din condiția de normare și este egală cu $1/\sqrt{2\pi}$. Funcțiile proprii ale lui L_z sunt deci

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (5.151)$$

Operatorul \vec{L}^2 comută cu L_z și, în consecință, ei au simultan aceleași funcții de undă proprii. Ele sunt numite armonice sferice și sunt notate cu $Y(\theta, \varphi)$. Ecuația de valori proprii a operatorului \vec{L}^2 este atunci:

$$\vec{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi) \quad (5.152)$$

și a lui L_z :

$$L_z Y(\theta, \varphi) = m\hbar Y(\theta, \varphi) \quad (5.153)$$

λ reprezintă valoarea proprie a lui \vec{L}^2 .

Înlocuim în (5.152) expresia în coordonate sferice a operatorului \vec{L}^2 (5.144):

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi) \quad (5.154)$$

Căutăm funcțiile $Y(\theta, \varphi)$ sub forma produsului:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (5.155)$$

Substituind (5.155) în (5.154) se ajunge la:

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + \frac{\lambda \sin^2 \theta}{\hbar^2} = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \quad (5.156)$$

Cei doi membri ai egalității depind, unul doar de θ , celălalt doar de φ . Egalitatea este posibilă dacă fiecare membru al egalității este egal cu o constantă, pe care o luăm α^2 . Se vor obține astfel două ecuații, una în θ și cealaltă în φ :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + \frac{\lambda}{\hbar^2} \Theta = \frac{\alpha^2}{\sin^2 \theta} \Theta \quad (5.157)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \alpha^2 \Phi = 0 \quad (5.158)$$

Problema de valori proprii pentru \vec{L}^2 s-a redus la aceste două ecuații. Fără a restrânge din generalitate scriem soluția ecuației (5.158) în forma: $\Phi(\varphi) = C e^{i\alpha\varphi}$ unde C poate depinde de θ .

Printr-un raționament analog cu cel de la L_z ajungem la concluzia că pentru ca $\Phi(\varphi)$ să fie uniformă este necesar ca $\alpha = m$ cu $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Deci, de fapt, funcțiile $\Phi(\varphi)$ coincid cu funcțiile proprii pe care le-am găsit pentru L_z :

$$\Phi_m(\varphi) = C e^{im\varphi} (= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}) \quad (5.159)$$

Să ne ocupăm acum de cealaltă ecuație (5.157) în care înlocuim $\alpha^2 = m^2$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\frac{\lambda}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (5.160)$$

Trebuie să găsim valorile lui λ pentru care funcțiile de undă Θ sunt continue, uniforme și mărginite. Să observăm că $\sin \theta$ este un punct singular al ecuației. Pentru ca ecuația să nu conțină singularități căutăm pe Θ de forma:

$$\Theta = \sin^{|m|} \theta P(\cos \theta) = (1 - z^2)^{|m|/2} P(z) \quad (5.161)$$

unde am introdus notația $z = \cos \theta$.

Substituind $z = \cos \theta$ în (5.160) obținem:

$$(1 - z^2) \frac{d^2 \Theta}{dz^2} - 2z \frac{d\Theta}{dz} + \left(\frac{\lambda}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) \Theta = 0 \quad (5.162)$$

care prin introducerea soluției (5.161) conduce la ecuația:

$$(1 - z^2) \frac{d^2 P}{dz^2} - 2z(|m| + 1) \frac{dP}{dz} + \left[\frac{\lambda}{\hbar^2} - |m|(|m| + 1) \right] P(z) = 0 \quad (5.163)$$

Vom rezolva această ecuație căutându-i soluția de forma:

$$P(z) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k z^k \quad (5.164)$$

Ecuția (5.163) se va transforma având în vedere (5.164) în:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\{ (k+1)(k+2)C_{k+2} - [(k+|m|)(k+|m|+1) - \frac{\lambda}{\hbar^2}]C_k \right\} z^k = 0 \quad (5.165)$$

Anulând coeficientul lui z^k obținem o relație de recurență între coeficienții seriei:

$$C_{k+2} = \frac{(k+|m|)(k+|m|+1) - \frac{\lambda}{\hbar^2}}{(k+1)(k+2)} C_k \quad (5.166)$$

Remarcăm că seria va conține fie numai puteri pare ale lui z ($C_0 \neq 0, C_1 = 0$), fie numai puteri impare ($C_0 = 0, C_1 \neq 0$).

Seria lui $P(z)$ nu poate fi divergentă pentru nici o valoare a lui $-1 \leq z \leq 1$ și nici o valoare a lui m . Pentru a vedea cum se comportă seria pentru k mare alegem $m = 0$ și obținem

$$\frac{C_{k+2}}{C_k} \approx \frac{k}{k+2} \approx 1 \text{ pentru } k \text{ foarte mare}$$

În domeniul k foarte mare seria (5.164) se comportă ca și termenii seriei geometrice $\sum_{k=0}^{\infty} z^k$ (cu rația z^2). Pentru $z = 1$ seria este divergentă.

Prin urmare, se vor obține soluții mărginite ale ecuației (5.160) numai dacă seria (5.164) se reduce la un polinom de grad q , adică $C_{k+2} \equiv 0$ pentru $k \geq q$. Pentru a se îndeplini această condiție este necesar ca:

$$\lambda = \hbar^2(q+|m|)(q+|m|+1) \quad \text{cu } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.167)$$

Deoarece q și m sunt numere întregi ($q=0, 1, 2, 3, \dots$ $|m|=0, 1, 2, 3, \dots$ suma $q + |m|$ este un număr întreg pe care îl notăm cu l :

$$q + |m| \equiv l \quad \text{cu } l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.168)$$

Cu această notație (5.167) devine:

$$\lambda = \hbar^2 l(l + 1) \quad \text{cu } l=0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.169)$$

Am găsit că valorile proprii ale operatorului \vec{L}^2 sunt $\hbar^2 l(l + 1)$, numărul l fiind numit număr cuantic orbital sau azimutal.

Din relația (5.168) $q + |m| = l$ se vede că valorile posibile ale lui m sunt:

$$|m| = 0, 1, 2, \dots, l \quad \text{deci } -l \leq m \leq l \quad (5.170)$$

Pentru fiecare valoare a lui l , m poate lua $2l + 1$ valori, care sunt:

$$-l, -l + 1, \dots, 0, 1, \dots, l \quad (5.171)$$

Reamintim că numărul m cuantifică valorile componente z a momentului cinetic.

În concluzie, putem spune că în mecanica cuantică atât mărimea momentului cinetic cât și componenta sa pe axa z sunt cuantificate. Polinomul obținut prin tăierea seriei (5.164) este un polinom de grad $q = l - |m|$ în $\cos\theta$, ai cărui coeficienți sunt dați de relația de recurență (5.166) și care conține fie numai puteri pare dacă $C_0 \neq 0$, fie numai puteri impare dacă $C_1 \neq 0$

Pentru a defini aceste polinoame, mai întâi, să punem în ecuația (5.163) $m = 0$ și $\lambda = \hbar^2 l(l + 1)$

$$[(1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} - 2z \frac{d}{dz} + l(l + 1)] P_l(z) = 0 \quad (5.172)$$

Soluțiile ecuației (5.172) sunt polinoamele Legendre de gradul l $P_{l,0}(z)$ definite pe baza relației:

$$P_{l,0}(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l \quad (5.173)$$

sau prin definiție echivalentă bazată pe funcția generatoare:

$$T(z, s) = (1 - 2sz + s^2)^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_{l,0}(z) s^l, \quad |s| < 1 \quad (5.174)$$

Ele satisfac relația de recurență:

$$(2l + 1)zP_{l,0} - (l + 1)P_{l+1} - P_{l-1} = 0 \quad (5.175)$$

valabilă și pentru $l = 0$ dacă se definește $P_{-1} = 0$.

Relația de ortogonalitate a acestor polinoame este:

$$\int_{-1}^1 P_{l,0}(z) P_{l',0}(z) dz = \frac{2}{2l + 1} \delta_{ll'} \quad (5.176)$$

Polinoamele Legendre pentru câteva din primele valori ale lui l sunt:

$$\begin{aligned} P_{0,0}(z) &= 1 \\ P_{1,0}(z) &= z \\ P_{2,0}(z) &= \frac{1}{2}(3z^2 - 1) \\ P_{3,0}(z) &= \frac{1}{2}(5z^3 - 3z) \end{aligned} \quad (5.177)$$

Să ne reîntoarcem la situația în care $m \neq 0$. Derivăm ecuația (5.163) încă o dată în raport cu z și o comparăm cu ecuația obținută din (5.163) înlocuind $|m| \rightarrow |m| + 1$. Cele două ecuații coincid dacă

$$\frac{dP_{l,|m|}(z)}{dz} = P_{l,|m|+1}(z) \quad (5.178)$$

unde $P_{l,|m|}(z)$ reprezintă soluția ecuației (5.163) cu $m \neq 0$. Din relația (5.178) rezultă că:

$$P_{l,|m|}(z) = \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_{l,0}(z) \quad (5.179)$$

Soluția ecuației (5.163) va fi, având în vedere definiția (5.173) a polinoamelor Legendre:

$$P_{l,|m|}(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dz^{l+|m|}} (z^2 - 1)^l \quad (5.180)$$

Funcțiile de undă Θ vor fi în conformitate cu (5.161) și (5.180):

$$\Theta_{l,|m|} = C_{l,|m|} (1 - z^2)^{|m|/2} \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dz^{l+|m|}} (z^2 - 1)^l \quad (5.181)$$

Dar acestea sunt, până la un factor constant $C_{l,|m|}$ dependent de l și m , tocmai polinoamele Legendre asociate. Ele reprezintă soluția ecuației (5.162) pentru $\lambda = \hbar^2 l(l + 1)$.

Polinoamele Legendre asociate $P_l^m(z)$ sunt definite de relația:

$$P_l^m(z) = (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_{l,0}(z) \quad |m| = 0, 1, 2, \dots, l \quad (5.182)$$

Ele satisfac condițiile de recurență:

$$(2l + 1)zP_l^m = (l + 1 - m)P_{l+1}^m + (l + m)P_{l-1}^m \quad (5.183)$$

$$(2l + 1)(1 - z^2)^{1/2}P_l^{m-1} = P_{l+1}^m - P_{l-1}^m \quad (5.184)$$

și relațiile de ortogonalitate:

$$\int_{-1}^1 P_l^m(z)P_l^m(z)dz = \frac{2}{2l + 1} \frac{(l + m)!}{(l - m)!} \quad (5.185)$$

Câteva din primele polinoame Legendre asociate sunt:

$$\begin{aligned} P_0^0(z) &= 1 \\ P_1^1(z) &= (1 - z^2)^{1/2} \\ P_2^1(z) &= 3(1 - z^2)^{1/2}z \end{aligned} \quad (5.186)$$

Din condiția de normare

$$\int_0^\pi \Theta_{l',m}^*(\theta)\Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta d\theta = \delta_{ll'} \quad (5.187)$$

se determină $C_{l,m}$ astfel că funcțiile $\Theta_{l,m}(\theta)$ sunt reprezentate prin polinoamele Legendre asociate, de relațiile:

$$\begin{aligned} \Theta_{l,m}(\theta) &= (-1)^m \left[\frac{(2l + 1)(l - m)!}{2(l + m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \quad \text{pentru } m \geq 0 \\ \Theta_{l,m}(\theta) &= (-1)^m \Theta_{l,|m|}(\theta) \quad \text{pentru } m < 0 \end{aligned} \quad (5.188)$$

Putem scrie acum expresia armonicele sferice $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ în conformitate cu (5.155), (5.151) și (5.188):

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2l + 1)(l - m)!}{4\pi(l + m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad \text{cu } m \geq 0 \quad (5.189)$$

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) \quad (5.190)$$

Ele satisfac condiția de ortonormare:

$$\int Y_{l',m'}^* Y_{l,m}(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{l',m'}^* Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (5.191)$$

În tabelul 2. sunt prezentate câteva din primele funcții sferice, iar în fig.5.4 sunt prezentate diagramele polare ale distribuției de probabilitate:

$$|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = |\Theta_{l,m}(\theta)|^2 / 2\pi \quad (5.192)$$

Tabelul nr.2 Expresiile primelor armonice sferice

l	m	armonicele sferice $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
0	0	$Y_{0,0} = 1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$Y_{1,0} = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$
1	± 1	$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{3/8\pi} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$Y_{2,0} = \sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{15/8\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
2	± 2	$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{15/32\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$Y_{3,0} = \sqrt{7/16\pi} (5 \cos^2 \theta - 3 \cos \theta)$
3	± 1	$Y_{3,\pm 1} = \mp \sqrt{21/64\pi} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$
3	± 2	$Y_{3,\pm 2} = \sqrt{105/32\pi} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi}$
3	± 3	$Y_{3,\pm 3} = \mp \sqrt{35/64\pi} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$

Funcțiile proprii ale operatorului L_z corespunzătoare valorilor proprii $m\hbar$ sunt $e^{im\varphi}$ (cu excepția unei constante care poate depinde de r și θ). Întrucât funcțiile sferice (5.189) sunt exact de acest tip, înseamnă că ele sunt funcții proprii și pentru operatorul L_z , nu numai pentru \vec{L}^2 , ceea ce este o consecință a faptului că $[\vec{L}^2, L_z]=0$

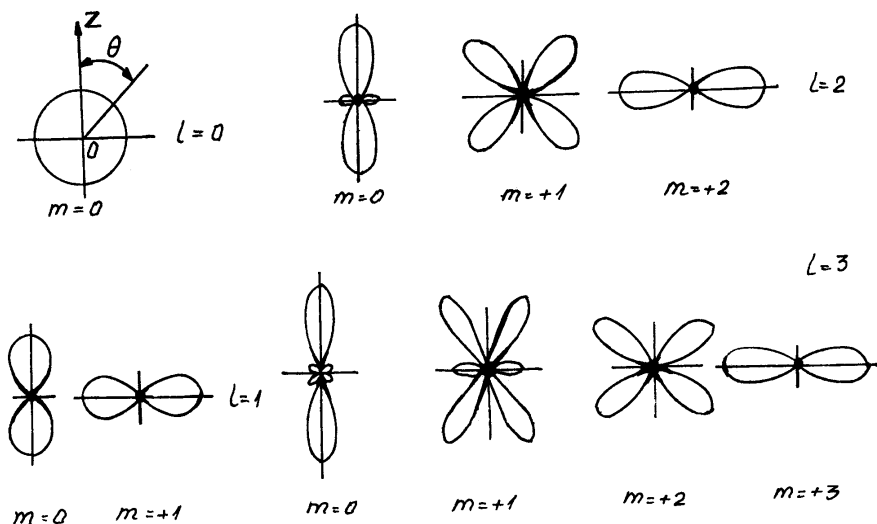


Figura 5.4: Diagramele polare ale distribuției de probabilitate $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$.

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.193) \\ L_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) &= m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l \end{aligned}$$

Întrucât pentru un l fixat m ia $2l+1$ valori, componenta L_z a momentului cinetic ia $2l+1$ valori. Dacă momentul cinetic în mecanica cuantică ar fi un vector ca și în mecanica clasică, relațiile (5.193) ar semnifica că vectorul moment cinetic nu poate avea orice orientare în spațiu, ci doar $2l+1$ orientări, cărora le corespund $2l+1$ valori ale proiecției sale. O astfel de comportare a momentului cinetic am întâlnit-o în teoria atomică a lui Bohr. Cuantic, dacă momentul cinetic ar fi un vector (în sensul clasic) alegând axa z în direcția

momentului cinetic, atunci valoarea maximă a proiecției ar trebui să coincidă cu mărimea momentului cinetic. Conform relațiilor (5.193) $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ iar $(L_z)_{\max} = l\hbar$. Prin urmare, în mecanica cuantică interpretarea momentului cinetic ca vector nu este corectă. Cuantic, momentul cinetic este descris de operatorul vectorial \vec{L} .

5.7.3 Armonicel sferice în forma reală

Se obișnuiește ca în unele aplicații să se folosească expresiile armonicel sferice în forma reală:

$$\begin{aligned} Y_{l,\cos}(\theta, \varphi) &= N\Theta_{l,|m|} \cos |m| \varphi \\ Y_{l,\sin}(\theta, \varphi) &= N\Theta_{l,|m|} \sin |m| \varphi \end{aligned} \quad (5.194)$$

constanta de normare N fiind egală cu $\pi^{-1/2}$ (în cazul $m=0$ $N=(2\pi)^{-1/2}$ iar forma reală a funcției sferice coincide cu $Y_{l,0}$).

Pentru $m \neq 0$:

$$\begin{aligned} Y_{l,\cos} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{l,|m|} + Y_{l,|m|}^*) \\ Y_{l,\sin} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{l,|m|} - Y_{l,|m|}^*) \end{aligned} \quad (5.195)$$

Armonicel sferice în forma reală sunt funcții proprii ale operatorului \vec{L}^2 , dar nu și ale lui L_z (exceptând $m=0$). Deoarece ele pot fi scrise în forma unor funcții simple de coordonate carteziene, aceste funcții își găsesc aplicația în descrierea unor proprietăți ale legăturilor chimice. În tabelul.3 prezentăm armonicel sferice în forma reală pentru $l=0$ și 1. Am introdus în tabel notațiile spectroscopice practice pentru denumirea stărilor caracterizate de numărul cuantic l:

valoarea lui l : 0 1 2 3 4 5

simbolul: s p d f g h

Indicii x, y și z atașați simbolurilor spectroscopice indică comportarea armonicelor sferice reale în coordonate carteziene.

Tabelul nr.3 Armonicile sferice în forma reală

l	m	Armonicile sferice în forma reală
0	0	$S = 1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$P_z = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$
1	1	$P_x = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \cos \varphi$
1	1	$P_y = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \sin \varphi$

În fig.5.5 sunt trasate diagramele polare ale funcțiilor S, P_x , P_y , P_z . Să remarcăm că în timp ce distribuțiile de probabilitate $|Y_{l,m}|^2$ (fig.5.5) sunt independente de φ , cele corespunzătoare armonicelor sferice în forma reală $|Y_{l,\cos}|^2$ și $|Y_{l,\sin}|^2$ depind de unghiul φ în același mod ca funcțiile $\cos^2 m\varphi$ și respectiv $\sin^2 m\varphi$.

5.7.4 Rotatorul rigid sferic

Ca un exemplu de utilizare a operatorului \vec{L}^2 (a funcțiilor și valorilor sale proprii) considerăm mișcarea unei particule libere de masă m, constrânsă ca în mișcarea sa să rămână la o distanță fixă R de un punct fix pe care îl alegem ca origine a axelor de coordonate. Acest sistem este cunoscut sub denumirea de *rotator rigid*. Din mecanica clasică știm că hamiltonianul rotatorului rigid este:

$$H = \frac{\vec{L}^2}{2I} \quad (5.196)$$

cu $I = mR^2$ - momentul de inerție al rotatorului față de origine. Particula se mișcă pe sfera de rază R, cu centrul în origine.

Operatorul lui Hamilton se obține din cel clasic înlocuind pe \vec{L}^2 cu operatorul \vec{L}^2 . Utilizând expresia în coordonate sferice a operatorului

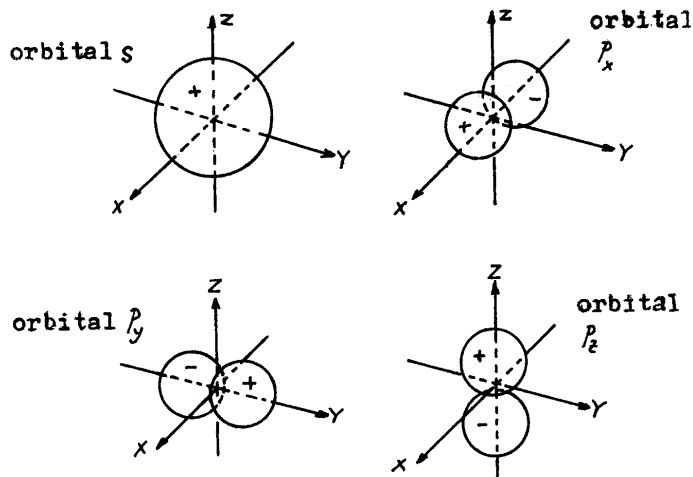


Figura 5.5: Diagrame polare ale armonicelor sferice în forma reală S , P_x , P_y , P_z .

moment cinetic (5.144), ecuația de valori proprii a hamiltonianului rotatorului rigid:

$$\frac{\vec{L}^2}{2I}\psi(\theta, \varphi) = E\psi(\theta, \varphi)$$

se scrie:

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi(\theta, \varphi) = E\psi(\theta, \varphi) \quad (5.197)$$

În conformitate cu (5.193) funcțiile proprii ale rotatorului rigid coincid cu armonicile sferice $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, iar valorile proprii vor fi:

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad \text{cu } l=0,1,2,\dots \quad (5.198)$$

Modelul rotatorului rigid își găsește aplicația în studiul moleculelor.

5.8 Operatorul moment cinetic de spin al electronului

Experiența Stern-Gerlach a relevat existența unui moment cinetic propriu al electronului numit moment cinetic de spin. Spinul este o proprietate intrinsecă a electronului, având o natură cuantică relativistă. Problema care apare este aceea a găsirii unei modalități de oglindire a acestei proprietăți a electronului în aparatul matematic al mecanicii cuantice.

În cadrul mecanicii cuantice se operează cu două elemente: funcția de stare care descrie starea sistemului cuantic și variabilele dinamice cărora li se atașează operatori.

Ca urmare spinul electronului va fi reprezentat prin operatorul moment cinetic de spin \vec{S} . Acesta, la fel ca și momentul cinetic orbital este un operator vectorial, ale cărui componente satisfac relațiile de comutare:

$$[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k; \quad [\vec{S}^2, S_i] = 0 \quad (5.199)$$

Valorile proprii ale operatorilor \vec{S}^2 și S_z sunt date de relații similare cu cele ale momentului cinetic orbital:

$$S^2 = \hbar^2 s(s+1) \quad \text{cu } s=1/2 \text{ pentru electron} \quad (5.200)$$

$$\text{și } s_z = \hbar m_s \quad \text{cu } m_s = \pm 1/2 \quad (5.201)$$

unde s - număr cuantic de spin, m_s - număr cuantic magnetic de spin.

Să introducem în locul lui \vec{S} matricele Pauli $\vec{\sigma}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ definite astfel:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (5.202)$$

Deoarece proiecția spinului pe o axă arbitrară nu poate lua decât una din cele două valori $\pm\hbar/2$, operatorii S_x, S_y, S_z trebuie să se exprime prin matrici de ordinul doi, pentru că aceste matrici diagonalizate vor avea doar două valori proprii. În consecință:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} \quad (5.203)$$

Având în vedere relațiile de comutare (5.199) $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ satisfac relațiile:

$$\begin{aligned} \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x &= 2i\sigma_z \\ \sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y &= 2i\sigma_x \\ \sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z &= 2i\sigma_y \end{aligned} \quad (5.204)$$

În conformitate cu (5.201) valorile proprii ale operatorului S_z sunt $\pm\hbar/2$, înseamnă deci, că valorile proprii ale operatorului σ_z vor fi ± 1 .

Deci matricea σ_z este o matrice diagonală:

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.205)$$

σ_z^2 are o singură valoare proprie: 1, deci este reprezentată prin matricea unitate. Ca urmare a echivalenței celor trei axe de coordonate avem:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.206)$$

Este evident că:

$$[\sigma_y^2, \sigma_z] = 0 \quad (5.207)$$

relația aceasta poate fi scrisă și în forma:

$$\sigma_y[\sigma_y, \sigma_z] + [\sigma_y, \sigma_z]\sigma_y = 2i(\sigma_y\sigma_x + \sigma_x\sigma_y) = 0 \quad (5.208)$$

În consecință $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, având în vedere și (5.204), vor satisface relațiile:

$$\begin{aligned} \sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \\ \sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x \\ \sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y \end{aligned} \quad (5.209)$$

Pentru a găsi elementele matricii σ_x să formăm produsele:

$$\sigma_z\sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{pmatrix}$$

și

$$-\sigma_x\sigma_z = - \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

Prin compararea ultimelor două relații obținem egalitățile:

$$a_{11} = -a_{11} = 0 \quad \text{și} \quad a_{22} = -a_{22} = 0$$

Pe baza acestora, σ_x se scrie:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

Pentru că σ_x reprezintă un operator hermitic trebuie ca $a_{12} = a_{21}^*$, o astfel de relație este satisfăcută de numerele complexe $e^{i\alpha}$ și $e^{-i\alpha}$, α

este un factor de fază arbitrar pe care-l luăm zero. Atunci σ_x va fi dat de expresia

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.210)$$

Se obține imediat și σ_y :

$$\sigma_y = -i\sigma_z\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (5.211)$$

Dacă avem în vedere (5.202) și matricile $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ putem scrie:

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{pmatrix}; \quad S_y = \begin{pmatrix} 0 & -i\hbar/2 \\ i\hbar/2 & 0 \end{pmatrix}; \quad S_z = \begin{pmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & \hbar/2 \end{pmatrix} \quad (5.212)$$

Constatăm că atât $\vec{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ cât și $S_z = \begin{pmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & \hbar/2 \end{pmatrix}$ sunt în acord cu relațiile (5.200) și (5.201).

5.8.1 Funcțiile de undă de spin

Să notăm cu χ_{S,m_s} funcțiile de undă proprii simultan ale operatorilor \vec{S}^2 și S_z :

$$\vec{S}^2 \chi_{S,m_s} = \hbar^2 S(S+1) \chi_{S,m_s} \quad (5.213)$$

$$S_z \chi_{S,m_s} = m_s \hbar \chi_{S,m_s} \quad (5.214)$$

Deoarece pentru electron $S = 1/2$ și $m_s = \pm 1/2$ există doar două funcții de spin normate:

$$\alpha \equiv \chi_{1/2,1/2} \quad \text{și} \quad \beta \equiv \chi_{1/2,-1/2} \quad (5.215)$$

Se obișnuiește să se spună că α descrie starea de "spin sus", iar β starea de "spin jos", terminologie legată de valoarea componentei pe axa z a momentului cinetic de spin.

Aceste două funcții sunt date sub forma unor vectori coloană cu două componente

$$\alpha \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \beta \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.216)$$

O stare generală de spin $1/2$ va fi descrisă de funcția χ care este suprapunerea liniară a celor două stări de bază α și β :

$$\chi = \chi_+ \alpha + \chi_- \beta \quad (5.217)$$

unde χ_+ și χ_- sunt coeficienți complexi cu semnificația că $|\chi_+|^2$ reprezintă probabilitatea de a găsi electronul în starea cu "spin sus" α , iar $|\chi_-|^2$ probabilitatea de a găsi electronul în starea cu "spin jos" β . Din condiția de normare rezultă că

$$|\chi_+|^2 + |\chi_-|^2 = 1 \quad (5.218)$$

Funcțiile α și β sunt ortonormate:

$$\langle \alpha, \alpha \rangle = \langle \beta, \beta \rangle = 1 \quad (5.219)$$

$$\langle \alpha, \beta \rangle = \langle \beta, \alpha \rangle = 0 \quad (5.220)$$

Utilizând relațiile (5.212) și (5.216) se verifică relațiile:

$$\begin{aligned}
S_x\alpha &= \frac{\hbar}{2}\beta & S_x\beta &= \frac{\hbar}{2}\alpha \\
S_y\alpha &= \frac{i\hbar}{2}\beta & S_y\beta &= -\frac{i\hbar}{2}\alpha \\
S_z\alpha &= \frac{\hbar}{2}\alpha & S_z\beta &= -\frac{\hbar}{2}\beta
\end{aligned} \tag{5.221}$$

Funcția de undă generală a unei particule cu spin 1/2 se scrie

$$\Psi(q, t) = \psi_+(\vec{r}, t)\alpha + \psi_-(\vec{r}, t)\beta \tag{5.222}$$

unde $|\psi_+(\vec{r}, t)|^2$ este densitatea de probabilitate de a găsi particula la momentul de timp t în punctul \vec{r} în starea cu "spin sus", iar $|\psi_-(\vec{r}, t)|^2$ reprezintă aceeași densitate de probabilitate, dar pentru starea de "spin jos". Avându-se în vedere (5.216) funcția de undă Ψ mai poate fi scrisă ca o funcție cu două componente, numită funcție de undă spinorială sau spinor:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \tag{5.223}$$

cu semnificația că dacă $\psi_+ \neq 0$ și $\psi_- \equiv 0$, Ψ descrie starea cu "spin sus", iar dacă $\psi_+ \equiv 0$ și $\psi_- \neq 0$ starea de "spin jos".

5.8.2 Momentul cinetic total

Dacă \vec{L} și \vec{S} sunt momentele cinetice - orbital și de spin - ale unei particule, atunci momentul cinetic total al particulei este:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{5.224}$$

În timp ce operatorul \vec{L} acționează numai în spațiul "obișnuit" și satisface relațiile de comutare (5.134), operatorul \vec{S} acționează doar

în "spațiul de spin" satisfăcând relațiile de comutare (5.199). De aceea toate componentele lui \vec{S} comută cu \vec{r} și \vec{p} și deci cu \vec{L} . Înseamnă că momentul cinetic total \vec{J} va satisface relațiile de comutare:

$$[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k \quad (5.225)$$

Funcțiile de undă proprii simultane ale lui $\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ și J_z sunt ψ_{j,m_j} :

$$\vec{J}^2\psi_{j,m_j} = \hbar^2J(J+1)\psi_{j,m_j} \quad (5.226)$$

$$J_z\psi_{j,m_j} = m_j\hbar\psi_{j,m_j} \quad (5.227)$$

unde J este un număr pozitiv întreg sau semiîntreg, iar $m_j = -J, -J+1, \dots, 0, 1, \dots, J$.

Pentru o valoare dată a lui l și o valoare dată a lui S , J are următoarele valori:

$$|l-S|, |l-S|+1, \dots, l+S \quad (5.228)$$

iar pentru o valoare J fixată m_j ia $2J+1$ valori: $-J, -J+1, \dots, J-1, J$.

Deoarece toate componentele lui \vec{L} comută cu toate componentele lui \vec{S} , operatorii $\vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z$ comută mutual, ei au simultan ca funcții proprii, funcțiile de undă:

$$\psi_{lsm_l m_s} = Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi_{s,m_s} \quad (5.229)$$

unde $m_l \equiv m$.

Aceste funcții vor fi deci simultan funcții proprii pentru: operatorul \vec{L}^2 corespunzător valorii proprii $\hbar^2l(l+1)$, operatorul \vec{S}^2 cu valoarea proprie $\hbar^2S(S+1)$, operatorul L_z cu valoarea proprie $m_l\hbar$ și operatorul S_z cu valoarea proprie $m_s\hbar$.

Întrucât și operatorii $\vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z$ comută între ei, au un sistem comun de funcții de undă proprii notate cu $\psi_{l s j m_j}$.

5.9 Metode aproximative în mecanica cuantică

La fel ca în mecanica clasică și în mecanica cuantică există doar câteva probleme care pot fi rezolvate exact: atomul cu un electron fără spin, oscilatorul armonic, rotatorul rigid, molecula biatomică cu un electron. Sisteme aparent simple ca: atomul de heliu sau molecula biatomică nu pot fi rezolvate exact.

Există în mecanica cuantică o serie de metode aproximative care permit rezolvarea majorității sistemelor complexe. Aceste metode aproximative (mai simple decât rezolvarea riguroasă) furnizează soluții aproximative ale problemei studiate, soluții ce descriu, mai bine sau mai puțin bine, realitatea fizică.

Vom prezenta în continuare două metode aproximative care își vor găsi aplicabilitatea în capitolele următoare:

- *metoda perturbațiilor* pe care o vom utiliza atunci când se știe rezolvarea exactă a unui sistem vecin (apropiat) de cel considerat.
- *metoda variatională* utilizată atunci când se cunoaște o formă matematică aproximativă a soluției.

5.9.1 Metoda perturbațiilor independente de timp

Să considerăm un sistem al cărui hamiltonian H este independent de timp. Ecuația de valori proprii a sa:

$$H\Psi_i = \tilde{E}_i\Psi_i \quad (5.230)$$

nu poate fi rezolvată exact. Dar hamiltonianul H poate fi separat în doi termeni:

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (5.231)$$

H_0 este hamiltonianul "neperturbat", hamiltonianul unui sistem apropiat de sistemul nostru, a cărui ecuație de valori proprii:

$$H_0 \psi_i = E_i \psi_i \quad (5.232)$$

se poate rezolva exact, iar $\lambda H'$ este o mică perturbație.

Parametrul λ este introdus pentru a distinge diferitele ordine de aproximație ale teoriei perturbațiilor.

Presupunem că funcțiile proprii $\{\psi_i\}$ (cunoscute) formează un sistem complet ortonormat (care poate fi parțial continuu)

$$\langle \psi_i, \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{sau } \delta(i - j) \quad \text{pentru stările continue} \quad (5.233)$$

Vom utiliza în continuare simbolul δ_{ij} pentru ambele situații.

a) Cazul nedegenerat

Să considerăm că spectrul energetic E_i este nedegenerat. Presupunem că efectul perturbației $\lambda H'$ este suficient de mic, astfel încât nivelul energetic perturbat \tilde{E}_i este mult mai apropiat de nivelul neperturbat E_i , decât de orice alt nivel perturbat. Este normal să se dezvolte Ψ_i și \tilde{E}_i în serii de puteri ale lui λ :

$$\Psi_i = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \psi_i^{(n)} \quad (5.234)$$

$$\tilde{E}_i = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_i^{(n)} \quad (5.235)$$

indicele n va da ordinul perturbației.

Substituim Ψ_i și \widetilde{E}_i în ecuația de valori proprii (5.230) și H dat de (5.231)

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H')(\psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \dots + \lambda^n \psi_i^{(n)}) = & \quad (5.236) \\ = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots + \lambda^n E_i^{(n)}) \cdot & \\ \cdot (\psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots + \lambda^n \psi_i^{(n)}) & \end{aligned}$$

Egalând coeficienții puterilor egale ale lui λ se obțin ecuațiile:

$$H_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)} \quad (5.237)$$

care prin comparare cu (5.232) conduce la

$$\psi_i^{(0)} \equiv \psi_i \quad \text{și} \quad E_i^{(0)} \equiv E_i \quad (5.238)$$

Coeficienții lui λ satisfac egalitatea:

$$H_0 \psi_i^{(1)} + H' \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(0)} \quad (5.239)$$

iar cei ai lui λ^2 egalitatea:

$$H_0 \psi_i^{(2)} + H' \psi_i^{(1)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(2)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(1)} + E_i^{(2)} \psi_i^{(0)} \quad (5.240)$$

Pentru a obține corecția de energie de ordinul unu $E_i^{(1)}$ înmulțim ecuația (5.239) cu ψ_i^* și integrăm pe întreg spațiul:

$$\langle \psi_i | H_0 - E_i | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_i | H' - E_i^{(1)} | \psi_i \rangle = 0 \quad (5.241)$$

Folosind (5.232) și proprietatea de hermiticitate a lui H_0 obținem:

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i | H' | \psi_i \rangle = H'_{ii} \quad (5.242)$$

În mod similar din (5.240) se găsește corecția de energie de ordinul doi:

$$E_i^{(2)} = \langle \psi_i | H' - E_i^{(1)} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (5.243)$$

Pentru a găsi corecția $\psi_i^{(1)}$ la funcția de undă se rezolvă ecuația "neperturbată" (5.232) pentru toate valorile și funcțiile proprii și se dezvoltă apoi $\psi_i^{(1)}$ în serie după funcțiile de undă neperturbate:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_k a_k^{(1)} \psi_k \quad (5.244)$$

suma după k reprezintă sumarea pe stările discrete ale spectrului și integrare pe partea continuă (dacă există).

Înlocuind (5.244) în ecuația (5.239) se obține:

$$(H_0 - E_i) \sum_k a_k^{(1)} \psi_k + (H' - E_i^{(1)}) \psi_i = 0 \quad (5.245)$$

Înmulțind cu ψ_l^* și integrând pe tot spațiul se obține:

$$(E_l - E_i) a_l^{(1)} + \langle \psi_l | H' | \psi_i \rangle - E_i^{(1)} \delta_{li} = 0 \quad (5.246)$$

Pentru $l = i$ se reobține rezultatul (5.242) iar pentru $l \neq i$:

$$a_l^{(1)} = \frac{H'_{li}}{E_i - E_l} \quad l \neq i \quad (5.247)$$

unde $H'_{li} = \langle \psi_l | H' | \psi_i \rangle$.

Pentru determinarea coeficientului $a_i^{(1)}$ rămas nedeterminat presupunem, fără a pierde din generalitate că:

$$a_i^{(1)} = \langle \psi_i | \psi_i^{(1)} \rangle = 0 \quad (5.248)$$

Având în vedere (5.247) corecția de ordinul unu în funcția de undă va fi:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} \frac{H'_{ki}}{E_i - E_k} \psi_k \quad (5.249)$$

Cazul degenerat

Să considerăm acum că nivelul energetic E_i este degenerat de α ori, există deci α funcții de undă "neperturbate" ψ_{ir} ($r=1, 2, \dots, \alpha$) ce corespund nivelului energetic E_i .

Întrucât funcțiile de undă ψ_{ir} corespunzătoare nivelului energetic E_i sunt ortogonale pe funcțiile de undă proprii ψ_{ls} , corespunzătoare unui alt nivel energetic $E_l \neq E_i$ pot forma, prin combinații liniare ale lor, un nou sistem de funcții de undă neperturbate, dar care sunt reciproc ortogonale și normate la unitate.

Să presupunem că s-a format un astfel de sistem de funcții de undă neperturbate ortonormate:

$$\langle \psi_{ir} | \psi_{is} \rangle = \delta_{rs} \quad \text{cu } r \text{ și } s=1, 2, \dots, \alpha \quad (5.250)$$

Fie χ_{ir} corecția de ordinul zero (atunci când $\lambda \rightarrow 0$ nu știm către care din funcțiile neperturbate va tinde funcția perturbată) atunci dezvoltarea în serie a lui Ψ_{ir} după puterile lui λ este:

$$\Psi_{ir} = \chi_{ir} + \lambda \psi_{ir}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{ir}^{(2)} + \dots \quad (5.251)$$

și să scriem nivelele energetice perturbate \tilde{E}_{ir} ca:

$$\tilde{E}_{ir} = E_i + \lambda E_{ir}^{(1)} + \lambda^2 E_{ir}^{(2)} + \dots \quad (5.252)$$

cu $E_i \equiv E_{ir}$ ($r=1, 2, \dots, \alpha$) pentru că nivelul E_i este de α ori degenerat.

Să înlocuim aceste dezvoltări în (5.230) și să egalăm coeficienții puterilor egale ale lui λ , obținem astfel:

$$H_0 \chi_{ir} = E_i \chi_{ir} \quad (5.253)$$

$$H_0 \psi_{ir}^{(1)} + H' \chi_{ir} = E_i \psi_{ir}^{(1)} + E_{ir}^{(1)} \chi_{ir} \quad \text{etc.} \quad (5.254)$$

Corecția de ordinul zero χ_{ir} a funcției de undă perturbate se poate scrie ca o combinație liniară de funcțiile de undă neperturbate:

$$\chi_{ir} = \sum_{s=1}^{\alpha} C_{rs} \psi_{is} \quad \text{cu } r=1, 2, \dots, \alpha \quad (5.255)$$

unde coeficienții C_{rs} trebuie determinați.

Corecția de ordinul unu a funcției de undă $\psi_{ir}^{(1)}$ se va scrie cu ajutorul bazei funcțiilor de undă neperturbate:

$$\psi_{ir}^{(1)} = \sum_k \sum_s a_{ir,ks}^{(1)} \psi_{ks} \quad (5.256)$$

în care indicii suplimentari care apar r și s sunt datorati degenerării.

Înlocuind dezvoltările (5.255) și (5.256) pentru χ_{ir} și $\psi_{ir}^{(1)}$ în (5.253) și folosind: $H_0 \psi_{ks} = E_k \psi_{ks}$ obținem:

$$\sum_k \sum_s a_{ir,ks}^{(1)} (E_k - E_i) \psi_{ks} + \sum_s C_{rs} (H' - E_{ir}^{(1)}) \psi_{is} = 0 \quad (5.257)$$

Înmulțim cu ψ_{iu}^* și integrăm pe tot spațiul:

$$\sum_k \sum_s a_{ir,ks}^{(1)} (E_k - E_i) \langle \psi_{iu} | \psi_{ks} \rangle + \sum_s C_{rs} [\langle \psi_{iu} | H' | \psi_{is} \rangle - E_{ir}^{(1)} \delta_{us}] = 0 \quad (5.258)$$

cu $u=1, 2, \dots, \alpha$.

Având în vedere că $\langle \psi_{iu} | \psi_{ks} \rangle = \delta_{ik} \delta_{us}$ și $E_k = E_i$ când $k = i$, relația (5.258) devine:

$$\sum_s C_{rs} [\langle \psi_{iu} | H' | \psi_{is} \rangle - E_{ir}^{(1)} \delta_{us}] = 0 \quad \text{cu } u=1, 2, \dots, \alpha \quad (5.259)$$

Am obținut un sistem de ecuații liniare și omogene pentru cei α coeficienți: $C_{r1}, C_{r2}, \dots, C_{r\alpha}$. Sistemul are o soluție unică dacă determinantul sistemului este zero, adică

$$\det \left| \langle \psi_{iu} | H' | \psi_{is} \rangle - E_{ir}^{(1)} \delta_{us} \right| = 0 \quad (s, u=\overline{1, \alpha}) \quad (5.260)$$

Această ecuație are α soluții reale $E_{k1}^{(1)}, E_{k2}^{(1)}, \dots, E_{k\alpha}^{(1)}$. Dacă toate soluțiile sunt distincte atunci degenerarea este ridicată complet în primul ordin al perturbației. Dacă unele din soluțiile ecuației (5.260) sunt identice spunem că degenerarea a fost parțial ridicată. Degenerarea rămasă poate fi ridicată în următoarele ordine ale perturbației sau poate să persiste.

Pentru o valoare a lui r dată, coeficienții C_{rs} ($s=1, 2, \dots, \alpha$) care determină χ_{ir} conform cu (5.255) se pot obține înlocuind $E_{ir}^{(1)}$ în sistemul (5.260) și se obțin astfel coeficienții $C_{r1}, C_{r2}, \dots, C_{r\alpha}$ în funcție de unul dintre ei. Acesta este obținut din condiția de normare a lui χ_{ir} . Evident că acest procedeu nu conduce la un rezultat unic atunci când degenerarea nu este ridicată complet.

5.9.2 Teoria perturbațiilor dependente de timp

Să considerăm acum un sistem al cărui hamiltonian poate fi scris ca:

$$H = H_0 + \lambda H'(t) \quad (5.261)$$

unde hamiltonianul neperturbat H_0 este independent de timp, iar perturbația $H'(t)$ depinde de timp.

Ecuția de valori proprii a lui H_0 este:

$$H_0 \psi_k = E_k \psi_k \quad (5.262)$$

Presupunem cunoscute valorile proprii E_k ale lui H_0 și funcțiile de undă staționare ψ_k pe care le considerăm ortonormate și formează un sistem complet. Soluția generală a ecuației Schrödinger dependente de timp:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = H_0 \Psi_0 \quad (5.263)$$

este, având în vedere (5.262)

$$\Psi_0 = \sum_k C_k^{(0)} \psi_k e^{-iE_k t/\hbar} \quad (5.264)$$

unde suma se face pe toate stările ψ_k , iar C_k^0 sunt coeficienți constanți. Întrucât funcțiile $\{\psi_k\}$ formează un sistem complet, soluția generală Ψ a ecuației Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (5.265)$$

se poate dezvolta ca:

$$\Psi = \sum_k C_k(t) \psi_k e^{-iE_k t/\hbar} \quad (5.266)$$

Coeficienții C_k necunoscuți depind evident de timp. Întrucât funcțiile ψ_k sunt ortonormate, iar Ψ este presupusă normată la unitate, $|C_k(t)|^2$ reprezintă probabilitatea de a găsi sistemul la momentul t , în starea notată cu k , $C_k(t)$ reprezentând amplitudinea de probabilitate corespunzătoare.

Remarcăm că, dacă $H'(t) = 0$, coeficienții C_k se reduc la coeficienții $C_k^{(0)}$ care reprezintă valorile inițiale ale lui C_k . În consecință $|C_k^{(0)}|^2$ reprezintă probabilitatea de a găsi sistemul în starea staționară ψ_k înainte de a aplica perturbația.

Înlocuind (5.266) în (5.265) și folosind (5.262) obținem:

$$i\hbar \sum_k \dot{C}_k(t) \psi_k e^{-iE_k t/\hbar} = \sum_k C_k(t) \lambda H' e^{-iE_k t/\hbar} \quad (5.267)$$

Înmulțind cu ψ_b^* (unde $\psi_b \in \{\psi_k\}$) și integrând pe întreg spațiul se obține un sistem de ecuații diferențiale cuplate:

$$\dot{C}_b(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_k \lambda H'_{bk} e^{i\omega_{bk} t} C_k(t) \quad (5.268)$$

unde am folosit: $\langle \psi_b | \psi_k \rangle = \delta_{bk}$ iar H'_{bk} reprezintă

$$H'_{bk} = \langle \psi_b | H'(t) | \psi_k \rangle \quad (5.269)$$

Frecvența unghiulară Bohr ω_{bk} este definită ca:

$$\omega_{bk} = \frac{E_b - E_k}{\hbar} \quad (5.270)$$

Dacă perturbația este mică, atunci să dezvoltăm coeficienții C_k după puterile parametrului λ :

$$C_k = C_k^{(0)} + \lambda C_k^{(1)} + \lambda^2 C_k^{(2)} + \dots \quad (5.271)$$

și să înlocuim această dezvoltare în (5.268). Egalând coeficienții puterilor egale ale lui λ obținem sistemul de ecuații decuplate:

$$\dot{C}_b^{(0)} = 0 \quad (5.272)$$

$$\dot{C}_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) e^{i\omega_{bk}t} C_k^{(0)} \quad (5.273)$$

.....

$$\dot{C}_b^{(s+1)} = (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) e^{i\omega_{bk}t} C_k^{(s)} \quad (5.274)$$

Prima ecuație (5.272) confirmă independența de timp a coeficienților $C_k^{(0)}$. Să considerăm că sistemul se află inițial ($t \leq t_0$) într-o stare staționară ψ_a de energie E_a :

$$C_k^{(0)} = \delta_{ka} \text{ pentru spectrul discret și} \quad (5.275)$$

$$C_k^{(0)} = \delta(k - a) \text{ pentru spectrul continuu}$$

O astfel de presupunere nu intră în contradicție cu relațiile de nedeterminare $\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$, întrucât avem la dispoziție un timp "infini" pentru prepararea stării inițiale

Utilizând condiția (5.275) în (5.273) obținem:

$$\dot{C}_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} H'_{ba}(t) e^{i\omega_{ba}t} \quad (5.276)$$

cu $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$. Prin integrare în raport cu timpul (5.276) conduce la:

$$C_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{t_0=0}^t H'_{ba}(t) e^{i\omega_{ba}t} dt \quad (5.277)$$

unde s-a considerat $C_b^{(1)}(t_0) = 0$.

Putem acum calcula, în primul ordin al perturbației, probabilitatea de tranziție din starea a în starea b:

$$P_{ba}(t) = \left| C_b^{(1)}(t) \right| \quad (5.278)$$

Dacă perturbația constantă este aplicată la $t_0 = 0$ și întreruptă la timpul t atunci H' este independent de timp (exceptând momentele t_0 și t) și avem:

$$C_b^{(1)}(t) = -\frac{H'_{ba}}{\hbar\omega_{ba}} (e^{i\omega_{ba}t} - 1) \quad (5.279)$$

Probabilitatea de tranziție $a \rightarrow b$ ($b \neq a$) este în primul ordin conform (5.278):

$$P_{ba}(t) = \frac{2}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 F(t, \omega_{ba}) \quad (5.280)$$

unde:

$$F(t, \omega) = \frac{1 - \cos \omega t}{\omega^2} \quad (5.281)$$

În fig.5.6 este reprezentată grafic funcția $F(t, \omega)$ pentru t fixat. Se poate observa că funcția $F(t, \omega)$ are un maxim ascuțit în vecinătatea lui $\omega = 0$. Făcând substituția $x = \omega t/2$ se obține:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \omega) d\omega = t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi t \quad (5.282)$$

Acest rezultat ne permite să scriem pentru $t \rightarrow \infty$:

$$F(t, \omega)_{t \rightarrow \infty} \pi t \delta(\omega) \quad (5.283)$$

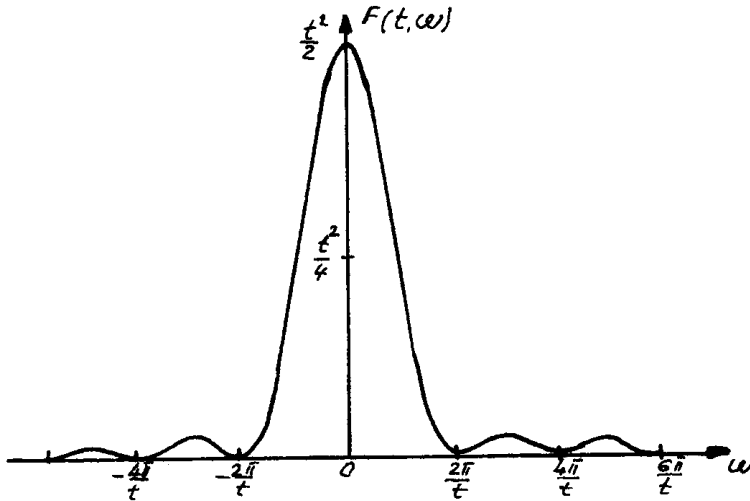


Figura 5.6: Funcția $F(t, \omega)$ pentru t fixat.

Deoarece pentru t fixat, $F(t, \omega)$ are un maxim ascuțit (de lărgime $2\pi/t$) în jurul valorii $\omega_{ba} = 0$, înseamnă că, în conformitate cu (5.280) se vor realiza cu probabilitate foarte mare tranzițiile în stările finale b pentru care ω_{ba} nu diferă de zero mai mult decât $\delta\omega_{ba} = 2\pi/t$. Vor fi deci favorizate tranzițiile $a \rightarrow b$ care se realizează spre stări finale a căror energie se află în intervalul de lărgime:

$$\delta E = 2\pi\hbar/t \quad (5.284)$$

în jurul valorii inițiale E_a .

Pentru a studia dependența de timp a probabilității P_{ba} să considerăm următoarele cazuri.:

1) Tranziția $a \rightarrow b$ nu modifică energia neperturbată ($\omega_{ba} = 0$), atunci $F(t, \omega_{ba} = 0) = t^2/2$ și deci:

$$P_{ba}(t) = \frac{|H'_{ba}|^2}{\hbar^2} t^2 \quad (5.285)$$

Probabilitatea de tranziție crește proporțional cu t^2 .

2) Dacă $\omega_{ba} \neq 0$, funcția $F(t, \omega_{ba})$ oscilează între valorile 0 și $2/\omega_{ba}^2$ cu frecvența $\omega_{ba}/2\pi$. Ca urmare $P_{ba}(t)$ va oscila cu aceeași frecvență în jurul valorii medii:

$$\bar{P}_{ba} = \frac{2 |H'_{ba}|^2}{\hbar^2 \omega_{ba}^2} = \frac{2 |H'_{ba}|^2}{(E_b - E_a)^2} \quad (5.286)$$

Adesea se întâlnesc tranziții dintr-o stare a spre un grup de stări b' cu energia $E_{b'}$, situată într-un interval centrat pe valoarea E_b ($E_b - \varepsilon, E_b + \varepsilon$). Notăm prin $\rho_{b'}(E_{b'})$ densitatea nivelelor $E_{b'}$ (numărul de stări b' pe unitatea de energie). Probabilitatea de tranziție (în primul ordin al perturbației) de la starea a la grupul de stări finale b' va fi:

$$\tilde{P}_{ba}(t) = \frac{2}{\hbar^2} \int_{E_b - \varepsilon}^{E_b + \varepsilon} |H'_{ba}|^2 F(t, \omega_{b'a}) \rho_{b'}(E_{b'}) dE_{b'} \quad (5.287)$$

Presupunând ε suficient de mic astfel ca H'_{ba} și $\rho_{b'}$ să poată fi considerate aproximativ constante, atunci:

$$P_{ba}(t) = \frac{2}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 \rho_b(E_b) \int_{E_b - \varepsilon}^{E_b + \varepsilon} F(t, \omega_{b'a}) dE_{b'} \quad (5.288)$$

Dacă vom considera în plus că t este suficient de mare pentru ca

$$\varepsilon \gg 2\pi\hbar/t \quad (5.289)$$

atunci integrala din (5.288) se scrie având în vedere (5.282) ca:

$$\int_{E_b - \varepsilon}^{E_b + \varepsilon} F(t, \omega_{b'a}) dE_{b'} \approx \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \omega_{b'a}) \omega_{b'a} = \hbar\pi t \quad (5.290)$$

În consecință (5.288) devine:

$$P_{ba}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \rho_b(E)t \quad (5.291)$$

cu $E = E_a = E_b$. Probabilitatea de tranziție crește liniar cu timpul pentru acele tranziții în care se conservă energia.

Se obișnuiește să se folosească viteza de tranziție (probabilitatea de tranziție pe unitatea de timp):

$$W_{ba} = dP_{ba}/dt \quad (5.292)$$

care pentru P_{ba} dat de (5.288) este:

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \rho_b(E) \quad (5.293)$$

Această formulă, obținută prima dată de Dirac este cunoscută sub numele de regula de aur a lui Fermi. Am găsit această regulă pentru cazul particular al perturbației H' independente de timp cu excepția momentelor $t=0$, când este "aplicată" și t când este "întreruptă". Regula poate fi generalizată și pentru alte procese dependente de timp.

5.9.3 Metoda variațională

Este o metodă aproximativă de determinare a valorilor și funcțiilor proprii ale unui operator autoadjunct oarecare. Noi o vom folosi pentru determinarea stărilor legate de energie și a funcțiilor proprii ale unui hamiltonian H independent de timp.

Fie H hamiltonianul unui sistem cuantic și E_n valorile proprii ale sale, iar ψ_n funcțiile proprii ortonormate corespunzătoare (vom considera că spectrul lui H este discret). Fie Φ o funcție arbitrară, ce poate fi normată. Fie $E[\Phi]$ funcționala:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \quad (5.294)$$

care reprezintă de fapt media lui H în starea Φ .

Dacă Φ coincide cu una din funcțiile proprii ψ_n ale lui H atunci $E[\Phi]$ va fi identică cu valoarea proprie E_n corespunzătoare. Principiul metodei variaționale se bazează pe următoarea teoremă: variația de ordinul unu a funcționalei se anulează (funcționala e staționară) dacă și numai dacă Φ este o funcție proprie a lui H.

Deci, dacă Φ diferă de ψ_n printr-o variație infinitezimală arbitrară $\delta\Phi$:

$$\Phi = \psi_n + \delta\Phi \quad (5.295)$$

atunci variația de ordinul unu a lui $E[\Phi]$ dispare:

$$\delta E = 0 \quad (5.296)$$

și funcțiile proprii ale lui H sunt soluții ale ecuației variaționale (5.296).

Pentru a demonstra această teoremă să calculăm $\delta E[\Phi]$ folosind (5.294).

$$\begin{aligned} \delta E \int \Phi^* \Phi d\tau + E \int (\delta\Phi^*) \Phi d\tau + E \int \Phi^* \delta\Phi d\tau = \\ = \int \delta\Phi^* H \Phi d\tau + \int \Phi^* H \delta\Phi d\tau \end{aligned} \quad (5.297)$$

Întrucât $\langle \Phi | \Phi \rangle$ este finită și diferită de zero, ecuația (5.296) este echivalentă cu:

$$\int \delta\Phi^* (H - E) \Phi d\tau + \int \Phi^* (H - E) \delta\Phi d\tau = 0 \quad (5.298)$$

Să înlocuim variația arbitrară $\delta\Phi$ prin $i\delta\Phi$:

$$-i \int \delta\Phi^*(H - E)\Phi d\tau + i \int \Phi^*(H - E)\delta\Phi d\tau \quad (5.299)$$

Prin compararea ecuațiilor (5.298) și (5.299) se obțin ecuațiile:

$$\begin{aligned} \int \delta\Phi^*(H - E)\Phi d\tau &= 0 \\ \int \Phi^*(H - E)\delta\Phi d\tau &= 0 \end{aligned} \quad (5.300)$$

cea ce reprezintă rezultatul așteptat. Întrucât H este hermitic, cele două ecuații (5.300) sunt echivalente cu ecuația Schrödinger:

$$(H - E[\Phi])\Phi = 0 \quad (5.301)$$

Deci Φ este una din funcțiile proprii ψ_n , rezultat obținut presupunând îndeplinită condiția de staționaritate a funcționalei $E[\Phi]$ (5.296).

Reciproc, dacă $\Phi \equiv \psi_n$, $E[\Phi] \equiv E_n$ și funcționala $E[\psi_n]$ este staționară. Atunci când Φ diferă de ψ_n prin $\delta\Phi$ termenul principal al diferenței $E[\Phi] - E_n$ este în conformitate cu (5.296) un termen pătratic în $\delta\Phi$.

Funcționala (5.294) este independentă de normarea și de faza lui Φ , ecuația (5.298) fiind obținută și în cazul în care $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$.

O proprietate foarte importantă a funcționalei (5.294) este că ea furnizează limita superioară a stării de energie fundamentală E_0 .

Pentru a demonstra această proprietate, dezvoltăm Φ după funcțiile bazei $\{\psi_n\}$:

$$\Phi = \sum_n a_n \psi_n \quad (5.302)$$

și introducând această expresie a lui Φ în (5.294) obținem:

$$E[\Phi] = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} \quad (5.303)$$

Să scădem E_0 în ambii membri ai egalității (5.303):

$$E[\Phi] - E_0 = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2} \quad (5.304)$$

Deoarece $E_n > E_0$ membrul drept al egalității (5.304) este pozitiv și în consecință:

$$E[\Phi] \geq E_0 \quad (5.305)$$

Această proprietate stă la baza metodei variaționale Rayleigh-Ritz pentru calculul aproximativ al lui E_0 . Metoda constă în calcularea mărimii $E[\Phi]$ utilizând funcții de probă Φ , care depind (în afara variabilelor de care depinde orice funcție de stare) de un număr de *parametri variaționali*. Apoi, după determinarea lui $E[\Phi]$ se află minimumul său în raport cu acești parametri.

Metoda variațională Rayleigh-Ritz poate fi aplicată și la aflarea limitei superioare a unei stări excitate de energie.

Rezultatele metodei se apropie cu atât mai mult de cele exacte, cu cât alegerea funcțiilor de probă a fost mai bine făcută.

Capitolul 6

Atomi cu un electron

Vom utiliza noțiunile prezentate în capitolul V pentru studierea cuantică a structurii atomilor. Începem cu atomii cei mai simpli, atomii hidrogenoizi (1_1H , 2_1H , 3_1H , He^+ , Li^{++} , ...) pe care i-am întâlnit deja în teoria lui Bohr. Ei sunt atomi formați dintr-un nucleu și un electron ce interacționează prin intermediul unui potențial atractiv coulombian. Nu vom lua în considerare deocamdată spinul electronului, iar tratarea va fi nerelativistă.

Folosind ecuația Schrödinger vom găsi formula nivelelor energetice și distribuția de probabilitate. Rezultatele studierii stărilor unui electron în câmp coulombian central va fi utilă și pentru teoria aproximativă a spectrelor atomilor cu un electron de valență.

6.1 Ecuația Schrödinger pentru atomii cu un electron

Considerăm un atom hidrogenoid format dintr-un nucleu cu sarcina Ze și masa M și un electron cu sarcina e și masa m_e . Energia potențială de interacțiune este coulombiană:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.1)$$

unde r este distanța electron - nucleu.

Notând cu p_e și p_n impulsurile electronului și nucleului, funcția Hamilton clasică pentru atomul hidrogenoid se va scrie:

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_n^2}{2M} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.2)$$

Întrucât potențialul V depinde de coordonata relativă r :

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_n \quad (6.3)$$

unde \vec{r}_e și \vec{r}_n sunt vectorii de poziție ai electronului și nucleului față de originea sistemului de coordonate, se poate face o simplificare considerabilă a problemei dacă în locul coordonatelor \vec{r}_e și \vec{r}_n se va introduce coordonata relativă \vec{r} și coordonata centrului de masă al sistemului:

$$\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + M \vec{r}_n}{m_e + M} \quad (6.4)$$

După această schimbare de variabile H (6.2) devine:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2(M + m_e)} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.5)$$

unde $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$ este masa redusă a atomului, $\vec{p} = \frac{m_e \vec{p}_n - M \vec{p}_e}{m_e + M}$ este impulsul particulei relative cu masa μ , iar $\vec{P} = \vec{p}_e + \vec{p}_n$ este impulsul unei particule cu masa $(m+M)$ și cu viteza centrului de masă.

Putem scrie acum operatorul lui Hamilton în mecanica cuantică, asociind lui $\vec{P} \rightarrow -i\hbar\Delta_R$ și $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\Delta_r$:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2(M + m_e)}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.6)$$

Fie $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ funcția de undă a atomului hidrogenoid. Ecuația Schrödinger se va scrie astfel:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)}{\partial t} = H\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$$

sau având în vedere hamiltonianul (6.6):

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2(M + m_e)}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (6.7)$$

Aceasta este ecuația Schrödinger pentru un atom cu un electron fără spin.

Întrucât potențialul nu depinde de timp, funcția de undă $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ va avea o dependență de timp specifică stărilor staționare. Să observăm că primul termen din hamiltonian acționează numai asupra coordonatelor centrului de masă, în timp ce ceilalți doi numai asupra coordonatelor relative (cele două părți ale hamiltonianului comută una cu alta). De aceea putem scrie funcția de undă spațială ca un produs de două funcții una dependentă doar de \vec{R} și cealaltă doar de \vec{r} . Ca urmare, vom căuta soluțiile ecuației Schrödinger în forma:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r})\Phi(\vec{R})e^{-i(E_{CM}+E)t/\hbar} \quad (6.8)$$

Prin substituția soluției (6.8) în ecuația (6.7) aceasta se separă în două ecuații:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M + m_e)}\Delta_R\Phi(\vec{R}) = E_{CM}\Phi(\vec{R}) \quad (6.9)$$

și

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.10)$$

Prima ecuație Schrödinger independentă de timp descrie mișcarea centrului de masă ca mișcarea liberă a unei particule de masă $(M+m_e)$ și cu energia E_{CM} , iar cea de-a doua ecuație descrie mișcarea relativă a celor două particule, care este aceeași cu mișcarea unei particule cu masa redusă μ , într-un câmp de potențial $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$.

Energia totală a sistemului este:

$$E_{tot} = E_{CM} + E \quad (6.11)$$

Am redus astfel problema mișcării celor două particule (electron și nucleu) la două probleme decuplate, cea a unei particule libere (CM) și cea a unei particule cu masa μ în potențialul $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$. Să considerăm că alegem originea sistemului în centrul de masă și să eliminăm astfel mișcarea centrului de masă.

Să ne ocupăm atunci de ecuația (6.10). Deoarece potențialul $V(r)$ are o simetrie sferică, este mult mai avantajos să utilizăm coordonatele polare sferice (r, θ, φ) .

Pentru a transcrie hamiltonianul din (6.10) în coordonate sferice este necesară expresia operatorului Δ în coordonate sferice:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (6.12)$$

Dacă se ia în considerație (5.144) se mai poate scrie ca:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (6.13)$$

În consecință, hamiltonianul se va scrie:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.14)$$

\vec{L}^2 și L_z acționează numai asupra variabilelor unghiulare. Știm că $[\vec{L}^2, L_z]=0$. Se poate vedea din (6.14) că $[H, \vec{L}^2]=[H, L_z]=0$. Întrucât H , \vec{L}^2 și L_z comută 2 câte doi ei vor avea un sistem comun de funcții proprii, (care formează un sistem complet ortonormat), care vor reprezenta deci soluțiile ecuației (6.10). Să notăm deocamdată cu $\psi(r, \theta, \varphi)$ funcțiile de undă din acest sistem complet. Ele satisfac următoarele ecuații de valori proprii:

$$\begin{aligned} H\psi(r, \theta, \varphi) &= E\psi(r, \theta, \varphi) \\ \vec{L}^2\psi(r, \theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1)\psi(r, \theta, \varphi) \\ L_z\psi(r, \theta, \varphi) &= m\hbar\psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (6.15)$$

Ecuațiile (6.15) ne arată că funcțiile de undă $\psi(r, \theta, \varphi)$ trebuie scrise sub forma unui produs în care un factor este dependent de variabilele unghiulare și este reprezentat de armonicile sferice $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ care sunt funcții proprii ale operatorilor \vec{L}^2 și L_z și celălalt factor dependent numai de r .

$$\psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{E,l}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.16)$$

Vom vedea ulterior că părții radiale $R(r)$ trebuie să i se atașeze cei doi indici (E și l).

În coordonate sferice ecuația (6.10) se va scrie:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi) = E\psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (6.17)$$

Să substituim în această ecuație expresia (6.16) a funcției de undă $\psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi)$ și să folosim (5.193):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} R_{E,l}(r) = ER_{E,l}(r) \quad (6.18)$$

Am obținut ecuația pentru funcția radială $R_{E,l}(r)$, din care se poate vedea că funcția radială nu depinde de numărul cuantic m . Prin calcule simple, ecuația (6.18) poate fi scrisă în forma:

$$\frac{d^2 R_{E,l}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{E,l}}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V_{ef}) R_{E,l} = 0 \quad (6.19)$$

unde:

$$V_{ef} = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \quad (6.20)$$

reprezintă potențialul efectiv care are doi termeni: potențialul coulombian și potențialul repulsiv "bariera centrifugală" $\hbar^2 l(l+1)/2\mu r^2$. În fig.6.1 este reprezentat $V_{ef}(r)$ pentru $Z = 1$ și $\mu = m$ (atomul de hidrogen) pentru câteva valori ale lui l .

Este posibilă o simplificare a ecuației radiale dacă facem substituția:

$$U_{E,l}(r) = r R_{E,l}(r) \quad (6.21)$$

Ecuația (6.19) va avea noua formă:

$$\frac{d^2 U_{E,l}}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V_{ef}) U_{E,l} = 0 \quad (6.22)$$

Remarcăm că problema rezolvării ecuației Schrödinger (6.10) s-a redus la aceea a rezolvării ecuației radiale unidimensionale (6.22) a unei particule de masă μ în câmpul de potențial $V_{ef}(r)$. Întrucât

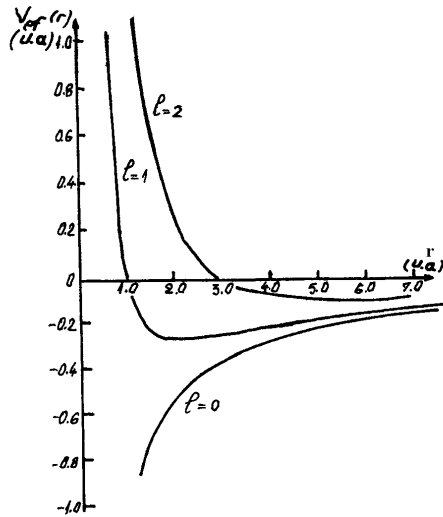


Figura 6.1: Potențialul efectiv $V_{ef}(r)$ pentru atomul de hidrogen și $l=0, 1, 2$.

$V_{ef}(r) \rightarrow 0$ pentru $r \rightarrow \infty$, soluția ecuației $U_{E,l}(r)$ va avea la infinit, pentru $E > 0$, o comportare oscilatorie. Pentru $E > 0$ spectrul este continuu. Stările nelegate corespunzătoare reprezintă procesele de împrăștiere a electronilor pe ioni.

Ne interesează cazul $E < 0$, adică stările legate ale atomilor hidrogenoizi.

Cu alte cuvinte, vrem să găsim soluțiile ecuației (6.22) pentru cazul $E < 0$, știind că acestea trebuie să fie continue, uniforme și mărginite.

Pentru ca $R_{E,l}(r)$ și deci $\psi_{E,l,m}$ să fie finite în origine vom căuta o soluție $U_{E,l}$ care să se anuleze în origine:

$$U_{E,l}(0) = 0 \tag{6.23}$$

Să introducem mărimile adimensionale:

$$\rho = \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2} r, \quad E < 0 \quad (6.24)$$

$$\text{și } \lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar} \left(-\frac{\mu}{2E}\right)^{1/2} = Z\alpha \left(-\frac{\mu c^2}{2E}\right)^{1/2} \quad \text{cu } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (6.25)$$

în ecuația (6.22) care devine:

$$\frac{d^2 U_{E,l}(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right] U_{E,l}(\rho) = 0 \quad (6.26)$$

Să studiem, mai întâi, comportarea asimptotică a funcției $U_{E,l}(\rho)$.

Remarcăm că pentru $\rho \rightarrow \infty$ termenii $1/\rho$ și $1/\rho^2$ devin neglijabili în comparație cu termenul constant $1/4$ și ecuația (6.26) se scrie în regiunea $\rho \rightarrow \infty$:

$$\frac{d^2 U}{d\rho^2} - \frac{1}{4} U = 0 \quad (6.27)$$

Soluțiile acestei ecuații sunt de forma $\exp(\pm\rho/2)$. Dar $U_{E,l}(\rho)$ trebuie să fie mărginită, atunci soluția care convine fizic este doar:

$$U_{E,l}(\rho) \sim e^{-\rho/2} \quad \text{când } \rho \rightarrow \infty \quad (6.28)$$

Cunoscând comportarea asimptotică ($\rho \rightarrow \infty$) a funcției $U_{E,l}(\rho)$ să căutăm soluția ecuației (6.26) de forma:

$$U_{E,l}(\rho) = e^{-\rho/2} f_{E,l}(\rho) \quad (6.29)$$

unde $f(\rho)$ este o funcție care nu trebuie să strice comportarea funcției $U_{E,l}(\rho)$. Substituind (6.29) în (6.26) obținem:

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} - \frac{df}{d\rho} + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)f = 0 \quad (6.30)$$

Căutăm soluția ecuației (6.30) de forma:

$$f(\rho) = \rho^{l+1}g(\rho) \quad (6.31)$$

$$g(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \rho^k \quad (6.32)$$

Dependența de ρ^{l+1} a funcției $f(\rho)$ și deci a lui $U_{E,l}(\rho)$ este specifică tuturor potențialelor centrale care sunt singulare în origine prin termeni mai mici ca r^{-2} .

Să găsim mai întâi ecuația pe care o satisface funcția $g(\rho)$, înlocuind (6.31) în ecuația (6.30):

$$\rho \frac{d^2 g}{d\rho^2} + \frac{dg}{d\rho}(2l+2-\rho) + (\lambda-l-1)g = 0 \quad (6.33)$$

Înlocuim în această ecuație pe $g(\rho)$ dat de (6.32):

$$\sum_k \rho^k [k(k+1)C_{k+1} + (2l+2)(k+1)C_{k+1} - kC_k + (\lambda-l-1)C_k] = 0 \quad (6.34)$$

Această ecuație ne dă condiția de recurență dintre coeficienții seriei (6.32)

$$C_{k+1} = \frac{k-\lambda+l+1}{(k+1)(k+2l+2)}C_k \quad (6.35)$$

Pentru k foarte mare:

$$C_{k+1} \sim C_k/k \quad (6.36)$$

relație care există între coeficienții seriei $\rho^p e^\rho$ cu p finit. Comportarea asimptotică a funcției $U_{E,l}(\rho)$, având în vedere (6.29), (6.31), (6.32) și (6.36) este de tipul:

$$U_{E,l}(\rho) \sim \rho^{l+1+p} e^{\rho/2} \quad ; \rho \rightarrow \infty \quad (6.37)$$

care este inacceptabilă.

De aceea seria $g(\rho)$ trebuie redusă la un polinom. Fie $k = n_r$ astfel ca $C_{n_r} \neq 0$, $C_{n_r+1} = 0$, cea mai mare putere în $g(\rho)$ va fi ρ^{n_r} și atunci comportarea funcției $U_{E,l}$

$$U_{E,l}(\rho) \sim \rho^{l+1+p+n_r} e^{-\rho/2} \quad ; \rho \rightarrow \infty$$

devine acceptabilă.

Scriind în relația de recurență (6.35) $k=n_r$ și $C_{n_r+1} = 0$ obținem:

$$\lambda = n_r + l + 1 \quad (6.38)$$

Numărul $n_r = 0, 1, 2, \dots$ se numește număr cuantic radial. Să introducem numărul cuantic principal

$$n = n_r + l + 1 \quad \text{cu } n=1, 2, 3, \dots \quad (6.39)$$

Deoarece $l=0,1,2,\dots$ $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$ rezultă că n este un număr întreg strict pozitiv. În consecință:

$$\lambda = n, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (6.40)$$

6.2 Nivelele energetice ale atomilor hidrogenoizi

Ecuția (6.26) admite soluții acceptabile fizic, doar pentru valori ale parametrului λ care satisfac relația (6.38). Având în vedere relația

(6.25) de definire a parametrului λ , înseamnă că relația (6.39) permite obținerea valorilor proprii:

$$E_n = -\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} = \frac{1}{a_\mu} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Z^2}{2n^2}; \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (6.41)$$

cu $a_\mu = a_0 m/\mu$ și $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2/m e^2$ raza primei orbite Bohr în atomul de hidrogen.

Folosind constanta structurii fine $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0 \hbar c$:

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \quad (6.42)$$

Formula (6.41) pentru nivelele energetice E_n nu conțin viteza luminii în vid (c), ele au fost obținute prin rezolvarea unei ecuații nerelativiste.

Forma (6.42) va fi utilă mai târziu, atunci când vom lua în considerare corecția relativistă la nivelele energetice.

În unități atomice formula nivelelor energetice capătă forma simplificată:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{\mu}{m_e} \text{ u.a.} \quad (6.43)$$

Am obținut astfel cuantificarea nivelelor energetice ale atomilor hidrogenoizi ca o simplă problemă de valori proprii ale lui H. Spectrul energetic al lui H pentru $E < 0$ este discret.

O comparare a formulelor (6.41) cu formula (3.99) din teoria lui Bohr ne arată că ele coincid. Concordanța spectrului energetic cu datele experimentale furnizate de spectroscopie este bună, dar nu perfectă. O serie de corecții la nivelele energetice (structura fină, deplasarea Lamb, structura hiperfină) vor îmbunătăți concordanța dintre rezultatele teoretice și cele experimentale.

Spectrul energetic discret al atomilor hidrogenoizi cuprinde o infinitate de nivele ($n=1,2,\dots,\infty$) ce se întind între valorile $-(Z^2/2n^2)(\mu/m_e)$ și zero. Nivelele energetice pentru valori n mari devin din ce în ce mai apropiate, tinzând spre valoarea zero de unde începe spectrul continuu (care corespunde împrăștierei electron - nucleu. Infinitatea nivelelor energetice este determinată de potențialul coulombian care tinde încet la zero pentru r mari. Observăm că nivelele energetice depind de n , nedepinzând separat de l și m , în timp ce funcțiile proprii $\psi_{E,l,m} \equiv \psi_{n,l,m}$ depind și de l și de m . Rezultă că nivelele energetice E_n sunt *degenerate* în raport cu l și m . Pentru a calcula gradul de degenerare să remarcăm că pentru o valoare fixată a lui n , l ia n valori ($0,1,2,\dots,n-1$), iar pentru n și l fixate m ia $2l+1$ valori ($-l, -l+1,\dots,0,\dots,l$). Gradul de degenerare al nivelului E_n va fi:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (6.44)$$

Reamintim că nu luăm, deocamdată, în considerare spinul electronului. Degenerarea în raport cu m este specifică oricărui potențial central, în timp ce degenerarea în raport cu l caracterizează numai potențialele coulombiene, ea este ridicată atunci când dependența de r se modifică. În fig. 6.2 este prezentată schematic diagrama nivelelor energetice pentru atomul de hidrogen. Ea este similară cu cea prezentată în fig. 3.12 numai că în acest caz nivelele degenerate cu același n dar l diferit sunt trasate separat. Folosind notația spectroscopică nl aceste nivele sunt notate cu două simboluri: unu numeric care dă valoarea numărului cuantic principal, iar celălalt (literă - cod) indică valoarea numărului cuantic l în acord cu corespondența discutată în paragraful V.7.

Întrucât energiile nivelelor depind doar de numărul cuantic n , iar tranzițiile sunt posibile între oricare două stări (n și n') calculul frecvențelor liniilor spectrale se face tot cu formula lui Bohr.

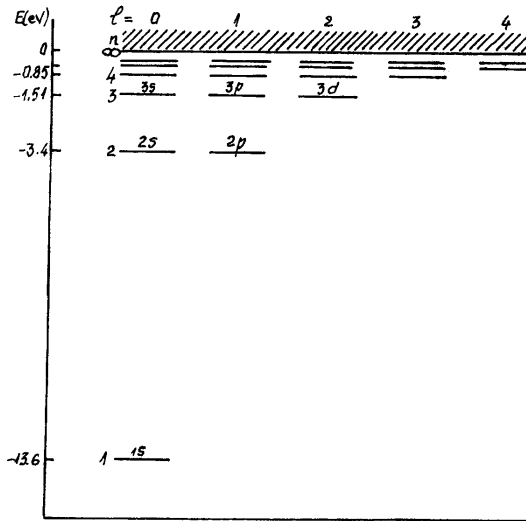


Figura 6.2: Diagrama nivelelor energetice ale atomului de hidrogen.

6.3 Funcțiile de undă proprii ale stărilor legate ale atomilor hidrogenoizi

Faptul că formula nivelelor energetice (6.41) coincide cu cea furnizată de teoria lui Bohr trebuie privit ca un accident și, în nici un caz ca o identitate a rezultatelor celor două teorii. Teoria cuantică nerelativistă a lui Schrödinger este mai amplă prin informațiile pe care le furnizează. Ea determină pe lângă valorile nivelelor energetice și funcțiile de undă corespunzătoare, care permit calculul densităților de probabilitate, al vitezelor de tranziție, al caracteristicilor liniilor spectrale (lărgime, intensitate) etc.

Pentru a găsi forma funcțiilor de undă radiale $R_{n,l}(r)$ ale atomilor hidrogenoizi trebuie să vedem care este forma polinoamelor care

satisfac ecuația (6.33) pentru $\lambda = n$. Vom vedea că acestea sunt polinoamele Laguerre asociate. Să definim atunci, mai întâi, polinoamele Laguerre de gradul q , $L_q(\rho)$:

$$L_q(\rho) = e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q} (\rho^q e^{-\rho}) \quad (6.45)$$

Ele mai pot fi definite și cu ajutorul funcției generatoare:

$$U(\rho, s) = \frac{e^{-\frac{\rho s}{1-s}}}{1-s} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{L_q(\rho)}{q!} s^q \quad |s| < 1 \quad (6.46)$$

Polinoamele Laguerre $L_q(\rho)$ satisfac ecuația diferențială:

$$\frac{d^2 L_q(\rho)}{d\rho^2} + (1-\rho) \frac{dL_q(\rho)}{d\rho} + qL_q(\rho) = 0 \quad (6.47)$$

Polinoamele Laguerre asociate $L_q^p(\rho)$, (polinoame de grad $q-p$ în ρ) sunt definite de relația:

$$L_q^p(\rho) = \frac{d^p}{d\rho^p} L_q(\rho) \quad (6.48)$$

Diferențiind de p ori ecuația (6.47) obținem ecuația pe care o satisfac polinoamele Laguerre asociate $L_q^p(\rho)$:

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (p+1-\rho) \frac{d}{d\rho} + (q-p) \right] L_q^p(\rho) = 0 \quad (6.49)$$

Să comparăm această ecuație cu ecuația (6.33) în care punem $\lambda = n$. Soluția ecuației (6.33) cu $\lambda = n$ o reprezintă polinomul Laguerre $L_{q=n+l}^{2l+1}(\rho)$:

$$g(\rho) = \text{const } L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (6.50)$$

unde constanta se determină din condiția de normare.

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ este polinomul Laguerre asociat de gradul $(n+l)-(2l+1)=n-l-1=n_r$.

Funcția generatoare a polinoamelor Laguerre asociate se poate obține diferențiind (6.46) de p ori în raport cu ρ :

$$U_p(\rho, s) = \frac{(-s)^p e^{-\frac{\rho s}{1-s}}}{(1-s)^{p+1}} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{L_q^p(\rho)}{q!} s^q \quad (6.51)$$

Forma explicită a polinoamelor $L_q^p(\rho)$ este dată de relația:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n_r} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n_r-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k \quad \text{cu } n_r = n-l-1 \quad (6.52)$$

În acord cu (6.29) și cu (6.31) funcția $U_{n,l}(\rho)$ se va scrie:

$$U_{n,l}(\rho) = \text{const.} \rho^{l+1} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (6.53)$$

Din (6.24) și (6.41) rezultă că:

$$\rho = \frac{2Z}{na_\mu} r = \frac{2Z}{na_0} \left(\frac{\mu}{m}\right) r \quad (6.54)$$

Atunci conform cu (6.21) și (6.53) și incluzând în factorul de normare N_n toate constantele:

$$R_{n,l}(\rho) = N_n e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (6.55)$$

cu $\rho = \frac{2Z}{na_\mu} r$ sau

$$R_{nl}(r) = N_n e^{-(Z/na_\mu)r} \left(\frac{2Zr}{na_\mu}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_\mu} r\right) \quad (6.56)$$

Funcțiile de undă complete ale atomilor cu un singur electron vor fi:

$$\begin{aligned}
\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = \\
&= N_{nl}e^{-(Z/na_{\mu})r}\left(\frac{2Zr}{na_{\mu}}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_{\mu}}r\right)Y_{lm}(\theta, \varphi)
\end{aligned} \tag{6.57}$$

Să scriem condiția de normare a funcțiilor de undă:

$$\int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = 1 \tag{6.58}$$

Întrucât funcțiile de undă sferice $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sunt deja normate, condiția de normare (6.58) se reduce la normarea funcțiilor de undă radiale:

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1 \tag{6.59}$$

Utilizând (6.55) condiția de normare a funcțiilor $R_{nl}(r)$ devine:

$$|N_{nl}|^2 \left(\frac{na_{\mu}}{2Z}\right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l} [L_{n+l}^{2l+1}(\rho)]^2 \rho^2 d\rho = 1 \tag{6.60}$$

Evaluarea integralei prin utilizarea funcției generatoare (6.51) conduce la:

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l} [L_{n+l}^{2l+1}(\rho)]^2 \rho^2 d\rho = \frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \tag{6.61}$$

Ca urmare, funcțiile de undă radiale normate la unitate vor fi:

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_{\mu}}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{6.62}$$

cu $\rho = (2Z/na_{\mu})r$ și $a_{\mu} = (4\pi\epsilon_0\hbar^2)/\mu e^2$.

Să considerăm ca exemple câteva din primele funcții de undă radiale ale unui atom hidrogenoid, în cazul nucleului infinit greu (a_μ se va înlocui cu $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$) :

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0) \\ R_{20}(r) &= 2(Z/2a_0)^{3/2}(1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0) \quad (6.63) \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(Z/2a_0)^{3/2}(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \end{aligned}$$

Funcțiile de undă complete ale stărilor legate ale atomilor hidrogenoizi $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ vor fi date de relația (6.57) cu $R_{nl}(r)$ dat de (6.62) și $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ de (5.189). Prezentăm funcțiile ψ_{nlm} pentru primele două straturi (K și L) ce corespund valorilor $n=1$ și 2, pentru cazul unui nucleu infinit greu.

$$\begin{aligned} \psi_{100}(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}}(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0) \\ \psi_{200}(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{2\sqrt{2\pi}}(Z/a_0)^{3/2}(1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0) \\ \psi_{210}(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(Z/a_0)^{3/2}(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta \\ \psi_{21\pm 1}(r, \theta, \varphi) &= \pm \frac{1}{8\sqrt{\pi}}(Z/a_0)^{3/2}(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \cdot \exp(\pm i\varphi) \end{aligned}$$

Vom numi funcțiile de undă unielectronice - funcții de undă hidrogenoide (ψ_{nlm}) sau *orbitali*. De exemplu: orbitalul S ($l=0$) sau orbitalii P corespunzând valorii $l=1$, etc.

În unele aplicații (valența, legătura chimică) este mai convenabil să se utilizeze pentru partea unghiulară a funcțiilor de undă, armonicile sferice în forma reală. Orbitalii ce utilizează forma reală a armonicilor sferice se disting prin simbolurile: x, y, z, xy, xz, etc. De exemplu, utilizând armonicile sferice în forma reală și funcțiile radiale $R_{nl}(r)$ din (6.63) orbitalii corespunzători vor fi:

$$\psi_{2P_x} = \psi_{2,1,\cos} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(Z/a_0)^{3/2}(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \cos \varphi \quad (6.64)$$

$$\psi_{2P_y} = \psi_{2,1,\sin} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \sin \varphi \quad (6.65)$$

$$\psi_{2P_z} = \psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta \quad (6.66)$$

6.3.1 Paritatea funcțiilor de undă hidrogenoide

Vom discuta în continuare o proprietate importantă a funcțiilor de undă - paritatea lor.

Operatorul de paritate \tilde{P} este definit de relația:

$$\tilde{P}f(\vec{r}) = f(-\vec{r}) \quad (6.67)$$

unde $f(\vec{r})$ este o funcție arbitrară de \vec{r} . Deci aplicarea operatorului de paritate pe o funcție $f(\vec{r})$ este similară cu o inversie a coordonatei de poziție \vec{r} față de origine ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$)

\tilde{P} este un operator hermitic. Dacă scriem ecuația de valori proprii a lui \tilde{P} :

$$\tilde{P}\psi_a(\vec{r}) = a\psi_a(\vec{r}) \text{ și utilizăm relația de definiție a lui } \tilde{P} \text{ obținem:}$$

$$\tilde{P}^2\psi_a(\vec{r}) = a\tilde{P}\psi_a(\vec{r}) = a^2\psi_a(\vec{r}) = \psi_a(\vec{r}) \quad (6.68)$$

adică valorile proprii ale lui \tilde{P} sunt:

$$a = \pm 1 \quad (6.69)$$

Funcțiile de undă corespunzătoare valorii proprii $a=1$ le vom nota ψ_+ și le numim funcții de undă pare, iar cele corespunzătoare valorii proprii $a=-1$ ψ_- și le vom numi impare. Ele satisfac ecuațiile de valori proprii:

$$\tilde{P}\psi_+(\vec{r}) = \psi_+(\vec{r}) \quad \text{și} \quad \tilde{P}\psi_-(\vec{r}) = -\psi_-(\vec{r}) \quad (6.70)$$

și au proprietățile:

$$\psi_+(-\vec{r}) = \psi_+(\vec{r}) \quad \text{și} \quad \psi_-(-\vec{r}) = -\psi_-(\vec{r}) \quad (6.71)$$

În plus ψ_+ și ψ_- sunt funcții ortogonale.

Să urmărim acum paritatea funcțiilor de undă hidrogenoide. Întrucât am redus studiul atomilor hidrogenoizi la studiul unei particule de masă μ în câmp central, operația de paritate $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ care în coordonate sferice înseamnă $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$ lasă invariant hamiltonianul. Cu alte cuvinte:

$$[\tilde{P}, H] = 0 \quad (6.72)$$

Deci cei doi operatori au simultan aceleași funcții de undă proprii. Să aplicăm operatorul de paritate funcției de undă hidrogenoide:

$$\tilde{P}\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \tilde{P}[R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)] = R_{nl}(r)Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) \quad (6.73)$$

Operația de paritate lasă nemodificată funcția de undă radială. Pentru a vedea comportarea funcției de undă unghiulare să facem apel la proprietățile armonicilor sferice.

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.74)$$

ceea ce înseamnă că Y_{lm} are paritatea lui l .

$$\tilde{P}[R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)] = R_{nl}(r)(-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.75)$$

Deci pentru l par funcțiile de undă $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sunt nemodificate de operația de paritate - sunt funcții pare, iar pentru l impar ele își schimbă semnul și sunt numite impare.

6.4 Densitatea de probabilitate în stările staționare ale atomilor hidrogenoizi

În conformitate cu semnificația fizică a funcției de undă, mărimea

$$|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d^3 \vec{r} = \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (6.76)$$

reprezintă probabilitatea de a găsi electronul din atomul hidrogenoid în elementul de volum $d^3 \vec{r}$ ($=r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$) când atomul se găsește în starea staționară ψ_{nlm} . Mărimea $|\psi_{nlm}|^2$ este densitatea de probabilitate. Utilizând (5.192) și (6.57) rezultă că densitatea de probabilitate este:

$$|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 |\Theta_{lm}(\theta)|^2 / 2\pi \quad (6.77)$$

Comportarea spațială particulară a densității de probabilitate este o consecință a structurii funcției de undă. Faptul că funcția de undă se scrie ca un produs de o funcție radială $R_{nl}(r)$ și o funcție unghiulară $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ are ca urmare scrierea densității de probabilitate ca un produs de doi factori, unul dependent doar de r $|R_{nl}(r)|^2$ (densitatea de probabilitate radială) și celălalt doar de variabilele unghiulare θ și φ $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$ (densitatea de probabilitate unghiulară).

Întrucât funcțiile de undă unghiulare sunt normate la unitate, partea unghiulară a densității de probabilitate satisface condiția de normare:

$$\int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1 \quad (6.78)$$

Deoarece $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) = \Theta_{lm}(\cos \theta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$ densitatea de probabilitate unghiulară este la rândul său un produs de

densitatea $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$ în raport cu θ și o densitate uniformă $(1/2\pi)$ în raport cu φ :

$$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = |\Theta_{lm}(\theta)|^2 |\Phi_m(\varphi)|^2 = |\Theta_{lm}(\theta)|^2 \cdot 1/2\pi \quad (6.79)$$

Și densitățile de probabilitate după θ respectiv φ satisfac separat condițiile de normare:

$$\int_{-1}^1 |\Theta_{lm}(\cos \theta)|^2 d(\cos \theta) = 1 \quad (6.80)$$

$$\int_0^{2\pi} |\Phi_m|^2 d\varphi = 1 \quad (6.81)$$

Să urmărim câteva din proprietățile densității de probabilitate unghiulară ce decurg din proprietățile funcției de undă.

Deoarece densitatea de probabilitate după variabila φ este, conform relației:

$$|\Phi_m|^2 = \frac{1}{2\pi} \quad (6.82)$$

independentă de coordonata φ , înseamnă că în orice plan meridian va exista aceeași distribuție a densității de probabilitate. Un plan meridian este definit de $\varphi = \varphi_0 = \text{const.}$, $\theta \in [0, \pi]$, $r \in [0, \infty]$. Atunci când φ variază (r și θ fixate) se descrie un cerc paralel cu planul xOy . Există deci aceeași probabilitate $(1/2\pi)$ de a găsi electronul pe orice cerc paralel al sferei de rază r . Înseamnă deci că densitatea de probabilitate și deci și densitatea norului de probabilitate (nor cu densitatea proporțională cu a densității de probabilitate) au o simetrie axială, axa de simetrie fiind axa de cuantificare a momentului cinetic (Oz).

Datorită proprietății de simetrie a funcției de undă unghiulare la operația: ($\theta \rightarrow \pi - \theta$ și $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$):

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) \quad (6.83)$$

densitatea de probabilitate unghiulară este invariantă la o reflexie față de origine:

$$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = |Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi)|^2 \quad (6.84)$$

Trecerea $\theta \rightarrow \pi - \theta$ înseamnă trecerea de la un cerc paralel la simetricul său față de planul ecuatorial. Norul de probabilitate este simetric față de planul ecuatorial: $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = |Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi)|^2$.

Proprietatea funcției de undă unghiulare:

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \quad (6.85)$$

conduce la următoarea proprietate a densității de probabilitate:

$$|Y_{l,-m}(\theta, \varphi)|^2 = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \quad (6.86)$$

ceea ce înseamnă că distribuția norului de probabilitate este aceeași în stările (n, l, m) respectiv $(n, l, -m)$, pentru că funcția de undă radială R_{nl} este independentă de m .

Forma densității de probabilitate unghiulare am prezentat-o deja în paragraful V.7 în fig.5.4 și 5.5.

Să studiem acum proprietățile densității de probabilitate radiale, folosindu-ne de proprietățile funcției de undă radiale $R_{nl}(r)$.

Densitatea de probabilitate radială $|R_{nl}(r)|^2$ reprezintă densitatea electronică de-a lungul unei direcții date. Notăm cu $D_{nl}(r)$ funcția de distribuție radială:

$$D_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 \quad (6.87)$$

care reprezintă probabilitatea pe unitatea de lungime de a găsi electronul la distanța r de nucleu. Utilizând (6.57) și integrând (6.76) după unghiuri obținem:

$$D_{nl}(r)dr = r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr \quad (6.88)$$

adică probabilitatea de a găsi electronul între două sfere de raze r și $r+dr$, cu centrul în nucleu.

Pe fiecare sferă fixată de rază $r=r_0$ distribuția unghiulară a norului de probabilitate este aceeași.

La fel ca și în cazul distribuției unghiulare vom găsi o serie din proprietățile distribuției radiale $D_{nl}(r)$ folosindu-ne de reprezentarea grafică a primelor funcții radiale și a distribuțiilor de probabilitate corespunzătoare (fig.6.3 și 6.4).

1) Să remarcăm că pentru stările s ($l = 0$) funcțiile de undă radiale nu se anulează la $r=0$. Întrucât pentru $l=0$, $m=0$ (indiferent de valoarea lui n) funcția de undă unghiulară este $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ (independentă de θ și φ) funcția de undă completă va fi pentru stările s

$$\psi_{ns} = \psi_{n00}(0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n0}(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{na_\mu} \right)^{3/2} \quad (6.89)$$

densitatea de probabilitate va fi în $r=0$

$$|\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3 n^3} \quad (6.90)$$

În plus funcțiile ψ_{ns} au următoarea proprietate $(dR_{ns}/dr)_{r=0} \neq 0$, ceea ce este o consecință a faptului că energia potențială este infinită în origine.

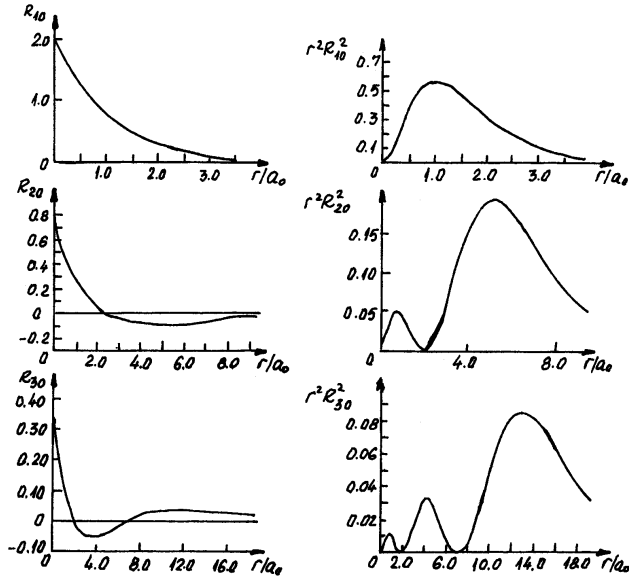


Figura 6.3: Funcții de undă radiale R_{nl} și funcții de distribuție radială D_{nl} pentru atomul de hidrogen.

2) Pentru $l \neq 0$ întrucât funcția de undă R_{nl} depinde de r^l , pentru valori mici ale lui r , ea rămâne la valori scăzute pentru distanțe față de nucleu care cresc cu l . (Relevante în acest sens sunt de exemplu graficele R_{31} și R_{32} în funcție de r/a_0). Această caracteristică a funcției de undă este datorată existenței în potențialul efectiv a termenului de barieră centrifugală $\hbar^2 l(l+1)/2\mu r^2$ care se opune apropierii electronului de nucleu. Această proprietate a funcției de undă radiale ne spune că dintre funcțiile de undă cu același n , dar valori diferite ale lui l , cele mai mari valori în vecinătatea nucleului ($r \approx 0$) le are cea cu valoarea lui l cea mai scăzută.

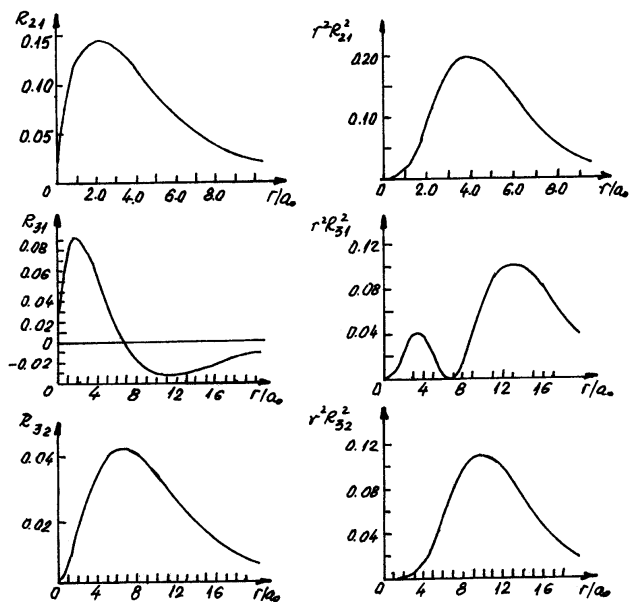


Figura 6.4: Funcții de undă radiale R_{nl} și funcții de distribuție radială D_{nl} pentru atomul de hidrogen.

3) O altă caracteristică a densității de probabilitate radială și a funcției de undă radială este legată de faptul că polinoamele Laguerre asociate $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ fiind polinoame de gradul $n_r = n - l - 1$ au n_r noduri (zerouri). Ca urmare, funcția $D_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$ va avea $n - l$ maxime. În cazul în care pentru un n dat $l=n-1$ (are cea mai mare valoare), $n_r = 0$ și numărul de maxime este $n - l - 1$. În acest caz:

$$R_{n,n-1}(r) \sim r^{n-1} e^{-Zr/na_\mu} \quad (6.91)$$

iar

$$D_{n,n-1}(r) = r^2 R_{n,n-1}^2(r) = \text{const} \cdot r^{2n} e^{-2Zr/na_\mu} \quad (6.92)$$

Funcția de distribuție radială $D_{n,n-1}(r)$ este maximă pentru o valoare a lui r care satisface ecuația:

$$\frac{dD_{n,n-1}(r)}{dr} = (2nr^{2n-1} - \frac{2Z}{na_\mu} r^{2n}) e^{-2Zr/na_\mu} = 0 \quad (6.93)$$

adică pentru:

$$r_n = \frac{n^2 a_\mu}{Z} \quad (6.94)$$

care coincide cu raza Bohr. Dar în timp ce în teoria lui Bohr probabilitatea de a găsi un electron în starea n era diferită de zero doar pe o sferă de rază r dată de (6.94), în cazul cuantic, datorită dispersiei norului electronic, probabilitatea de localizare a electronului este diferită de zero în întreg spațiul ($r \in (0, \infty)$) fig.56. În cadrul mecanicii cuantice valorile (6.94) ale lui r trebuie interpretate ca "distanțele cele mai probabile". Remarcăm din (6.94) că distanțele față de nucleu la care probabilitățile de localizare a electronului sunt maxime, depind direct proporțional de n^2 și invers proporțional de Z .

Imaginea norului de probabilitate este rezultatul reunirii distribuției de probabilitate unghiulară (fig. 51) cu distribuția de probabilitate radială (fig.56). Imaginile prezentate în fig.52 reprezintă de fapt secțiuni ale distribuției spațiale ale norului de probabilitate.

Să revenim acum la nodurile funcției $R_{nl}(r)$. Ele nu sunt noduri punctuale, ci suprafețe nodale. Prin suprafață nodală a funcției de undă se înțelege o suprafață pe care funcția de undă se anulează.

Semnificația fizică a suprafețelor nodale este legată de anularea densității de probabilitate de localizare în orice punct în care funcția de undă ia valoarea zero. Electronul nu se poate găsi în nici un punct al suprafeței nodale și nici nu o poate traversa. Examinând distribuția

de probabilitate unghiulară (fig. 51) și radială (fig.56) constatăm că într-o stare n, l, m (cu \vec{L}^2 și L_z bine determinate) vor putea exista doar două tipuri de suprafețe nodale: sfere cu centrul în origine (date de $R_{nl}(r) = 0$) și semiconuri cu deschidere θ date de zerourile funcției $P_l^m(\cos \theta)$. Zerourile funcției $P_l^m(\cos \theta)$ corespund ecuației $\theta = ct. = \theta_1, \theta_2, \dots$

În general semiconurile apar în perechi, unul fiind simetricul celuilalt față de planul xOy , pentru că pe baza proprietății (6.73) din $|P_l^m(\theta_0)|^2 = 0$ rezultă $|P_l^m(\pi - \theta_0)|^2 = 0$.

Astfel semiconurile care, în general, apar în număr par formează conuri nodale.

Excepția de la această regulă apare la $\theta = \pi/2$ când semiconurile degenerază în planul ecuatorial care devine plan nodal.

În cazurile particulare: $\theta = 0$ sau $\theta = \pi$ semiconurile degenerază în semiaxe de cuantificare (Oz pozitivă, respectiv negativă) numite axe nodale.

Intersecțiile unei sfere de rază $r = r_0$ cu suprafețele nodale (con, plan nodal, axă nodală) sunt linii nodale (cercuri paralele, cercul ecuatorial sau puncte situate pe axa nodală la intersecțiile cu sfera). Suprapunerea liniilor nodale de pe sfere diferite determină suprafețele nodale.

Cum densitatea de probabilitate variază continuu pe sferă și este pozitivă ea își atinge maximum între două suprafețe nodale. Deci liniile de maxim (liniile pe care densitatea de probabilitate pe sferă este maximă) sunt situate între două linii nodale. Ele sunt tot de formă circulară (cercuri paralele) din cauza simetriei axiale. Suprapunerea lor nu determină suprafețe conice deoarece maximum nu se realizează la același unghi pe toate sferile. Suprafețele de maxim obținute prin suprapunerea liniilor de maxim au forma unor lobi simetrici față de axa Oz și față de planul ecuatorial.

Numărul suprafețelor nodale, este dat de numărul zerourilor funcției

$R_{nl}(r)$ ($n_r = n - l - 1$) și de numărul zerourilor funcției $P_l^m(\cos \theta)$ ($l - |m|$). Partea dependentă de φ din funcția de undă ψ_{nlm} ($e^{im\varphi}$) nu prezintă nici un nod, dar partea sa reală $\cos|m\varphi|$ sau cea imaginară ($i \sin|m\varphi|$) prezintă $|m|$ noduri care formează în spațiu planuri nodale ce trec prin axa polară. Numărul total de suprafețe nodale este deci $n_r + l = n - 1$.

Capitolul 7

Interacția radiației electromagnetice cu atomii cu un singur electron fără spin

Interacțiunea radiației electromagnetice cu un atom se poate realiza prin trei tipuri de procese: a) absorbția unui foton dintr-un fascicul de radiații, atomul efectuând o tranziție de pe o stare cu energie mai joasă pe o stare cu energie mai ridicată, viteza de absorbție este proporțională cu intensitatea câmpului aplicat; b) emisia spontană în care un atom aflat pe o stare excitată efectuează o tranziție pe o stare energetică inferioară emițând un foton, tranziția efectuându-se fără intervenția unei acțiuni exterioare; c) emisia stimulată prin care atomul poate să emită fotoni sub acțiunea unui câmp electromagnetic exterior, spre deosebire de emisia spontană, în emisia stimulată viteza de tranziție este proporțională cu intensitatea câmpului aplicat.

În afara acestor procese mai există un alt tip de procese de interacțiune a radiației electromagnetice cu atomii. pe care nu-l studiem,

cel al împrăstierii radiațiilor electromagnetice de către atom, proces care constă în absorbția de către atomi a unei cantități de un anumit tip de energie radiantă și emiterea unei energii de alt tip.

Electrodinamica cuantică oferă cadrul unei tratări riguroase a interacțiunii atomilor cu radiația electromagnetică.

Noi vom prezenta în continuare o teorie hibridă, bazată pe un model semiclassical în care câmpul de radiații este tratat clasic, cu ajutorul ecuațiilor lui Maxwell, iar sistemul atomic este descris cuantic. Tratarea cuantică a câmpului electromagnetic este justificată de faptul că densitatea de fotoni, chiar și în cazul câmpurilor electromagnetice foarte slabe este foarte mare, astfel încât numărul defotoni poate fi tratat ca o variabilă continuă. Vom neglija interacțiunea atomului asupra radiației electromagnetice. Se vor calcula pe baza acestui model probabilitățile de tranziție în procesele de absorbție și emisie stimulată. Acest model semiclassical nu poate fi aplicat în cazul emisie spontane unde este vorba de emisia unui singur foton (unu nefiind un număr foarte mare care să permită o tratare clasică a câmpului). Calculul probabilității de tranziție se va face indirect, utilizând considerentele statistice ale lui Einstein.

7.1 Câmpul electromagnetic

Descrierea clasică a câmpului electromagnetic în vid este realizată cu vectorii \vec{E} și \vec{B} care satisfac ecuațiile lui Maxwell. Ele pot fi exprimate cu ajutorul potențialului scalar $\Phi(\vec{r}, t)$ și al potențialului vector $\vec{A}(\vec{r}, t)$ prin relațiile:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla\Phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial\vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (7.1)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (7.2)$$

Cele două potențiale \vec{A} și Φ nu sunt definite univoc de relațiile (7.1) și (7.2) pentru că \vec{E} și \vec{B} rămân nemodificate la substituția: $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \nabla\chi$ și $\Phi \rightarrow \Phi - \partial\chi/\partial t$ unde χ este un potențial scalar. De aceea, se impune asupra lor o condiție suplimentară:

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad \text{și} \quad \Phi = 0 \quad (7.3)$$

Condiția $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ este cunoscută ca etalonarea Coulomb. În acest caz ecuația (7.1) devine:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (7.4)$$

Folosim ecuațiile lui Maxwell în vid, în absența surselor:

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, & \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{B} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, & \nabla \cdot \vec{E} &= 0 \end{aligned} \quad (7.5)$$

Se poate arăta că potențialul vector \vec{A} , la fel ca \vec{E} și \vec{B} satisface ecuația undelor:

$$\Delta \cdot \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \quad (7.6)$$

Soluția ecuației (7.6) cu condiția (7.3) este o undă plană monocromatică de frecvență unghiulară ω :

$$\begin{aligned} \vec{A}(\omega, \vec{r}, t) &= \vec{A}_0(\omega) \left[e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta\omega)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta\omega)} \right] = \\ &= 2\vec{A}_0(\omega) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta\omega) \end{aligned} \quad (7.7)$$

unde \vec{A}_0 este un vector care descrie atât intensitatea cât și polarizarea radiației, \vec{k} - vectorul de propagare, $\delta\omega$ - este o fază reală.
Din $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ rezultă:

$$\vec{k} \cdot \vec{A}_0(\omega) = 0 \quad (7.8)$$

ceea ce înseamnă că unda este transversală.

Din ecuația (7.6) rezultă că:

$$\omega = kc \quad \text{cu } k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda \quad (7.9)$$

Câmpurile electric și magnetic generate de potențialul vector (7.7) sunt, în conformitate cu (7.4) și (7.2):

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= -2\omega A_0(\omega) \hat{\varepsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta\omega) \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= -2A_0(\omega) (\vec{k} \times \hat{\varepsilon}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta\omega) \end{aligned} \quad (7.10)$$

unde am folosit $\vec{A}_0(\omega) = \hat{\varepsilon} A_0(\omega)$, $\hat{\varepsilon}$ - versorul direcției de polarizare, numit vector de polarizare. El dă direcția vectorului $\vec{E}(\vec{r}, t)$.
Din condiția (7.8) rezultă că:

$$\vec{k} \cdot \hat{\varepsilon} = 0 \quad (7.11)$$

adică vectorul de polarizare se află într-un plan perpendicular pe vectorul de propagare \vec{k} al undeii.

De asemenea din (7.10) se observă că atât \vec{E} cât și \vec{B} sunt perpendiculari pe direcția de propagare \vec{k} și reciproc perpendiculari.

Relațiile (7.10) descriu o undă plană liniar polarizată. O stare oarecare de polarizare a unei unde plane ce se propagă în direcția \vec{k} este descrisă ca o combinație de două unde plane, liniar polarizate,

independente cu vvectorii de polarizare $\hat{\varepsilon}_\lambda$ ($\lambda = 1, 2$) perpendiculari pe \vec{k} .

Câmpul electromagnetic este caracterizat de densitatea volumică de energie:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2} \langle \varepsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{\vec{B}^2}{\mu_0} \rangle = 2\varepsilon_0 \omega^2 A_0^2(\omega) \quad (7.12)$$

și de intensitatea radiației:

$$I(\omega) = \frac{1}{\mu_0} \langle |\vec{E} \times \vec{B}| \rangle = 2\varepsilon_0 \omega^2 c A_0^2(\omega) = \rho(\omega) c \quad (7.13)$$

unde mediile sunt luate pe o perioadă $2\pi/\omega$.

În general, un puls de radiație este descris de $\vec{A}(\vec{r}, t)$ care este o suprapunere de unde plane monocromatice $\vec{A}(\omega, \vec{r}, t)$ ce au același vector de propagare \vec{k} și aceeași polarizare $\hat{\varepsilon}$, dar frecvențele ω într-un interval $\Delta\omega$:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \int_{\Delta\omega} A_0(\omega) [e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta\omega)} + c.c.] d\omega \quad (7.14)$$

unde notația c.c. reprezintă conjugata complexă a primului termen din paranteză.

Un puls de radiație obținut în mod natural este format din fotonii emiși în mod independent de foarte mulți atomi, ceea ce face ca fazele $\delta\omega$ să fie distribuie la întâmplare, ca o funcție de ω , deci radiația este incoerentă.

Densitatea medie de energie a unui puls de forma (7.14) este:

$$\bar{\rho} = \int_{\Delta\omega} \rho(\omega) d\omega = \int_{\Delta\omega} 2\varepsilon_0 \omega^2 A_0^2(\omega) d\omega \quad (7.15)$$

iar intensitatea medie va fi:

$$\bar{I} = \int_{\Delta\omega} I(\omega) d\omega \quad (7.16)$$

În descrierea cuantică câmpul electromagnetic este descris prin cuantele sale - fotonii. Energia câmpului electromagnetic într-un mod de frecvență ω , într-o regiune de volum V este transportată de $N(\omega)$ fotoni, fiecare de energie $\hbar\omega$. Densitatea volumică de energie este:

$$\rho(\omega) = \frac{N(\omega)\hbar\omega}{V} \quad (7.17)$$

Pentru a lega descrierea cuantică de cea clasică egalăm expresiile densității de energie a câmpului: clasică (7.12) și cuantică (7.17) și obținem:

$$A_0(\omega) = \sqrt{\frac{\hbar N(\omega)}{2\varepsilon_0\omega V}} \quad (7.18)$$

7.2 Interacția între sistemul atomic și radiație

Vom studia în continuare interacțiunea câmpului electromagnetic cu atomi hidrogenoizi obișnuiți (H, He⁺, ...), neglijând existența spinului electronului.

Pentru a realiza descrierea cuantică a atomului care interacționează cu radiația electromagnetică trebuie să scriem hamiltonianul atomului aflat în câmp electromagnetic.

Pentru o particulă de sarcină q și masă m (fără spin), aflată într-un câmp electromagnetic caracterizat de potențialul vector \vec{A} și de potențialul scalar Φ hamiltonianul este:

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + q\Phi \quad (7.19)$$

unde \vec{p} este impulsul generalizat al particulei. El se obține din hamiltonianul particulei în absența câmpului electromagnetic dacă se fac substituțiile $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}$ și $H \rightarrow H - q\Phi$.

În cazul în care, în câmpul electromagnetic se află un atom hidrogenoid, atunci avem de-a face cu un sistem de două sarcini: electronul (-e,m) și nucleul (Ze, M) ce interacționează cu câmpul electromagnetic. Deoarece $M \gg m$ interacțiunea dintre nucleu și câmpul electromagnetic poate fi neglijată. Din același motiv vom neglija și efectele de masă redusă, presupunând nucleul în repaus și sistemul de coordonate cu originea în nucleu.

În scrierea hamiltonianului atomului hidrogenoid cu nucleul infinit greu, aflat în câmpul electromagnetic, vom utiliza (7.19) cu $q = -e$ și $\Phi = 0$ și vom include în hamiltonian și termenul corespunzător interacțiunii coulombiene dintre electron și nucleu ($-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$).

$$H = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.20)$$

unde am utilizat $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$.

Hamiltonianul (7.20) depinde de timp prin intermediul lui $\vec{A}(\vec{r}, t)$ și, în consecință, pentru a descrie procesele de interacțiune atom - câmp electromagnetic vom utiliza ecuația Schrödinger dependentă de timp:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (7.21)$$

Luând în considerare etalonare Coulomb $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ (7.21) devine:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (7.22)$$

Considerând doar câmpuri slabe, atunci termenul în \vec{A}^2 din (7.22) poate fi neglijat în raport cu termenul în \vec{A} . Aceasta înseamnă că ne vom ocupa numai cu emisia sau absorbția unui foton la un moment de timp, neglijând procesele de absorbție sau emisie simultană a doi sau mai mulți fotoni.

Neglijând termenul în \vec{A}^2 ecuația (7.22) se va scrie:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \nabla \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (7.23)$$

Observăm că primii doi termeni ai hamiltonianului reprezintă hamiltonianul unui atom hidrogenoid în absența câmpului exterior:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.24)$$

El satisface ecuația de valori proprii:

$$H_0 \psi_k = E_k \psi_k \quad (7.25)$$

unde ψ_k sunt funcțiile de undă hidrogenoide normate.

Ultimul termen din hamiltonianul ce intervine în ecuația (7.23) este:

$$H'(t) = -\frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \nabla \quad (7.26)$$

este o mică perturbație dependentă de timp prin intermediul lui \vec{A} . Hamiltonianul atomului în câmp electromagnetic se va scrie ca suma:

$$H = H_0 + \lambda H'(t) \quad (7.27)$$

cu parametrul $\lambda \ll 1$.

Vom putea studia interacțiunea atomilor cu radiația electromagnetică utilizând teoria perturbațiilor dependente de timp.

Deoarece funcțiile ψ_k formează un sistem complet de funcții ortonormate, vom dezvolta soluția generală $\Psi(\vec{r}, t)$ a ecuației Schrödinger dependente de timp (7.23) după funcțiile ψ_k :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_k C_k(t) \psi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (7.28)$$

suma se efectuează pe toate stările discrete sau continue ψ_k . Coeficienții $C_k(t)$ satisfac sistemul de ecuații cuplate (5.268) cu $\lambda = 1$. În aproximația de ordinul unu ei sunt:

$$\dot{C}_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_k C_k^0 H'_{bk} e^{i\omega_{bk} t} \quad (7.29)$$

unde H'_{bk} reprezintă elementele de matrice ale perturbației $H'(t)$ pe stările ψ_b și ψ_k :

$$H'_{bk} = \langle \psi_b | H'(t) | \psi_k \rangle = \int \psi_b^*(\vec{r}) H'(t) \psi_k(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (7.30)$$

iar

$$\omega_{bk} = (E_b - E_k)/\hbar \quad (7.31)$$

Să presupunem ca la momentul inițial ($t=0$) sistemul atomic se găsește în starea legată, staționară de energie E_a , descrisă de funcția de undă φ_a , ceea ce înseamnă că:

$$C_k(t \leq 0) = \delta_{ka} \quad (7.32)$$

Pulsul de radiație, de tipul (7.7) este aplicat la momentul de timp $t=0$. Atunci, în primul ordin al teoriei perturbațiilor $C_b^1(t)$ va fi:

$$\begin{aligned} C_b^1(t) &= (i\hbar)^{-1} \int_0^t H'_{ba}(t) e^{i\omega_{ba}t} d^3\vec{r} = & (7.33) \\ &= -\frac{e}{m} \int_0^t \langle \psi_b | \vec{A} \cdot \nabla | \psi_a \rangle e^{i\omega_{ba}t} dt \end{aligned}$$

unde $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ și

$$\langle \psi_b | \vec{A} \cdot \nabla | \psi_a \rangle = \int \psi_b^*(\vec{r}') \vec{A} \cdot \nabla \psi_a(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (7.34)$$

Înlocuind în (7.33) potențialul $\vec{A}(\vec{r}, t)$ dat de (7.7) obținem:

$$\begin{aligned} C_b^1(t) &= -\frac{e}{m} \int_{\Delta\omega} d\omega A_0(\omega) [e^{i\delta\omega} \langle \psi_b | e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\hat{\Lambda}}{\varepsilon} \cdot \nabla | \psi_b \rangle \int_0^t dt e^{i(\omega_{ba}-\omega)t} + \\ &+ e^{-i\delta\omega} \langle \psi_b | e^{-i\vec{k}\vec{r}} \frac{\hat{\Lambda}}{\varepsilon} \cdot \nabla | \psi_b \rangle \int_0^t dt e^{i(\omega_{ba}+\omega)t}] \quad (7.35) \end{aligned}$$

Durata unui puls este mult mai mare decât o perioadă (de exemplu pentru radiația galbenă a sodiului $2\pi/\omega \sim 2 \cdot 10^{-15}s$). În consecință, prima integrală este neglijabilă fiind diferită de zero doar pentru $\omega_{ba} \approx \omega$, adică $E_b - E_a \approx \hbar\omega$. În acest caz, în urma interacției cu radiația, atomul trece din starea staționară de energie E_a în starea staționară de energie mai ridicată $E_b \approx E_a + \hbar\omega$, în acest proces se absoarbe un foton $\hbar\omega$.

A doua integrală din (7.35) este diferită de zero doar pentru $\omega_{ba} \approx -\omega$, adică $E_b \approx E_a - \hbar\omega$, în acest caz sistemul atomic trece din starea staționară inițială de energie E_a în starea finală de energie mai scăzută $E_b \approx E_a - \hbar\omega$, și emite un foton $\hbar\omega$.

Deoarece nu se pot realiza simultan ambele condiții pentru o pereche de stări E_b și E_a , cei doi termeni independenți descriu, primul absorbția și al doilea emisia.

Vom presupune în continuare că ambele stări - inițială și finală - aparțin spectrului discret.

7.2.1 Absorbția

Vom studia, pentru început, procesul de absorbție limitându-ne la primul termen din $C_b^1(t)$ dat de (7.35).

$$C_b^1(t) = -\frac{e}{m} \int_{\Delta\omega} d\omega A_0(\omega) e^{i\delta\omega} \langle \psi_b \left| e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\hat{\Lambda}}{\vec{\varepsilon}} \cdot \nabla \right| \psi_a \rangle \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t}}{i(\omega_{ba}-\omega)} \quad (7.36)$$

Probabilitatea ca sistemul să se găsească la momentul t în starea b este:

$$|C_b^1(t)|^2 = 2 \int_{\Delta\omega} d\omega \left[\frac{eA_0(\omega)}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega)|^2 \frac{1 - \cos(\omega_{ba} - \omega)t}{(\omega_{ba} - \omega)^2} \quad (7.37)$$

unde

$$M_{ba}(\omega) = \langle \psi_b \left| e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\hat{\Lambda}}{\vec{\varepsilon}} \cdot \nabla \right| \psi_a \rangle = \int \psi_b^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\hat{\Lambda}}{\vec{\varepsilon}} \cdot \nabla \psi_a(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (7.38)$$

Notând

$$\tilde{\omega} = \omega_{ba} - \omega \quad \text{și} \quad F(t, \tilde{\omega}) = \frac{1 - \cos \tilde{\omega}t}{\tilde{\omega}^2} \quad (7.39)$$

probabilitatea $|C_b^1(t)|^2$ dată de (7.37) devine:

$$|C_b^1(t)|^2 = 2 \int_{\Delta\omega} d\omega \left[\frac{eA_0(\omega)}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega)|^2 F(t, \tilde{\omega}) \quad (7.40)$$

Remarcăm că funcția $F(t, \tilde{\omega})$ coincide cu funcția $F(t, \omega)$ dată de relația (5.281) cu $\omega \rightarrow \tilde{\omega}$. Folosindu-ne de faptul că $F(t, \tilde{\omega})$ are pentru t un maxim ascuțit în jurul valorii $\tilde{\omega} = 0$, adică $\omega_{ba} \approx \omega$) și este neglijabilă în rest, putem pune $\omega = \omega_{ba}$ în mărimile care variază lent cu ω : $A_0^2(\omega)$ și $|M_{ba}(\omega)|^2$ și le scoatem apoi de sub integrala ale cărei limite se extind la $\pm\infty$:

$$|C_b^1(t)|^2 = 2 \left[\frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \tilde{\omega}) d\tilde{\omega} \quad (7.41)$$

conform cu (5.282) valoarea integralei este πt și (7.41) se scrie:

$$|C_b^1(t)|^2 = 2\pi \left[\frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 t \quad (7.42)$$

Observăm că probabilitatea de tranziție în procesul de absorbție, pe care o vom numi probabilitate de absorbție $|C_b^1(t)|^2$ crește liniar cu timpul.

Se obișnuiește să se folosească viteza de tranziție în procesul de absorbție, W_{ba} , definită ca:

$$W_{ba} = \frac{d}{dt} |C_b^1(t)|^2 = 2\pi \left[\frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \quad (7.43)$$

care este independentă de timp.

Folosind expresia intensității $I(\omega)$ dată de (7.13) W_{ba} devine:

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \quad (7.44)$$

Se definește secțiunea eficace de absorbție σ_{ba} ca fiind raportul dintre viteza de absorbție a energiei $\hbar\omega_{ba}W_{ba}$ și intensitatea radiației $I(\omega_{ba})$:

$$\begin{aligned}\sigma_{ba} &= \frac{4\pi^2\hbar}{m^2\omega_{ba}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 = \\ &= \frac{4\pi^2\alpha\hbar^2}{m^2\omega_{ba}} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2\end{aligned}\quad (7.45)$$

Secțiunea de absorbție poate fi considerată ca aria unui disc de material absorbant care, plasat perpendicular pe fascicul, va absorbi în unitatea de timp același număr de fotoni (de energie $\hbar\omega_{ba}$) ca și atomul considerat.

7.2.2 Emisia stimulată

De data aceasta ne vom ocupa de cel de-al doilea termen din (7.35) care corespunde tranziției $a \rightarrow b$ cu $E_b \approx E_a - \hbar\omega$ cu emisia unui foton de energie $\hbar\omega$.

Se obișnuiește să se interschimbe denumirile celor două stări a și b astfel ca și în procesul de emisie starea b să fie cea de energie superioară.

Avem deci o tranziție din starea inițială b de energie E_b în starea finală a de energie E_a cu $E_a \approx E_b - \hbar\omega$. Cu aceste notații procesul de emisie stimulată în urma tranziției $b \rightarrow a$ poate fi privit ca invers procesului de absorbție $a \rightarrow b$.

Plecând de la cel de-al doilea termen din (7.35) în care am schimbat a cu b și efectuând aceleași calcule ca la procesul de absorbție, obținem viteza de tranziție pentru procesul de emisie stimulată:

$$\widetilde{W}_{ab} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} \left| \widetilde{M}_{ab}(\omega_{ba}) \right|^2 \quad (7.46)$$

cu

$$\widetilde{M}_{ab} = \langle \psi_a \left| e^{-i\vec{k}\vec{r}} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \nabla \right| \psi_b \rangle = \int \psi_a^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \nabla \psi_b(\vec{r}) d^3(\vec{r}) \quad (7.47)$$

Dacă integrăm \widetilde{M}_{ab} prin părți și folosim $\overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \vec{k} = 0$ obținem:

$$\widetilde{M}_{ab} = -M_{ba}^* \quad (7.48)$$

ceea ce conduce la:

$$\widetilde{W}_{ab} = W_{ba} \quad (7.49)$$

Acest rezultat semnifică faptul că sub acțiunea aceluiași câmp de radiații numărul de tranziții pe secundă care produc excitarea atomului din starea a în starea b, este egal cu numărul de tranziții pe secundă care au ca rezultat dezexcitarea atomului din starea b în starea a. Rezultatul este în acord cu principiul microechilibrului care afirmă că într-o incintă închisă ce conține atomi și radiație în echilibru, probabilitatea de tranziție de la a la b este aceeași cu cea de tranziție de la b la a pentru orice pereche de stări. Și pentru procesul de emisie stimulată se definește secțiunea eficace de emisie $\widetilde{\sigma}_{ab}$, analog cu cea de absorbție și în acord cu (7.49):

$$\widetilde{\sigma}_{ab} = \sigma_{ba} \quad (7.50)$$

Deși cele două viteze de tranziție \widetilde{W}_{ab} și W_{ba} sunt egale, procesul de emisie stimulată este mai puțin intens decât cel de absorbție, deoarece în condiții de echilibru populația nivelului b ($\sim e^{-E_b/kT}$) este mai mică decât cea a nivelului a. Procesul de emisie stimulată poate deveni proces dominat atunci când se realizează o inversie de populație a celor două nivele a și b. Acest lucru este realizat în cazul maserilor și laserelor.

7.2.3 Emisia spontană

Teoria hibridă utilizată la calculul vitezelor de tranziție în procesele de emisie stimulată și absorbție nu poate fi utilizată în cazul emisiei spontane. Calculul riguros este realizat în cadrul electrodinamicii cuantice. Vom utiliza o cale indirectă de calcul a vitezei de tranziție în emisia spontană, bazată pe teoria elementară a radiației a lui Einstein. Corectitudinea metodei este dată de faptul că ipotezele făcute de Einstein în cadrul acestei teorii elementare a radiației sunt confirmate de electrodinamica cuantică.

Presupunem o incintă în interiorul căreia se găsesc atomi (de un anumit tip) și radiație, în echilibru la temperatura T . Fie E_a și E_b energiile a două stări nedegenerate ale atomilor (presupunem $E_b > E_a$) și $\rho(\omega_{ba})$ densitatea volumică de energie a radiației de frecvență $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$.

Interacțiunea dintre atomi și radiație se manifestă prin procesele de absorbție și emisie de radiație de frecvență ω_{ba} . Atomii care absorb radiație vor efectua tranziția $a \rightarrow b$, iar cei care emit radiație, prin dezexcitare, vor efectua tranziția inversă $b \rightarrow a$. Dar s-a presupus că atomii și radiația sunt în echilibru, atunci, în acord cu principiul microreversibilității, între procesul de absorbție și cel de emisie se va stabili un echilibru statistic.

Cu alte cuvinte, numărul de tranziții $a \rightarrow b$ (absorbție) efectuate în unitatea de timp este egal cu numărul de tranziții din unitatea de timp $b \rightarrow a$ (emisie).

Numărul de atomi care efectuează în unitatea de timp tranziția $a \rightarrow b$, \dot{N}_{ba} , depinde de numărul de atomi N_a care se află în starea de energie E_a și de densitatea de energie $\rho(\omega_{ba})$:

$$\dot{N}_{ba} = B_{ba}N_a\rho(\omega_{ba}) \quad (7.51)$$

unde B_{ba} este coeficientul Einstein pentru absorbție.

Dezexcitarea atomilor aflați în starea de energie E_b ($E_b > E_a$) se poate face cu emisie de radiație pe două căi: prin emisie spontană (fără intervenția unei acțiuni exterioare) sau prin emisie stimulată (sub acțiunea radiației). Spre deosebire de emisia spontană, în emisia stimulată numărul de atomi care efectuează tranziția $b \rightarrow a$ depinde, pe lângă numărul total de atomi N_b din starea b și de densitatea de energie a radiației. Numărul de atomi \dot{N}_{ab} care se dezexcită în unitatea de timp, efectuând tranziția $b \rightarrow a$ este egal cu suma dintre numărul de atomi care în unitatea de timp se dezexcită prin emisie spontană ($A_{ab}N_b$) și numărul de atomi care în unitatea de timp se dezexcită prin emisie stimulată ($B_{ab}N_b\rho(\omega_{ba})$).

$$\dot{N}_{ab} = A_{ab}N_b + B_{ab}N_b\rho(\omega_{ba}) \quad (7.52)$$

unde A_{ab} este coeficientul Einstein pentru emisia spontană, iar B_{ab} este coeficientul Einstein pentru emisia stimulată. La echilibru vom avea $\dot{N}_{ba} = \dot{N}_{ab}$ adică

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A_{ab} + B_{ab}\rho(\omega_{ba})}{B_{ba}\rho(\omega_{ba})} \quad (7.53)$$

Pe de altă parte, la echilibru, raportul N_a/N_b se poate exprima cu ajutorul distribuției Boltzmann. Atunci avându-se în vedere că stările a și b au fost presupuse nedegenerate avem:

$$\frac{N_a}{N_b} = \exp[-(E_a - E_b)/kT] = \exp(\hbar\omega_{ba}/kT) \quad (7.54)$$

unde k este constanta lui Boltzmann.

Din (7.53) și (7.54) putem obține prin egalare $\rho(\omega_{ba})$:

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{A_{ab}}{B_{ba}e^{\hbar\omega_{ba}/kT} - B_{ab}} \quad (7.55)$$

Întrucât atomii sunt în echilibru cu radiația la temperatura T , densitatea de energie $\rho(\omega_{ba})$ este dată de formula lui Planck:

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ba}/kT} - 1} \quad (7.56)$$

Cele două expresii ale lui $\rho(\omega_{ba})$ (7.55) și (7.56) sunt egale dacă:

$$B_{ab} = B_{ba} \quad (7.57)$$

și

$$A_{ab} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} B_{ba} \quad (7.58)$$

Aceste relații se referă la radiație nepolarizată și nedirecțională (izotropă).

Ne va interesa însă, radiația polarizată și emisă într-o direcție (θ, φ) în interiorul unui unghi solid $d\Omega$. Pentru aceasta ar fi trebuit să considerăm nu densitatea $\rho(\omega)$ care indică doar repartiția spectrală, ci densitatea $\rho_\lambda(\omega, \Omega)d\omega d\Omega$ care indică și repartiția unghiulară pentru o radiație aflată în starea de polarizare λ . Ea este definită astfel: $\rho_\lambda(\omega, \Omega)d\omega d\Omega$ reprezintă densitatea volumică spectrală de energie a radiației cu frecvența $(\omega, \omega + d\omega)$, de polarizare λ , în interiorul unghiului solid $d\Omega$.

Relația care leagă $\rho(\omega)$ de $\rho_\lambda(\omega, \Omega)$ este:

$$\rho(\omega) = \sum_{\lambda=1}^2 \int \rho_\lambda(\omega, \Omega) d\Omega \quad (7.59)$$

Cum radiația de echilibru este izotropă, prin integrare după unghiuri (pe toate direcțiile de propagare) și însumare după cele două stări de polarizare obținem:

$$\rho(\omega) = 8\pi\rho_\lambda(\omega, \Omega) \quad (7.60)$$

Ca urmare, relațiile care leagă coeficienții Einstein pentru o radiație polarizată, emisă într-un unghi solid egal cu unitatea sunt:

$$B_{ab} = B_{ba}; \quad A_{ab} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{8\pi^3c^3} B_{ba} \quad (7.61)$$

Să vedem cum putem folosi aceste relații pentru a găsi probabilitatea de tranziție în procesul de emisie spontană. Remarcăm că \dot{N}_{ba}/N_a reprezintă probabilitatea de absorbție în unitatea de timp (W_{ba}), deci $W_{ba} = B_{ba}\rho(\omega_{ba})$ iar \dot{N}_{ab}/N_b probabilitatea de emisie în unitatea de timp: spontană (A_{ab}) și stimulată $B_{ab}\rho(\omega_{ba})$:

$$W_{ab}^S = A_{ab} \quad \text{și} \quad \widetilde{W}_{ab} = B_{ab}\rho(\omega_{ba})$$

Folosind expresia vitezei de tranziție în absorbție (7.44) putem exprima coeficienții de absorbție

$$B_{ba} = \frac{W_{ba}}{\rho(\omega_{ba})} = \frac{4\pi^2}{m^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{\omega_{ba}^2} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \quad (7.62)$$

Viteza de tranziție în procesul de emisie spontană se obține folosind relațiile (7.61) și (7.62) pentru exprimarea coeficienților B_{ba}

$$W_{ab}^S(\omega_{ba}, \Omega) d\Omega = \frac{\hbar\omega_{ba}^2}{2\pi m^2 c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |M_{ba}^\lambda(\omega_{ba})|^2 d\Omega \quad (7.63)$$

cu $\overset{\wedge}{\epsilon} \rightarrow \overset{\wedge}{\epsilon}_\lambda$ și M_{ba}^λ este dat de relația (7.47).

$W_{ab}^S(\omega_{ba}, \Omega) d\Omega$ reprezintă probabilitatea de emisie în unitatea de timp a unui foton într-o direcție (θ, φ) în interiorul unghiului solid $d\Omega$.

Viteza de tranziție totală în procesul de emisie spontană se obține însumând pe cele două stări de polarizare și integrând pe unghiuri

$$W_{ab}^S = \frac{\hbar}{2\pi m^2 c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int d\Omega \sum_{\lambda=1}^2 \omega_{ba}^2 |M_{ba}^\lambda(\omega_{ba})|^2 \quad (7.64)$$

7.3 Tranziții electrice dipolare

Cunoașterea probabilităților de tranziție în procesele de absorbție sau emisie spontană se va dovedi extrem de utilă atât în specificarea tranzițiilor realizabile cât și în caracterizarea liniilor spectrale (intensitate, lărgime).

O tranziție între două nivele a și b se realizează dacă probabilitatea de tranziție corespunzătoare procesului prin care se realizează tranziția (W_{ba} , \bar{W}_{ab} sau W_{ab}^S) este diferită de zero. Să remarcăm că indiferent de tipul de proces (emisie sau absorbție) mărimea din probabilitățile de tranziție care hotărăște anularea sau nu a probabilității de tranziție este dată de elementele de matrice

$$M_{ba}(\omega_{ba}) = \langle \psi_b | e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\hat{\Lambda}}{\varepsilon} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \quad (7.65)$$

Se obișnuiește ca în unele cazuri să se calculeze aceste elemente de matrice în diferite ordine de aproximație. Pentru aceasta să considerăm cazul tranzițiilor din domeniul optic ($\lambda \sim 10^3 \text{Å}$), deci $k=2\pi/\lambda$ va fi de ordinul a 10^{-3}Å^{-1} . Presupunând funcția de undă extinsă pe distanțe de ordinul lui $a_0 \approx 1 \text{Å}$, obținem că produsul $\vec{k}\vec{r} \ll 1$. Dezvoltăm în serie de puteri $e^{i\vec{k}\vec{r}}$:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1 + i\vec{k}\vec{r} + \frac{1}{2}(\vec{k}\vec{r})^2 + \dots \quad (7.66)$$

și luăm ca primă aproximație

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1 \quad (7.67)$$

Aceasta este cunoscută ca aproximația electrică dipolară. În acest caz elementele de matrice (7.47) devin:

$$M_{ba}^{(0)}(\omega_{ba}) = \langle \psi_b | \frac{\hat{\Lambda}}{\varepsilon} \cdot \nabla | \psi_a \rangle = \frac{i}{\hbar} \frac{\hat{\Lambda}}{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b | \vec{p} | \psi_a \rangle \quad (7.68)$$

unde am folosit $\vec{p} = -i\hbar\nabla$.

Scriind că $\vec{p} = m\dot{\vec{r}}$, iar conform cu ecuațiile de mișcare Heisenberg $\dot{\vec{r}} = \frac{1}{i\hbar}[\vec{r}, H_0]$ unde H_0 este dat de (7.24), elementele de matrice M_{ba} vor deveni:

$$M_{ba}^{(0)}(\omega_{ba}) = \frac{m}{\hbar^2} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b | [\vec{r}, H_0] | \psi_a \rangle \quad (7.69)$$

Folosind ecuația de valori proprii a lui H_0 (cu $k=a$ sau b) și proprietatea de hermiticitate a lui H_0 obținem:

$$M_{ba}^{(0)}(\omega_{ba}) = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b | \vec{r} | \psi_a \rangle = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} \quad (7.70)$$

cu $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ și

$$\vec{r}_{ba} = \langle \psi_b | \vec{r} | \psi_a \rangle \quad (7.71)$$

Să folosim acum rezultatul (7.70) pentru a calcula probabilitatea de tranziție în unitatea de timp, în procesul de absorbție (7.44):

$$W_{ba}^{(d)} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) \left| \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} \right|^2 \quad (7.72)$$

Introducem momentul electric dipolar \vec{D} :

$$\vec{D} = -e\vec{r} \quad (7.73)$$

ale cărui elemente de matrice calculate între stările b și a sunt:

$$\vec{D}_{ba} = -e\vec{r}_{ba} \quad (7.74)$$

Să exprimăm acum $W_{ba}^{(d)}$ (7.72) în funcție de elementele de matrice ale momentului electric dipolar:

$$W_{ba}^{(d)} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) \left| \overset{\wedge}{\vec{\epsilon}} \cdot \vec{D}_{ba} \right|^2 \quad (7.75)$$

Remarcăm că în $W_{ba}^{(d)}$ intervine mărimea $\overset{\wedge}{\vec{\epsilon}} \cdot \vec{D}_{ba}$ care reprezintă componenta momentului electric dipolar pe direcția $\overset{\wedge}{\vec{\epsilon}}$ luată între stările b și a.

$$W_{ba}^{(d)} = 0 \text{ dacă } \left| \overset{\wedge}{\vec{\epsilon}} \cdot \vec{r}_{ba} \right| = 0 \text{ sau } \left| \overset{\wedge}{\vec{\epsilon}} \cdot \vec{D}_{ba} \right| = 0 \quad (7.76)$$

Dacă \vec{D}_{ba} (sau \vec{r}_{ba}) = 0 se spune că *tranziția este interzisă* în aproximația electrică dipolară, iar dacă \vec{D}_{ba} (sau \vec{r}_{ba}) $\neq 0$ atunci *tranziția este permisă*.

Dacă tranziția este interzisă în aproximația dipolară este posibil ca ea să fie permisă de aproximațiile următoare (magnetică dipolară sau electrică cuadrupolară), dar în acest caz viteza de tranziție va fi mult mai mică decât pentru tranzițiile posibile electric dipolar. Dacă $M_{ba}(\omega_{ba})$ în forma neaproximată (7.38) este zero se spune că tranziția este strict interzisă. Dar și în acest caz este posibil ca tranziția să se realizeze prin procese de emisie sau absorbție în care sunt implicați doi fotoni sau prin procese de emisie sau absorbție în care sunt implicați doi fotoni sau prin procese ale ordinilor superioare ale teoriei perturbațiilor.

Să rămânem deocamdată în cadrul aproximației dipolare și să rescriem (7.72) introducând unghiul θ dintre $\overset{\wedge}{\vec{\epsilon}}$ și \vec{r}_{ba} :

$$W_{ba}^{(d)} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) |\vec{r}_{ba}|^2 \cos^2 \theta \quad (7.77)$$

cu

$$|\vec{r}_{ba}|^2 = |x_{ba}|^2 + |y_{ba}|^2 + |z_{ba}|^2 \quad (7.78)$$

Pentru o radiație izotropă, nepolarizată, orientarea lui $\hat{\varepsilon}$ este întâmplătoare, $\cos^2\theta$ va putea fi înlocuit în acest caz prin media sa (=1/3).

$$\begin{aligned} W_{ba}^{(d)} &= \frac{4\pi^2}{3c\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) |\vec{r}_{ba}|^2 = \\ &= \frac{4\pi^2}{3c\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) \left| \vec{D}_{ba} \right|^2 \end{aligned} \quad (7.79)$$

Întrucât $W_{ba} = \widetilde{W}_{ab}$, (7.79) reprezintă și viteza de tranziție în procesul de emisie stimulată în tranziția $b \rightarrow a$, în aproximația electrică dipolară.

Pentru a calcula, în aproximația electrică dipolară, viteza de tranziție în emisia spontană a unui foton, în unghiul solid $d\Omega$ înlocuim elementele de matrice M_{ba} (7.70) în (7.63):

$$\begin{aligned} W_{ab}^{S,(d)}(\omega_{ba}, \Omega) d\Omega &= \frac{\omega_{ba}^3}{2\pi\hbar c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \left| \hat{\varepsilon}_{\lambda} \cdot \vec{r}_{ba} \right|^2 d\Omega = \\ &= \frac{\omega_{ba}^3}{2\pi\hbar c^3} \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right) \left| \hat{\varepsilon}_{\lambda} \cdot \vec{D}_{ba} \right|^2 d\Omega = \\ &= \frac{\omega_{ba}^3}{2\pi\hbar c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) |\vec{r}_{ba}|^2 \cos^2\theta d\Omega \end{aligned} \quad (7.80)$$

unde θ este unghiul dintre $\hat{\varepsilon}_{\lambda}$ și \vec{r}_{ba} .

Însumând după cele două direcții de polarizare și integrând după unghiuri obținem viteza totală de tranziție în procesul de emisie spontană a unui foton, în aproximația dipolară:

$$\begin{aligned}
W_{ab}^{S,(d)} &= \frac{4}{3\hbar c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \omega_{ba}^3 |\vec{r}_{ba}|^2 = \frac{4}{3\hbar c^3} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \omega_{ba}^3 \left| \vec{D}_{ba} \right|^2 = \\
&= \frac{4}{3c^2} \alpha \omega_{ba}^3 |\vec{r}_{ba}|^2
\end{aligned} \tag{7.81}$$

Intensitatea radiației dipolare, obținută prin emisie spontană de către atom, se obține înmulțind probabilitatea de tranziție în unitatea de timp cu $\hbar\omega_{ba}$:

$$I^S = \frac{4\omega_{ba}^4}{3c^3} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left| \vec{D}_{ba} \right|^2 \tag{7.82}$$

relație ce prezintă o analogie directă cu formula clasică a intensității radiației electrice dipolare a unui sistem de particule în mișcare periodică. Cu alte cuvinte, energia totală, emisă pe secundă, coincide cu energia radiată de un oscilator clasic, cu frecvența proprie $\omega_0 = \omega_{ba}$ și moment electric dipolar \vec{D}_{cls} :

$$\left| \vec{D}_{cls} \right|^2 = 2 \left| \vec{D}_{ba} \right|^2 \tag{7.83}$$

7.3.1 Reguli de selecție în aproximația electrică dipolară

A spune dacă o tranziție între două nivele atomice a și b este posibilă înseamnă de fapt a cunoaște în ce condiții viteza de tranziție se anulează. Aceasta se reduce (conform (7.72) și (7.80)) la a calcula

mărimile $\left| \hat{\vec{\epsilon}} \cdot \vec{r}_{ba} \right|^2$ atât pentru absorbție cât și pentru emisie.

Este convenabil să se introducă componentele sferice ale operatorilor $\hat{\vec{\epsilon}}$ și \vec{r}_{ba} .

Componentele sferice (v_q cu $q=0, \pm 1$) ale unui operator vectorial \vec{v} sunt definite în funcție de componentele carteziane (v_x, v_y, v_z) prin relațiile:

$$v_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(v_x - iv_y); \quad v_0 = v_z; \quad v_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(v_x + iv_y) \quad (7.84)$$

Fie $\hat{\varepsilon}_x, \hat{\varepsilon}_y, \hat{\varepsilon}_z$ componentele carteziane ale operatorului $\hat{\varepsilon}$, atunci componentele sale sferice vor fi, având în vedere (7.84):

$$\hat{\varepsilon}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y); \quad \hat{\varepsilon}_0 = \hat{\varepsilon}_z; \quad \hat{\varepsilon}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\varepsilon}_x + i\hat{\varepsilon}_y) \quad (7.85)$$

În mod similar, componentele sferice r_q ale operatorului \vec{r} sunt:

$$\begin{aligned} r_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) = \frac{1}{\sqrt{2}}r \sin \theta e^{-i\varphi} = r(4\pi/3)^{1/2}Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \\ r_0 &= z = r \cos \theta = r(4\pi/3)^{1/2}Y_{1,0}(\theta, \varphi) \\ r_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) = -\frac{1}{\sqrt{2}}r \sin \theta e^{i\varphi} = r(4\pi/3)^{1/2}Y_{1,1}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (7.86)$$

$$r_q = \sqrt{4\pi/3}rY_{1,q}$$

unde am folosit $x=r\sin\theta \cos\varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$, $z = r \cos \theta$ și armonicile sferice.

Produsul scalar $\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba}$ exprimat în funcție de componentele sferice este:

$$\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} = \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q^*(\vec{r}_{ba})_q = \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q^* \langle \psi_b | r_q | \psi_a \rangle \quad (7.87)$$

ψ_a și ψ_b sunt două stări staționare de energie E_a respectiv E_b , adică două funcții proprii ale hamiltonianului H_0 (7.25) corespunzătoare valorilor proprii E_a și E_b . Ele sunt funcțiile de undă hidrogenoide:

$$\begin{aligned}\psi_a &= \psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ \psi_b &= \psi_{n'l'm'} = R_{n'l'}(r)Y_{l'm'}(\theta, \varphi)\end{aligned}\quad (7.88)$$

Folosind (7.86) și (7.88) obținem:

$$\begin{aligned}\langle \psi_b | r_q | \psi_a \rangle &= \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^\infty r^3 dr R_{n'l'}(r)R_{nl}(r) \cdot \\ &\cdot \int d\Omega Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi)Y_{1,q}(\theta, \varphi)Y_{lm}(\theta, \varphi) = I_{n'l'm'nlm}^q\end{aligned}\quad (7.89)$$

Cu această notație (7.87) se scrie:

$$\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} = \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q^* I_{n'l'm'nlm}^q\quad (7.90)$$

Întrucât integrala radială din $I_{n'l'm'nlm}^q$ este întotdeauna nenulă, cazurile în care $\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba}$ se anulează vor fi date de partea unghiulară a lui $I_{n'l'm'nlm}^q$, care este nenulă numai pentru anumite valori l, m . Valorile pe care trebuie să le aibă l și m pentru ca $I_{n'l'm'nlm}^q$ să fie diferită de zero vor constitui regulile de selecție care ne vor permite să selectăm tranzițiile permise de cele interzise.

7.3.2 Reguli de selecție pentru numărul cuantic magnetic

Să ne ocupăm de partea unghiulară a integralei $I_{n'l'm'nlm}^q$ pe care o notăm

$$\tilde{I}_{l'm'lm}^q = \int d\Omega Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{1,q}(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.91)$$

Folosim expresia (5.189) a armonicelor sferice în care notăm cu c_{lm} constanta de normare $\tilde{I}_{l'm'lm}^q$ devine:

$$\tilde{I}_{l'm'lm}^q = |c_{lm}|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m+q-m')\varphi} \int_0^\pi d\theta \sin \theta P_l^{m'}(\theta) P_q^1(\theta) P_l^m(\theta) \quad (7.92)$$

Notăm cu $F_{m'm}^q$ integrala dependentă de φ și cu $P_{l'm'lm}^q$ pe cea dependentă de θ .

Să examinăm integrala

$$F_{m'm}^q = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m+q-m')\varphi} \quad (7.93)$$

pentru cazurile $q=0$ și $q=\pm 1$.

1) Dacă $q=0$ atunci $\varepsilon_0 = \varepsilon_z$ și vectorul de polarizare este orientat de-a lungul lui Oz, iar integrala:

$$F_{m'm}^0 = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m-m')\varphi} \quad (7.94)$$

este diferită de zero doar pentru :

$$\Delta m = m - m' = 0 \quad (7.95)$$

$z_{ba} \neq 0$ iar $x_{ba} = y_{ba} = 0$.

2) Dacă $q=\pm 1$, vectorul \vec{k} este orientat de-a lungul lui Oz, integrala

$$F_{m'm}^{\pm 1} = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m\pm 1-m')\varphi} \quad (7.96)$$

este diferită de zero doar dacă:

$$\Delta m = m - m' = \pm 1 \quad (7.97)$$

în acest caz $z_{ba} = 0$, iar $x_{ba} \pm iy_{ba} \neq 0$.

Într-o tranziție nu se pot îndeplini ambele condiții (7.95) și (7.97), deci în aproximația electrică dipolară sunt permise doar acele tranziții pentru care

$$\Delta m = 0 \text{ sau } \pm 1 \quad (7.98)$$

7.3.3 Regula de selecție pentru numărul cuantic orbital

Pentru a găsi această regulă de selecție să examinăm integrala după θ :

$$P_{l'm'lm}^q = \int_0^\pi d\theta \sin \theta P_{l'}^{m'}(\theta) P_q^1(\theta) P_l^m(\theta) \quad (7.99)$$

pe care o scriem, din nou, în cele două cazuri $q=0$ și $q=\pm 1$ și luăm în considerare regulile de selecție (7.98). Pentru $q=0$ $m' = m$

$$P_{l'mlm}^0 = \int_{-1}^{+1} d(\sin \theta) P_{l'}^m P_l^m \cos \theta \quad (7.100)$$

Folosind relația de recurență

$$(2l + 1) \cos \theta P_l^m = (l + 1 - m) P_{l+1}^m + (l + m) P_{l-1}^m \quad (7.101)$$

(7.100) se scrie:

$$P_{l'm}^0 = \frac{l+1-m}{2l+1} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) P_{l'}^m(\cos \theta) P_{l+1}^m(\cos \theta) + (7.102) \\ + \frac{l+m}{2l+1} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) P_{l-1}^m(\cos \theta)$$

Conform condiției de ortogonalitate a polinoamelor Legendre:

$$\int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) P_{l'}^m(\cos \theta) = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'} \quad (7.103)$$

Integrala $P_{l'm}^0$ (7.102) devine:

$$P_{l'm}^0 = \frac{2(l+1-m)}{(2l+1)^2} \frac{(l+1-m)(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{l'l+1} + \frac{2(l+m)(l+m)!}{(2l+1)^2(l-m)!} \delta_{l'l-1} \quad (7.104)$$

Ea este diferită de zero doar dacă

$$\Delta l = l' - l = \pm 1 \quad (7.105)$$

În mod similar, pentru $q=\pm 1$ și $m' = m \pm 1$

$$P_{l'm\pm 1,lm}^{\pm 1} = \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) P_{l'}^{m\pm 1}(\cos \theta) \sin \theta P_l^m(\cos \theta) \quad (7.106)$$

Condiția de recurență

$$(2l+1) \sin \theta P_l^{m-1} = P_{l+1}^m(\cos \theta) - P_{l-1}^m(\cos \theta) \quad (7.107)$$

împreună cu condiția de ortogonalitate (5.185) arată că integrala $P_{l'm\pm 1,lm} \neq 0$ doar dacă $\Delta l = l' - l = \pm 1$.

7.3.4 Reguli de selecție pentru paritatea stărilor

Vom examina acum care poate fi paritatea stărilor între care are loc tranziția.

Știm că funcțiile de undă hidrogenoide se comportă față de operația de paritate astfel:

$$\tilde{P}R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.108)$$

adică funcția de undă este pară sau impară, după cum l este par sau impar. Făcând schimbarea $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ în $I_{n'l'm'nlm}^q$ dat de (7.89) avem:

$$I_{n'l'm'nlm}^q = (-1)^{l+l'+1} I_{n'l'm'nlm}^q \quad (7.109)$$

care este diferită de zero doar dacă $l' + l + 1$ este par, ceea ce înseamnă că în aproximația electrică dipolară sunt posibile doar tranziții între stări l' și l cu paritate diferită.

7.3.5 Spinul fotonului

Folosind regulile de selecție în aproximația dipolară electrică: $\Delta m = 0, \pm 1$ și $\Delta l = \pm$, și știind că m cuantifică componenta momentului cinetic pe axa z ($l_z = m_s \hbar$), iar l momentul cinetic $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ să vedem ce modificări se produc asupra momentului cinetic al sistemului (atom - fotonul care se emite) pentru a se îndeplini aceste reguli.

Deoarece operatorul moment electric dipolar nu depinde în nici un mod de spinul electronului, componenta spinului electronului în direcția de cuantificare rămâne nemodificată prin emisia sau absorbția de radiație dipolară.

Vom vedea că aceste reguli de selecție din aproximația dipolară pot fi interpretate cu ajutorul spinului fotonului.

Să remarcăm că probabilitatea de tranziție în emisie sau absorbție este dependentă de starea de polarizare a unde electromagnetice prin

intermediul mărimii $\left| \frac{\hat{\varepsilon}}{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} \right|$. Am spus deja că o stare generală de polarizare pentru o undă plană, care se propagă în direcția \hat{k} poate fi descrisă ca o combinație de două unde plane liniar polarizate (ce au în general faze diferite) cu vectorii de polarizare $\hat{\varepsilon}_\lambda (\lambda = 1, 2)$ perpendiculari pe \hat{k} . Vectorul de polarizare rezultat se află situat într-un plan perpendicular pe \hat{k} .

$$\hat{\varepsilon} = a_1 \hat{e}_1 + a_2 \hat{e}_2; \quad a_1^2 + a_2^2 = 1 \quad (7.110)$$

cu $\hat{e}_i (i = 1, 2)$ versori reali reciproc perpendiculari în planul perpendicular pe \hat{k} (fig. 7.1).

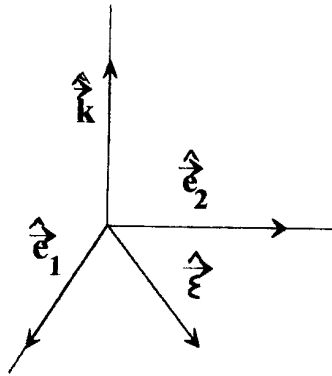


Figura 7.1: Sistemul drept format de vectorii \hat{e}_1 , \hat{e}_2 și \hat{k} .

\hat{e}_1 , \hat{e}_2 și \hat{k} formează un sistem drept

$$\hat{e}_1 \times \hat{e}_2 = \hat{k} \quad \text{și} \quad \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2 = 0 \quad (7.111)$$

O altă posibilitate de descriere a unei stări arbitrare de polarizare folosește două unde polarizate circular: stânga și dreapta.

Vom defini potențialul vector $\vec{A}(\omega, \vec{r}, t)$ (7.7) pentru undele polarizate circular stânga $\vec{A}^S(\omega, \vec{r}, t)$ și dreapta $\vec{A}^D(\omega, \vec{r}, t)$ în cazul particular al unei unde care se propagă de-a lungul lui Oz.

$$\begin{aligned} A_x^S &= A_x^D = \sqrt{2}A_0(\omega) \cos(kz - \omega t + \delta\omega) \\ A_y^S &= -A_y^D = -\sqrt{2}A_0(\omega) \sin(kz - \omega t + \delta\omega) \\ A_z^S &= A_z^D = 0 \end{aligned} \quad (7.112)$$

Componentele corespunzătoare ale câmpurilor electrice \vec{E}^S și \vec{E}^D sunt:

$$\begin{aligned} E_x^S &= E_x^D = -\sqrt{2}\omega A_0(\omega) \sin(kz - \omega t + \delta\omega) \\ E_y^S &= -E_y^D = -\sqrt{2}\omega A_0(\omega) \cos(kz - \omega t + \delta\omega) \\ E_z^S &= E_z^D = 0 \end{aligned} \quad (7.113)$$

Spunem că o undă este polarizată circular stânga dacă uitându-ne la unda care vine, vedem vectorul \vec{E}^S (de modul constant) rotindu-se în sens antiorar, cu frecvența ω , în planul xOy (fig.59a) și este polarizată circular dreapta, dacă în aceleași condiții vedem vectorul \vec{E}^D rotindu-se în planul xOy cu frecvența ω în sens orar (fig. 7.2).

O stare generală de polarizare se descrie ca o combinația liniară: $a_S \vec{E}^S + a_D \vec{E}^D$ cu a_S și a_D doi coeficienți complexi. În forma exponențială \vec{A}^S și \vec{A}^D se pot scrie ca

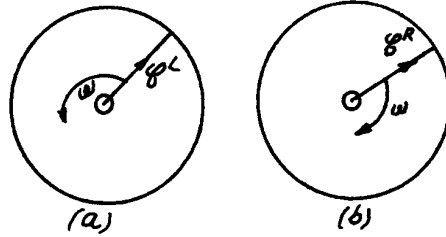


Figura 7.2: Sensul de rotație al vectorilor \vec{E}^S și \vec{E}^D în undă polarizată circular pentru o undă care se propagă perpendicular pe planul figurii, înspre noi.

$$\vec{A}^S = A_0(\omega)[\hat{e}^S e^{i(kz - \omega t + \delta\omega)} + c.c.] \quad (7.114)$$

$$\vec{A}^D = A_0(\omega)[\hat{e}^D e^{i(kz - \omega t + \delta\omega)} + c.c.]$$

unde \hat{e}^S și \hat{e}^D sunt doi versori complexi, ortogonali, definiți de:

$$\hat{e}^S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y}); \quad \hat{e}^D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{y}) \quad (7.115)$$

Ei descriu stările de polarizare circulară stânga \hat{e}^S și dreapta \hat{e}^D .

O stare generală de polarizare va fi specificată prin versorul \hat{n} :

$$\hat{n} = a^S \hat{e}^S + a^D \hat{e}^D \quad \text{cu} \quad |a^S|^2 + |a^D|^2 = 1 \quad (7.116)$$

Dacă unda nu se propagă de-a lungul axei Oz, atunci se scrie:

$$\vec{e}^{\wedge S} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}^{\wedge}_1 + i\vec{e}^{\wedge}_2) \text{ și } \vec{e}^{\wedge D} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}^{\wedge}_1 - i\vec{e}^{\wedge}_2) \quad (7.117)$$

unde \vec{e}^{\wedge}_1 și \vec{e}^{\wedge}_2 sunt versorii introduși în (7.110).

Vom folosi versorii $\vec{e}^{\wedge S}$ și $\vec{e}^{\wedge D}$ pentru a descrie absorbția și emisia radiației polarizate circular. Având în vedere că termenul asociat cu $e^{i(kz-\omega t)}$ din \vec{A} este răspunzător de absorbția fotonului, iar cel asociat cu $e^{-i(kz-\omega t)}$ de emisia fotonului, vom utiliza expresiile $\left| \vec{e}^{\wedge S} \cdot \vec{r}_{ba} \right|$ și $\left| \vec{e}^{\wedge D} \cdot \vec{r}_{ba} \right|$ pentru a descrie absorbția fotonului polarizat circular

stânga, respectiv dreapta, iar $\vec{e}^{\wedge S*} \cdot \vec{r}_{ba}$ și $\vec{e}^{\wedge D*} \cdot \vec{r}_{ba}$ pentru a descrie emisia fotonilor polarizați circular stânga respectiv dreapta.

Pentru un foton polarizat circular stânga emisia în direcția axei Oz avem conform cu (7.115):

$$\vec{e}^{\wedge S*} \cdot \vec{r}_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{x}^{\wedge} - i\vec{y}^{\wedge}) \cdot \vec{r}_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_{ab} - iy_{ab}) = (r_{ab})_{q=-1} \quad (7.118)$$

Dacă inițial atomul se află în starea b, în care componenta z a momentului cinetic este $m\hbar$, el trece în starea inferioară a în care componenta z a momentului cinetic este $(m-1)\hbar$, pentru că, în conformitate cu (7.97), doar pentru această valoare elementele de matrice (7.118) sunt diferite de zero.

În mod similar, prin emisia unui foton polarizat circular dreapta

$$\vec{e}^{\wedge D*} \cdot \vec{r}_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{x}^{\wedge} + i\vec{y}^{\wedge}) \cdot \vec{r}_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_{ab} + iy_{ab}) = (r_{ab})_{q=+1} \quad (7.119)$$

Elementele de matrice (7.119) sunt diferite de zero, doar dacă $\Delta m = 1$, deci atomul aflat inițial în starea b cu componenta z a momentului cinetic trece, prin emisia unui foton polarizat circular dreapta în starea a, inferioară energetic, în care componenta z a momentului cinetic este $(m+1)\hbar$.

Din conservarea momentului cinetic rezultă că fotonii emiși ($\vec{k} \parallel Oz$) trebuie să aibă componenta z a momentului cinetic ($\pm\hbar$), după cum sunt polarizați circular dreapta ($-\hbar$) sau stânga ($+\hbar$). Această componentă pe axa z a momentului cinetic al fotonului nu poate fi datorată decât momentului cinetic propriu al fotonului, întrucât fotonul (care se deplasează de-a lungul axei z) nu poate avea o componentă a momentului cinetic orbital de-a lungul lui Oz.

Cu siguranță, în aproximația dipolară electrică momentul cinetic orbital al fotonului este zero, pentru că funcția de undă (potențialul vector) are simetrie sferică ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$ în aproximația dipolară electrică). Având în vedere și faptul că $\Delta l = \pm 1$, deducem că pentru fotonul emis $S_z = \pm\hbar = m_s\hbar$ ceea ce înseamnă că mărimea momentului cinetic de spin al fotonului este $S^2 = s(s+1)\hbar^2$ cu $s=1$.

Componentele pe axa z (direcția de propagare) ale spinului fotonului nu pot fi decât $\pm\hbar$ ($m_s = \pm 1$), valoarea $m_s = 0$ este exclusă în cazul fotonului pentru că undele electromagnetice sunt transversale.

Componenta spinului pe direcția de propagare a particulei este numită *helicitate*. Este evident că fotonul polarizat circular stânga are helicitatea $+\hbar$ iar cel polarizat circular dreapta are helicitatea $-\hbar$, aceasta fiind independentă de alegerea axelor.

7.4 Tranziții magnetice dipolare și electrice cuadrupolare

În cazul în care tranzițiile electrice dipolare între două stări a și b sunt interzise este posibil ca tranziția să se realizeze în ordinele superioare de aproximație. Pentru a calcula probabilitatea de tranziție este necesar ca în calculul elementelor de matrice M_{ba} să luăm următorii termeni ai dezvoltării lui $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$:

$$M_{ba}^{(1)} = \langle \psi_b \left| i(\vec{k} \cdot \vec{r}) \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \nabla \right| \psi_a \rangle \quad (7.120)$$

unde $M_{ba}^{(1)}$ reprezintă aproximația de ordinul unu a lui M_{ba} .

Înlocuind $\nabla = (i/\hbar)\vec{p}$, $M_{ba}^{(1)}$ devine:

$$M_{ba}^{(1)} = -\frac{1}{\hbar} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b \left| \vec{p}(\vec{k} \cdot \vec{r}) \right| \psi_a \rangle \quad (7.121)$$

Să considerăm separat mărimea $\vec{p}(\vec{k} \cdot \vec{r})$ și să o punem sub forma:

$$\vec{p}(\vec{k} \cdot \vec{r}) = m \frac{d\vec{r}}{dt}(\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (7.122)$$

Folosind dublul produs vectorial:

$$-\vec{k} \times \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{r} \right) = \left(\vec{k} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} \right) \vec{r} - \frac{d\vec{r}}{dt} (\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (7.123)$$

și egalitatea:

$$\frac{d}{dt}(\vec{r}(\vec{k} \cdot \vec{r})) = \frac{d\vec{r}}{dt}(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \left(\vec{k} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} \right) \vec{r} \quad (7.124)$$

obținem:

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} (\vec{k} \cdot \vec{r}) = \frac{m}{2} \vec{k} \times \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{r} \right) + \frac{m}{2} \frac{d}{dt} (\vec{r} (\vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (7.125)$$

Înlocuind (7.125) în (7.121) obținem:

$$M_{ba}^{(1)} = -\frac{m}{2\hbar} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \left(\langle \psi_b \left| \vec{k} \times \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{r} \right) \right| \psi_a \rangle + \langle \psi_b \left| \frac{d}{dt} (\vec{r} (\vec{k} \cdot \vec{r})) \right| \psi_a \rangle \right) \quad (7.126)$$

Notăm cu $\vec{L} = -m \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{r}$ operatorul moment cinetic al electronului și cu $\vec{\mu} = -(e/2m) \vec{L}$ operatorul moment magnetic dipolar al electronului atomic, atunci (7.126) se scrie:

$$M_{ba}^{(1)} = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar ec} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b \left| \hat{k} \times \vec{\mu} \right| \psi_a \rangle - \frac{im\omega_{ba}}{2\hbar c} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b \left| \vec{r} (\hat{k} \cdot \vec{r}) \right| \psi_a \rangle \quad (7.127)$$

în care am folosit $\hat{k} = \vec{k} \omega/c$.

Clasic mărimile $Q_{\lambda\mu} = \sum_i e_i x_{i\lambda} x_{i\mu}$ cu $\lambda, \mu = 1, 2, 3$ reprezintă componentele tensorului moment electric cuadropolar pentru un sistem de sarcini electrice e_i .

Notând cu Q momentul electric cuadropolar al atomului, relația (7.127) se transformă în :

$$M_{ba}^{(1)} = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar ec} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b \left| \hat{k} \times \vec{\mu} \right| \psi_a \rangle - \frac{im\omega_{ba}}{2\hbar ec} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b \left| \hat{k} Q \right| \psi_a \rangle \quad (7.128)$$

Folosind o scriere mai simplă pentru elementele de matrice $\hat{k} \times \vec{\mu}$ și $\hat{k} Q$ (7.128) devine:

$$M_{ba}^{(1)} = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar ec} \hat{\varepsilon} \cdot (\hat{k} \times \vec{\mu})_{ba} - \frac{im\omega_{ba}^2}{\hbar ec} \hat{\varepsilon} \cdot (\hat{k} Q)_{ba} \quad (7.129)$$

Primul termen determină tranzițiile magnetice dipolare, iar cel de-al doilea tranzițiile electrice cuadrupolare. Ambii termeni sunt mai mici decât aproximația electrică dipolară, contribuția lor în M_{ba} fiind de ordinul constantei structurii fine α .

Deoarece matricea operatorului $\vec{\mu}$ este diagonală în l , radiația magnetică dipolară se realizează doar atunci când:

$$\Delta l = 0 \quad (7.130)$$

În cazul radiației electrice cuadrupolare, pentru că elementele de matrice ale produselor x^2 , xy , xz , etc. sunt diferite de zero doar dacă leagă stări de aceeași paritate, tranziția este posibilă doar dacă

$$\Delta l = 0, \pm 2 \quad \text{tranziția } 0 \rightarrow 0 \text{ este interzisă} \quad (7.131)$$

Intensitatea radiațiilor cuadrupolare este mult mai mică decât a celor dipolare $M_{ba}^{(1)}/M_{ba}^{(0)} = 2\pi r/\lambda$, ceea ce înseamnă că probabilitatea unei tranziții cuadrupolare este mai mică de $(2\pi r/\lambda)^2$ ori decât probabilitatea unei tranziții dipolare. Deoarece momentul magnetic al unui atom este mult mai mic decât momentul electric și radiația magnetică corespunzătoare are intensitatea mult mai mică decât cea dipolară. Atât radiația magnetică dipolară, cât și cea electrică cuadrupolară, fiind mai slabe în intensitate decât cea dipolară electrică, nu devin importante decât atunci când radiația dipolară este interzisă.

În spectroscopie prezintă importanță regulile de selecție pentru numerele cuantice J și m_j care determină momentul cinetic total al atomului $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ și proiecția sa J_z .

Aceste reguli sunt:

pentru radiația dipolară electrică și magnetică:

$$\Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (7.132)$$

pentru radiația electrică cuadrupolară:

$$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (7.133)$$

7.5 Spectrele atomilor cu un electron

Pe baza regulilor de selecție, se pot preciza tranzițiile care se pot realiza. Restricțiile pe care trebuie să le îndeplinească valorile numerelor cuantice l și m pentru ca o tranziție să fie permisă nu se mai încadrează, în nici un mod în formula Bohr de calcul a frecvențelor liniilor spectrale care se referă numai la valorile pe care le ia numărul cuantic principal n .

Pe diagrama nivelelor energetice degenerate ale atomului de hidrogen sunt figurate (fig. 7.3) liniile spectrale ce corespund tranzițiilor în care $\Delta l = \pm 1$.

Dependența nivelelor energetice (6.41) doar de numărul cuantic n , face ca tranzițiile permise între două nivele cu aceleași numere cuantice (n_i, n_f) dar valori diferite ale lui l (care respectă regula de selecție $\Delta l = \pm 1$) să conducă la aceeași linie spectrală. De exemplu, tranzițiilor $3p \rightarrow 2s$ și $3d \rightarrow 2p$ le corespunde aceeași linie (6563 \AA). Calculul corecțiilor de structură fină ale nivelelor energetice arată că există o despicare a nivelelor energetice după valorile lui j , care aduce modificări în formula de calcul a frecvențelor liniilor spectrale.

Frecvența (numărul de undă) reprezintă doar una din caracteristicile liniilor spectrale. O linie spectrală mai este caracterizată de : intensitate, lărgime, contur, etc.

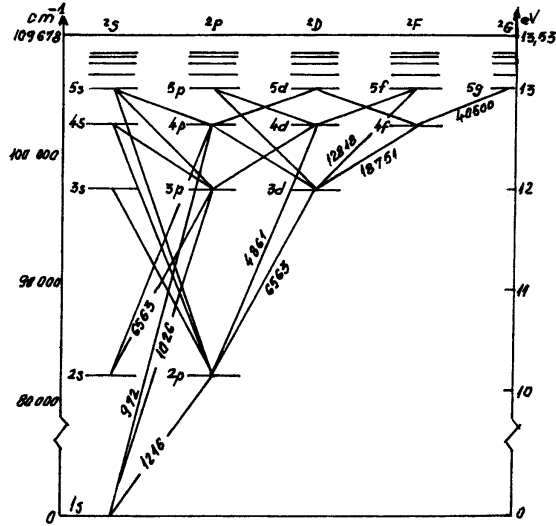


Figura 7.3: Diagrama Grotrian a atomului de hidrogen (lungimile de undă sunt în Å).

7.5.1 Intensitatea liniei spectrale

Intensitatea unei linii spectrale de emisie (absorbție) este dată de energia emisă (absorbită) în unitatea de timp de către atomii din unitatea de volum.

Intensitatea unei linii spectrale de emisie rezultată ca urmare a unei tranziții spontane între nivelele b și a este egală cu:

$$I_{ab}^S = n_b \hbar \omega_{ba} W_{ab}^S \quad (7.134)$$

unde n_b este numărul de atomi din unitatea de volum ce se află în starea excitată b .

Înlocuind W_{ab}^S dat de (7.81) în (7.134) se obține:

$$I_{ab}^S = n_b \frac{4\omega_{ba}^4}{3c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |\vec{r}_{ba}|^2 \quad (7.135)$$

Intensitatea unei linii spectrale de absorbție a \rightarrow b va fi dată de o formulă similară, numai că în acest caz trebuie avut în vedere că absorbția observată este rezultatul a două procese:

absorbția propriuzisă și emisia stimulată astfel că:

$$I_{ab}^{abs} = \hbar\omega_{ba}\rho(\omega_{ba})(n_a B_{ba} - n_b B_{ab}) = \hbar\omega_{ba}(n_a - n_b)W_{ba}$$

sau folosind W_{ba} în aproximația electrică dipolară (7.79):

$$I_{ab}^{abs} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) (n_a - n_b) \omega_{ba} |\vec{r}_{ba}|^2 I(\omega_{ba}) \quad (7.136)$$

Intensitatea unei linii spectrale de emisie (absorbție) obținută ca urmare a tranziției electrice dipolare între două stări a și b este proporțională cu mărimea $|\vec{r}_{ba}|^2$.

Dacă vom considera tranzițiile dintre aceeași stare inițială a și diferite stări finale k, atunci intensitățile relative corespunzătoare vor depinde de mărimile $|\vec{r}_{ka}|^2$.

În spectroscopie se obișnuiește să se exprime intensitatea unei linii spectrale în funcție de mărimea adimensională numită tăria oscilatorului.

Tăria oscilatorului este definită ca raportul dintre probabilitatea reală de tranziție și probabilitatea corespunzătoare amortizării oscilatorului clasic de frecvență egală cu cea a tranziției. Pentru o tranziție între nivelele (a,k) tăria oscilatorului k, f_{ka} se definește ca:

$$f_{ka} = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} |\vec{r}_{ka}|^2 \quad (7.137)$$

cu $\omega_{ka} = (E_k - E_a)/\hbar$.

În procesele de absorbție de radiație, $f_{ka} > 0$, iar în cele de emisie $f_{ka} < 0$.

Tăriile oscilatorilor, f_{ka} (7.137), satisfac regula sumei găsită de Thomas, Reiche și Kuhn:

$$\sum_k f_{ka} = 1 \quad (7.138)$$

Regula sumei afirmă că: suma tăriilor oscilatorilor corespunzători tuturor tranzițiilor posibile între nivelul a și nivelele k, este egală cu unitatea.

Calculul tăriilor oscilatorilor pentru atomii hidrogenoizi este posibil întrucât se cunosc funcțiile de undă hidrogenoide, indicii a și k reprezentând ansamblul numerelor cuantice ale stărilor inițiale și finale. Întrucât f_{ka} depinde de numărul cuantic magnetic se obișnuiește să se definească tăria oscilatorului medie pentru tranziția $nl \rightarrow n'l'$, cae va fi independentă de numărul cuantic magnetic:

$$f_{n'l',nl} = \frac{1}{2l+1} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{m=-l}^l f_{n'l'm',nlm} \quad (7.139)$$

În tabelul nr 4 sunt prezentate valorile tăriei medii a oscilatorului pentru câteva tranziții ale atomilor hidrogenoizi.

Tabelul nr. 4 Tăriile medii ale oscilatorilor pentru atomii hidrogenoizi

Starea inițială	Starea finală	n=1	n=2	n=3	n=4
1s	np	-	0,416	0,079	0,029
2s	np	-	-	0,435	0,103
2p	ns	-0,139	-	0,014	0,003
2p	nd	-	-	0,696	0,122

În aproximația dipolară viteza de tranziție pentru emisia spontană (a,k) este conform cu (7.81) și (7.137):

$$W_{ka}^{S,(d)} = \frac{2\omega_{ka}^2}{mc^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |f_{ka}| \quad (7.140)$$

Intensitatea liniei spectrale de emisie va fi atunci:

$$I_{ka}^S = n_a \frac{2\hbar\omega_{ka}^3}{mc^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |f_{ka}| \quad (7.141)$$

Pentru atomii hidrogenoizi, tăriile oscilatorilor și intensitățile liniilor spectrale scad cu creșterea numărului cuantic principal n al nivelului superior ca n^{-3} pentru n mari.

7.5.2 Timpul de viață medie al unui nivel excitat

Viața atomilor în stările excitate este determinată de probabilitățile tranzițiilor de dezexcitare permise. Cum tranziția spontană este un fenomen aleatoriu, nu va exista un timp de viață identic pentru toți atomii excitați și se introduce un timp de viață medie al stării excitate a atomului.

Să considerăm un nivel excitat b și un ansamblu de k nivele inferioare pe care se poate dezexcita atomul aflat în starea b . Să considerăm că la momentul de timp $t=0$ în starea b se află N atomi și fie W_{kb}^S viteza de tranziție pentru emisia spontană $b \rightarrow k$. Numărul de atomi care se vor dezexcita în unitatea de timp, \dot{N} , va fi proporțional cu N și cu probabilitatea totală a tuturor tranzițiilor de dezexcitare de pe nivelul b ($\sum_k W_{kb}^S$)

$$\dot{N} = -N \sum_k W_{kb}^S \quad (7.142)$$

Suma se efectuează pe toate stările k pe care se poate face dezexcitarea, respectându-se regulile de selecție. Integrându-se (7.142) se obține:

$$N(t) = N(t=0)e^{-t/\tau} \quad (7.143)$$

unde

$$\tau = \left(\sum_k W_{kb}^S \right)^{-1} \quad (7.144)$$

este timpul de viață medie al nivelului b. Folosind expresia probabilităților W_{kb}^S în aproximația dipolară se obține:

$$\tau_b = \frac{3\hbar c^3}{4} \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right) \frac{1}{\sum_k |\vec{r}_{kb}|^2 \omega_{kb}^3} \quad (7.145)$$

Calculule efectuate pe baza acestei relații arată că în absența câmpurilor externe, în aproximația dipolară, τ nu depinde de numărul cuantic magnetic.

Putem face o estimare a timpului de viață medie în aproximația dipolară pentru lumina vizibilă $\lambda \sim 5 \cdot 10^3 \text{Å}$, $r_{kb} \sim 1 \text{Å}$ se obține $\tau \sim 10^{-8} s$.

În tabelul nr.5 sunt prezentate valorile timpilor de viață medie ai unor nivele excitate ale atomului de hidrogen. Timpii de viață medie ai ionilor hidrogenoizi, cu sarcina nucleară Z sunt ,mai mici decât cei corespunzători ai atomului de hidrogen, conform relației:

$$\tau_Z = \tau_H \cdot Z^{-4} \quad (7.146)$$

Tabelul nr.5 Valorile timpilor de viață medie ai unor nivele ale atomului de hidrogen.

Nivelul	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
$\tau \cdot 10^8 s$	0,16	16	0,54	1,56	23	1,24	3,65	7,3

Dacă tranziția dipolară este interzisă printr-o regulă de selecție oarecare, atomul va sta un timp foarte mare în starea excitată ($10^{-3} - 1s$) adică $(10^5 - 10^8)\tau_d$. Aceste stări relativ stabile se numesc stări metastabile.

Dezexcitarea se va realiza în acest caz, fie prin radiație electrică cuadrupolară sau dipolară magnetică, fie prin ordine superioare ale interacțiunii atomilor cu radiația electromagnetică - procese de emisie a 2 fotoni, etc.

O estimare a timpului de viață al unui nivel excitat de pe care dezexcitarea se poate face doar prin tranziție electrică cuadrupolară ne arată că $\tau_c \sim 10^{-2}s$. Estimarea se realizează foarte ușo, având în vedere că $W_c/W_d \approx (2\pi r/\lambda)^2$. Pentru o radiație optică cu $\lambda \sim 5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ și $r \sim 1 \text{ \AA}$, $\tau_c/\tau_d \approx (\lambda/2\pi r)^2 \sim 10^6$. Cum $\tau_d \sim 10^{-8}s$ rezultă că $\tau_c \sim 10^{-2}s$, ceea ce corespunde unui nivel metastabil.

Un exemplu foarte interesant în acest domeniu este furnizat de atomul de hidrogen. Nivelul fundamental al atomului de hidrogen este 1s, primul nivel excitat este 2s, atunci, întrucât în aproximația dipolară $\Delta l = \pm 1$, timpul de viață medie pe acest nivel (τ_d) este infinit. În realitate, timpul de viață al nivelului 2s al hidrogenului este 117 s (care pe scara atomică este un timp foarte mare). El este un nivel metastabil.

Pe lângă posibilitatea de calcul a timpilor de viață medie ai nivelelor excitate s-au pus la punct o serie de metode experimentale de determinare a lor. Una din metodele experimentale (metoda Wien) se bazează pe măsurarea atenuării intensității luminii emise de un fascicul de atomi rapizi, de-a lungu fascicului:

$$I = I_0 e^{-x/v\tau} \quad (7.147)$$

unde I_0 și I sunt intensitățile luminii în punctele $x=0$ și x ale fascicului, v - viteza atomilor, care se măsoară din efectul Doppler asupra liniilor spectrale.

7.5.3 Forma și lărgimea liniilor spectrale

Relația de nedeterminare energie-timp conduce la concluzia că, excepând nivelul fundamental, fiecare nivel energetic are o anumită lărgime și în mod corespunzător, fiecare linie spectrală are o anumită lărgime. Lărgimea liniilor spectrale pentru un sistem atomic liber și în repaus reprezintă *lărgimea naturală*. Există o serie de cauze care determină modificarea lărgimii liniei spectrale. Acțiunea simultană a tuturor cauzelor care determină lărgimea liniei, conduce la un anumit *contur* al liniei spectrale, adică la o anumită distribuție a intensității în funcție de frecvență.

Luând în considerare lărgimea nivelelor energetice. tranziția nu mai este caracterizată printr-o frecvență determinată riguros, ci printr-un interval de frecvențe. În consecință, mărimile dependente de frecvență, nu vor mai fi raportate la frecvența dată, ci vor fi calculate pentru intervalul de frecvențe egal cu unitatea.

Dacă $F(\omega)$ este o mărime spectrală (probabilitatea de tranziție, intensitatea liniei, etc.), ea poate fi pusă sub forma:

$$F(\omega) = F(\omega_0)\varphi(\omega) \quad (7.148)$$

unde $F(\omega_0)$ este valoarea maximă a mărimii $F(\omega)$, care se atinge în centrul liniei, $\varphi(\omega)$ este funcția care dă conturul liniei și are proprietatea: $\varphi(\omega_0) = 1$.

Pentru a găsi conturul liniilor spectrale trebuie să calculăm probabilitățile de tranziție spectrale.

Să considerăm dezexcitarea spontană a unui atom din starea b în starea a pe care o considerăm starea fundamentală. Pentru exprimarea amplitudinii de probabilitate vom folosi din nou ecuațiile (5.268) cu $\lambda = 1$.

$$\dot{C}_s(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k(t) H'_{sk} e^{i\omega_{sk}t} \quad (7.149)$$

cu

$$H'_{sk} = \langle \psi_s \left| -\frac{ie\hbar}{m} \vec{A} \cdot \nabla \right| \psi_k \rangle$$

În cazul sistemului considerat, starea inițială este b, (de energie E_b) descrisă de amplitudinea de probabilitate $C_b(t)$, iar starea finală constă dintr-un atom în starea a, de energie E_a și un foton de frecvență ω emis în direcția (θ, φ) și aflat în starea de polarizare λ . Starea finală este descrisă de amplitudinea de polaritate $C_a(\omega, t)$.

În consecință, considerând în ecuațiile (7.149) $s=a$, $k=b$ și $C_k = C_b(t)\delta_{bk}$ se obține:

$$\dot{C}_a(\omega, t) = \frac{1}{i\hbar} C_b(t) H'_{ab} e^{i\omega_{ab}t} \quad (7.150)$$

H'_{ab} se calculează folosind pe $A(\omega, t)$ dat de (7.7) astfel că $\dot{C}_a(\omega, t)$ devine:

$$\dot{C}_a(\omega, t) = -\frac{e}{m} A_0(\omega) \tilde{M}_{ab}^\lambda(\omega) e^{i(\omega - \omega_{ba})t - i\delta\omega} C_b(t) \quad (7.151)$$

cu:

$$\begin{aligned} A_0(\omega) &= (\hbar/2V\varepsilon_0\omega)^{1/2} \\ \tilde{M}_{ab}^\lambda &= \langle \psi_a \left| e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\hat{\Lambda}}{\varepsilon_\lambda} \cdot \nabla \right| \psi_b \rangle \end{aligned} \quad (7.152)$$

Deoarece atomul aflat în starea b se dezexcită după un timp egal cu timpul de viață medie τ , vom presupune că dependența de timp a lui C_b este de forma:

$$\begin{aligned} C_b(t) &= 1; \quad t < 0 \\ C_b(t) &= e^{-t/2\tau}; \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (7.153)$$

Sigur că o astfel de dependență de timp este aproximativă, dar ea este foarte apropiată de cea reală.

Introducând (7.153) în (7.151) și integrând după timp obținem:

$$\begin{aligned} C_a(\omega, t) &= -\frac{e}{m} A_0(\omega) \tilde{M}_{ab}^\lambda(\omega) e^{-i\delta\omega} \int_0^t e^{i(\omega - \omega_{ba})t - t/2\tau} dt = \\ &= -\frac{e}{m} A_0(\omega) \tilde{M}_{ab}^\lambda(\omega) e^{-i\delta\omega} \frac{e^{i(\omega - \omega_{ba})t - t/2\tau} - 1}{i(\omega - \omega_{ba}) - 1/2\tau} \end{aligned} \quad (7.154)$$

Pentru timpi $t \gg \tau$ probabilitatea $|C_a(\omega, t)|^2$ de a se emite fotonul este proporțională cu:

$$\left| \frac{1}{i(\omega - \omega_{ba}) - 1/2\tau} \right|^2 = \frac{1}{(\omega - \omega_{ba})^2 + 1/4\tau^2} \quad (7.155)$$

Probabilitatea de emisie și deci intensitatea radiației are un maxim pentru frecvența $\omega = \omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$, iar pentru

$$\omega_{1,2} = \omega_{ba} \pm 1/2\tau = \frac{E_b - E_a}{\hbar} \pm \Gamma/2\hbar \quad (7.156)$$

valoarea intensității este $I = I_{max}/2$.

Lărgimea naturală a liniei spectrale reprezintă intervalul de frecvențe mărginit de frecvențele $\omega_{1,2}$ (7.156) pentru care intensitatea se reduce la jumătate din valoarea maximă $\Delta\omega = \Gamma/\hbar$.

Mărimea Γ definită de relația:

$$\Gamma = \hbar/\tau \quad (7.157)$$

reprezintă lărgimea liniei în unități energetice.

Intensitatea liniei spectrale se va scrie folosind (7.155) și (7.156) ca:

$$I(\omega) = I_{max} \frac{\Gamma^2/4\hbar^2}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma^2/4\hbar^2} = I_{max} f(\omega) \quad (7.158)$$

O astfel de dependență a intensității liniei spectrale de frecvență se spune că reprezintă un profil Lorentzian.

Conturul liniei spectrale este dat de:

$$f(\omega) = \frac{\Gamma^2/4\hbar^2}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma^2/4\hbar^2} \quad (7.159)$$

și este reprezentat în fig. 7.4.

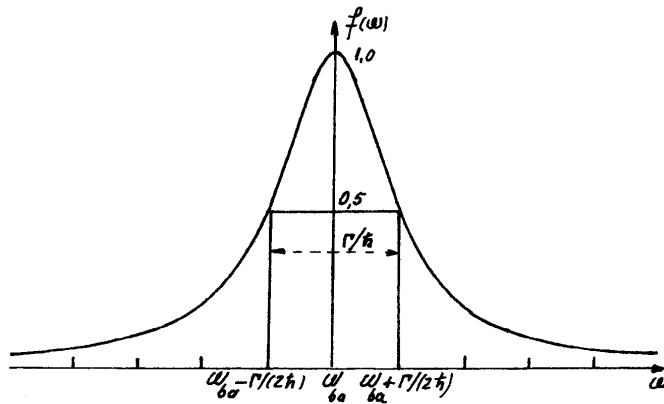


Figura 7.4: Distribuția Lorentziană a intensității liniei spectrale.

Și liniile spectrale de absorbție sau emisie stimulată au profil Lorentzian.

Remarcăm, observând fig.... că lățimea liniei spectrale datorată tranziției $b \rightarrow a$ (nivel fundamental $\tau = \infty$) este $\Gamma = \hbar/\tau$, cu $\tau = \tau_b$. Ea reprezintă lățimea naturală a liniei.

Dacă linia spectrală apare ca urmare a tranziției între două nivele excitate a și b cu timpii de viață medie τ_a și τ_b , atunci lățimea liniei spectrale va fi:

$$\Gamma = \hbar/\tau_a + \hbar/\tau_b \quad (7.160)$$

Lărgimea naturală a liniei spectrale (care este foarte mică) este mascată de o serie de efecte care produc lărgirea liniei spectrale. Să urmărim două efecte: efectul presiunii și efectul Doppler.

7.5.4 Lărgirea datorată presiunii

Un factor esențial în mărirea lărgimii liniilor spectrale îl reprezintă interacțiunea particulelor. Atomii pot absorbi sau emite radiație nu numai sub acțiunea luminii, dar și prin procesele de ciocnire cu electroni (ca în experiența Franck și Hertz), atomi sau molecule.

Ciocnirile inelastice prin care atomii sunt excitați sunt numite ciocniri de speța întâi. Ciocnirile de speța întâi între atomi sau între atomi și molecule stau la baza procesului de excitare termică. Pe lângă ciocnirile de speța întâi trebuie să existe și ciocniri de natură opusă prin care atomul excitat se dezexcită prin tranziție neradiativă în urma ciocnirii inelastice cu o altă particulă (electron, atom sau moleculă). Dacă un atom se află în starea excitată b , există o anumită probabilitate ca, în urma unei ciocniri, să efectueze o tranziție fără emisie de radiație într-o stare energetică mai joasă. Întrucât, ciocnirea mărește probabilitatea de dezexcitare a atomului, timpul de viață medie pe starea excitată b va scădea. Dacă W_c reprezintă numărul de tranziții pe secundă efectuate ca urmare a procesului de ciocnire, iar τ_b este timpul natural de viață medie a atomului în starea b , atunci probabilitatea totală pe secundă de a se dezexcita prin ciocniri sau spontan este $W_c + 1/\tau_b$ și deci timpul de viață medie al nivelului scade:

$$\tau = 1/(W_c + 1/\tau_b) \quad (7.161)$$

iar lărgime liniei spectrale crește:

$$\Gamma = \hbar(W_c + 1/\tau_b) \quad (7.162)$$

Profilul liniei rămâne Lorentzian.

Numărul de ciocniri pe secundă depinde de presiunea gazului și, de aceea, lărgirea liniilor spectrale ca urmare a interacțiunii particulelor de gaz, se spune că, este datorată efectului de presiune. Dacă se urmărește observarea lărgimii naturale a liniilor spectrale, atunci trebuie micșorată foarte mult presiunea în sursa spectrală.

Varierea presiunii în sursa spectrală și observarea modificărilor în lărgimea liniilor spectrale este un mijloc de a obține informații despre ciocnirile care se realizează între particulele gazului.

7.5.5 Lărgirea Doppler

Un alt factor important în lărgirea liniilor spectrale este cel datorat agitației termice. Agitația termică determină o lărgire a liniei spectrale datorată efectului Doppler, adică varierea frecvenței luminii emise sau absorbite de atom în funcție de viteza de agitație termică a atomului.

Dacă atomul se deplasează cu viteza nerelativistă v_x în direcția x , iar radiația emisă de atom, cu frecvența ν , este văzută în direcția x atunci:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 \pm \frac{v_x}{c}} \approx \nu_0 \left(1 \mp \frac{v_x}{c}\right) \quad (7.163)$$

unde ν_0 este frecvența naturală a radiației (liniei spectrale), semnul plus corespunde depărtării atomului de observator, iar minus apropierea de observator.

La echilibru termic distribuția atomilor după viteze este de tip maxwellian:

$$dN(v_x) = N_0 \exp(-Mv_x^2/2kT)dv_x \quad (7.164)$$

unde M este masa unui atom, k - constanta lui Boltzmann, T - temperatura absolută, $dN(v_x)$ numărul de atomi cu vitezele cuprinse în intervalul: $(v_x, v_x + dv_x)$, N_0 - constantă.

Cum intensitatea radiației este proporțională cu numărul de atomi aflați pe nivelul excitat, luând în considerare distribuția atomilor după viteze (7.164) obținem:

$$I(\omega) = I(\omega_0) \exp(-Mv_x^2/2kT) \quad (7.165)$$

unde $I(\omega_0)$ este intensitatea radiației emise de atomii cu $v_x = 0$, $I(\omega)$ - intensitatea radiației emise de atomii în mișcare.

Trecând în (7.163) la frecvența unghiulară obținem:

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \mp \frac{v_x}{c} \quad (7.166)$$

și înlocuind v_x în (7.165) se găsește:

$$I(\omega) = I(\omega_0) \exp\left[-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2\right] \quad (7.167)$$

În acest caz conturul liniei dat de:

$$\varphi(\omega) = \exp\left[-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2\right] \quad (7.168)$$

este de tip gaussian.

Cele două contururi (7.159) și (7.168) ale liniilor spectrale sunt redată în fig. 7.5

Să calculăm lărgimea liniei spectrale (7.167) luând $\omega_0 = \omega_{ba}$ și $\omega_{1,2}$ frecvențele pentru care exponențiala este 1/2.

Lărgimea curbei $I(\omega)$ la semimaximul intensității este:

$$\Delta\omega_D = 2(\omega_1 - \omega_{ba}) = 2\left(\frac{2kT \ln 2}{M}\right)^{1/2} \quad (7.169)$$

Lărgimea Doppler a liniei spectrale este mult mai mare decât lărgimea naturală a liniei spectrale.

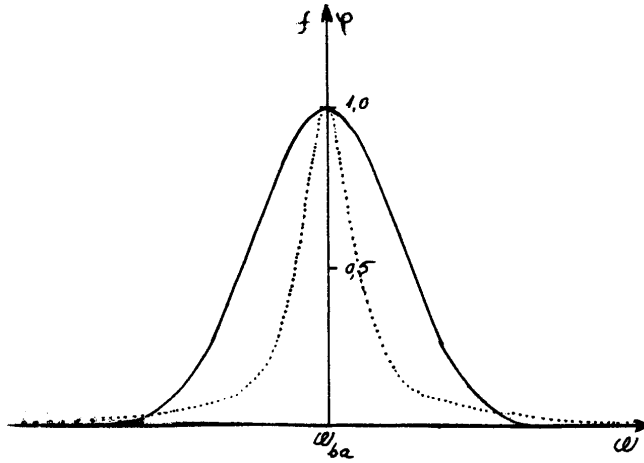


Figura 7.5: Compararea distribuției gaussiene $\varphi(\omega)$ cu distribuția lorentziană $f(\omega)$ (curba punctată).

Deoarece $\Delta\omega_D$ este proporțională cu $T^{1/2}$, pentru a micșora lărgirea liniei spectrale prin efect Doppler trebuie micșorată temperatura sursei spectrale. Mai remarcăm că lărgirea Doppler depinde direct proporțional de frecvența ω_{ba} a liniei spectrale și invers proporțional cu masa atomilor.

Spre deosebire de efectul presiunii asupra lărgimii liniei spectrale, care nu modifică profilul liniei, efectul Doppler modifică și profilul liniei spectrale într-unul gaussian.

Este interesant de observat (fig.7.5) că pentru frecvențe $\omega - \omega_{ba}$ mai mari de câteva ori decât $\Delta\omega_D$ profilul este din nu de tip lorentzian.

Lărgirea liniilor spectrale prin efect Doppler este importantă în cazul gazelor suficient de rarefiate, când interacțiunile dintre particule sunt neglijabile.

Capitolul 8

Atomi cu un electron cu spin

Studiul atomilor hidrogenoizi cu ajutorul teoriei Schrödinger a condus la o imagine generală corectă a spectrelor acestor atomi. Dar, în ce privește calculul frecvențelor liniilor spectrale, nu sunt depășite rezultatele obținute de Bohr, adică nu se pot explica structura fină a liniilor spectrale și despicarea complexă a liniilor spectrale atunci când atomii sunt introduși în câmp magnetic. Aceste deficiențe ale teoriei Schrödinger sunt datorate pe de o parte faptului ca ea este o teorie nerelativistă, iar pe de altă parte faptului că nu ia în considerare spinul electronului.

Depășind neajunsurile teoriei Schrödinger, teoria cuantică relativistă aplicată atomilor cu un electron furnizează o formulă a nivelelor energetice ce explică atât despicarea de structură fină cât și modificările ce apar în spectrele atomilor atunci când aceștia sunt introduși într-un câmp magnetic exterior.

8.1 Structura fină a nivelelor de energie ale atomilor hidrogenoizi

Descrierea electronului în teoria cuantică relativistă este realizată cu ajutorul ecuației de undă relativistă Dirac. Rezolvarea ecuației Dirac pentru electronul ce se mișcă în câmpul central creat de nucleul înfinit greu, al atomului hidrogenoid de potențial $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, conduce în primă aproximație la următoarea formulă pentru nivelele energetice:

$$E_{n,j} = m_0c^2 - \frac{m_0}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} + \frac{m_0}{2\hbar^4c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^4 \frac{1}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2}\right) \quad (8.1)$$

în care: primul termen reprezintă energia de repaus a electronului, al doilea - expresia valorilor proprii ale hamiltonianului nerelativist (compus din energia cinetică și potențială), iar al treilea - corecțiile relativiste la nivelele energetice până în ordinul de aproximație v^2/c^2 .

Pentru calculul formulei nivelelor energetice care să includă corecțiile relativiste nu vom folosi ecuația Dirac, ci o metodă mai puțin elegantă, dar mai simplă. Ea folosește ecuația Schrödinger generalizată la cazul relativist și ia în considerare spinul electronului, introducând în hamiltonian un termen datorat interacțiunii spin-orbită.

Cum vitezele electronului în atomul hidrogenoid sunt $v/c = Z\alpha \ll 1$, pentru Z nu prea mare, corecțiile relativiste în hamiltonian sunt mici în comparație cu H_0 (hamiltonianul nerelativist) și de aceea vom utiliza teoria perturbațiilor pentru calculul corecțiilor relativiste la nivelele energetice ale lui H_0 .

Ne vom limita doar la calculul corecțiilor de ordinul unu la nivelele energetice nerelativiste folosind rezultatele obținute în paragraful (V.9).

Funcțiile de undă "neperturbate" vor fi funcții dependente atât de coordonatele spațiale cât și de coordonatele de spin. Ele sunt funcțiile

cu două componente numite și orbital-spin $\Psi_{nlm_l m_s}(q)$ unde q este ansamblul coordonatelor spațiale și de spin. Aceste funcții $\Psi_{nlm_l m_s}(q)$ sunt funcții proprii ale operatorului H_0 cu valoarea proprie E_n

$$H_0 \Psi_{nlm_l m_s}(q) = E_n \Psi_{nlm_l m_s}(q) \quad (8.2)$$

dar și ale operatorilor $\vec{L}^2, L_z, S_z,$

$$\vec{L}^2 \Psi_{nlm_l m_s}(q) = \hbar^2 l(l+1) \Psi_{nlm_l m_s}(q) \quad (8.3)$$

$$L_z \Psi_{nlm_l m_s}(q) = \hbar m_l \Psi_{nlm_l m_s}(q) \quad (8.4)$$

cu $m_l = -l, \dots, l$, număr cuantic magnetic

$$S_z \Psi_{nlm_l m_s}(q) = \hbar m_s \Psi_{nlm_l m_s}(q) \quad (8.5)$$

Am văzut că aceste funcții pot fi scrise ca produsul:

$$\Psi_{nlm_l m_s}(q) = \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \chi_{s, m_s} \quad (8.6)$$

dintre funcțiile de undă Schrödinger $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ și funcțiile de spin χ_{s, m_s} numite spinori.

Deoarece H_0 nu acționează asupra variabilelor de spin, ecuația (8.2) devine, prin utilizarea relației (8.6)

$$H_0 \psi_{nlm_l}(\vec{r}) = E_n \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \quad (8.7)$$

Spinorul χ_{s, m_s} are două componente: $\chi_{1/2, 1/2}$ corespunzând stării de spin "sus" și $\chi_{1/2, -1/2}$ ce descrie starea de spin "jos". Ele sunt notate

$$\chi_{1/2, 1/2} = \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ și } \chi_{1/2, -1/2} = \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.8)$$

8.1.1 Corecția relativistă datorată variației masei cu viteza

Pentru a calcula această corecție la nivelele energetice E_n ale lui H_0 , trebuie să găsim corecția relativistă la termenul de energie cinetică din hamiltonianul atomului hidrogenoid.

Energia cinetică relativistă a electronului atomului hidrogenoid (în ipoteza nucleului infinit greu) este:

$$T = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) \quad (8.9)$$

cu $\beta = v/c$ și

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \simeq \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} \quad (8.10)$$

unde p este impulsul electronului relativist.

Pentru viteze ale electronului mici ($v \ll c$) se poate dezvolta în serie membrul drept al egalității (8.10) în raport cu $p/m_0 c$:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \approx 1 + \frac{p^2}{2m_0^2 c^2} - \frac{p^4}{8m_0^4 c^4} + \dots \quad (8.11)$$

Cu expresia (8.11) a lui $1/\sqrt{1 - \beta^2}$ expresia (8.9) a energiei cinetice se va scrie:

$$T = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} \quad (8.12)$$

În consecință, hamiltonianul atomului hidrogenoid este:

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} = H_0 + H'_1 \quad (8.13)$$

$$cu \quad H_0 = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{\textit{și}} \quad H'_1 = -\frac{p^4}{8m_0^3 c^2} \quad (8.14)$$

unde H'_1 reprezintă corecția relativistă la termenul de energie cinetică din hamiltonianul H_0 . Raportul $(p^4/8m_0^3 c^2)/(p^2/2m_0) = Z^2 \alpha^2/4$, iar $\alpha^2 \sim 10^{-5}$, înseamnă că H'_1 este mic în comparație cu termenul $p^2/2m_0$ și deci va putea fi considerat ca o perturbație a lui H_0 .

Pentru a calcula corecția la nivelele energetice vom utiliza teoria perturbațiilor, degenerate, deoarece nivelul E_n este de $2n^2$ ori degenerat. Funcțiile de undă în aproximația de ordinul zero vor fi funcțiile de undă Pauli (8.6). Ele sunt funcții de undă proprii ale operatorilor: H_0, \vec{L}^2, L_z, S_z .

Să remarcăm că H'_1 , nu acționează asupra variabilelor de spin deci $[H'_1, \vec{S}] = 0$ și $[H'_1, \vec{L}] = 0$. De asemenea $[H'_1, H_0] = 0$

Înseamnă că funcțiile $\Psi_{nlm_l m_s}(q)$ sunt și funcții de undă proprii ale lui H'_1 . Corecția de ordinul unu la energie datorată lui H'_1 în aproximația de ordinul unu este:

$$\begin{aligned} \Delta E_1^{(1)} &= \langle \Psi_{nlm_l m_s} \left| -\frac{p^4}{8m_0^3 c^2} \right| \Psi_{nlm_l m_s} \rangle = \\ &= -\frac{1}{2m_0 c^2} \langle \psi_{nlm_l} \left| \left(\frac{p^2}{2m_0}\right)^2 \right| \psi_{nlm_l} \rangle \end{aligned} \quad (8.15)$$

Din (8.14) rezultă că operatorul $(\frac{p^2}{2m_0})^2$ este:

$$\left(\frac{p^2}{2m_0}\right)^2 = \left(H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)^2 \quad (8.16)$$

și $\Delta E_1^{(1)}$ devine:

$$\begin{aligned}
\Delta E_1^{(1)} &= -\frac{1}{2m_0c^2} \langle \psi_{nlm_l} \left| \left(H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \left(H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right| \psi_{nlm_l} \rangle = \\
&= -\frac{1}{2m_0c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm_l} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm_l} \right] \quad (8.17)
\end{aligned}$$

Se poate arăta că:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm_l} = \frac{Z}{a_0 n^2} \quad (8.18)$$

$$\text{și} \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm_l} = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + 1/2)} \quad (8.19)$$

cu $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_0 e^2$ și E_n dat de (6.41) cu $\mu = m_0$, relația (8.17) care dă corecția de ordinul unu la energie, se scrie:

$$\begin{aligned}
\Delta E_1^{(1)} &= -\frac{1}{2m_0c^2} \left\{ \left[\frac{m_0c^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \right]^2 - 2 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{m_0c^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{Z}{a_0 n^2} + \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + 1/2)} \right\} \quad (8.20)
\end{aligned}$$

sau

$$\Delta E_1^{(1)} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + 1/2} \right] \quad (8.21)$$

în care s-a folosit $\alpha = e^2 / 4\pi\epsilon_0 \hbar c \approx 1/137$ constanta structurii fine.

Corecția $\Delta E_1^{(1)}$ depinde de n și l , determinând o desplicare a nivelelor energetice neperturbate E_n , după valorile lui l în n subnivele. Această corecție scade cu creșterea lui n . Exceptând hidrogenul, pentru ceilalți atomi această corecție este neglijabilă.

8.1.2 Corecția relativistă datorată contribuției spinului electronului

Despicarea nivelelor energetice indicată de relația (8.21) nu este bine verificată de experiență pentru că ea include doar o parte a efectelor relativiste, anume cele datorate numai variației relativiste a masei cu viteza, nu și efectele datorate spinului electronului. De altfel să ne reamintim că, deja în teoria precuantică a atomului, Sommerfeld făcuse o astfel de încercare de corectare a nivelelor energetice printr-o tratare relativistă a mișcării electronului în atom.

Am văzut că experiențele confirmă existența unui moment magnetic de spin $\vec{\mu}_s$ asociat momentului cinetic de spin \vec{S} :

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{S} = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (8.22)$$

Pe de altă parte, în mișcarea sa orbitală electronul crează un câmp magnetic \vec{B} care acționează asupra momentului magnetic propriu al electronului $\vec{\mu}_s$. Această interacțiune este numită interacțiune spin-orbită. Energia implicată în această interacțiune este

$$H'_2 = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \quad (8.23)$$

Pentru a calcula această energie să considerăm originea sistemului de coordonate în electron; în acest sistem electronul va fi în repaus, iar nucleul se va deplasa cu viteza v egală numeric cu cea a electronului, dar de sens contrar. Mișcarea nucleului generează un curent de intensitate Zev care determină un câmp magnetic \vec{B} , care după legea Biot Savart este:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze \vec{r} \times \vec{v}}{r^3} \quad (8.24)$$

Notând cu $\vec{L} = m_0 \vec{r} \times \vec{v}$ momentul cinetic orbital al electronului, \vec{B} se scrie:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{m_0 r^3} \vec{L} \quad (8.25)$$

Energia de interacțiune dintre câmpul \vec{B} și momentul magnetic de spin al electronului va fi, în sistemul cu originea în electron:

$$H_{ls} = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi m_0 r^3} \vec{L} \cdot \vec{\mu}_s \quad (8.26)$$

Revenind la sistemul de coordonate în care nucleul este în repaus, cu ajutorul transformării Lorentz, energia de interacțiune H'_2 va fi, conform calculelor efectuate de Frenkel și Thomas jumătate din H_{ls} , adică:

$$H'_2 = \frac{1}{2m_0^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3} \quad (8.27)$$

sau folosind $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, H'_2 se poate scrie ca:

$$H'_2 = \frac{1}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad ; l \neq 0 \quad (8.28)$$

$$\text{cu } \xi(r) = \frac{1}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (8.29)$$

H'_2 este de ordinul a $10^{-4} eV$, în timp ce $H_0 \sim eV$, deci putem considera H'_2 ca o perturbație a lui H_0 .

Să calculăm, în aproximația de ordinul unu a teoriei perturbațiilor, corecția la nivelele energetice datorate perturbației H'_2 .

Remarcăm că $[H'_2, \vec{L}^2] = 0$, dar funcțiile de undă $\Psi_{nlm_l m_s}$, care sunt simultan funcții de undă proprii ale operatorilor H_0 , \vec{L}^2 , L_z și S_z nu

sunt funcții de undă proprii ale lui H'_2 pentru că $\vec{L} \cdot \vec{S}$ nu comută cu L_z și S_z .

Se pot obține totuși funcții de undă de ordinul zero, satisfăcătoare, sub forma unor combinații liniare de funcții $\Psi_{nlm_l m_s}$.

În acest scop introducemos momentul cinetic total al electronului:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (8.30)$$

Folosind

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \quad (8.31)$$

putem exprima $\vec{L} \cdot \vec{S}$ ca:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}[\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] \quad (8.32)$$

Considerăm funcțiile de undă Ψ_{nljm_j} care sunt funcții de undă proprii ale operatorilor: H_0 , \vec{L}^2 , \vec{J}^2 și J_z cu valorile proprii corespunzătoare E_n , $\hbar^2 l(l+1)$, $\hbar^2 j(j+1)$ și $\hbar m_j$. Deoarece $S=1/2$,

$$j = l \pm 1/2 \text{ pentru } l \neq 0 \text{ și } j = 1/2 \text{ pentru } l=0 \quad (8.33)$$

$$\text{iar } m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j \quad (8.34)$$

Funcțiile Ψ_{nljm_j} ce reprezintă combinații liniare de funcții $\Psi_{nlm_l m_s}$ formează o bază în care operatorul H'_2 este diagonal.

Deoarece $\vec{L} \cdot \vec{S}$ comută (conform cu (8.32)) cu \vec{L}^2 , \vec{S}^2 , \vec{J}^2 și J_z funcțiile Ψ_{nljm_j} vor fi și funcții de undă proprii ale lui H'_2 . Putem calcula atunci corecția $\Delta E_2^{(1)}$ la energie, folosind ca funcții de ordinul zero funcțiile Ψ_{nljm_j} :

$$\begin{aligned}
\Delta E_2^{(1)} &= \langle \Psi_{nljm_j} \left| \frac{1}{2} \xi(r) [\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] \right| \Psi_{nljm_j} \rangle = \\
&= \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \text{ pentru } l \neq 0 \quad (8.35)
\end{aligned}$$

Să calculăm acum:

$$\begin{aligned}
\langle \xi(r) \rangle &= \langle \Psi_{nljm_j} \left| \frac{1}{2m_0^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \right| \Psi_{nljm_j} \rangle = \\
&= \frac{1}{2m_0^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nljm_j} \quad (8.36)
\end{aligned}$$

Se poate arăta că

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nljm_j} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (8.37)$$

Obținem pentru $l \neq 0$

$$\Delta E_2^{(1)} = \frac{m_0 c^2 (Z\alpha)^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \quad (8.38)$$

Pentru $j = l + 1/2$ rezultă

$$\Delta E_2^{(1)} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} l \quad (8.39)$$

iar pentru $j = l - 1/2$ se obține:

$$\Delta E_2^{(1)} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} (-l-1) \quad (8.40)$$

8.1.3 Termenul Darwin

Observăm că perturbația H'_2 (8.28) intervine doar în stări cu $l \neq 0$. În stările cu $l=0$ H'_2 și deci $\Delta E_2^{(1)}$ sunt zero, ceea ce ne-ar putea duce la concluzia că singura corecție la nivelele energetice este $\Delta E_1^{(1)}$.

În realitate pentru cazul în care $l=0$ (termeni s) ecuația Dirac indică o corecție la nivelele energetice:

$$\Delta E_3^{(1)} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n}; \quad l = 0 \quad (8.41)$$

Hamiltonianul Dirac în aproximația nerelativistă până la termeni de ordinul v^2/c^2 este:

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m_0} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \frac{1}{2m_0^2 c^3} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} + \\ + \frac{\pi\hbar^2}{2m_0^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(\vec{r}) &= H_0 + H'_1 + H'_2 + H'_3 \end{aligned} \quad (8.42)$$

Remarcăm că H'_1 și H'_2 coincid cu termenii calculați de noi luând în considerare variația masei cu viteza și interacțiunea spin-orbită. Cel de-al treilea termen:

$$H'_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m_0^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(\vec{r}) \quad (8.43)$$

cunoscut sub numele de termenul lui Darwin descrie cazul $l=0$.

Acest al treilea termen corectiv al hamiltonianului nu poate fi calculat așa cum am procedat cu ceilalți doi termeni, el rezultă doar din ecuația Dirac în aproximația de ordinul v^2/c^2 . El are o origine mai greu de explicat. Ne rezumăm să spunem, doar că el reprezintă o corecție de ordinul v^2/c^2 la energia potențială, ce arată că interacțiunea electron-nucleu este nelocală. Interacțiunea dintre electron

și nucleu este locală dacă electronul interacționează direct cu câmpul electric creat de nucleu în punctul unde se află electronul. Termenul Darwin descrie o interacție nelocală în care electronul atomului hidrogenoid ar simți, pe lângă câmpul creat de nucleu în punctul unde se află și un câmp mediu provenit dintr-o regiune din jurul nucleului de ordinul lungimii de undă Compton.

Acest termen H'_3 nu acționează asupra variabilelor de spin, iar $\Psi_{nlm_l m_s}$ sunt funcții proprii ale sale, în cazul $l=0$.

Deoarece funcțiile $R_{nl}(0) = 0$ pentru $l \neq 0$ și $R_{n0}(0) \neq 0$ pentru $l=0$, corecția de energie $\Delta E_3^{(1)}$ corespunzătoare lui H'_3 se referă doar la cazul în care $l=0$, adică atunci când $\Delta E_2^{(1)} = 0$.

Să calculăm această corecție la energie:

$$\begin{aligned} \Delta E_3^{(1)} &= \frac{\pi \hbar^2}{2m_0^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} \langle \psi_{n00}(\vec{r}) | \delta(\vec{r}) | \psi_{n00}(\vec{r}) \rangle = \\ &= \frac{\pi \hbar^2}{2m_0^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} |\psi_{n00}(0)|^2 \end{aligned} \quad (8.44)$$

Dar $|\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3}$. În consecință

$$\Delta E_3^{(1)} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \quad \text{pentru } l = 0 \quad (8.45)$$

8.1.4 Corecția de structură fină a nivelelor energetice

Putem exprima acum, pe baza relațiilor (8.21), (8.39), (8.40) și (8.45) corecția totală la energie ca:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \Delta E_1^{(1)} + \Delta E_2^{(1)} && \text{pentru } l \neq 0 \\ \Delta E^{(1)} &= \Delta E_1^{(1)} + \Delta E_3^{(1)} && \text{pentru } l = 0 \end{aligned}$$

Pentru orice l avem:

$$\begin{aligned} \Delta E_{nj}^{(1)} &= -\frac{m_0 c^2}{2} \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^4 \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right) = \\ &= E_n \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2 \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right) \end{aligned} \quad (8.46)$$

Acest termen coincide cu ultimul termen al relației (8.1). Corecțiile relativiste $\Delta E_{nj}^{(1)}$ la nivelele energetice depind de cele două numere cuantice n și j cu $j=1/2, 3/2, \dots, n-1/2$. Deoarece $j=l\pm 1/2$, fiecărei valori a lui j îi corespund două valori posibile ale lui l : $l=j\pm 1/2$ exceptând $j=n-1/2$ când $l=j-1/2=n-1$.

Este remarcabil faptul că, deși corecțiile $\Delta E_1^{(1)}$ și $\Delta E_2^{(1)}$ depind de n și l , corecția totală $\Delta E_{nj}^{(1)}$ depinde doar de n și j . Acest fapt este exemplificat în fig.8.1 pentru nivelul $n=2$ al hidrogenului.

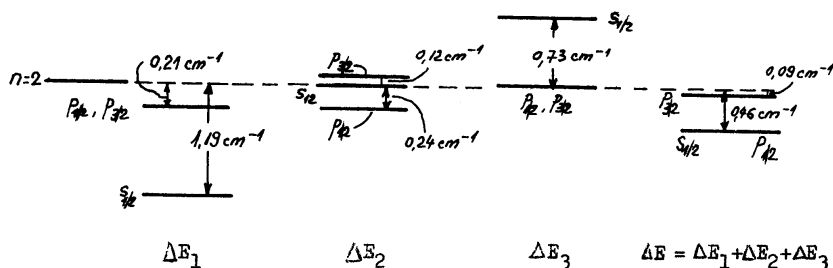


Figura 8.1: Despicarea nivelului $n=2$ al atomului de hidrogen.

Pe figură nivelele energetice rezultate din despicare sunt indicate cu ajutorul notației spectroscopice nlj .

Cele trei corecții $\Delta E_1^{(1)}$, $\Delta E_2^{(1)}$ și $\Delta E_3^{(1)}$, pentru atomii hidrogenoizi, au același ordin de mărime și de aceea trebuie să fie simultan considerate. În cazul atomilor cu mai mulți electroni, această trăsătură nu

mai este respectată, corecția $\Delta E_1^{(1)}$ fiind neglijabilă față de $\Delta E_2^{(1)}$ care determină ordinul de mărime al despicării de structură fină.

Adăugând corecția $\Delta E_{nj}^{(1)}$ la nivelele energetice E_n se obține formula nivelelor energetice ale atomilor hidrogenoizi:

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_{nj}^{(1)} = E_n \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (8.47)$$

Adică, pentru o valoare n dată energia depinde de j , dar nu depinde de l . Expresia (8.47) indică o despicare a nivelelor energetice nerelativiste E_n după valorile lui j . Degenerarea nivelelor energetice nerelativiste E_n dacă se ia în considerare spinul electronului este $2n^2$. Conform cu (8.47) degenerarea este parțial ridicată, întrucât nivelul se despică în n subnivele după cele n valori ale lui j ($1/2, 3/2, \dots, n-1/2$).

Această despicare a nivelelor energetice este numită despicarea de structură fină. Se obișnuiește să se spună că cele n subnivele E_{nj} formează o structură de multipleți (singleți, dubleți, tripleți, etc.). Putem acum înțelege de ce α este denumită constanta structurii fine - ea este cea care guvernează scala despicării.

În fig.8.2 sunt reprezentate primele 3 nivele E_{nj} pentru atomul de hidrogen. Diagrama prezintă atât nivelele nerelativiste E_n cât și despicarea de structură fină a lor. Este foarte important să remarcăm că, în conformitate cu (8.47), două stări cu aceleași numere cuantice n și j , dar cu valori ale lui $l=j\pm 1/2$ au aceeași energie. Acest fapt se poate remarca și pe fig... pentru stările $(2s_{1/2}, 2p_{1/2})$, $(3s_{1/2}, 3p_{1/2})$, $(3p_{3/2}, 3d_{3/2})$. Cum paritatea funcțiilor de undă este dată tot de $(-1)^l$, pentru fiecare valoare a lui j vor exista două clase de câte $(2j+1)$ soluții de paritate opusă $(-1)^{j+1/2}$ și $(-1)^{j-1/2}$ corespunzând valorilor $l=j+1/2$ și $l=j-1/2$, exceptând cazul cu $j=n-1/2$ pentru care există o singură clasă de soluții de aceeași paritate $(-1)^{n-1}$.

Această degenerare a nivelelor cu $l=j\pm 1/2$ este ridicată de efectele mici de electrodinamică cuantică, numite corecții radiative, cunoscute

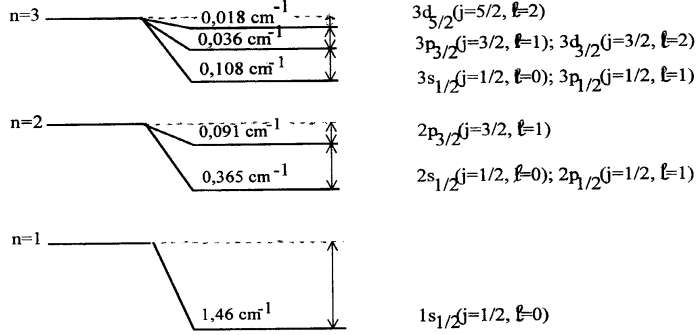


Figura 8.2: Despicarea de structură fină a nivelelor energetice $n=1$, $n=2$, $n=3$ ale atomilor de hidrogen.

ca deplasări Lamb.

Diferența dintre componentele extreme $j_1 = n - 1/2$ și $j_2 = 1/2$ ale multipletului de structură fină este conform cu (8.46):

$$\begin{aligned} \delta E(j_1 = n - 1/2, j_2 = 1/2) &= |E_n| (Z\alpha)^2 \frac{n-1}{n^2} = \\ &= \frac{\alpha^2 Z^4 (n-1)}{2n^4} u.a. \quad \text{cu } n \neq 1 \end{aligned} \quad (8.48)$$

iar diferența dintre nivelele energetice corespunzătoare valorilor $j_1 = l + 1/2$ și $j_2 = l - 1/2$ este:

$$\delta E(j_1 = l + 1/2, j_2 = l - 1/2) = |E_n| \frac{(Z\alpha)^2}{nl(l+1)} = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3 l(l+1)} \quad \text{cu } l \neq 0 \quad (8.49)$$

Ambele mărimi δE (8.48) și (8.49) pentru un atom, scad cu creșterea lui n (ca $1/n^3$) și cresc cu Z^4 de la un atom la altul.

8.2 Structura fină a liniilor spectrale

Folosind formula (8.47) a nivelelor energetice să calculăm frecvențele liniilor spectrale corespunzătoare radiațiilor emise la trecerea dintr-o stare (n', j') în starea (n, j) :

$$\begin{aligned}\omega_{n'j'nj} &= \frac{E_{n'j'} - E_{nj}}{\hbar} + \frac{E_{n'j'}^{(1)} - E_{nj}^{(1)}}{\hbar} = \\ &= \omega_{n'n} + \Delta\omega_{n'j'nj}\end{aligned}\quad (8.50)$$

în care $\omega_{n'n}$ este frecvența Bohr, iar $\Delta\omega_{n'j'nj}$ ste deplasarea de frecvență de structură fină corespunzătoare tranziției $(n'j') \rightarrow (nj)$.

Liniile spectrale datorate tranzițiilor $n'l'j' \rightarrow nlj$ între componentele de structură fină ale nivelelor $(n'l')$ și respectiv (nl) reprezintă un multiplet de linii. Multipletul de linii descrie structura fină a liniei spectrale de frecvență Bohr $\omega_{n'n}$. Numărul de componente dintr-un multiplet este determinat pe baza regulilor de selecție. Întrucât operatorul moment electric dipolar \vec{D} nu depinde de spin, regula de selecție pentru l , în aproximația dipolară rămâne aceeași:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (8.51)$$

din care rezultă că regula de selecție pentru numărul cuantic j ($j=l \pm 1/2$) este

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (8.52)$$

Folosind aceste reguli de selecție să urmărim tranzițiile posibile între nivelele $n'p$ și ns ale atomului de hidrogen; cu alte cuvinte să precizăm componentele multipletului liniei de frecvență Bohr $\omega_{n'n}$ (fig.8.3.a). Electronul atomului de hidrogen aflat în starea ns are $j=1/2$, deci în notația spectroscopică el se află în starea $nS_{1/2}$. Nivelul

$n'p$ se despică în două subnivele corespunzătoare celor 2 valori ale lui j : $n'P_{1/2}$ și $n'P_{3/2}$. Conform regulilor de selecție pot să apară două linii spectrale cu frecvențele $\omega_{n'1/2n1/2}$ și $\omega_{n'3/2n1/2}$ (fig. 8.3.b), linia de frecvență Bohr $\omega_{n'n}$ fiind de fapt un dublet.

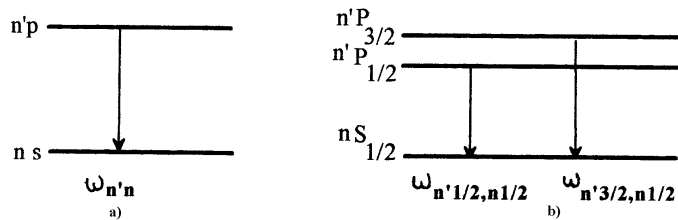


Figura 8.3: Despicarea de structură fină în tranziția $n'p \rightarrow n's$. a) linia spectrală $\omega_{n'n}$, b) structura fină a liniei spectrale.

Să considerăm acum un alt exemplu - linia H_α (6563 Å) din seria Balmer a atomului de hidrogen. Ea corespunde tranziției $n'=3$ $n=2$ (fig 8.4).

Cum nivelele energetice depind doar de n și j nivelul cu $n=2$ se despică în două subnivele cu ($n=2$ și $j=1/2$) și ($n=2$, $j=3/2$), iar nivelul cu $n'=3$ se despică în trei subnivele: ($n'=3$, $j=1/2$), ($n'=3$, $j=3/2$) și ($n'=3$, $j=5/2$).

Doar șapte tranziții între subnivelele rezultate la despicarea nivelelor cu $n=2$ și $n'=3$ respectă regulile de selecție: $3P_{1/2} \rightarrow 2S_{1/2}$ (d); $3P_{3/2} \rightarrow 2S_{1/2}$ (f); $3S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ (e); $3S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ (a); $3D_{5/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ (c); $3D_{3/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ (b); $3D_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ (g).

Deoarece nivelele energetice nu depind de l , stările cu aceleași n și j dar l diferit vor avea aceeași energie: ($2S_{1/2}$ și $2P_{1/2}$), ($3S_{1/2}$, $3P_{1/2}$); ($3P_{3/2}$, $3D_{3/2}$).

În consecință, vor fi doar cinci componente distincte ale liniei H_α , întrucât tranzițiile [$3S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$; $3P_{1/2} \rightarrow 2S_{1/2}$] și [$3D_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$; $3P_{3/2} \rightarrow 2S_{1/2}$] conduc doar la două linii: $\omega_e = \omega_d$ și $\omega_f = \omega_g$.

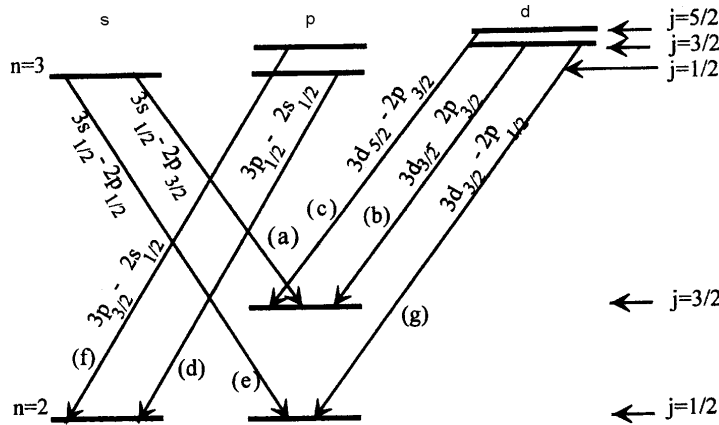


Figura 8.4: Despicarea de structură fină a liniei H_α din seria Balmer a atomului de hidrogen.

Pe de altă parte deoarece diferențele δE (8.48), (8.49) descresc rapid cu creșterea lui n , despicarea de structură fină a unei linii spectrale corespunzătoare tranziției $n' \rightarrow n$ ($n' \gg n$) este dată în special de despicarea de structură fină a nivelului inferior. De exemplu, în timp ce la hidrogen pentru $n=2$ $\delta E(j = 3/2, j = 1/2) = 0,365 \text{ cm}^{-1}$, pentru $n=3$ $\delta E(j = 3/2, j = 1/2) = 0,14 \text{ cm}^{-1}$ iar $\delta E(j = 5/2, j = 3/2) = 0,036 \text{ cm}^{-1}$. De aceea, practic, linia H_α a seriei Balmer este formată din două grupe de linii corespunzătoare tranzițiilor de descărcare pe subnivelele ($n=2, j=1/2$) și ($n=2, j=3/2$) distanța dintre cele două grupe de linii fiind aproximativ egală cu distanța dintre componentele de structură fină ale nivelului $n=2$ ($0,365 \text{ cm}^{-1}$).

Toate liniile seriei Balmer sunt formate din două grupe de linii: cu cât n' este mai mare, aproximarea liniei printr-un dublet este mai bună, întrucât contribuția la despicarea de structură fină datorată nivelului superior scade rapid cu creșterea lui n .

Pentru ionii hidrogenoizi, întrucât $\Delta E_{nj}^{(1)} \sim Z^4$, despicarea de structură fină este mult mai mare decât pentru hidrogen.

Compararea rezultatelor obținute pe baza formulei (8.47) a nivelelor energetice cu cele experimentale a relevat o concordanță bună. Pentru H și He totuși, deși punerea în evidență a liniilor de structură fină necesită măsurători de mare finețe, au fost sesizate (1934) abateri de la valorile teoretice ale frecvențelor calculate cu relația (8.50).

Cercetările experimentale minuțioase efectuate asupra liniei H_α a hidrogenului au remarcat existența nivelelor de energie $2S_{1/2}$ și $2P_{1/2}$ distincte și nu identice ca valoare cum prevedea teoria. Diferența de energie între cele două nivele energetice este aproximativ 10% din despicarea de structură fină a nivelului $n=2$.

Acest rezultat nu era însă suficient de credibil, din cauza limitării preciziei măsurătorilor din spectroscopia optică, de fenomenele de lărgire a liniilor spectrale (în special Doppler). Abia în 1947 Lamb, pe baza măsurătorilor de spectroscopie de microunde a demonstrat existența unei diferențe de energie, diferită de zero între nivelele $2S_{1/2}$ și $2P_{1/2}$.

8.3 Atomi cu un electron într-un câmp magnetic exterior

Am văzut deja, în paragraful (3.2) că, la introducerea atomilor într-un câmp magnetic exterior se produce o despicare a liniilor spectrale, procesul fiind cunoscut sub numele de efect Zeeman. Teoria clasică, considerând electronul ca punctiform, explică despicarea unei linii spectrale în trei componente (efect Zeeman normal), dar nu reușește să explice despicarea mai complexă a liniei spectrale (efect Zeeman anomal). Efectul Zeeman anomal se produce cu participarea spinului electronului, fapt ce explică incapacitatea teoriei clasice de a-l explica.

Pentru a calcula despicarea Zeeman a unei linii spectrale vom face apel la ecuația Schrödinger pe care o vom scrie pentru un atom aflat într-un câmp magnetic exterior.

Pentru aceasta să presupunem că atomul hidrogenoid se află într-un câmp magnetic \vec{B} presupus uniform, într-o regiune de dimensiunea atomului. Fie \vec{A} potențialul vector al câmpului.

Întrucât:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (8.53)$$

$$\text{și } \nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (8.54)$$

potențialul vector \vec{A} poate fi exprimat ca:

$$\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \quad (8.55)$$

Considerând că $\vec{B} \parallel Oz$, adică $\vec{B} = (0, 0, B)$, atunci componentele potențialului vector \vec{A} sunt: $(-yB/2, xB/2, 0)$. Am văzut că funcția clasică H pentru o particulă cu sarcina q aflată într-un câmp electromagnetic descris de potențialul scalar Φ și potențialul vector \vec{A} este dată de relația (7.19).

Ca urmare, dacă

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_e} + V \quad (8.56)$$

este funcția lui Hamilton pentru atomul hidrogenoid (cu nucleu infinit greu) în absența câmpului magnetic, atunci funcția lui Hamilton pentru atomul aflat în câmpul magnetic constant, de potențial vector \vec{A} este:

$$H = \frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.57)$$

Operatorul Hamilton asociat funcției clasice (8.57) este:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{i\hbar e}{m_e} \vec{A} \cdot \nabla + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.58)$$

în care s-a folosit (8.54).

Ecuția Schrödinger nerelativistă a atomului hidrogenoid aflat într-un câmp magnetic constant este:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{i\hbar e}{m_e} \vec{A} \cdot \nabla + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (8.59)$$

Hamiltonianul conține doi termeni dependenți de potențialul vector: unul liniar ($-\frac{i\hbar e}{m_e} \vec{A} \cdot \nabla$) și celălalt pătratic ($\frac{e^2 \vec{A}^2}{2m_e}$).

Folosind relația (8.55) termenul liniar în \vec{A} se poate exprima astfel:

$$-\frac{i\hbar e}{m_e} \vec{A} \cdot \nabla = -\frac{i\hbar e}{2m_e} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \nabla = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot \vec{L} \quad (8.60)$$

unde

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar(\vec{r} \times \nabla) \quad (8.61)$$

Printr-o substituție similară termenul pătratic în \vec{A} se scrie:

$$\frac{e^2 \vec{A}^2}{2m_e} = \frac{e^2}{8m_e} (\vec{B} \times \vec{r})^2 = \frac{e^2}{8m_e} [\vec{B}^2 \vec{r}^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2] \quad (8.62)$$

Putem face o evaluare a ordinului de mărime a celor doi termeni (8.60) și (8.62) ai hamiltonianului, dacă vom considera că r este de ordinul de mărime al razei Bohr pentru atomul de hidrogen (a_0) și $L \sim \hbar$. Cu aceste considerente raportul celor doi termeni este:

$$\frac{e^2 B^2 r^2 / 8m_e}{eBL/2m_e} \sim \frac{ea_0^2 B}{4\hbar} = B \cdot 10^{-6} \quad (8.63)$$

în care B este exprimat în tesla.

Cum câmpurile magnetice obținute în laborator nu depășesc 10 T, înseamnă că termenul pătratic în \vec{A} este neglijabil în comparație cu cel liniar în \vec{A} . De aceea, în ecuația (8.59) vom neglija termenul pătratic în \vec{A} .

Termenul (8.60) poate fi exprimat în funcție de momentul magnetic al electronului:

$$-\frac{i\hbar e}{m_e} \vec{A} \cdot \nabla = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot \vec{L} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = H'_1 \quad (8.64)$$

unde

$$\vec{\mu} = -\frac{e\vec{L}}{2m_e} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (8.65)$$

iar $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} J/T$ este magnetonul Bohr.

Dar aceasta este tocmai energia de interacțiune dintre momentul magnetic orbital al electronului și câmpul magnetic exterior \vec{B} , pe care o notăm cu H'_1 .

Dacă luăm în considerare spinul electronului, atunci în hamiltonianul (8.58) al atomului hidrogenoid trebuie să adăugăm un termen care să includă interacțiunea momentului magnetic de spin cu câmpul magnetic exterior \vec{B} . Această energie de interacțiune este:

$$H''_1 = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = (g\mu_B/\hbar) \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (8.66)$$

cu

$$\vec{\mu}_s = -g\frac{e}{2m_e} \vec{S} = -(g\mu_B/\hbar) \vec{S} \quad (8.67)$$

și g - raportul giromagnetic (Landé) care pentru electron este g=2.

Introducerea termenului corectiv H_1'' în hamiltonian impune luarea în considerare și a celorlalte corecții relativiste. Vom considera dintre aceste corecții relativiste doar pe cea datorată interacțiunii spin-orbită, neglijând corecția relativistă la energia cinetică întrucât, exceptând atomul de hidrogen, ea este cea care determină în principal despicarea de structură fină.

Cu aceste considerații hamiltonianul (8.58) poate fi scris astfel:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \xi(\vec{r})\vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (8.68)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.69)$$

este hamiltonianul atomului hidrogenoid în absența câmpului \vec{B} .

$$H_2 = \xi(\vec{r})\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (8.70)$$

$$H_1 = H_1' + H_1'' = \frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (8.71)$$

În consecință, ecuația Schrödinger independentă de timp, completă, pentru un atom cu un electron cu spin, aflat în câmpul \vec{B} se va scrie:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \xi(\vec{r})\vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}\right]\Psi(q) = E\Psi(q) \quad (8.72)$$

unde q este ansamblul coordonatelor spațiale și de spin, iar

$$\Psi(q) = \psi(\vec{r})\chi \quad (8.73)$$

Soluțiile acestei ecuații se obțin ușor în două cazuri limită, câmpuri magnetice puternice și slabe. Raportat la efectul Zeeman, câmpul magnetic este considerat intens dacă despicarea Zeeman este mai mare decât cea de structură fină, adică energia de interacțiune a atomului cu câmpul este mult mai mare decât energia de interacțiune spin - orbită: $\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \gg \xi(\vec{r})\vec{L} \cdot \vec{S}$

În mod corespunzător, câmpul magnetic slab reprezintă câmpul pentru care despicarea Zeeman e mult mai mică decât despicarea de structură fină, adică: $\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \ll \xi(\vec{r})\vec{L} \cdot \vec{S}$

8.3.1 Câmpuri magnetice intense. Efect Paschen - Back

Să considerăm, mai întâi, că atomul se află într-un câmp magnetic de intensitate foarte mare - *câmp hiperintens* - pentru care energia de interacțiune cu atomul este mult mai mare decât energia de interacțiune spin - orbită $\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \gg \xi(\vec{r})\vec{L} \cdot \vec{S}$.

Am văzut la structura fină a nivelelor energetice că: $\delta E(j_1 = l + 1/2, j_2 = l - 1/2) \sim \frac{Z^4}{n^3}$.

În cazul nivelului $n=2$ al unui atom hidrogenoid $\delta E \sim 0,365 Z^4 cm^{-1}$, pentru celelalte nivele cu $n>2$, δE scade ca $1/n^3$.

Luând $L_z \sim \hbar$, termenul H'_1 va fi de ordinul $0,4669 B cm^{-1}$. Pentru ca $H'_1 \gg H_2$ e necesar ca $B > Z^4(T)$. Chiar și pentru atomi hidrogenoizi cu Z mic, această condiție înseamnă câmpuri magnetice mari, greu de obținut în laborator.

Astfel de câmpuri sunt obținute în anumite condiții astrofizice, în unele stele.

Dacă atomul este introdus în câmpuri magnetice puternice, atunci în hamiltonianul (8.68) se poate neglija termenul H_2 .

$$H = H_0 + H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\mu_B B}{\hbar}(L_z + 2S_z) \quad (8.74)$$

iar ecuația (8.72) devine:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\mu_B B}{\hbar}(L_z + 2S_z)\right]\Psi(q) = E\Psi(q) \quad (8.75)$$

Soluțiile acestei ecuații se vor obține folosind teoria perturbațiilor staționare degenerate, considerând că H_1 este o perturbație a hamiltonianului H_0 al atomului hidrogenoid în absența câmpului ($H_1 \gg H_2$), dar pentru câmpuri B ce satisfac condiția (8.63) și condiția $B \gg Z^4(T)$ rămâne mic în comparație cu H_0

H_0 satisface ecuația de valori proprii:

$$H_0\Psi_{nlm_l m_s} = E_n\Psi_{nlm_l m_s} \quad (8.76)$$

sau, având în vedere (8.73) și faptul că H_0 acționează doar asupra coordonatelor spațiale, ecuația de valori proprii a lui H_0 (8.76) devine:

$$H_0\psi_{nlm_l} = E_n\psi_{nlm_l} \quad (8.77)$$

unde ψ_{nlm_l} sunt funcțiile de undă hidrogenoide în care $m=m_l$.

Funcțiile de undă $\Psi_{nlm_l m_s}$ sunt simultan funcții de undă proprii și ale operatorilor \vec{L}^2 , L_z și S_z , întrucât H_0 comută cu fiecare dintre ei:

$$\vec{L}^2\Psi_{nlm_l m_s} = \hbar^2 l(l+1)\Psi_{nlm_l m_s} \quad (8.78)$$

$$L_z\Psi_{nlm_l m_s} = \hbar m_l\Psi_{nlm_l m_s} \quad (8.79)$$

$$S_z\Psi_{nlm_l m_s} = \hbar m_s\Psi_{nlm_l m_s} \quad (8.80)$$

Ele formează un sistem complet de funcții de undă ortonormate. Corecția de energie, în aproximația de ordinul unu, la nivelele energetice neperturbate E_n este dată de:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Psi_{nlm_l m_s} | H_1 | \Psi_{nlm_l m_s} \rangle$$

în care înlocuind H_1 dat de (8.71) și folosind (8.79) și (8.80) obținem:

$$\Delta E_{m_l m_s}^{(1)} = \mu_B B(m_l + 2m_s) \quad (8.81)$$

Nivelul energetic E_n al atomului hidrogenoid atunci când el este introdus într-un câmp magnetic puternic B este, în aproximația de ordinul unu a teoriei perturbațiilor:

$$E_{n, m_l m_s} = E_n + \mu_B B(m_l + 2m_s) \quad (8.82)$$

cu $m_l = -l, \dots, l$ și $m_s = \pm 1/2$

Remarcăm că prezența câmpului exterior, fixând o direcție în spațiu, ridică degenerarea după m_l și m_s , despiciând fiecare nivel cu n fixat în $2(2l+1)$ nivele, dar păstrează degenerarea după l . În fig.8.5 este prezentată această despicare pentru cazul nivelului n al unui atom hidrogenoid. În acest caz nivelul se despică în 5 subnivele echidistante, întrucât nivelele ($m_l = 1, m_s = -1/2$) și ($m_l = -1, m_s = 1/2$) coincid.

Pentru a găsi numărul de componente în care se despică o linie spectrală atunci când atomul este introdus într-un câmp magnetic puternic, va trebui să găsim tranzițiile posibile între două nivele. În aproximația dipolară sunt posibile doar tranzițiile pentru care:

$$\Delta m_l = 0, \pm 1, \quad \text{iar} \quad \Delta m_s = 0 \quad (8.83)$$

Să considerăm linia spectrală de frecvență $\omega_{n'n}$ care în absența câmpului B corespunde tranziției $n' \rightarrow n$:

$$\omega_{n'n} = \frac{E_{n'} - E_n}{\hbar} \quad (8.84)$$

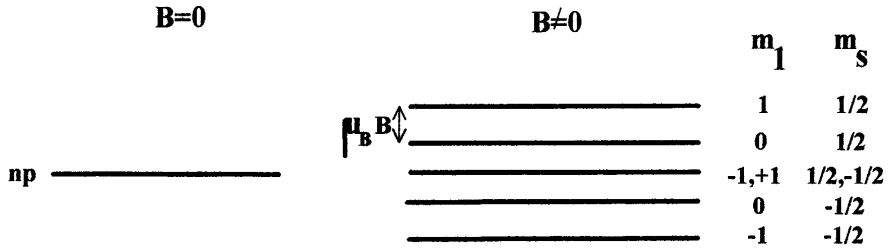


Figura 8.5: Despicarea nivelului np atunci când atomul este introdus în câmpul magnetic puternic B.

În prezența câmpului B nivelele energetice vor fi date de (8.82) și deci:

$$\omega_{n'l'm'_l m'_s n m_l m_s} = \frac{E_{n'l'm'_l m'_s} - E_{n m_l m_s}}{\hbar} = \omega_{n'n} + \frac{\mu_B B}{\hbar} (\Delta m_l + 2\Delta m_s) \quad (8.85)$$

În conformitate cu (8.83) sunt posibile trei tranziții electrice dipolare pentru ($\Delta m_l = 0$ și $\Delta m_l = \pm 1$).

Notând cu

$$\omega_L = \frac{\mu_B B}{\hbar} \quad (8.86)$$

frecvența Larmor, (8.85) se scrie ca:

$$\omega_{n'l'm'_l m'_s n m_l m_s} = \omega_{n'n} \pm \omega_L \Delta m_l \quad (8.87)$$

Componenta liniei spectrale corespunzătoare lui $\Delta m_l = 0$ coincide cu frecvența cu $\omega_{n'n}$ și este numită linie π , iar cele două componente corespunzând la $\Delta m_l = \pm 1$ sunt simetrice față de componenta π și sunt numite liniile σ (σ^\pm).

Despicarea unei linii spectrale în trei componente atunci când atomul este introdus într-un câmp magnetoc foarte intens a fost descoperită în 1912 de Paschen - Back și este cunoscută ca efect Paschen - Back (complet). Despicarea în trei componente este identică cu despicarea în efectul Zeeman normal.

Termenul de efect Zeeman normal a fost atribuit inițial despicării unei linii în trei componente și se referea la electronul *fără spin*. Cele trei linii sunt cunoscute ca tripletul Lorentz sau triplet Zeeman. Acest triplet poate fi observat nu numai la introducerea atomului în câmpuri magnetice puternice ci și la atomii cu mai mulți electroni atunci când spinul total este zero, astfel încât să nu existe interacție spin - orbită iar \vec{B} slab.

În fig.8.6 este considerată despicarea Paschen-Back a liniei ($n'p \rightarrow ns$) a unui atom hidrogenoid atunci când acesta este introdus într-un câmp magnetic puternic.

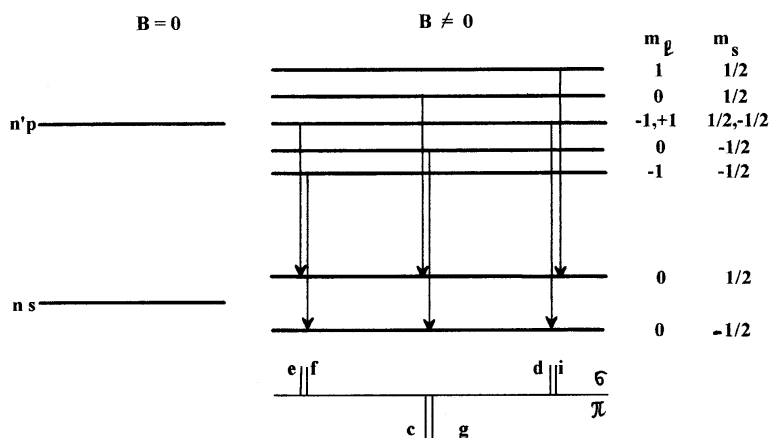


Figura 8.6: Despicarea Paschen-Back a liniei $n'p \rightarrow ns$ a unui atom hidrogenoid.

Deși sunt posibile șase tranziții între nivelele energetice despicate, cu $\Delta m_l = 0, \pm 1$ și $\Delta m_s = 0$, există doar trei frecvențe diferite, liniile formând de fapt un triplet (Lorentz). Componentele cu $\Delta m_l = \pm 1$ sunt componentele σ^\pm , iar cea cu $\Delta m_l = 0$ componenta π .

Polarizarea radiației

Să urmărim care este polarizarea componentelor (π, σ^\pm) care se obțin în urma despicării unei linii spectrale când atomul este introdus în câmp magnetic.

Pentru aceasta să calculăm viteza de tranziție în procesul de emisie spontană a unui foton, de polarizare $\hat{\varepsilon}$, în elementul de unghi solid $d\Omega$:

$$W_{ab}^{S,(d)} d\Omega = \frac{1}{2\pi\hbar c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \omega_{ba}^3 \left| \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} \right|^2 d\Omega = C(\omega_{ba}) \left| \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} \right|^2 d\Omega \quad (8.88)$$

cu

$$C(\omega_{ba}) = \frac{1}{2\pi\hbar c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \omega_{ba}^3 \quad (8.89)$$

Am văzut, în capitolul precedent, că o stare oarecare de polarizare $\hat{\varepsilon}$ poate fi exprimată cu ajutorul a doi vectori independenți \hat{e}_1 și \hat{e}_2 :

$$\hat{\varepsilon} = a_1 \hat{e}_1 + a_2 \hat{e}_2 \quad \text{cu } a_1^2 + a_2^2 = 1 \quad (8.90)$$

Cei doi vectori \hat{e}_1 și \hat{e}_2 formează împreună cu \hat{k} un sistem drept.

Să presupunem că direcția de propagare a undei electromagnetice (\hat{k}) este descrisă de unghiurile polare (θ și φ) (fig.8.7), iar vectorul \hat{e}_2 este situat în planul xOy. În aceste ipoteze avem:

$$\begin{aligned}
e_{1x} &= \cos \theta \cos \varphi & e_{2x} &= -\sin \varphi \\
e_{1y} &= \cos \theta \sin \varphi & e_{2y} &= \cos \varphi \\
e_{1z} &= -\sin \theta & e_{2z} &= 0
\end{aligned}
\tag{8.91}$$

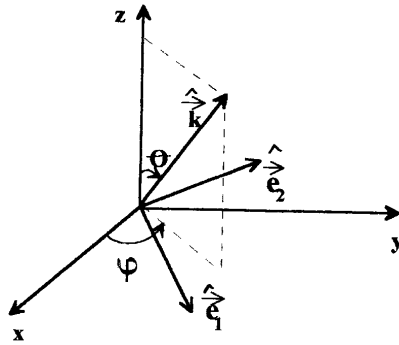


Figura 8.7: Sistemul drept format de vectorii \vec{k} , \vec{e}_1 și \vec{e}_2 .

Să calculăm acum care este viteza de tranziție pentru emisia spontană în unghiul solid $d\Omega$ a unui foton cu \vec{k} dat de (θ, φ) și vectorul de polarizare $\vec{\varepsilon}$.

Pentru componenta π , $\Delta m_l = 0$ și în conformitate cu (7.95) $x_{ba} = y_{ba} = 0$ și $z_{ba} \neq 0$.

Presupunem că $\vec{\varepsilon} = \vec{e}_1$, deci

$$\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} = (\vec{e}_1)_z \cdot z_{ba} = -\sin \theta z_{ba}
\tag{8.92}$$

În consecință, viteza de tranziție pentru componenta π va fi:

$$W_{ab}^{S,(d)} d\Omega = C(\omega_{ba}) \sin^2 \theta |z_{ba}|^2 d\Omega \quad (8.93)$$

Remarcăm că dacă:

$$\overset{\wedge}{\varepsilon} \equiv \hat{e}_2, \quad \hat{e}_2 \cdot \vec{r}_{ba} = (\hat{e}_2)_z z_{ba} = 0 \quad \text{și deci } W_{ab}^{S,(d)} = 0 \quad (8.94)$$

adică emisia unui foton cu polarizarea \hat{e}_2 are viteza de tranziție egală cu zero.

În conformitate cu (8.93) $W_{ab}^{S,(d)} = 0$ pentru $\theta = 0$ și $W_{ab}^{S,(d)} = C(\omega_{ba})(z_{ba})^2$ la $\theta = \pi/2$ adică linia π este absentă atunci când observarea se face paralel cu câmpul, dar apare într-o direcție perpendiculară pe câmpul magnetic exterior și este polarizată liniar ($\overset{\wedge}{\varepsilon} \equiv \hat{e}_1$) (fig 8.8) cu \hat{e}_1 în direcția axei Oz negativă.

Să urmărim acum polarizarea componentelor σ^\pm care apar în urma tranzițiilor în care se îndeplinește condiția $\Delta m_l = \pm 1$. Considerăm mai întâi linia σ^- pentru care $\Delta m_l = 1$.

În acest caz $z_{ba} = 0$ și $x_{ba} \neq 0$, $y_{ba} \neq 0$ și în conformitate cu (7.85 - 7.87) produsul scalar $\overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba}$ devine:

$$\begin{aligned} \overset{\wedge}{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} &= \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q^*(r_{ba})_q = \varepsilon_1^*(r_{ba})_1 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\overset{\wedge}{\varepsilon}_x - i\overset{\wedge}{\varepsilon}_y) \frac{1}{\sqrt{2}}(x_{ba} + iy_{ba}) \quad \text{pentru } \Delta m_l = +1 \end{aligned} \quad (8.95)$$

Pentru simplificarea calculelor să presupunem mai întâi că, $\overset{\wedge}{\varepsilon} \equiv \hat{e}_1$, în acest caz (8.95) devine, luând în considerare și (1003):

$$\frac{\hat{\varepsilon}}{\varepsilon} \cdot \vec{r}_{ba} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta e^{-i\varphi} \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{ba} + iy_{ba}) \quad (8.96)$$

Viteza de tranziție în procesul de emisie spontană a unui foton cu polarizarea $\frac{\hat{\varepsilon}}{\varepsilon} \equiv \frac{\hat{e}}{e}_1$ este:

$$W_{ab}^{S,(d)}(1)d\Omega = C(\omega_{ba}) \frac{1}{2} \cos^2 \theta \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{ba} + iy_{ba}) \right|^2 d\Omega \quad (8.97)$$

iar pentru emisia unui foton cu $\frac{\hat{\varepsilon}}{\varepsilon} \equiv \frac{\hat{e}}{e}_2$

$$W_{ab}^{S,(d)}(2)d\Omega = C(\omega_{ba}) \left| \frac{-i}{2} e^{-i\varphi} \right|^2 \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{ba} + iy_{ba}) \right|^2 d\Omega \quad (8.98)$$

Prin însumarea relațiilor (8.97) și (1010) se obține viteza de tranziție pentru emisia fotonilor ce formează linia σ^-

$$W_{ab}^{S,(d)}(\sigma^-)d\Omega = C(\omega_{ba}) \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{ba} + iy_{ba}) \right|^2 d\Omega \quad (8.99)$$

Dacă observarea se face în direcția $\theta = \pi/2$ atunci $e_{1x} = e_{1y} = 0$ ($z_{ba} \equiv 0$) în acest caz linia σ^- este polarizată liniar cu $\frac{\hat{\varepsilon}}{\varepsilon} \equiv \frac{\hat{e}}{e}_2$ situat în planul xOy. Dacă $\theta = 0$, atunci $\frac{\hat{\varepsilon}}{\varepsilon} = \vec{e}^D = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_1 - i\vec{e}_2)$ linia σ^- este polarizată circular dreapta, ceea ce corespunde emisieii unui foton cu helicitatea $-\hbar$.

Asemănător, viteza de tranziție pentru linia σ^+ corespunzătoare tranziției $\Delta m_l = -1$ este:

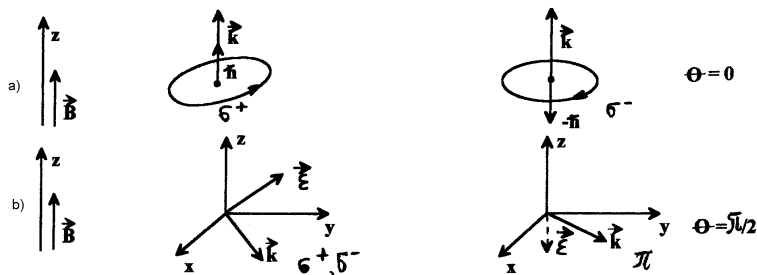


Figura 8.8: Polarizările fotonului emis a) paralel cu câmpul, b) perpendicular pe câmp.

$$W_{ab}^{S,(d)}(\sigma^+)d\Omega = C(\omega_{ba}) \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) \left| \frac{1}{\sqrt{2}}(x_{ba} - iy_{ba}) \right|^2 d\Omega \quad (8.100)$$

și de această dată, dacă observarea se face în direcția transversală pe câmp ($\theta = \pi/2$), atunci $\hat{\vec{\epsilon}} \equiv \hat{\vec{e}}_2$ linia σ^+ corespunde unei radiații polarizate liniar cu $\hat{\vec{\epsilon}}$ situat în planul xOy, iar dacă observarea se face paralel cu câmpul magnetic, $\hat{\vec{\epsilon}} = \vec{e}^S$, linia corespunde radiației polarizate circular la stânga, fotonul emis având helicitatea $+\hbar$.

Calculul vitezelor de tranziție W_{ab}^S pentru liniile π și σ^\pm conduce, în cazul observării transversale, la un raport al intensităților: $I_\pi : I_{\sigma^+} : I_{\sigma^-} = 2 : 1 : 1$.

Presupunem acum că atomul este introdus într-un *câmp magnetic intens*, cu intensitatea mai mică decât în cazul precedent, pentru care energia de interacțiune cu momentul magnetic al atomului devine comparabilă cu energia de interacțiune spin-orbită, dar rămâne mai mare decât aceasta.

În această situație, în hamiltonianul (8.68) termenul H_2 este suficient de mic pentru a putea fi considerat ca o perturbație, hamiltonianul neperturbat fiind de această dată $H_0 + H_1$. Nivelele energetice ale acestui hamiltonian sunt cele obținute anterior, fiind date de relația (8.82) $E_{n,l,m_l,m_s} = E_n + \mu_B B(m_l + 2m_s)$.

La această valoare a energiei trebuie să adăugăm corecția de energie datorată interacției spin - orbită. În aproximația de ordinul unu a teoriei perturbațiilor această corecție va fi dată de media lui H_2 pe stările neperturbate. Stările neperturbate sunt niște stări de tipul $\Psi_{nlsm_l m_s}$

$$\begin{aligned} \Delta E_{l,m_l,m_s}^{(1)} &= \langle nlsm_l m_s | \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | nlsm_l m_s \rangle = & (8.101) \\ &= \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^2(r) \xi(r) \langle lsm_l m_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | lsm_l m_s \rangle \end{aligned}$$

Clasic vorbind câmpul magnetic intens rupe cuplajul LS, fiecare din cele două momente cinetice \vec{L} și \vec{S} precesează independent în jurul direcției lui \vec{B} , astfel că media lui $\vec{L} \cdot \vec{S}$ este egală cu

$$\begin{aligned} &\langle lsm_l m_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | lsm_l m_s \rangle = \langle lsm_l m_s | L_x | lsm_l m_s \rangle \cdot \\ &\cdot \langle lsm_l m_s | S_x | lsm_l m_s \rangle + \\ &+ \langle lsm_l m_s | L_y | lsm_l m_s \rangle \langle lsm_l m_s | S_y | lsm_l m_s \rangle + & (8.102) \\ &+ \langle lsm_l m_s | L_z | lsm_l m_s \rangle \langle lsm_l m_s | S_z | lsm_l m_s \rangle \end{aligned}$$

Întrucât atunci când valoarea unei componente a momentului cinetic este fixată (în acest caz componenta z), valorile medii ale celorlalte componente sunt zero, se obține:

$$\begin{aligned} &\langle lsm_l m_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | lsm_l m_s \rangle = \langle lsm_l m_s | L_z | lsm_l m_s \rangle \langle lsm_l m_s | S_z | lsm_l m_s \rangle & (8.103) \\ &\cdot \langle lsm_l m_s | S_z | lsm_l m_s \rangle = m_l m_s \hbar^2 \end{aligned}$$

Notând cu:

$$\begin{aligned}\lambda_{nl} &= \int_0^\infty dr r^2 |R_{nl}(r)|^2 (r)\xi(r) = \\ &= -\frac{(Z\alpha)^2}{n\hbar^2} E_n \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)} \quad \text{pentru } l \neq 0 \\ 0 &\text{ pentru } l = 0\end{aligned}\quad (8.104)$$

și folosind (8.103), ecuația (8.101) devine:

$$\begin{aligned}\Delta E_{l,m_l,m_s}^{(1)} &= \lambda_{nl} m_l m_s \quad \text{pentru } l \neq 0 \\ 0 &\text{ pentru } l = 0\end{aligned}\quad (8.105)$$

Adică luarea în considerare a interacțiunii spin-orbită ridică degenerarea după l .

Energia totală a atomului aflat în câmp magnetic, în starea $|nlsm_l m_s\rangle$ se obține adăugând (8.105) la (8.82)

$$\begin{aligned}E_{nlsm_l m_s} &= E_n + \mu_B B(m_l + 2m_s) + \\ &+ \lambda_{nl} m_l m_s \quad \text{pentru } l \neq 0 \\ \text{și } E_n + \mu_B B(m_l + 2m_s) &\text{ pentru } l = 0\end{aligned}\quad (8.106)$$

În consecință, frecvența radiației emise la tranziția între două nivele $nlm_l m_s$ și $n'l'm'_l m'_s$ este:

$$\omega = \omega_{n'n} + \frac{\mu_B B}{\hbar} (\Delta m_l + 2\Delta m_s) + (\lambda_{n'l'} m'_l m'_s - \lambda_{nl} m_l m_s) / \hbar \quad (8.107)$$

Deoarece $m_s = m_{s'}$ și $\mu_B B / \hbar = \omega_L$, relația anterioară devine:

$$\omega = \omega_{n'n} + \omega_L \Delta m_l + (\lambda_{n'l} m_l' - \lambda_{nl} m_l) m_s / \hbar \quad (8.108)$$

Luarea în considerare a interacțiunii spin - orbită face ca nivelele cu diferite valori m_l , m_s să nu fie echidistante, despicarea liniei spectrale se va apropia doar de tripletul Zeeman deosebindu-se de el prin existența unei structuri fine la componentele tripletului. Această despicaire este cunoscută tot ca efect Paschen-Back, termenul al treilea în ecuația (8.108) fiind răspunzător de structura fină a liniilor Paschen-Back. Să considerăm ca exemplu tot linia $n'p \rightarrow ns$ (fig.8.9).

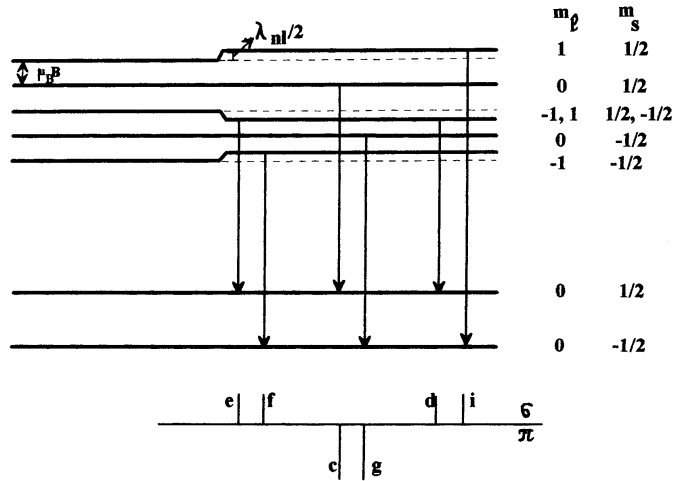


Figura 8.9: Efectul Paschen-Back al liniei $n'p \rightarrow ns$.

Prezența termenului $\lambda_{nl} m_l m_s$ în (8.106) modifică doar nivelele energetice cu $l \neq 0$, $m_l \neq 0$. În consecință, acest termen nu va modifica nivelul s iar la p doar subnivelele cu $m_l \neq 0$. Astfel subnivelul cu $m_l = 1$, $m_s = 1/2$ se modifică cu $(1/2)\lambda_{nl}$, iar cel cu $m_l = -1$,

$m_s = -1/2$ cu $(1/2)\lambda_{nl}$ în timp ce subnivelele suprapuse ($m_l = 1$, $m_s = -1/2$ respectiv $m_l = -1$, $m_s = 1/2$) cu $(-1/2)\lambda_{nl}$.

Componenta π își păstrează poziția, iar componentele σ^\pm sunt dubleți cu desplicarea egală cu λ_{nl} ; spre deosebire de câmpurile foarte intense (fig.67,,) în care (e, f), (c, g) și (d, i) coincid.

8.3.2 Câmpuri magnetice slabe. Efect Zeeman anomal

Când atomul este introdus într-un câmp magnetic slab pentru care energia de interacțiune cu atomul este mai mică decât energia de interacțiune spin-orbită atunci hamiltonianul neperturbat este:

$$H = H_0 + H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \xi(r)\vec{L} \cdot \vec{S} \quad (8.109)$$

cu nivelele energetice E_{nj} date de (8.47) iar perturbația este:

$$H_1 = \frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B B}{\hbar}(L_z + 2S_z) \quad (8.110)$$

Câmpul fiind slab se realizează cuplajul dintre \vec{L} și \vec{S} cu formarea momentului cinetic total al atomului

$$\vec{L} + \vec{S} = \vec{J} \quad (8.111)$$

Funcțiile de undă neperturbate Ψ_{nlsjm_j} sunt funcții proprii ale operatorilor H_0 , \vec{L}^2 , \vec{S}^2 , \vec{J}^2 și J_z dar nu sunt funcții proprii ale operatorilor L_z și S_z .

Folosind (8.111), ecuația (8.110) se poate pune sub forma:

$$H_1 = \frac{\mu_B B}{\hbar}(J_z + S_z) \quad (8.112)$$

Problema care rămâne acum de rezolvat este exprimarea operatorului S_z astfel încât să poată fi utilizate funcțiile de undă Ψ_{nlsjm_j} . Există mai multe căi de realizare a acestui lucru. Ne vom opri asupra uneia dintre ele. Ea pornește de la faptul că \vec{S} (deci și S_z) sunt operatori vectoriali. Orice operator vectorial \vec{V} are trei componente de-a lungul celor trei axe de coordonate: V_x, V_y, V_z . Acești trei operatori se transformă la rotația sistemului de coordonate la fel ca și componentele unui vector. Se poate arăta că între componentele V_x, V_y, V_z (V_j cu $j=1,2,3$) ale operatorului vectorial \vec{V} și componentele K_i , ($i = \overline{1,3}$) ale operatorului moment cinetic \vec{K} există relațiile de comutare:

$$[K_i, V_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}V_k \quad (8.113)$$

unde \vec{K} poate fi: \vec{L}, \vec{S} sau \vec{J} . Componentele K_i satisfac și ele relațiile de comutare:

$$[K_i, K_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}K_k \quad (8.114)$$

Folosind aceste relații de comutare (în care $\vec{K} = \vec{J}$) se verifică ușor că operatorul \vec{V} satisface ecuațiile:

$$\vec{J} \times \vec{V} + \vec{V} \times \vec{J} = 2i\hbar\vec{V} \quad (8.115)$$

$$\text{și } [\vec{J}^2, \vec{V}] = i\hbar[-\vec{J} \times \vec{V} + \vec{V} \times \vec{J}] \quad (8.116)$$

Folosind aceste două egalități se poate arăta că \vec{V} satisface identitatea:

$$[\vec{J}^2, [\vec{J}^2, \vec{V}]] = 2\hbar^2(\vec{J}^2\vec{V} + \vec{V}\vec{J}^2) - 4\hbar^2(\vec{V} \cdot \vec{J})\vec{J} \quad (8.117)$$

Să calculăm acum valoarea medie a egalității (8.117) pe stările $|nlsjm_j\rangle$, întrucât:

$$\langle nlsjm_j | [\vec{J}^2, [\vec{J}^2, \vec{V}]] | nlsjm_j \rangle = 0 \quad (8.118)$$

obținem:

$$\begin{aligned} & \langle nlsjm_j | \vec{J}^2 \vec{V} + \vec{V} \vec{J}^2 | nlsjm_j \rangle = \\ & = 2 \langle nlsjm_j | (\vec{V} \cdot \vec{J}) \vec{J} | nlsjm_j \rangle \end{aligned} \quad (8.119)$$

Deoarece

$$\vec{J}^2 |nlsjm_j\rangle = \hbar^2 J(J+1) |nlsjm_j\rangle \quad (8.120)$$

ecuația (8.119) devine:

$$\hbar^2 J(J+1) \langle nlsjm_j | \vec{V} | nlsjm_j \rangle = \langle nlsjm_j | (\vec{V} \cdot \vec{J}) \vec{J} | nlsjm_j \rangle \quad (8.121)$$

Dacă punem acum $\vec{V} \equiv \vec{S}$ în (8.121) și luăm componenta z obținem:

$$\hbar^2 J(J+1) \langle nlsjm_j | S_z | nlsjm_j \rangle = \langle nlsjm_j | (\vec{S} \cdot \vec{J}) J_z | nlsjm_j \rangle \quad (8.122)$$

În membrul drept înlocuim: $\vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2)$
astfel că:

$$\begin{aligned} & \langle nlsjm_j | S_z | nlsjm_j \rangle = \langle nlsjm_j | \left[\frac{1}{2} \frac{(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2) J_z}{\hbar^2 J(J+1)} \right] | nlsjm_j \rangle = \\ & = m_j \hbar \frac{J(J+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2J(J+1)} \end{aligned} \quad (8.123)$$

în care am folosit (8.120) și relațiile:

$$\begin{aligned}\vec{L}^2 |nlsjm_j\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |nlsjm_j\rangle \\ \vec{S}^2 |nlsjm_j\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |nlsjm_j\rangle \\ J_z |nlsjm_j\rangle &= \hbar m_j |nlsjm_j\rangle\end{aligned}\quad (8.124)$$

Putem acum calcula cu ajutorul relațiilor (8.112), (8.123) și (8.124) corecția la nivelele energetice E_{nj} ale hamiltonianului (8.109) în aproximația de ordinul unu a teoriei perturbațiilor

$$\Delta E_{m_j}^{(1)} = \langle nlsjm_j | \frac{\mu_B B}{\hbar} (J_z + S_z) | nlsjm_j \rangle = g \mu_B B m_j \quad (8.125)$$

unde:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2J(J+1)} \quad (8.126)$$

este numit factor giromagnetic sau Landé.

Energia totală a atomului cu un electron, aflat în câmp magnetic slab este, ținând seama de (8.47) și (8.125):

$$E_{njm_j} = E_n + \Delta E_{nj}^{(1)} + \Delta E_{m_j}^{(1)} = E_n \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] + g m_j \mu_B B \quad (8.127)$$

Câmpul magnetic slab în care este introdus atomul produce o despicare suplimentară a nivelelor energetice în $2J+1$ subnivele ridicând degenerarea după m_j la fel ca la electronul fără spin (despicarea Zeeman normală).

Din cauza factorului g nivelele nu mai sunt despărțite "normal" printr-o distanță $\mu_B B$. Despicierea în câmp magnetic slab este cunoscută ca despicierea Zeeman anomală. Termenul de anomal a fost introdus inițial pentru a se specifica despicierea mai complexă a liniei spectrale decât în cazul despiciării Zeeman normale (electron fără spin). Remarcăm că această despiciere anomală este produsă de spinul electronului.

Remarcăm că în stările orbitale pure ($s=0$) $g=1$ și despicierea devine normală, iar în stările de spin pure ($l=0$) $g=2$. Pentru atomii cu un electron $s=1/2$, iar $J=l+1/2$ respectiv $J=l-1/2$ astfel că g poate fi scris în forma:

$$g = \frac{J + 1/2}{l + 1/2} \quad (8.128)$$

Urmărind câteva din valorile lui g pentru câțiva termeni $g=2, 2/3, 4/3, 4/5$ și $6/5$ respectiv pentru termenii S, P_{1/2}, P_{3/2}, D_{3,2} și D_{5/2} remarcăm că distanța dintre două nivele Zeeman vecine (m_j, m_{j+1}) este mai mare decât în cazul electronului fără spin ($g=1$) pentru $J=l+1/2$ și mai mică pentru $J=l-1/2$. Despicierea liniei spectrale este mai complicată decât tripletul Lorentz.

Dacă $E_{n'j'm'_j}$ și E_{njm_j} sunt cele două nivele între care se face tranziția, atunci frecvența radiației emise este, în conformitate cu (8.127):

$$\omega_{n'j'm'_j n j m_j} = \frac{E_{n'j'm'_j} - E_{njm_j}}{\hbar} = \omega_{n'j'nj} + \frac{\mu_B B}{\hbar} (g'm'_j - gm_j) \quad (8.129)$$

tranzițiile posibile fiind cele care respectă regulile de selecție: $\Delta m_j = 0$ componente π și $\Delta m_j = \pm 1$ componente σ .

În fig.8.10 este prezentată despicierea Zeeman anomală a liniei $n'p \rightarrow ns$.

Cele două componente ale dubletului se despică în prezența câmpului în următoarele componente: D₁ în componentele a, b, c, d cu

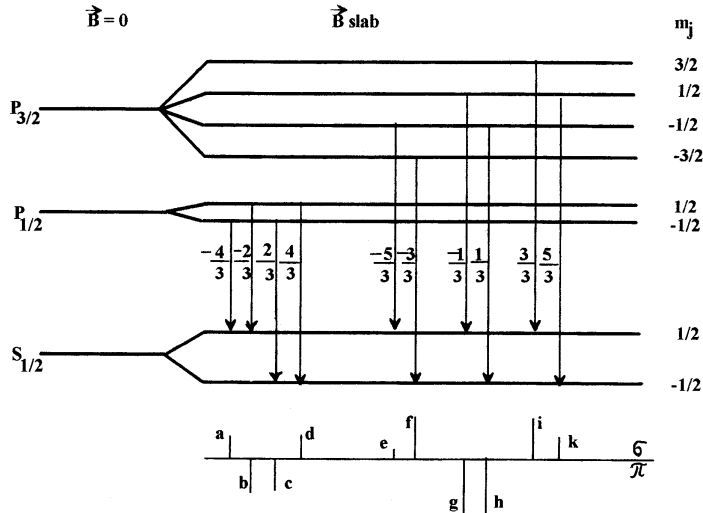


Figura 8.10: Despicarea Zeeman anomală a liniei $n'p \rightarrow ns$.

frecvențele $\omega_{n'j'n_j} + \omega_L(\pm 4/3, \pm 2/3)$, iar D_2 în e, f, g, h, i, k cu frecvențele $\omega_{n'j'n_j} + \omega_L(\pm 5/3, \pm 3/3, \pm 1/3)$ în total 10 componente (șase fiind componente σ și patru π). Pe figură intensitatea liniilor este proporțională cu lungimea segmentelor figurate.

8.3.3 Câmpuri intermediare

Tabloul despicării Zeeman este diferit atunci când atomul se află în câmp slab față de cazul în care atomul se află în câmp intens. De fapt, pe măsură ce se produce creșterea treptată a câmpului magnetic se produce și o modificare treptată a tabloului despicării liniei spectrale. Fenomenul de despicare în câmpuri intermediare este cunoscut tot sub numele de efect Paschen-Back. În câmpuri intermediare mărimea despicării în câmpul magnetic este de același ordin de mărime

cu despicarea de structură fină $\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \sim \xi(r)\vec{L} \cdot \vec{S}$

Distanțele dintre două subnivele vecine nu mai variază proporțional cu câmpul, diversele componente comportându-se diferit. Nu vom prezenta calculul complet și complicat al despicării în câmpuri intermediare, dar vom prezenta calitativ tabloul despicării în acest caz.

La trecerea de la câmpul slab (în care se realizează cuplajul $\vec{L} - \vec{S}$ și momentul cinetic total \vec{J} se conservă) la câmpuri intense (în care se rupe cuplajul $\vec{L} - \vec{S}$) \vec{J} nu se conservă, dar există o mărime care se conservă, proiecția totală a momentului cinetic pe direcția câmpului $\hbar m$.

În câmpuri slabe $m = m_j$ și nivelul se despică în $2J+1$ subnivele, în timp ce în câmpuri intense se conservă proiecția totală $m = m_l + m_s$ și nivelul se despică în $(2L+1)(2S+1)$ subnivele, numărul de subnivele fiind același și pentru un câmp slab și pentru un câmp intens. Pentru a realiza o corespondență între subnivelele în câmp slab și în câmp intens vom folosi pe lângă conservarea lui m și regula neintersectării nivelelor potrivit căreia subnivelele cu aceeași valoare a lui m nu se intersectează. Să urmărim tabloul despicării nivelelor energetice la trecerea de la câmpul slab la cel puternic în cazul concret al nivelului 2^2P (fig. 8.11).

În câmp slab nivelul $^2P_{1/2}$ se despică în două subnivele cu $m = m_j = -1/2$ și $1/2$, iar nivelul $^2P_{3/2}$ în patru subnivele cu $m = m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$, se obțin astfel $(2L+1)(2S+1)=3 \cdot 2 = 6$ subnivele (fig.8.10). În câmp intens se obțin tot 6 subnivele (fig.8.6), dar nivelele cu $(m_l = 1, m_s = -1/2$ și $m_l = -1, m_s = 1/2)$ coincid.

Remarcăm că există două subnivele cu același $m=m_j = -1/2$. Întrucât ele nu se pot intersecta, în câmpuri intermediare ele se transformă astfel: subnivelul superior cu $m_j = -1/2$ (aparținând nivelului $^2P_{3/2}$ se transformă în nivelul cu $m_l = -1$ și $m_s = 1/2$, iar subnivelul inferior cu $m_j = -1/2$ aparținând termenului $^2P_{1/2}$ se transformă în subnivelul cu $m_l = 0$ și $m_s = -1/2$. Lucrurile se întâmplă analog cu

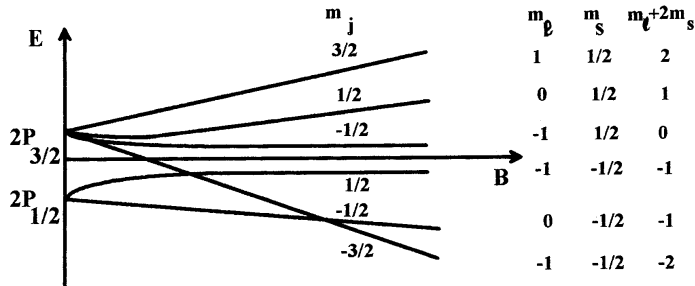


Figura 8.11: Dependența energiei termenului P de câmpul magnetic.

nivelele cu $m_j = 1/2$, ele se transformă în câmpuri intense în nivelele cu $(m_l = 0, m_s = 1/2)$ cel superior, respectiv $(m_l = -1, m_s = -1/2)$ cel inferior. Nivelele cu $m_j = -3/2$ respectiv $3/2$ se transformă în nivelele cu $(m_l = -1, m_s = -1/2)$, $(m_l = 1, m_s = 1/2)$.

În fig.8.12 este prezentată modificarea tabloului de despicare a liniilor spectrale atunci când câmpul se modifică de la un câmp slab la un câmp intens.

Se consideră patru valori ale intensității câmpului magnetic comparate cu despicarea de structură fină dintre două nivele vecine ΔE_{nj} . În fig.74A, câmpul magnetic satisface condiția $\mu_B B = (1/10)\Delta E_{nj}$, în fig.74B $\mu_B B = (1/2)\Delta E_{nj}$, în fig.74C $\mu_B B = \Delta E_{nj}$ iar în ultima figură 74D $\mu_B B = 2\Delta E_{nj}$.

Cu alte cuvinte, fig.74A corespunde despicării în câmp slab, 74D despicării în câmp intens, iar 74B și C despicării în câmp intermediar. Se remarcă atenuarea intensității până la dispariția componentelor externe a b h k odată cu trecerea de la câmpul slab la câmpul intens. De asemenea, în timp ce fig.74A reliefează clar componentele de structură fină, în celelalte figuri ea este estompată treptat astfel că în fig74D este aproape un triplet Lorentz (liniile b și h sunt cu intensitatea extrem

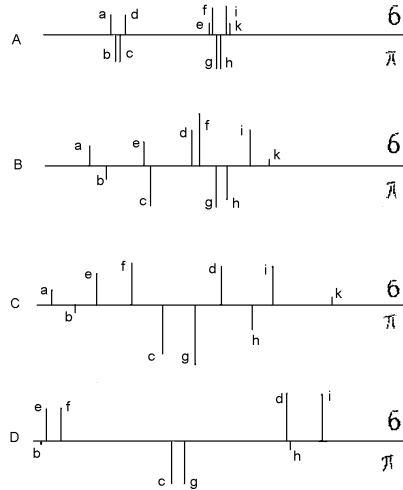


Figura 8.12: Despicarea liniei spectrale în câmp magnetic când câmpul se modifică de la slab la intens.

de scăzută).

Schema despicării prin efect Paschen-Back (în câmpuri medii) este de asemenea liniară ca și la efectul Zeeman anomal (câmp slab) și a efectului Zeeman "normal" adică efect Paschen-Back complet (în câmp intens).

Capitolul 9

Atomi cu doi electroni

Începem studiul atomilor cu mai mulți electroni cu cel mai simplu atom din această categorie - atomul cu doi electroni. Înțelegem prin atom cu doi electroni atomul (ionul) cu sarcina nucleară Ze și doi electroni. Exemple: ionul negativ H^{-} ($Z = 1$), atomul neutru de heliu ($Z=2$), ionul Li^{+} ($Z = 3$), etc.

Rezultatele obținute în studiul atomului de heliu vor fi utile în înțelegerea diferitelor aproximații ce se folosesc la atomii cu mai mult de doi electroni.

9.1 Sisteme de particule identice

Studiul atomilor cu mai mulți electroni necesită cunoașterea proprietăților specifice sistemelor de particule identice. Sistemul de particule identice reprezintă sistemul format din particule cu aceleași caracteristici fizice: masă, sarcină, spin, etc. aflate în aceleași condiții (câmp extern, prezența altor particule etc.). De exemplu un sistem de electroni sau un sistem de protoni reprezintă sisteme de particule identice.

Spre deosebire de mecanica clasică, în mecanica cuantică sistemele

de particule identice posedă proprietăți particulare ce decurg din principiul indiscernabilității particulelor identice. În conformitate cu acest principiu: într-un sistem de particule identice sunt posibile tranziții (schimburi între particule) ce conduc la stări indiscernabile experimental.

În mecanica clasică particulele se mișcă pe traiectorii bine definite (fig.9.1a) care permit printr-o "etichetare" a particulelor menținerea "individualității" particulelor și deci posibilitatea de a le distinge.

În mecanica cuantică noțiunea de traiectorie a particulei își pierde sensul și, ca urmare, particula cuantică își pierde complet "individualitatea". Particulele identice sunt deci în mecanica cuantică complet indiscernabile. Să considerăm ca exemplu ciocnirea a două particule identice (să presupunem α). Dacă înainte de ciocnire, particulele au fost localizate la un anumit moment de timp, separat una de alta, în momentele ulterioare de timp pachetele de undă care reprezintă cele două particule în mișcare se lărgesc și se suprapun astfel că distingerea celor două particule separat este imposibilă (fig.9.1b).

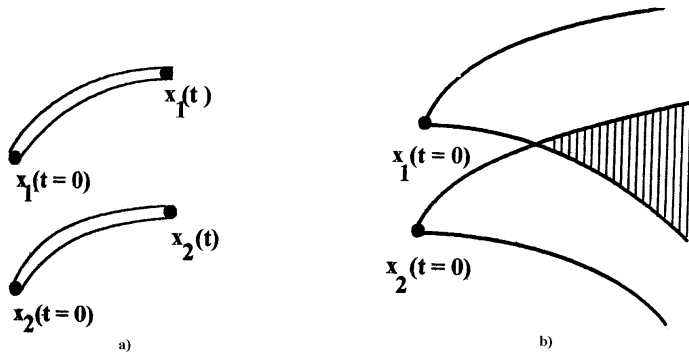


Figura 9.1: Discernabilitatea particulelor după pozițiile lor spațiale: a) clasic, b) cuantic

Pentru a găsi proprietățile care decurg din principiul indiscernabilității particulelor identice să considerăm un ansamblu de N particule identice. Fie q_k ansamblul coordonatelor: de poziție (x_k, y_k, z_k) și de spin (s_k) ale particulei k și m masa unei particule. Hamiltonianul sistemului format din cele N particule identice este:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \sum_{k=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k + U(q_k, t) \right] + \sum_{k>j=1}^N W(q_k, q_j, t) \quad (9.1)$$

unde $U(q_k, t)$ este energia particulei k într-un câmp exterior, iar $W(q_k, q_j, t)$ energia de interacțiune a particulei k cu particula j a sistemului.

Particulele sistemului fiind identice, U este aceeași pentru orice particulă a sistemului, iar W pentru orice pereche de particule ale sistemului.

Dacă în hamiltonianul (9.1) permutăm coordonatele particulei k (q_k) cu coordonatele particulei j (q_j) aceasta înseamnă permutarea termenilor corespunzători din hamiltonian și, ca urmare, acesta nu se modifică.

$$H(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = H(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) \quad (9.2)$$

Putem spune deci, că hamiltonianul unui sistem de particule identice este invariant (simetric) în raport cu o permutare a coordonatelor spațiale și de spin ale unei perechi oarecare de particule.

Fie P_{kj} operatorul de permutare a particulelor k și j , el indică interschimbarea coordonatelor q_k și q_j . Acțiunea operatorului de permutare P_{kj} asupra hamiltonianului (9.1) va fi:

$$P_{kj}H(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = H(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) =$$

$$= H(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)P_{kj} \quad (9.3)$$

în care s-a folosit (9.2).

Observăm că operatorul de permutare comută cu hamiltonianul sistemului de particule identice:

$$[P_{kj}, H] = 0 \quad (9.4)$$

Fie $\psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$ funcția de undă a sistemului de N particule identice, care satisface ecuația Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)}{\partial t} = H(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \cdot \psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \quad (9.5)$$

Aplicând operatorul de permutare ambilor membri ai ecuației (9.5) obținem:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(P_{kj}\psi) = P_{kj}(H\psi) = H(P_{kj}\psi) \quad (9.6)$$

Am obținut astfel că, dacă $\psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$ este soluția ecuației Schrödinger atunci și

$$\psi' = P_{kj}\psi = \psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) \quad (9.7)$$

este tot o soluție a ecuației Schrödinger. Deci atât ψ cât și ψ' reprezintă stări posibile ale sistemului. În conformitate cu principiul indiscernabilității particulelor, cele două stări ψ și ψ' sunt indiscernabile între ele.

Cu alte cuvinte, pentru sistemele de particule identice sunt posibile doar stări care nu se modifică când două particule se interschimbă.

Pe de altă parte dacă cele două funcții de undă ψ și ψ' reprezintă aceeași stare a sistemului, atunci ele nu pot diferi între ele decât printr-un factor constant λ :

$$\psi'(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \lambda\psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \quad (9.8)$$

sau folosind operatorul de permutare P_{kj} :

$$P_{kj}\psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \lambda\psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \quad (9.9)$$

Dar ecuația (9.9) reprezintă ecuația de valori proprii a operatorului P_{kj} , $\psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$ este funcția proprie corespunzând valorii proprii λ .

Acționând încă o dată cu P_{kj} asupra egalității (9.9)

$$P_{kj}^2\psi = \lambda P_{kj}\psi = \lambda^2\psi = \psi \quad (9.10)$$

se reobține ψ ; adică acțiunea operatorului P_{kj}^2 asupra funcției ψ o lasă nemodificată.

Din relația (9.10) rezultă că:

$$\lambda^2 = 1 \quad (9.11)$$

sau că valorile proprii ale operatorului P_{kj} sunt:

$$\lambda = \pm 1 \quad (9.12)$$

Funcțiile de undă proprii ale operatorului P_{kj} vor fi, fie funcții care rămân invariante la o permutare a coordonatelor particulelor k, j ($\lambda = +1$), fie își schimbă semnul ($\lambda = -1$).

Funcțiile de undă ce corespund valorii proprii $\lambda = 1$:

$$\begin{aligned}
P_{kj}\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) &= \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \\
&= \psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \quad (9.13)
\end{aligned}$$

sunt numite funcții de undă simetrice la permutarea P_{kj} .
 Funcțiile de undă ce corespund valorii proprii $\lambda = -1$:

$$\begin{aligned}
P_{kj}\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) &= \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \\
&= -\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \quad (9.14)
\end{aligned}$$

sunt numite funcții de undă antisimetrice la permutarea P_{kj} .

Stările unui sistem de N particule identice trebuie deci să fie descrise prin funcții de undă $\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$ care sunt fie simetrice la permutarea unei perechi de particule, fie antisimetrice, oricare ar fi această pereche. Funcția de undă nu poate fi simetrică pentru o parte dintre particulele sistemului și antisimetrică pentru restul particulelor sistemului.

În natură nu există deci, decât două tipuri de stări pentru a descrie sistemele de particule identice:

simetrice pentru toate particulele

$$P_{kj}\psi_s = \psi_s \quad \text{oricare ar fi } k \text{ și } j \quad (9.15)$$

și *antisimetrice* pentru toate particulele

$$P_{kj}\psi_a = -\psi_a \quad \text{oricare ar fi } k \text{ și } j \quad (9.16)$$

Se poate demonstra că nu pot exista tranziții între stările ψ_s și ψ_a .

Generalizând, în sistemul format din N particule identice se pot realiza N! permutări ale variabilelor q_1, \dots, q_N . Fie P permutarea care înlocuiește q_1 prin q_{p_1} , q_2 prin q_{p_2} , ..., q_N prin q_{p_N} . Rezultatul acțiunii operatorului de permutare P asupra funcției de undă este:

$$P\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \psi(q_{p_1}, q_{p_2}, \dots, q_{p_N}) \quad (9.17)$$

Operatorul de permutare P comută cu hamiltonianul sistemului:

$$[P, H] = 0 \quad (9.18)$$

O permutarea este numită pară sau impară după cum numărul de interschimburi în sistemul de N particule identice este par sau impar.

Deoarece operatorii de permutare a două particule: P_{kj} și P_{ki} ($i \neq j$) nu comută între ei, cei N! operatori de permutare nu comută (excepând caul N=2). De aceea funcțiile de undă proprii $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ ale lui H nu sunt, în general, funcții de undă proprii ale celor N! operatori de permutare P.

Există totuși, în mod excepțional, două stări care sunt funcții de undă proprii și ale lui H și ale celor N! operatori de permutare.

Una dintre aceste stări este cea *total simetrică* $\psi_s(q_1, \dots, q_N)$ ce satisface pentru o pereche oarecare de particule (k,j) relația (9.15), iar pentru o permutare P a tuturor particulelor sistemului relația:

$$P\psi_s(q_1, \dots, q_N) = \psi_s(q_{p_1}, \dots, q_{p_N}) = \psi_s(q_1, \dots, q_N) \quad (9.19)$$

Cealaltă stare este *total antisimetrică* $\psi_a(q_1, \dots, q_N)$, ea satisface pentru interschimbul stărilor a două particule oarecare k și j relația (9.16), iar pentru permutarea P a tuturor particulelor relația:

$$\begin{aligned} P\psi_a(q_1, \dots, q_N) &= \psi_a(q_{p_1}, \dots, q_{p_N}) & (9.20) \\ &= \psi_a(q_1, \dots, q_N) \text{ pentru o permutare pară} \\ &= -\psi_a(q_1, \dots, q_N) \text{ pentru o permutare impară} \end{aligned}$$

Aceste două tipuri de stări: simetrice și antisimetrice sunt suficiente pentru a descrie toate tipurile de particule identice existente în natură (postulatul de simetrizare).

Tipul de clasă (simetrică sau antisimetrică) căreia îi aparțin stările unui sistem de particule identice este determinat doar de natura particulelor care alcătuiesc sistemul.

Există următoarea regulă care dă apartenența la una din cele două clase: dacă spinul particulelor este cuantificat printr-un număr semi-întreg

$$s = k \text{ cu } k=1/2, 3/2, 5/2 \quad (9.21)$$

atunci ele sunt descrise prin funcții total antisimetrice și particulele se numesc particule Fermi sau fermioni. Dacă spinul particulelor este cuantificat printr-un număr s întreg

$$s = k \text{ cu } k=0, 1, 2, \dots \quad (9.22)$$

atunci ele sunt descrise de funcții de undă total simetrice.

Particulele se numesc particule Bose sau bosoni. Din categoria fermionilor fac parte: electronul, protonul, neutronul, mezonii μ , hiperonii, neutrinii și antiparticulele lor, în timp ce din clasa bosonilor fac parte: fotonul, mezonii π și k , etc.

Apartenența unei particule compuse din mai multe particule elementare (atomul, nucleul atomic, etc.) la una din cele două clase este stabilită (atâta timp cât particula compusă nu se dezintegrează) de valoarea spinului său total.

Particulele formate dintr-un număr par de fermioni elementari se vor comporta ca bosoni, în timp ce particulele formate dintr-un număr impar de fermioni se vor comporta ca fermioni. Să luăm de exemplu particula alfa, ea este compusă din 2 protoni și 2 neutroni, ceea ce înseamnă în total 4 fermioni, deoarece spinul particulei alfa este zero ea se comportă ca o particulă Bose. Funcția de undă ce descrie particula va fi antisimetrică în raport cu permutarea protonilor și antisimetrică la permutarea neutronilor, astfel că în ansamblu ea va fi simetrică. În

schimb, un nucleu cu un număr impar de nucleoni se va comporta ca un fermion.

Afirmația potrivit căreia un sistem de fermioni identici trebuie să fie descris printr-o funcție *total antisimetrică* în raport cu ansamblul coordonatelor spațiale și de spin reprezintă de fapt formularea generală a principiului de excluziune al lui Pauli.

În forma sa elementară principiul lui Pauli se enunță astfel: într-un sistem dat nu poate exista mai mult decât un electron în una și aceeași stare cuantică.

Să presupunem în continuare că sistemul este format din N particule identice care *nu interacționează* între ele. Fie $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ funcțiile de undă ale stărilor staționare în care se pot găsi separat particulele sistemului. Vrem să exprimăm funcția de undă care descrie sistemul celor N particule identice cu ajutorul funcțiilor de undă uniparticulă.

Fie $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$ numerele care indiciază stările în care se pot găsi diversele particule ale sistemului (este posibil ca unii indici să se repete).

Pentru un sistem de bosoni funcția de undă $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ se exprimă ca o sumă de produse de tipul:

$$\psi_{\alpha_1}(q_1)\psi_{\alpha_2}(q_2)\dots\psi_{\alpha_N}(q_N) \quad (9.23)$$

cu toate permutările posibile ale indicilor distincți, astfel ca funcția totală să satisfacă proprietatea de simetrie obligatorie tipului de particule.

Să scriem mai întâi această funcție pentru un sistem de două particule (bosoni) ce se găsesc în stările $\alpha_1 \neq \alpha_2$:

$$\Psi_s(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{\alpha_1}(q_1)\psi_{\alpha_2}(q_2) + \psi_{\alpha_1}(q_2)\psi_{\alpha_2}(q_1)) \quad (9.24)$$

Factorul $1/\sqrt{2}$ este introdus pentru normarea lui $\Psi_s(q_1, q_2)$, funcțiile $\psi_{\alpha_1}, \psi_{\alpha_2}$ sunt ortonormate.

În cazul general, în care sistemul este format din N bosoni funcția de undă normată este:

$$\Psi_s(q_1, q_2, \dots, q_N) = \left(\frac{N_1! N_2! \dots N_N!}{N!} \right)^{1/2} \sum \psi_{\alpha_1}(q_1) \psi_{\alpha_2}(q_2) \dots \psi_{\alpha_N}(q_N) \quad (9.25)$$

sumarea se face pe toate permutările indicilor $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$ distincti. N_i indică numărul indicilor cu aceeași valoare α_i , deci $\sum N_i = N$.

Pentru un sistem de fermioni identici funcția de undă este o combinație antisimetrică de produse de tipul (9.23).

În cazul sistemului cel mai simplu, format din doi fermioni identici funcția de undă totală este:

$$\Psi_a(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\alpha_1}(q_1) \psi_{\alpha_2}(q_2) - \psi_{\alpha_1}(q_2) \psi_{\alpha_2}(q_1)) \quad (9.26)$$

iar, dacă sistemul este format din fermioni identici:

$$\Psi_a(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{\alpha_1}(q_1) & \psi_{\alpha_1}(q_2) & \dots & \psi_{\alpha_1}(q_N) \\ \psi_{\alpha_2}(q_1) & \psi_{\alpha_2}(q_2) & \dots & \psi_{\alpha_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\alpha_N}(q_1) & \psi_{\alpha_N}(q_2) & \dots & \psi_{\alpha_N}(q_N) \end{pmatrix} \quad (9.27)$$

Permutarea a două particule înseamnă schimbarea a două coloane ceea ce atrage schimbarea semnului determinantului, în concordanță cu proprietatea de simetrie a lui Ψ_a .

De asemenea, dacă doi indici α_i și α_j sunt identici, determinantul are două linii identice și este egal cu zero, iar dacă toți indicii $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$ sunt diferiți, determinantul este diferit de zero. Expresia (9.27) a lui Ψ_a respectă principiul de excluziune al lui Pauli.

La studiul atomilor cu mai mulți electroni pe noi ne va interesa, cu precădere, comportarea sistemelor de fermioni (electroni). Acest studiu este guvernat de existența principiului de excluziune Pauli (sistemele de electroni nu pot exista în natură decât în stări descrise de funcții de undă total antisimetrice). Dacă la electronii atomici interacțiunea dintre momentul orbital și cel de spin este neglijabilă, funcția de undă completă se scrie ca un produs între funcția de undă dependentă doar de coordonatele spațiale (\vec{r}_i) și funcția de undă dependentă de coordonatele de spin (s_i)

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\chi(s_1, \dots, s_N) \quad (9.28)$$

Principiul de excluziune reclamă ca funcția de undă completă $\Psi(q_1, \dots, q_N)$ să fie antisimetrică atât în raport cu coordonatele spațiale cât și în raport cu variabilele de spin. Cum și Φ și χ pot fi simetrice sau antisimetrice funcția de undă Ψ va fi simetrică în două cazuri:

$$\Psi_s^{(1)} = \Phi_s\chi_s, \quad \Psi_s^{(2)} = \Phi_a\chi_a \quad (9.29)$$

Funcția de undă total antisimetrică va fi rezultatul a două combinații:

$$\Psi_a^{(1)} = \Phi_s\chi_a \quad \text{și} \quad \Psi_a^{(2)} = \Phi_a\chi_s \quad (9.30)$$

funcțiile de undă $\Psi_a^{(1)}$ și $\Psi_a^{(2)}$ vor fi utilizate în continuare la studiul atomului cu doi electroni, explicitând pe $\Phi_{s,a}$ și $\chi_{s,a}$.

9.2 Spectrul atomului de heliu. Ortohelium și parahelium

Începem studiul atomului de heliu prin prezentarea spectrului său. Particularitatea esențială a spectrului heliului o constituie existența în

dublu exemplar a seriilor spectrale (care, de altfel, sunt aceleași cu cele ce le vom întâlni la metalele alcaline: principală, fină, fundamentală și difuză). Cele două tipuri de serii spectrale diferă prin structura lor. În timp ce într-un tip de serii spectrale liniile sunt normale (singlet), în celălalt tip liniile sunt formate din trei componente (tripleți). Cea mai cunoscută linie din spectrul heliului linia globală D_3 este de fapt un triplet cu lungimile de undă 5875,963 Å, 5875,643 Å și 6875,601 Å.

Existența acestor două tipuri de serii spectrale a făcut ca, la început, în spectroscopie să se considere că heliu este un amestec de două elemente: unul care dă seria formată din tripleți și care a fost numit ortoheliu, în timp ce celălalt dă seriile spectrale formate din singleți și a fost numit paraheliu.

Ipoteza existenței celor două tipuri de heliu: orto și para era susținută și de absența liniilor de intercombinație între nivelele de energie singlet și triplet.

Această ipoteză s-a dovedit a fi falsă. Vom vedea că apariția celor două tipuri de serii spectrale este o consecință a indiscernabilității celor doi electroni ai heliului. Absența liniilor de intercombinație este o consecință a regulii de selecție, care în cazul interacțiunii spin-orbită neglijabile, interzice în aproximația electrică dipolară tranzițiile radiative între stările singlet și triplet (liniile de intercombinație). Interacțiunea spin - orbită este neglijabilă pentru atomi cu Z mic ($Z \lesssim 40$). Ca urmare în spectroscopul tuturor atomilor (ionilor) cu doi electroni și cu $Z \lesssim 40$ se constată existența a două sisteme de nivele aproape independente.

În fig.9.2 este prezentată schema primelor nivele energetice (singlet și triplet) cât și liniile spectrale pentru atomul de heliu. Scara energetică a fost aleasă astfel ca valoarea $E=0$ să corespundă energiei de ionizare a unui electron al atomului de heliu, iar valorile energetice ale stărilor dublu excitate să fie pozitive în această scară.

Nivelele energetice monoexcitate sunt de forma $1snl$. În limbaj spectroscopic nivelele energetice sunt numite termeni spectrale și sunt

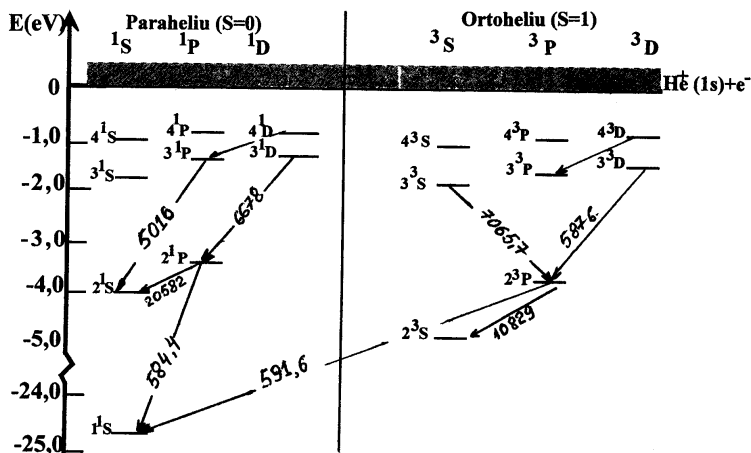


Figura 9.2: Spectrul energetic al atomului de heliu monoexcitat (lungimile de undă sunt în Å).

notate prin simbolul ^{2S+1}L unde L este numărul cuantic al momentului cinetic orbital total, iar S numărul cuantic al momentului cinetic de spin total al celor doi electroni.

La fel ca la atomii hidrogenoizi valorilor lui L (0, 1, 2, 3, 4, 5) li se atașează simbolurile (S, P, D, F, G, H).

Dacă \vec{L}_1 și \vec{L}_2 sunt momentele cinetice orbitale ale celor doi electroni ai atomului de heliu atunci momentul cinetic orbital total al atomului este $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$, iar valoarea proprie a lui \vec{L}^2 este $\hbar^2 L(L+1)$, iar a lui L_z este $M_L \hbar$ cu M_L luând valorile: $-L, -L+1, \dots, 0, \dots, L$.

Indicele $2S+1$ este numit multiplicitatea termenului. Pentru atomul cu doi electroni: $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ cu $\hbar^2 S(S+1)$ valoarea proprie a lui \vec{S}^2 și cu $S = |S_1 - S_2|, \dots, S_1 + S_2$. Cum $S_1 = S_2 = 1/2$ rezultă $S=0$ sau 1. Deci pentru atomii cu doi electroni sunt posibile două tipuri de termeni spectrali: singleți ($S=0$) și tripleți ($S=1$), reprezentați separat

pe fig.9.2. Figura nu prezintă despicarea de structură fină a nivelelor energetice datorate cuplajului L-S.

Remarcăm pe figură existența unei linii de intercombinație triplet - singlet ($\lambda = 591,6\text{\AA}$) corespunzătoare tranziției $2^3P \rightarrow 1^1S_0$, ceea ce dovedește că regula de selecție de intercombinație nu este riguros respectată.

Diagrama nivelelor energetice din fig.9.2 redă doar partea pur discretă a spectrului atomului de heliu.

Diagrama completă a nivelelor energetice (mono și biexcitate) ale atomului de heliu este prezentată în fig.9.3.

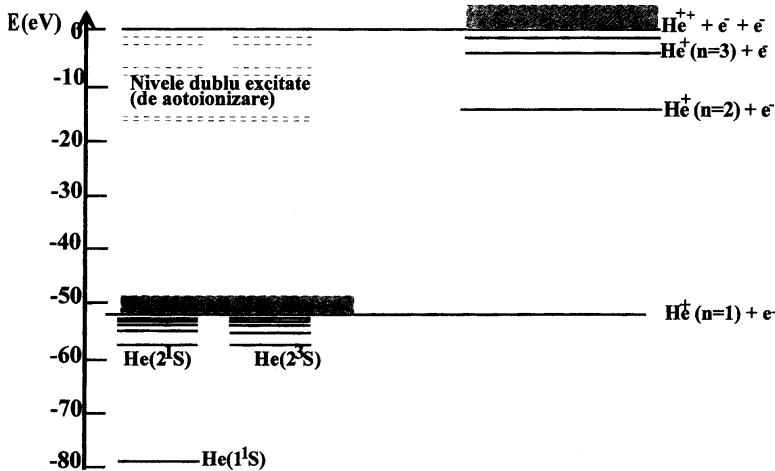


Figura 9.3: Diagrama completă a nivelelor energetice ale atomului de heliu.

În această figură originea pe scara energetică este aleasă astfel încât la $E=0$ ambii electroni ai heliului sunt ionizați. În această scară energetică, energia nivelului fundamental al atomului de heliu este $E_0(He) = -79,0 \text{ eV}$, iar energia stării fundamentale a He^+ este

$E_0(He^+) = -54,4$ eV și energia de ionizare a unui electron $24,6$ eV. Energiile termenilor spectrali din fig.76 corespund diferenței dintre $E_0(He^+)$ și energia nivelului dat.

Pentru energii mai mici decât $-54,4$ eV spectrul atomului de heliu este pur discret, în timp ce pentru energii $-54,4$ eV $< E < 0$ spectrul reprezintă o suprapunere a spectrului continuu al electronului liber și a spectrului discret al ionului He^+ . Tot în acest interval energetic se află situate nivelele energetice ale atomului de heliu cu ambii electroni excitați (desenate punctat pe figură) nivele numite biexcitate sau de autoionizare.

Pentru energii $E > 0$ spectrul este în întregime continuu pentru că reprezintă spectrul sistemului $He^{++} + e^- + e^-$. Spectrul ionilor cu doi electroni și cu $Z > 2$ este similar cu cel al heliului. Un caz special îl reprezintă spectrul ionului H^{-1} cu $Z=1$ (fig.9.4).

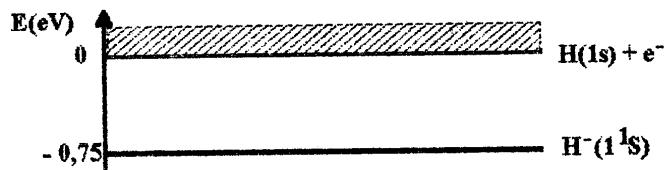


Figura 9.4: Starea fundamentală a ionului H^- .

Acest ion are numai o stare legată. Potențialul de ionizare este de $0,75$ eV ceea ce face ca ionul de H^- să se disocieze ușor într-un atom neutru de hidrogen și un electron liber.

9.3 Ecuația Schrödinger pentru atomul cu doi electroni

Vom realiza descrierea cuantică a atomului cu doi electroni în etape, presupunând mai întâi că cei doi electroni ai atomului nu au spin. În această ipoteză să scriem ecuația Schrödinger care descrie atomul cu doi electroni.

Presupunem că atomul (ionul) este format dintr-un nucleu cu masa M și sarcina Ze și doi electroni de masă m și sarcină $(-e)$. Fie \vec{R}_0 vectorul de poziție al nucleului în raport cu originea fixă O a unui sistem de referință și \vec{R}_1, \vec{R}_2 vectorii de poziție ai celor doi electroni. Considerând că singurul tip de interacțiune dintre particulele care alcătuiesc atomul este cea coulombiană și că nu există câmpuri exterioare, atunci hamiltonianul atomului cu doi electroni este:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_0}^2 + \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{R_i}^2 \right) + V \quad (9.31)$$

Energia potențială V , care cuprinde suma tuturor energiilor coulombiene de interacțiune dintre particulele constituente ale atomului o vom exprima mai târziu.

Mai întâi, să separăm mișcarea centrului de masă, în termenul de energie cinetică T . Pentru aceasta vom schimba variabilele $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_0)$ prin $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R})$ (fig.9.5) unde:

$$\vec{r}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_0 \quad \text{cu } i=1,2 \quad (9.32)$$

$$\vec{R} = \frac{m\vec{R}_1 + m\vec{R}_2 + M\vec{R}_0}{2m + M} \quad (9.33)$$

\vec{r}_i reprezintă coordonatele relative ale electronilor față de nucleu, iar \vec{R} coordonata centrului de masă al atomului.

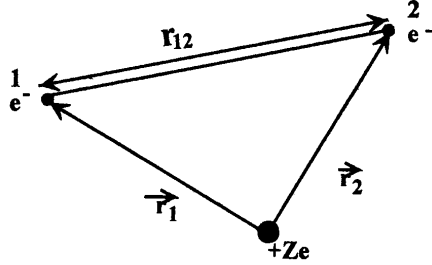


Figura 9.5: Sistemul de coordonate pentru atomii cu doi electroni.

Folosind relațiile (9.32) și (9.33) se găsește imediat că:

$$\nabla_{R_i} = \frac{m}{M + 2m} \nabla_R + \nabla_{r_i} \quad (9.34)$$

$$\nabla_{R_0} = \frac{M}{M + 2m} \nabla_R - \nabla_{r_1} - \nabla_{r_2} \quad (9.35)$$

Deoarece

$$\nabla_{R_i}^2 = \left(\frac{m}{M + 2m}\right)^2 \nabla_R^2 + \frac{2m}{M + 2m} \nabla_R \cdot \nabla_{r_i} + \nabla_{r_i}^2 \quad (9.36)$$

iar

$$\nabla_{R_0}^2 = \left(\frac{M}{M + 2m}\right)^2 \nabla_R^2 - \frac{2M}{M + 2m} \nabla_R (\nabla_{r_1} + \nabla_{r_2}) + (\nabla_{r_1} + \nabla_{r_2})^2 \quad (9.37)$$

se obține prin substituția lor în termenul de energie cinetică din (9.31):

$$T = -\frac{\hbar^2}{2(M + 2m)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2} \quad (9.38)$$

cu

$$\mu = \frac{mM}{m + M} \quad (9.39)$$

masa redusă a electronului cu nucleul.

Primul termen din T reprezintă operatorul de energie cinetică a centrului de masă. Al doilea termen reprezintă suma operatorilor de energie cinetică ai particulelor relative electron - nucleu. Cel de-al treilea termen, numit de obicei, termenul de "masă polarizantă", este datorat mișcării nucleului. Să exprimăm acum și operatorul de energie potențială

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = - \sum_{i=1}^2 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (9.40)$$

cu $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

Hamiltonianul atomului cu doi electroni, în funcție de coordonatele relative va fi:

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2(M + 2m)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^2 \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2} - \\ & - \sum_{i=1}^2 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \end{aligned} \quad (9.41)$$

Dacă $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R})$ este partea spațială a funcției de undă, atunci ecuația Schrödinger independentă de timp va fi:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) = E_{tot}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) \quad (9.42)$$

Întrucât dependența de \vec{R} respectiv \vec{r}_1 și \vec{r}_2 este conținută în H (9.41) în termeni independenți, este posibilă separarea mișcării cen-

trului de masă al atomului de mișcarea relativă a electronilor față de nucleu prin scrierea funcției de undă ca un produs de tipul:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.43)$$

și $E_{tot} = E_{CM} + E$.

Prin înlocuirea funcției (9.43) în ecuația (9.42) se obțin două ecuații: - una care descrie mișcarea liberă a centrului de masă, ca mișcarea unei particule de masă $M+2m$ și de energie E_{CM} :

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+2m)}\nabla_R^2\Phi(\vec{R}) = E_{CM}\Phi(\vec{R}) \quad (9.44)$$

și alta care descrie mișcarea relativă a celor doi electroni față de nucleu, ca mișcarea a două particule cu masa egală cu masa redusă μ , în câmpul de potențial $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dat de (9.40):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^2\nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{M}\nabla_{r_1}\cdot\nabla_{r_2} - \sum_{i=1}^2\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_{12}}\right]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.45)$$

Alegând sistemul de coordonate ca fiind sistemul centrului de masă, atunci se elimină mișcarea centrului de masă și atomul cu doi electroni va fi descris de ecuația (9.45).

Simplificăm problema lucrând în aproximația nucleului infinit de greu. În acest caz $\mu = m$, iar termenul de "masă polarizată" $(-\hbar^2/M)\nabla_{r_1}\cdot\nabla_{r_2}$ poate fi neglijat. Cu această ipoteză și făcând apel la sistemul de unități atomice hamiltonianul (9.41) și ecuația Schrödinger (9.45) devin:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2r_1 - \frac{1}{2}\nabla^2r_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (9.46)$$

$$\left[\frac{1}{2}\nabla^2 r_1 - \frac{1}{2}\nabla^2 r_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.47)$$

9.3.1 Stări para și orto

Prezența în atom a doi electroni (particule identice) va determina existența unor proprietăți particulare ale hamiltonianului și ale funcțiilor de undă.

Conform principiului de indiscernabilitate a particulelor, cei doi electroni ai atomului (ionului) se pot interschimba fără ca hamiltonianul (9.46) să se modifice, cu alte cuvinte dacă P_{12} este operatorul care permută coordonatele spațiale ale celor doi electroni (1 și 2) atunci

$$[H, P_{12}] = 0 \quad (9.48)$$

De asemenea

$$\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = P_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.49)$$

Funcția de undă a cărei parte spațială rămâne invariantă la permutarea coordonatelor spațiale ale celor doi electroni ($\lambda = 1$) se spune că este o funcție de undă *spațial simetrică* $\psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ iar funcția de undă a cărei parte spațială își schimbă semnul la permutarea coordonatelor spațiale ale celor doi electroni se numește *spațial antisimetrică* $\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Stările atomului descrise de funcții de undă spațial simetrice se numesc stări *para*, iar cele descrise de funcții de undă spațial antisimetrice se numesc stări *orto*.

Funcția de undă completă este dependentă atât de coordonatele spațiale cât și de spin. În conformitate cu principiul de excluziune Pauli ea este o funcție antisimetrică la permutarea celor doi electroni.

9.3.2 Funcții de undă de spin

Simpla comparare a spectrelor atomilor hidrogenoizi cu spectrul heliului ne arată că, în timp ce la atomii hidrogenoizi spinul electronului eăste răspunzător doar de structura fină a spectrelor, în cazul atomilor cu doi electroni acesta modifică direct spectrul prin intermediul principiului de excluziune Pauli.

Luând în considerare spinul electronului funcția de undă a celor doi electroni atomici va fi dependentă de ansamblul coordonatelor spațiale și de spin: $\Psi(q_1, q_2)$ cu $q_1 \equiv (\vec{r}_1, s_{z1})$ și $q_2 \equiv (\vec{r}_2, s_{z2})$. Întrucât hamiltonianul (9.46) este independent de spin, funcția de undă completă se scrie ca un produs dintre funcția de undă spațială $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ce satisface ecuația (9.47) și funcția de undă de spin $\chi(1, 2)$ a celor doi electroni:

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(1, 2) \quad (9.50)$$

Având în vedere că din compunerea celor doi operatori de spin: $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ se obțin două valori pentru numărul cuantic S: 0, 1 și valorile 0, (-1,0,1) pentru M_S . Sunt posibile patru stări de spin:

$$\begin{aligned} (S &= 0, M_S = 0) \\ (S &= 1, M_S = -1) \\ (S &= 1, M_S = 0) \\ (S &= 1, M_S = 1) \end{aligned} \quad (9.51)$$

Va trebui să găsim funcțiile de undă $\chi(1, 2)$ care să descrie aceste patru stări de spin.

Pentru a exprima funcția de undă de spin $\chi(1, 2)$ vom folosi funcțiile de undă de spin unielectronice $\chi_{1/2, m_s}(1)$ și $\chi_{1/2, m_s}(2)$:

$$\chi(1, 2) = \chi_{1/2, m_s}(1)\chi_{1/2, m_s}(2) \quad (9.52)$$

Folosind funcțiile de undă de spin $\alpha = \chi_{1/2,1/2}$ și $\beta = \chi_{1/2,-1/2}$ vom dispune de o bază formată din patru funcții de spin: $\alpha(1)$, $\alpha(2)$, $\beta(1)$, $\beta(2)$ pentru exprimarea funcției $\chi(1, 2)$.

Fie \vec{S}_1 și \vec{S}_2 operatorii de spin ai celor doi electroni și S_{1z} , S_{2z} componentele lor pe axa Oz.

În absența interacțiunilor între spini, spinul fiecărui electron se orientează ("sus" sau "jos") independent unul de altul, astfel că se pot forma patru stări de spin (9.52) independente:

$$\begin{aligned}\chi_1(1, 2) &= \alpha(1)\alpha(2) & \uparrow\uparrow \\ \chi_2(1, 2) &= \alpha(1)\beta(2) & \uparrow\downarrow \\ \chi_3(1, 2) &= \beta(1)\alpha(2) & \downarrow\uparrow \\ \chi_4(1, 2) &= \beta(1)\beta(2) & \downarrow\downarrow\end{aligned}\tag{9.53}$$

Stările de spin "sus" (\uparrow) sau "jos" (\downarrow) se referă la valorile (+) sau (-) ale componentelor pe axa Oz.

Operatorul de spin total al celor doi electroni este:

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$\text{cu } \vec{S}^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$\text{și } S_z = S_{1z} + S_{2z}$$

Să vedem, acum, dacă funcțiile de undă (9.53) sunt funcții de undă proprii ale operatorilor \vec{S}^2 și S_z .

Vom avea în vedere că \vec{S}_1 acționează numai asupra funcțiilor $\alpha(1)$ și $\beta(1)$, iar \vec{S}_2 numai asupra funcțiilor $\alpha(2)$ și $\beta(2)$. Se demonstrează că:

$$\begin{aligned}
S_z \chi_1(1, 2) &= \chi_1(1, 2) \quad (\text{u.a.}) \\
S_z \chi_2(1, 2) &= 0 \\
S_z \chi_3(1, 2) &= 0 \\
S_z \chi_4(1, 2) &= -\chi_4(1, 2) \quad (\text{u.a.})
\end{aligned} \tag{9.54}$$

Dacă avem în vedere ecuația de valori proprii a operatorului S_z : $S_z \chi = M_S \chi$ (u.a.) atunci din (9.54) rezultă că χ_1 , χ_2 , χ_3 și χ_4 sunt funcții proprii ale lui S_z corespunzătoare valorilor proprii $M_S = +1$ (χ_1), $M_S = 0$ (χ_2 și χ_3), $M_S = -1$ (χ_4).

În mod similar, acționând cu \vec{S}^2 asupra funcțiilor (9.53) se găsește:

$$\begin{aligned}
\vec{S}^2 \chi_1(1, 2) &= 2\chi_1(1, 2) \quad (\text{u.a.}) \\
\vec{S}^2 \chi_2(1, 2) &= \chi_2(1, 2) + \chi_3(1, 2) \quad (\text{u.a.}) \\
\vec{S}^2 \chi_3(1, 2) &= \chi_2(1, 2) + \chi_3(1, 2) \quad (\text{u.a.}) \\
\vec{S}^2 \chi_4(1, 2) &= 2\chi_4(1, 2) \quad (\text{u.a.})
\end{aligned} \tag{9.55}$$

Folosind ecuația de valori proprii a lui \vec{S}^2

$$\vec{S}^2 \chi = \hbar^2 S(S+1) \chi \tag{9.56}$$

putem spune că atât χ_1 cât și χ_4 sunt funcții de undă proprii ale operatorului \vec{S}^2 asociate valorii proprii $S(S+1)$ (u.a.), adică numărul cuantic $S=1$, iar χ_2 și χ_3 nu sunt funcții de undă proprii ale lui \vec{S}^2 .

Deoarece principiul de excluziune Pauli reclamă ca funcția de undă completă $\Psi(q_1, q_2)$ (9.50) să fie o funcție antisimetrică la permutarea celor doi electroni, este necesar ca funcțiile de undă de spin să fie (la fel ca și cele spațiale) simetrice sau antisimetrice la interschimbul electronilor.

În timp ce funcțiile de undă de spin χ_1 și χ_4 sunt simetrice la permutarea coordonatelor celor doi electroni, funcțiile χ_2 și χ_3 nu sunt nici simetrice, nici antisimetrice. Se pot forma însă două combinații (simetrică χ_+ și antisimetrică χ_-) din χ_2 și χ_3 .

$$\begin{aligned}\chi_+(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2(1, 2) + \chi_3(1, 2)) \\ \chi_-(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2(1, 2) - \chi_3(1, 2))\end{aligned}\quad (9.57)$$

unde $1/\sqrt{2}$ reprezintă constanta de normare.

Funcțiile de undă χ_+ și χ_- (normate la unitate) reprezintă funcții de undă proprii ale operatorilor \vec{S}^2 și S_z :

$$\vec{S}^2\chi_+(1, 2) = 2\chi_+(1, 2)\dots(\text{u.a.}) \quad (9.58)$$

$$S_z\chi_+(1, 2) = 0 \quad (9.59)$$

$$\vec{S}^2\chi_-(1, 2) = 0 \quad (9.60)$$

$$S_z\chi_-(1, 2) = 0 \quad (9.61)$$

corespunzătoare valorilor proprii 2 și 0 pentru χ_+ , deci numerelor cuantice $S=1$ și $M_S = 0$, și 0, 0 pentru χ_- ce corespund numerelor cuantice $S=0$, $M_S = 0$.

Cele patru funcții proprii ale operatorilor \vec{S}^2 și S_z (χ_1, χ_4, χ_+ și χ_-) pot fi scrise folosind notația χ_{S, M_S} :

$$\chi_{0,0}(1, 2) \equiv \chi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad (9.62)$$

$$\begin{aligned}
\chi_{1,-1}(1,2) &\equiv \chi_4 = \beta(1)\beta(2) \\
\chi_{1,0}(1,2) &\equiv \chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) \\
\chi_{1,1}(1,2) &\equiv \chi_1 = \alpha(1)\alpha(2)
\end{aligned} \tag{9.63}$$

Din cele patru funcții de undă de spin una ($\chi_{0,0}$) este antisimetrică, iar celelalte trei ($\chi_{1,-1}$, $\chi_{1,0}$, $\chi_{1,1}$) sunt simetrice,

Starea de spin descrisă de funcția de undă de spin antisimetrică corespunde numerelor cuantice $S=0$, $M_S = 0$ și se numește *singlet* iar stările de spin descrise de funcțiile de undă de spin simetrice corespund numerelor cuantice $S=1$, $M_S = -1, 0, 1$ și se numesc stări *triplet*.

Vom scrie acum funcțiile de undă complete $\Psi(q_1, q_2)$ având în vedere că ele trebuie să satisfacă principiul de excluziune Pauli, adică să fie antisimetrice.

Înseamnă deci, că din cele două funcții spațiale $\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ și cele patru stări de spin (9.62) și (9.63) trebuie formate produse total antisimetrice.

În consecință sunt posibile următoarele stări antisimetrice:

Starea para sau singlet a cărei funcție de undă totală este un produs de o funcție spațială simetrică (para) $\psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ și o stare de spin antisimetrică (singlet) $\chi_{0,0}$:

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \tag{9.64}$$

Stările orto sau triplet ale căror funcții de undă totale sunt produse între funcția de undă spațială antisimetrică (orto) $\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ și funcțiile de spin simetrice $\chi_{1,-1}$, $\chi_{1,0}$, $\chi_{1,1}$:

$$\begin{aligned}
\Psi(q_1, q_2) &= \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \alpha(1) \alpha(2) & (9.65) \\
\Psi(q_1, q_2) &= \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)) \\
\Psi(q_1, q_2) &= \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \beta(1) \beta(2)
\end{aligned}$$

Existența principiului de excluziune Pauli determină o cuplare a variabilelor spațiale ale electronilor cu variabilele de spin.

9.4 Metode aproximative utilizate în studiul atomilor cu doi electroni

Rezolvarea exactă a ecuației (9.47) nu este posibilă deoarece termenul $1/r_{12}$ nu permite separarea în ecuații unielectronice.

De aceea, pentru rezolvarea acestei ecuații se apelează la diferite metode de aproximare care includ atât metodele perturbative cât și pe cele variaționale.

Alegerea metodei adecvate de aproximare depinde de valorile (mari sau mici) ale numerelor cuantice ale celor doi electroni din atom, de valoarea (mare sau mică) a lui Z , de ceea ce este mai important să se obțină: acuratețea nivelelor energetice sau funcții de undă relativ simple.

Vom face în continuare o scurtă trecere în revistă a metodelor de aproximare ce sunt de obicei utilizate în rezolvarea ecuației (9.47).

9.4.1 Metode perturbative de aproximare

Foarte multe din metodele de aproximare sunt bazate pe metodele perturbative.

Oricare din metodele perturbative de aproximare folosește ca aproximație de ordinul zero (modelul particulelor independente) aproximația în care se consideră că fiecare din electroni se mișcă în atom independent de celălalt, în câmpul central (nu neapărat coulombian) al nucleului. Indiferent de metoda utilizată, Hamiltonianul (9.46) se separă în:

$$H = H_0 + H' \quad (9.66)$$

unde Hamiltonianul neperturbat H_0 este egal cu:

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta_{r_1} + V_1(r_1) - \frac{1}{2}\Delta_{r_2} + V_2(r_2) = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{1}{2}\Delta_{r_i} + V_i(r_i)\right) \quad (9.67)$$

și perturbația H' este:

$$H' = \frac{1}{r_{12}} - \left(\frac{Z}{r_1} + V_1(r_1)\right) - \left(\frac{Z}{r_2} + V_2(r_2)\right) \quad (9.68)$$

Potențialele $V_1(r_1)$ și $V_2(r_2)$ sunt potențiale centrale și uniparticulă, ele se aleg astfel ca efectul perturbației H' să fie mic. Marele avantaj al acestei alegeri, cu V_1 și V_2 potențiale centrale și uniparticulă, constă în faptul că în aproximația de ordinul zero, ecuația (9.47) este acum separabilă.

Alegerea potențialelor V_1 și V_2 nu este unică. Specificul fiecărei metode este dat de modul de alegere a potențialelor V_1 și V_2 . Pentru starea fundamentală, când cei doi electroni se găsesc în stări identice, potențialele V_1 și V_2 sunt alese identice.

Pentru stările excitate, funcțiile de undă ale celor doi electroni sunt esențial diferite și, de aceea este convenabil să se aleagă un potențial V_1 pentru electronul "interior" și un alt potențial V_2 pentru electronul excitat.

Prezentăm în continuare câteva din variantele de alegere a potențialelor V_1 și V_2 .

a) Câmpul coulombian necranat al nucleului (Z mare)

Cea mai simplă alegere a potențialelor este sub forma potențialului coulombian al nucleului:

$$V_1 = V_2 = -\frac{Z}{r} \quad (9.69)$$

În acest caz hamiltonianul neperturbat devine:

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta_{r_1} - \frac{1}{2}\Delta_{r_2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad (9.70)$$

iar perturbația:

$$H' = 1/r_{12} \quad (9.71)$$

Remarcăm că această metodă înseamnă, de fapt, neglijarea completă a interacțiunii dintre electroni (aproximație de ordinul zero). Aceasta este o aproximație grosieră deoarece termenul $1/r_{12}$ este comparativ ca mărime cu ceilalți termeni din Hamiltonian, aproximația fiind cu atât mai bună cu cât Z este mai mare.

Avantajul acestei metode constă în posibilitatea utilizării teoriei perturbațiilor până la orice ordin, cu $H' = 1/r_{12}$ ca perturbație. Ordinele succesive ale teoriei perturbațiilor formează o serie de puteri ale lui $1/Z$.

Metoda dă rezultate foarte bune pentru starea fundamentală a ionilor cu doi electroni, cu Z mare.

b) Câmpul coulombian ecranat al nucleului (starea fundamentală)

Grosier vorbind, efectul fiecărui electron asupra mișcării celuilalt constă în a ecrana parțial sarcina nucleului. De aceea, o alegere posibilă a potențialelor $V(r)$ este de forma:

$$V(r) = -\frac{Z-s}{r} = -\frac{Z_e}{r} \quad (9.72)$$

unde s - "constanta de ecranare", iar $Z_e = Z-s$ este sarcina efectivă, $s=0$ când ecranarea este absentă și $s=1$ când un electron ecranează complet câmpul nucleului. Considerând s ca un număr, potențialul (9.72) este un potențial coulombian și, în consecință, energiile individuale ale electronilor în aproximația de ordinul zero sunt date de o relația similară energiilor hidrogenoide în care Z este înlocuit cu Z_e :

$$E_{n_i}^0 = -\frac{1}{2} \frac{(Z-s)^2}{n_i^2} = -\frac{1}{2} \frac{Z_e^2}{n_i^2} \quad (9.73)$$

Energia totală a atomului, în aproximația de ordinul zero, va fi dată de suma energiilor individuale ale electronilor.

Pentru starea fundamentală energia este:

$$E_0^0 = -(Z-s)^2 = -Z_e^2 \quad (9.74)$$

iar funcția de undă spațială este un produs de funcții de undă hidrogenoide în care Z este înlocuit cu Z_e :

$$\Psi_0^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{Z_e^3}{\pi} e^{-Z_e(r_1+r_2)} \quad (9.75)$$

Se poate alege constanta de ecranare astfel încât corecția de ordinul întâi la energie să se anuleze. Valoarea găsită pe această cale pentru starea fundamentală este $s=5/16$, indiferent de valoarea lui Z . Aceeași valoare pentru Z_e o vom găsi prin calculul cu metoda variațională. Această metodă este folosită pentru stările fundamentale.

c) Câmp coulombian al nucleului (ecranat și neecranat) (stări excitate)

Pentru stările excitate, în special stările puternic excitate, în care un electron este în starea fundamentală iar celălalt electron într-o stare

puternic excitată, cea mai mare parte a norului primului electron este mult mai aproape de nucleu decât norul celui de-al doilea electron. În această situație putem spune că electronul aflat în starea fundamentală se mișcă în câmpul coulombian necranat ($s=0$) iar electronul excitat se mișcă în câmpul complet ecranat ($s=1$) al nucleului.

Heisenberg a ales pentru astfel de stări, potențialele V de forma:

$$V_1(r_1) = -\frac{Z}{r_1}; \quad V_2(r_2) = -\frac{(Z-1)}{r_2} \quad (9.76)$$

Cu această alegere:

$$H' = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \quad (9.77)$$

Folosind (9.73) și faptul că $s=0$ pentru electronul interior și $s=1$ pentru electronul excitat obținem:

$$E_0^0 = -\frac{1}{2}Z^2 - \frac{1}{2} \frac{(Z-1)^2}{n^2} \quad (9.78)$$

iar funcțiile de undă sunt din nou produse de funcții de undă hidrogenoide ale celor doi electroni, dar cu valori diferite pentru sarcina efectivă (Z și $Z-1$)

d) Câmp central

Ecranarea reciprocă a electronilor este dependentă de starea în care se află în atom și de aceea "constanta de ecranare" este o funcție crescătoare de distanța r față de nucleu, care în cazurile extreme ia valorile $s=0$ (pentru $r \rightarrow 0$) și $s=1$ (pentru $r \rightarrow \infty$).

O alegere îmbunătățită a potențialelor $V(r)$ ar fi un potențial de aceeași formă cu (9.72), dar în care s va fi o funcție crescătoare de r :

$$V(r) = -\frac{Z - s(r)}{r} \quad (9.79)$$

Un potențial de această formă nu mai este coulombian, dar este central. Această aproximație este cunoscută ca aproximația câmpului central. Ideile de bază au fost exprimate de Hartree în 1928. În acord cu aproximația câmpului central fiecare din electroni se mișcă independent de celălalt într-un câmp central de potențial $V(r)$ care este o sumă dintre potențialul de acțiune al nucleului și media potențialului repulsiv datorat celuilalt electron. În consecință, pentru astfel de potențiale, degenerarea după l (specifică potențialelor coulombiene) se ridică, dar nivelele energetice rămân încă degenerate după m . Ecuația unielectronică pentru un potențial de tip (9.79) se scrie:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_r + V(r)\right]U_{nlm}(\vec{r}) = E_n U_{nlm}(\vec{r}) \quad (9.80)$$

unde orbitalul unielectronic $U_{nlm}(\vec{r})$ este tot un produs de o funcție radială și o funcție armonică sferică $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, dar funcția radială este diferită de cea hidrogenoidă (specifică potențialului coulombian).

Folosind orbitalii unielectronici U_{nlm} , funcțiile de undă spațiale, în aproximația de ordinul zero (funcțiile proprii simetrizate ale lui H_0) sunt:

$$\Psi_0^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = U_{100}(\vec{r}_1)U_{100}(\vec{r}_2) \quad (9.81)$$

pentru starea fundamentală și:

$$\Psi_0^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[U_{100}(\vec{r}_1)U_{nlm}(\vec{r}_2) \pm U_{nlm}(\vec{r}_1)U_{100}(\vec{r}_2)] \quad (9.82)$$

pentru stările monoexcitate.

Energia totală a atomului în stările monoexcitate este dată de:

$$E_{1s,nl}^0 = E_{1s} + E_{nl} \quad (9.83)$$

ceea ce arată că stările orto și para sunt degenerate.

În aproximația câmpului central, energia atomului este dependentă de configurația electronică, adică de valorile numerelor cuantice n și l ale electronilor.

Aproximația câmpului central reprezintă o metodă de bază în studiul atomilor cu mai mulți electroni. În paragrafele următoare vom folosi metoda de aproximare cea mai simplă (a) pentru calculul nivelelor energetice ale atomilor (ionilor) cu doi electroni.

9.4.2 Metoda variațională

Cele mai exacte rezultate pentru valorile proprii și funcțiile proprii se pot obține cu ajutorul metodei variaționale a lui Ritz.

Funcțiile de undă de probă, obținute pe baza unor considerații fizice simple conțin maimulte constante numerice arbitrare precum: constantele de ecranare, coeficienții dezvoltărilor în serie, etc.

Aceste constante reprezintă de fapt parametri variaționali care se pot determina din condiția ca integrala variațională Schrödinger (energia totală) să fie minimă.

Prin introducerea unui număr suficient de constante arbitrare în forma generală a funcției proprii, ce pot fi determinate din condiția de minim, se pot aproxima funcțiile proprii și valorile proprii cât de precis se dorește.

Din nefericire, metoda variațională este aplicabilă doar stării fundamentale și stărilor excitate joase, pentru că funcțiile de undă ale unei stări excitate trebuie să fie întotdeauna ortogonale pe funcțiile proprii ale tuturor nivelelor inferioare. Aceasta implică utilizarea unui număr mare de condiții auxiliare pentru stările puternic excitate, ceea ce face ca metoda variațională să devină, în acest caz, greoaie și chiar inutilă.

9.5 Modelul simplu al particulelor independente

Dintre metodele perturbative prezentate în paragraful precedent vom utiliza, atât pentru starea fundamentală, cât și pentru stările excitate, pe cea mai simplă. În conformitate cu această aproximație hamiltonianul se separă în:

$$H = H_0 + H'$$

unde

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta_{r_1} - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\Delta_{r_2} - \frac{Z}{r_2} = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{1}{2}\Delta_{r_i} - \frac{Z}{r_i}\right) \quad (9.84)$$

și

$$H' = \frac{1}{r_{12}} \quad (9.85)$$

Aproximația de ordinul zero corespunde situației în care interacțiunea dintre electroni se neglijează complet, fiecare dintre cei doi electroni mișcându-se independent de prezența celuilalt în câmpul coulombian necranat al nucleului. Această aproximație de ordinul zero reprezintă un model simplu al particulelor independente (MSPI). Înainte de a trece la studiul stării fundamentale și a stărilor excitate, facem o prezentare a acestui model, pentru că, pe de o parte el permite o înțelegere calitativă a spectrelor atomilor și, pe de altă parte el facilitează studiul atomilor cu mai mulți electroni.

În aproximația de ordinul zero ecuația (9.47) capătă forma:

$$H_0\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^0\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.86)$$

Neglijarea interacțiunii dintre cei doi electroni conduce la un hamiltonian care este suma a doi hamiltonieni hidrogenoizi:

$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta_{r_i} - \frac{Z}{r_i} \quad (9.87)$$

cu ecuația de valori proprii:

$$H_i \psi_{n_i l_i m_i}(\vec{r}_i) = E_{n_i} \psi_{n_i l_i m_i}(\vec{r}_i) \quad (9.88)$$

cu

$$E_{n_i} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_i^2} \quad (\text{u.a.}) \quad (9.89)$$

și ψ_{nlm} funcțiile de undă hidrogenoide. Funcțiile de undă în aproximația de ordinul zero $\Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ vor fi deci produsul funcțiilor de undă hidrogenoide ale celor doi electroni:

$$\Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \quad (9.90)$$

unde $(n_1 l_1 m_1)$ reprezintă numerele cuantice ale stării în care se află electronul 1 și $(n_2 l_2 m_2)$ numerele cuantice ale stării în care se află electronul 2.

În aceste condiții ecuația (9.86) se separă în două ecuații unielec-tronice, de tipul (9.88), iar energia totală este:

$$E_{n_1 n_2}^0 = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (9.91)$$

Dar conform cu (9.49) și funcția de undă:

$$\Psi^0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2) \quad (9.92)$$

este o funcție de undă proprie a hamiltonianului H_0 corespunzătoare aceleiași valori proprii $E_{n_1 n_2}^0$. Această degenerare produsă de identitatea celor doi electroni poartă numele de *degenerare de schimb*.

Pentru a respecta principiul de excluziune Pauli funcția de undă completă a celor doi electroni trebuie să fie antisimetrică la interschimbul (stărilor) celor doi electroni. Aceasta înseamnă că partea spațială a funcției de undă poate să fie simetrică sau antisimetrică în raport cu permutarea coordonatelor spațiale \vec{r}_1 și \vec{r}_2 , ceea ce se realizează prin combinații liniare simetrice (+) sau antisimetrice (-) ale funcțiilor (9.90) și (9.92) de forma:

$$\Psi_{\pm}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \pm \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1)] \quad (9.93)$$

Aceste funcții reprezintă aproximațiile de ordinul zero ale funcțiilor de undă para (+) respectiv orto (-).

9.5.1 Starea fundamentală

Dacă ambii electroni se află în starea fundamentală (1s), atunci $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$, $m_1 = m_2 = 0$, iar funcția de undă $\Psi_{\pm}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, în acord cu principiul Pauli care afirmă că doi electroni în atom nu pot ocupa aceeași stare. Deoarece cei doi electroni au identice numerele cuantice n, l, m este obligatoriu ca al patrulea număr cuantic (m_s) să fie diferit. Aceasta înseamnă că spinii celor doi electroni sunt antiparaleli, deci stării spațiale para îi corespunde o stare de spin singlet.

Atomii (ionii) cu doi electroni pot exista în starea fundamentală doar într-o stare para (singlet), de fapt, absența stării fundamentale triplet l-a condus pe Pauli la enunțarea principiului de excluziune.

Suntem deci conduși la următoarea expresie pentru aproximația de ordinul zero a funcției de undă spațiale normate a stării fundamentale:

$$\Psi_0^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) = (Z^3/\pi)e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (9.94)$$

indicele inferior (0) este folosit pentru a indica starea fundamentală (100).

Energia atomului în starea fundamentală, în aproximația (MSPI) este după (9.91):

$$E_0^0 = E_{n_1=1, n_2=1}^0 = -Z^2 \quad (\text{u.a.}) \quad (9.95)$$

Să comparăm pentru atomul de heliu rezultatele la care ne conduce MSPI cu datele experimentale (fig.9.6).

Remarcăm că $E_0^0 = -4$ (u.a.) = -108,8 eV, iar energia de ionizare a unui electron este $E_I = 2$ (u.a.) = 54,4 eV, în timp ce valorile experimentale sunt $E_0^{\text{exp}} = -2,9$ (u.a.) = -79 eV și $E_I^{\text{exp}} = 0,9$ (u.a.) = 24,6 eV.

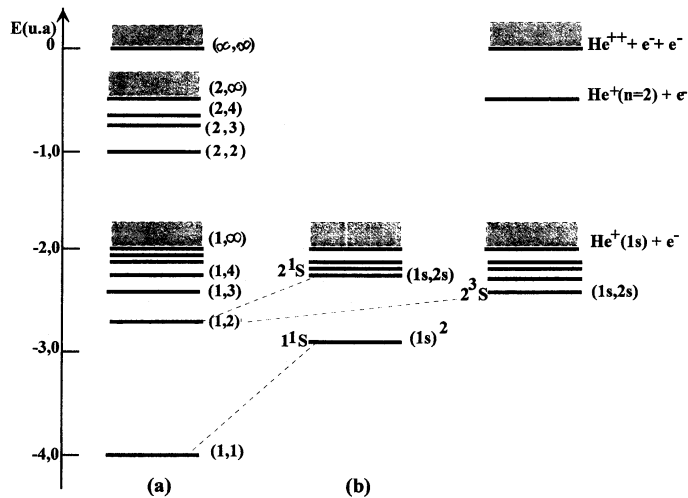


Figura 9.6: Diagrama nivelelor energetice pentru atomul de heliu: a) MSPI; b) experimental.

Obținerea, pentru atomul de heliu, în cadrul MSPI a valorilor energetice mai coborâte decât cele experimentale era de așteptat, întrucât acest model neglijează termenul de interacțiune repulsivă ($1/r_{12}$) dintre cei doi electroni. Luarea în considerare a acestui termen conduce la o ridicare a nivelelor energetice.

Pentru ionii helioizi efectul neglijerii repulsiei, dintre electroni este cu atât mai mic cu cât Z este mai mare.

Într-adevăr MSPI aproximează foarte bine ionii helioizi cu Z din ce în ce mai mare. Spre exemplu pentru ionul C^{4+} ($Z = 6$) $E_0^0 = -36$ (u.a.) = - 980 eV și $E_0^{\text{exp}} = -32,4$ (u.a.) = -882 eV. Modelul este însă total inadecvat pentru descrierea ionului H^- ($Z = 1$) pentru care $E_0^0 = -1$ (u.a.) = -27,2 eV și $E_0^{\text{exp}} = -0,528$ (u.a.) = -14,4 eV.

Stări excitate. Să urmărim rezultatele obținute pe baza MSPI pentru stările excitate. Așa cum se vede în fig.9.6 și stările excitate (mono și biexcitate) sunt mai coborâte în cazul MSPI (a) decât valorile experimentale (b). dar alura spectrului se păstrează.

Pentru energii mai mici decât valoarea $E_0^0 = -2$ (u.a.) = -54,4 eV, care corespunde (și în MSPI și experimental) stării fundamentale a ionului He^+ , spectrul este pur discret, iar peste această valoare se află nivelele biexcitate implantate în spectrul continuu al electronului liber.

Stările monoexcitate reprezintă stările atomului în care un electron se află în starea fundamentală ($n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0$) și celălalt electron într-o stare excitată oarecare ($n_2 = n, l_2 = l, m_2 = m$). De aceea, ele sunt caracterizate doar cu cele trei numere cuantice (n, l, m) ale electronului excitat. Numărul cuantic orbital L al atomului va fi în acest caz $L=l$ ($l_1 = 0, l_2 = l$).

Pentru stările monoexcitate, nivelele energetice sunt date de:

$$E_n^0 = -\frac{Z^2}{2}\left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \text{ (u.a.)} \quad (9.96)$$

iar funcția de undă corespunzătoare, în aproximația de ordinul

zero, este de forma:

$$\Psi_{\pm}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2}[\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)] \quad n \geq 2 \quad (9.97)$$

Se remarcă o degenerare după l și m a nivelelor energetice, la care se adaugă degenerarea de schimb.

Compararea cu experiența (fig.9.6) arată că și în cazul stărilor excitate luarea în considerare a termenului repulsiv $1/r_{12}$ produce o ridicare a nivelelor energetice în comparație cu cele date de relația (9.78), dar și o ridicare a degenerării de schimb dintre stările orto și para.

Putem da o justificare calitativă simplă a ridicării degenerării de schimb atunci când se ia în considerare interacțiunea $1/r_{12}$. Exam- inând (9.97) remarcăm că pentru $r_1 = r_2$ $\Psi_{-}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, ceea ce înseamnă că în stările orto (triplet) electronii au tendința de a se menține la distanță unul de altul, astfel că $1/r_{12}$ este mic. Din contră $\Psi_{+}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq 0$ când $r_1 = r_2$ ceea ce înseamnă că în stările para (singlet) electronii pot fi foarte aproape unul de altul, iar $1/r_{12}$ poate atinge valori foarte mari. De aceea, termenul repulsiv este mult mai important în creșterea nivelelor energetice ale atomului aflat în stările para decât a celor orto. În consecință, pentru aceleași (n, l, m) stările orto (triplet) sunt mai coborâte energetic decât cele para (singlet).

Am putea spune că principiul de excluziune Pauli introduce cu- plarea variabilelor de spin ale electronului, cu cele spațiale. Cu alte cuvinte mișcarea electronilor se petrece ca și cum asupra lor ar acționa o forță dependentă de orientarea spinilor numită forță de schimb.

Pentru ionii helioizi efectul neglijarii termenului $1/r_{12}$ asupra stărilor excitate, este cu atât mai mic cu cât Z este mai mare. În cazul ionului H^{-} ($Z=1$) efectul neglijarii repulsiei este mult mai puternic decât la heliu (fig.9.7), alura spectrului nemaipăstrându-se.

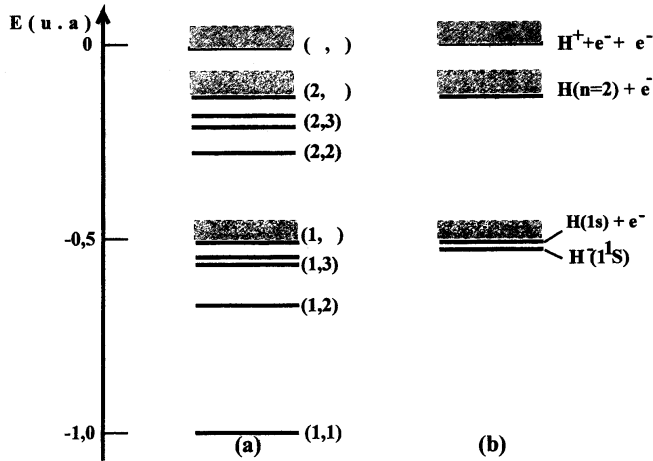


Figura 9.7: Diagrama nivelelor energetice ale ionului H^- . a)MSPI; b) experimental

9.6 Starea fundamentală a atomilor cu doi electroni

Vom folosi acum metodele aproximative (perturbativă și variațională) pentru studiul stării fundamentale a atomilor cu doi electroni. Întrucât starea fundamentală este o stare para (singlet) funcția de undă corespunzătoare este:

$$\Psi_0(q_1, q_2) = \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (9.98)$$

unde indicele zero notează starea fundamentală iar $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ este funcția de undă spațială simetrică.

9.6.1 Metoda perturbativă

Vom calcula în continuare energia stării fundamentale E_0 folosind cea mai simplă din metodele de aproximare perturbative, care neglijează, în aproximația de ordinul zero, interacțiunea dintre electroni. Din punct de vedere istoric acesta reprezintă primul calcul de mecanică cuantică pentru starea fundamentală a atomului de heliu și a fost realizat de Unsöld în 1927.

Hamiltonianul (9.46) se separă în $H = H_0 + H'$ cu H_0 dat de (9.70) și H' de (9.71). Aproximația de ordinul zero a funcției de undă spațiale $\Psi_0^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ este atunci de forma (9.94) iar energia stării fundamentale în aproximația de ordinul zero este conform cu (9.95): $E_0^0 = -Z^2$ (u.a.).

Folosind teoria perturbațiilor staționare corecția de ordinul unu la energia stării fundamentale este:

$$E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | H' | \Psi_0^0 \rangle \quad (9.99)$$

sau folosind (9.94) și (9.95):

$$E_0^1 = \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (9.100)$$

Pentru a vedea care este semnificația fizică a integralei din membrul drept al relației (9.100) să scriem E_0^1 în unitățile de măsură ale Sistemului Internațional:

$$E_0^1 = \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (9.101)$$

Deoarece $|\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2$ este densitatea de probabilitate de localizare a electronului 1 în \vec{r}_1 ,

$$\rho(\vec{r}_1) = -e |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \quad (9.102)$$

reprezintă densitatea de sarcină datorată electronului 1. Atunci integrala din (9.101) nu este altceva decât energia de interacțiune electrostatică a celor două distribuții de sarcină electrică, cu simetrie sferică și de densități de sarcină $\rho(\vec{r}_1)$ respectiv $\rho(\vec{r}_2)$.

Să înlocuim în (9.100) Ψ_0^0 dat de (9.94):

$$E_0^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2} \int e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (9.103)$$

Pentru a efectua această integrală vom dezvolta $1/r_{12}$ în termeni de polinoame Legendre, folosind funcția generatoare:

$$T(z, s) = (1 - 2zs + s^2)^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(z) s^l \quad \text{cu } |s| < 1 \quad (9.104)$$

Fie (θ_1, φ_1) și (θ_2, φ_2) unghiurile polare ale vectorilor \vec{r}_1 respectiv \vec{r}_2 și θ unghiul dintre ei (fig.9.8), astfel că:

$$\cos \theta = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (9.105)$$

Putem scrie $1/r_{12}$ ca:

$$r_{12}^{-1} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} = r_1^{-1} [1 - 2\frac{r_2}{r_1} \cos \theta + (\frac{r_2}{r_1})^2]^{-1/2} \quad \text{cu } r_1 > r_2 \quad (9.106)$$

sau

$$r_{12}^{-1} = r_2^{-1} [1 - 2\frac{r_1}{r_2} \cos \theta + (\frac{r_1}{r_2})^2]^{-1/2} \quad \text{cu } r_2 > r_1 \quad (9.107)$$

Folosind (9.104) în care $z = \cos \theta$ și $s = \frac{r_1}{r_2}$ (sau $\frac{r_2}{r_1}$), (9.106) și (9.107) se exprimă prin:

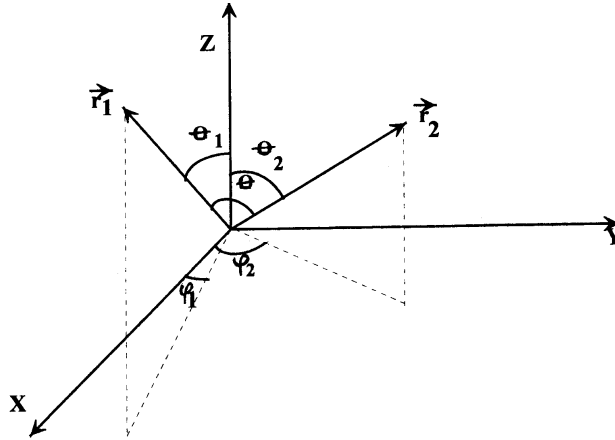


Figura 9.8: Coordonatele polare ale vectorilor \vec{r}_1 și \vec{r}_2 .

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_1} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l P_l(\cos \theta) \quad \text{cu } r_1 > r_2$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_2} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l(\cos \theta) \quad \text{cu } r_2 > r_1$$

sau într-o formă compactă:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_{>}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^l P_l(\cos \theta) \quad \text{cu } r_1 > r_2 \quad (9.108)$$

unde $r_{<}$ este cel mai mic dintre r_1 și r_2 , iar $r_{>}$ cel mai mare. Folosind teorema de adunare a armonicilor sferice:

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{l,m}(\theta_2, \varphi_2)$$

în (1148) obținem:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{l,m}(\theta_2, \varphi_2) \quad (9.109)$$

Introducem $1/r_{12}$ dat de (9.109) în $E_0^{(1)}$ (9.103) și știind că $Y_{00} = (4\pi)^{-1/2}$ obținem:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \frac{Z^6}{\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \times \\ &\times \int d\Omega_1 Y_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{00} \int d\Omega_2 Y_{00} Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned} \quad (9.110)$$

Folosind condiția ortonormării funcțiilor armonice sferice pe sfera unitate:

$$\int Y_{l',m'}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (9.111)$$

și integrând după unghiurile polare (θ_1, φ_1) și (θ_2, φ_2) se obține:

$$E_0^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \delta_{l,0} \delta_{m,0} \quad (9.112)$$

Din suma dublă nu rămâne decât termenul cu $l=m=0$:

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= 16Z^6 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_>} = & (9.113) \\
&= 16Z^6 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2Zr_2} \right]
\end{aligned}$$

După efectuarea integralelor se obține:

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8}Z \text{ (u.a.)} \quad (9.114)$$

Energia stării fundamentale, cu această corecție devine:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad (9.115)$$

Așa cum ne așteptam, luarea în considerație a perturbației conduce la o contribuție pozitivă la energia stării fundamentale.

În timp ce $E_0^{(0)}$ depinde pătratic de Z , $E_0^{(1)}$ depinde liniar de Z , astfel că:

$\left| E_0^{(1)} / E_0^{(0)} \right| \sim \frac{1}{Z}$ rezultat ce este în concordanță cu comentariile anterioare privind scăderea importanței termenului $1/r_{12}$ pe măsură ce Z crește.

Exceptând ionul H^{-1} , această metodă simplă de aproximare conduce, în primul ordin, la rezultate destul de bune.

Abaterea relativă față de valorile exacte $|\Delta E / E_0^{exact}|$ fiind cuprinsă între 5% pentru He și 0,4% pentru C^{4+} .

Calculule următoarelor ordine de aproximare sunt mult mai dificile, motiv pentru care este preferată metoda variațională.

9.6.2 Metoda variațională

Rezultate mult mai bune pentru starea fundamentală se obțin prin metoda variațională Rayleigh-Ritz. Această metodă a fost aplicată

prima dată de Kellner și apoi de către Hylleras. Punctul de plecare îl constituie calculul funcționalei:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (9.116)$$

care pentru spectrul discret al hamiltonianului H satisface principiul variațional, iar pentru starea fundamentală de energie E_0 satisface principiul de minim:

$$E_0 \leq E[\Phi] \quad (9.117)$$

Se alege funcția de probă Φ dependentă de parametri variaționali și apoi se calculează variația $\delta E = 0$ în raport cu acești parametri.

Succesul metodei depinde de alegerea funcției de probă. În cazul atomilor cu doi electroni hamiltonianul H este dat de (9.46). În alegerea funcției de probă vom pleca de la funcția stării fundamentale de tipul (9.94), dar vom avea în vedere că principalul său defect este acela că nu ia deloc în considerare ecranarea câmpului nuclear. Pentru a înlătura acest inconvenient și pentru a lua în considerare aproximativ ecranarea câmpului nuclear vom alege ca funcție de probă funcția:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}^{Z_e}(\vec{r}_1) \psi_{1s}^{Z_e}(\vec{r}_2) = \frac{Z_e^3}{\pi} e^{-Z_e(r_1+r_2)} \quad (9.118)$$

unde

$$\psi_{1s}^{Z_e}(\vec{r}) = \left(\frac{Z_e^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Z_e r} \quad (9.119)$$

iar Z_e - "sarcina efectivă" este considerată ca parametru variațional.

Funcția de probă (9.118) satisface condiția de normare:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (9.120)$$

Știind că H este dat de (9.46) cu $-\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 = T_1$ și $-\frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 = T_2$ și având în vedere condiția de normare a funcției Φ , funcționala (9.116) devine:

$$E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi \left| T_1 + T_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi \rangle \quad (9.121)$$

Folosind relația (9.118) găsim că:

$$\langle \Phi | T_1 | \Phi \rangle = \langle \psi_{1s}^{Z_e}(\vec{r}_1) | T_1 | \psi_{1s}^{Z_e}(\vec{r}_1) \rangle \quad (9.122)$$

Pentru cazul atomilor hidrogenoizi teorema virialului se exprimă prin:

$$2 \langle T \rangle = - \langle V \rangle \quad (9.123)$$

Putem folosi această teoremă pentru calculul mediilor operatorilor T_1 și T_2 și vom înlocui Z cu Z_e . Obținem astfel:

$$\langle \Phi | T_1 | \Phi \rangle = \langle \Phi | T_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} Z_e^2 \quad (9.124)$$

De asemenea obținem:

$$\langle \Phi \left| \frac{1}{r_1} \right| \Phi \rangle = \langle \psi_{1s}^{Z_e} \left| \frac{1}{r_1} \right| \psi_{1s}^{Z_e} \rangle = Z_e \quad (9.125)$$

$$\langle \Phi \left| \frac{1}{r_1} \right| \Phi \rangle = \langle \Phi \left| \frac{1}{r_2} \right| \Phi \rangle \quad (9.126)$$

În ce privește termenul $\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi \rangle$ el a fost deja calculat anterior și el coincide cu corecția $E_0^{(1)}$ în care Z este înlocuit cu Z_e :

$$\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi \rangle = \frac{5}{8} Z_e \quad (9.127)$$

Reunind aceste rezultate funcționala (9.121) devine:

$$E[\Phi] = Z_e^2 - 2ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e \quad (9.128)$$

Trebuie acum să minimizăm $E(Z_e)$ în raport cu parametrul variațional Z_e .

$$\frac{\partial E}{\partial Z_e} = 2Z_e - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \quad (9.129)$$

Rezultă pentru Z_e valoarea:

$$Z_e = Z - \frac{5}{16} \quad (9.130)$$

Această valoare "optimă" a sarcinii efective Z_e corespunde unei "constante de ecranare" $s=0,31$.

Cea mai scăzută valoare a energiei, care se poate obține cu o funcție de probă de tipul (9.118) se obține înlocuind Z_e dat de (9.130) în (9.128):

$$E(Z_e = Z - \frac{5}{16}) = -(Z - \frac{5}{16})^2 \text{ (u.a.)} \quad (9.131)$$

Dacă neglijăm ecranarea câmpului nuclear, aceasta se reduce la înlocuirea în (9.128) a lui Z_e cu Z , reobținem rezultatul (9.115) obținut în primul ordin de aproximație al teoriei perturbațiilor:

$$E(Z_e = Z) = E_0 = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \text{ (u.a.)}$$

Valoarea obținută pentru energia stării fundamentale, prin metoda variațională este mai scăzută decât cea obținută prin metoda perturbativă și de aceea este mai precisă.

9.7 Stări monoexcitate ale atomilor cu doi electroni

Ne concentrăm acum atenția asupra stărilor monoexcitate ale atomilor cu doi electroni, adică asupra stărilor de configurație electronică $1s_n l$ (cu $n \geq 2$). Vom folosi din nou, atât metoda perturbativă cât și metoda variațională.

9.7.1 Metoda perturbativă

Vom folosi aceeași separare (9.70), (9.71) a hamiltonianului ca și pentru starea fundamentală.

Hamiltonianul H_0 satisface ecuația de valori proprii:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_{r_1} - \frac{1}{2}\Delta_{r_2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}\right]\Psi_{\pm}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_{1,n}^0 \Psi_{\pm}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.132)$$

unde aproximația de ordinul zero a energiei este dată de (9.96):

$$E_{1,n}^0 = -\frac{Z^2}{2}\left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \text{ (u.a.)} \quad (9.133)$$

iar funcția de undă de ordinul zero este conform (9.97)

$$\Psi_{\pm}^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)] \quad (9.134)$$

în care semnul plus corespunde stărilor para (singlet), iar semnul minus stărilor orto (triplet).

Există o degenerare a nivelelor energetice $E_{1,n}^{(0)}$ după l și m la carea se adaugă degenerarea de schimb. Vom utiliza în consecință teorie perturbativă staționară degenerată.

Utiliză pentru H' dezvoltarea (9.109):

$$H' = \frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{l,m}(\theta_2, \varphi_2)$$

Calculul elementelor de matrice ale lui H' se simplifică considerabil datorită următoarelor motive:

1) datorită proprietății de ortogonalitate a funcțiilor armonice sferice $Y_{l,m}$, elementele de matrice ale lui H' între două funcții Ψ_{\pm}^0 ce corespund la valori l, m diferite se anulează

2) datorită invarianței lui H' la o permutare a coordonatelor spațiale a le celor doi electroni, elementele de matrice ale lui H' între o stare orto și o stare para se anulează:

$$\langle \Psi_{\pm}^0 | H' | \Psi_{\mp}^0 \rangle = 0 \quad (9.135)$$

Ca urmare, elementele nedigonale ale lui H' se anulează. Corecția de ordinul unu a energiei într-o stare (1s, n1 cu $n \geq 2$) va fi:

$$E_{1,nl\pm}^{(1)} = \langle \Psi_{\pm}^0 | H' | \Psi_{\pm}^0 \rangle \quad (9.136)$$

semnul plus se referă la stările para (singlet), iar minus la stările orto (triplet).

Folosind Ψ_{\pm}^0 date de (9.134) obținem pentru stările para (singlet)

$$E_{1,nl+}^{(1)} = \int |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + \quad (9.137)$$

$$+ \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2) \psi_{nlm}(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

iar pentru stările orto (triplet)

$$\begin{aligned}
E_{1,nl-}^{(1)} &= \int |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 - & (9.138) \\
&- \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2) \psi_{nlm}(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2
\end{aligned}$$

Notăm

$$J_{nl} = \int |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2; \quad n \geq 2 \quad (9.139)$$

și

$$K_{nl} = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2) \psi_{nlm}(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2; \quad n \geq 2 \quad (9.140)$$

J_{nl} se numește integrala Coulomb, iar K_{nl} integrala de schimb. Cele două integrale au o semnificație fizică foarte simplă. Integrala Coulomb J_{nl} reprezintă interacțiunea Coulomb dintre distribuțiile de sarcină ale celor doi electroni:

$$\rho_1 = -e |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \quad \text{și} \quad \rho_2 = -e |\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \quad (9.141)$$

Integrala de schimb K_{nl} reprezintă elementul de matrice al lui $1/r_{12}$ între două stări în care electronii și-au schimbat stările cuantice. Această integrală este o măsură a frecvenței cu care cei doi electroni își schimbă stările cuantice. Utilizând dezvoltarea lui $1/r_{12}$ și expresia $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ a funcțiilor de undă hidrogenoide J_{nl} și K_{nl} devin după integrarea pe unghiuri

$$J_{nl} = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{nl}^2(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \frac{1}{r_{>}} \quad (9.142)$$

și

$$K_{nl} = \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1) \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} \quad (9.143)$$

Remarcăm chiar fără să efectuăm integralele că atât J_{nl} cât și K_{nl} depind doar de numerele cuantice n și l fără să depindă de m .

Corecția de ordinul unu a energiei se scrie

$$E_{1,nl\pm}^{(1)} = J_{nl} \pm K_{nl} \quad (9.144)$$

iar energia stării monoexcitate:

$$E_{1,nl\pm} = E_{1,n}^{(0)} + E_{1,nl\pm}^{(1)} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{nl} \pm K_{nl} \quad (\text{u.a.}) \quad (9.145)$$

Corecția de ordinul unu la nivelele energetice monoexcitate ridică degenerarea după l și degenerarea de schimb, dar păstrează degenerarea după m .

Evaluarea integralelor J_{nl} și K_{nl} este simplă pentru valori mici ale lui n . Fără să efectuăm explicit aceste integrale să urmărim câteva din proprietățile lor. Mai întâi, examinând (9.142) constatăm că întotdeauna $J_{nl} > 0$. Se poate demonstra că și $K_{nl} > 0$, în cazul particular $l=n-1$, această proprietate este evidentă, întrucât funcția radială $R_{n,n-1}$ nu are noduri ceea ce face ca $K_{n,n-1} > 0$.

Folosind această proprietate a integralelor J_{nl} și K_{nl} constatăm că întotdeauna energia stării para (singlet) $E_{1,nl+}$ este mai mare decât energia stării orto (triplet) $E_{1,nl-}$.

Să luăm ca exemplu nivelul monoexcitat $n=2$ al heliului, situație în care un electron se află în starea fundamentală (1s), iar celălalt în starea cu $n=2$. ceea ce înseamnă fie (2s) fie (2p). Deci avem de-a

face cu următoarele configurații posibile: (1s2s) sau (1s2p). În absența perturbației $1/r_{12}$ ambelor configurații electronice le corespunde aceeași energie $E_{1,2}^{(0)}$ dată de (9.96) cu $n=2$. Luarea în considerare a perturbației conduce, conform cu (9.145), la o despicare a nivelului neperturbat după l , dar și după spin (\pm) astfel:

$$\begin{aligned} (1s\ 2s)\ \text{starea singlet}\ (2^1S) & \quad E_{1,20+} = E_{1,2}^{(0)} + J_{20} + K_{20} \\ (1s\ 2s)\ \text{starea triplet}\ (2^3S) & \quad E_{1,20-} = E_{1,2}^{(0)} + J_{20} - K_{20} \\ (1s\ 2p)\ \text{starea singlet}\ (2^1P) & \quad E_{1,21+} = E_{1,2}^{(0)} + J_{21} + K_{21} \\ (1s\ 2p)\ \text{starea triplet}\ (2^3P) & \quad E_{1,21-} = E_{1,2}^{(0)} + J_{21} - K_{21} \end{aligned}$$

Calculul integralelor J_{20} , J_{21} , K_{20} , K_{21} arată că $J_{21} > J_{20} > K_{20} > K_{21}$, astfel că tabloul despicării nivelului neperturbat arată ca în fig.9.9.

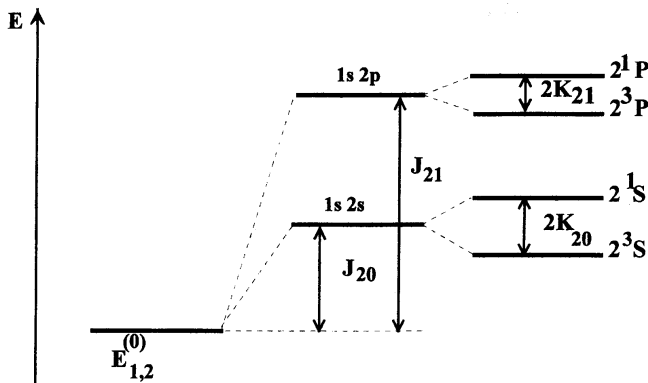


Figura 9.9: Despicarea nivelului monoexcitat neperturbat $n=2$ al heliului.

Remarcăm spre deosebire de atomii hidrogenoizi despicarea nivelelor energetice după l și după valorile spinului, care apare fără să luăm în considerare efectele relativiste de structură fină.

Deși hamiltonianul nu depinde de spin am obținut în aproximația de ordinul unu a teoriei perturbațiilor că energiile celor două stări, ce diferă prin orientarea spinilor: paralelă (triplet), antiparalelă (singlet) sunt diferite.

Putem realiza, printr-o scriere formală, dependența energiei $E_{1,nl}$ de orientarea spinilor. Pentru aceasta scriem mai întâi operatorul:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} \vec{S}^2 - \frac{3}{4} \mathbb{1} \quad (9.146)$$

care pentru stările singlet ($S=0$) este egal cu $-\frac{3}{4} \mathbb{1}$, iar pentru stările triplet ($S=1$) este egal cu $\frac{1}{4} \mathbb{1}$.

Putem atunci scrie formal:

$$E_{1,nl\pm} = J_{nl} - \frac{1}{2} (\mathbb{1} + 4 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) K_{nl} = J_{nl} - \frac{1}{2} (\mathbb{1} + \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) K_{nl} \quad (9.147)$$

Este important să remarcăm că întrucât desplicarea K_{nl} a nivelelor energetice, datorată orientării spinilor, este de același ordin de mărime cu desplicarea J_{nl} , putem spune că forțele de schimb, dependente de spin sunt de același ordin de mărime cu forțele electrostatice. Dar această constatare ne conduce la concluzia că forțele de schimb sunt mult mai puternice decât forțele dependente de spin și generate de efectele relativiste (interacții spin-orbită, spin - spin). Reamintim că în cazul atomilor hidrogenoizi corecția de structură fină la nivelele energetice este de ordinul $(Z\alpha)^2$.

Aceste forțe de schimb sunt cele care mențin spinii electronilor aliniați în materialele feromagnetice, Heisenberg fiind primul care a făcut această constatare.

Această metodă simplă see dovedește inadecvată pentru stările înalt excitate pentru care metoda Heisenberg este mult mai potrivită. În acest caz separarea hamiltonianului conform (9.76) și (9.77) este de forma:

$$\begin{aligned}
H_0 &= -\frac{1}{2}(\Delta_{r_1} + \Delta_{r_2}) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z-1}{r_2} \\
H' &= \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}
\end{aligned}$$

Funcția de undă de ordinul zero $\tilde{\Psi}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ va fi de forma:

$$\tilde{\Psi}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\vec{r}_1)\tilde{\psi}_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\tilde{\psi}_{nlm}(\vec{r}_1)] \quad (9.148)$$

unde $\tilde{\psi}_{nlm}(\vec{r})$ reprezintă funcția de undă hidrogenoidă pentru o sarcină nucleară $(Z-1)$.

Energia de ordinul zero de aproximație va fi de forma:

$$E_{1,n}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} - \frac{(Z-1)^2}{2n^2} \quad (9.149)$$

Corecția de ordinul unu la nivelele energetice este de forma $E_{1,nl\pm}^{(1)} = J_{nl} \pm K_{nl}$ cu

$$J_{nl} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right) \psi_{100}^2(\vec{r}_1) \tilde{\psi}_{nlm}^2(\vec{r}_2) \quad (9.150)$$

$$K_{nl} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \tilde{\psi}_{nlm}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2) \tilde{\psi}_{nlm}(\vec{r}_2) \quad (9.151)$$

integralele Coulomb și respectiv de schimb.

Remarcăm că în acest caz integrala Coulomb conține pe lângă interacția coulombiană dintre distribuțiile de sarcină ale celor doi electroni și interacția dintre electronul excitat și o unitate de sarcină pozitivă situată în nucleu. Cei doi termeni care compun integrala Coulomb

sunt apropiați ca mărime, în valoare absolută, ceea ce face ca în acest caz J_{nl} să aibă o valoare mică, negativă. K_{nl} rămâne și în acest caz o mărime pozitivă pentru că reprezintă interacțiunea unei distribuții de sarcină $\psi_{100}\psi_{nlm}$ cu ea însăși.

Metoda Heisenberg conduce la rezultate satisfăcătoare pentru stările înalt excitate cu $l \neq 0$. Pentru stările S excitate, metoda Heisenberg se dovedește inadecvată în special în calculul efectelor de schimb, fapt datorat alegerii imprecise a funcției de undă. Această deficiență este corectată de metoda Fock.

9.7.2 Metoda variațională

Utilizarea metodei variaționale pentru calculul stărilor excitate este mai dificilă, în comparație cu starea fundamentală, datorită apariției în acest caz a unei condiții auxiliare potrivit căreia funcția proprie oricărei stări excitate trebuie să fie ortogonală pe funcțiile proprii ale stărilor inferioare. Existența acestei condiții auxiliare reduce numărul de funcții de probă ce pot fi alese să aproximeze funcția proprie a stării excitate.

Există totuși cazuri în care această condiție este satisfăcută automat dacă forma funcției de probă este luată așa cum o dictează caracterul stării respective. Un exemplu tipic în acest sens îl reprezintă starea 2^3S a atomului de heliu. Știm deja că funcția de undă dependentă de coordonatele spațiale pentru orice stare orto este o funcție antisimetrică, dar o astfel de funcție de undă este întotdeauna ortogonală pe funcția de undă simetrică a stării fundamentale. Deci pentru termenul 2^3S condiția auxiliară de ortogonalitate este satisfăcută automat. La fel stau lucrurile cu cei doi termeni P (2^1P , 2^3P) care sunt ortogonali pe starea fundamentală pentru că, în timp ce funcțiile proprii ale stărilor P depind într-un mod caracteristic de orientarea atomilor în spațiu, stările S depind doar de coordonata radială r . Din acest motiv, integrarea după unghiuri a produsului dintre o funcție S

și o funcție P conduce la valoarea zero. Și cele două funcții proprii pentru stările 2^1P și 2^3P sunt ortogonale.

În general vorbind, funcțiile proprii aparținând la două stări ale atomului sunt ortogonale dacă momentul cinetic orbital al atomului (\vec{L}) sau momentul cinetic de spin (\vec{S}) sau și \vec{L} și \vec{S} au valori diferite în cele două stări. Vom putea deci utiliza direct metoda variațională Ritz, pentru orice termen, dacă termenii inferiori au alte valori L sau/și S, pentru că în acest caz condiția de ortogonalitate este automat satisfăcută. Fac parte din această categorie stările: 2^3S , 2^1P , 2^3P , 3^1D , 3^3D , etc. Din contră o stare de tipul 2^1S nu este în mod necesar ortogonală pe starea fundamentală 1^1S și de aceea în alegerea funcției de probă trebuie să verificăm dacă satisface condiția de ortogonalitate.

Starea 2^3S Vom considera ca exemplu starea 2^3S ce corespunde configurației (1s2s). Folosind informațiile furnizate de modelul particulelor independente și de primul ordin al teoriei perturbațiilor, alegerea funcției de probă sub forma unei funcții de undă antisimetrice de produse de două funcții de undă hidrogenoide cu sarcina nucleară Z_i pentru electronul "interior" (1s) și Z_e pentru electronul "exterior" (2s) se dovedește corectă.

Această funcție de probă are forma:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N[\tilde{\psi}_{1s}(\vec{r}_1)\tilde{\psi}_{2s}(\vec{r}_2) - \tilde{\psi}_{1s}(\vec{r}_2)\tilde{\psi}_{2s}(\vec{r}_1)] \quad (9.152)$$

unde

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{1s}(r) &= e^{-Z_i r} \\ \tilde{\psi}_{2s}(r) &= (1 - Z_e r/2)e^{-Z_e r/2} \end{aligned} \quad (9.153)$$

N fiind constanta de normare.

Calculând funcționala $E[\Phi]$ cu ajutorul funcției de probă (9.152), Eckart a obținut prin minimizarea funcționalei în raport cu parametrii

variaționali Z_i și Z_e : $Z_i = 2,01$ și $Z_e = 1,53$ ceea ce conduce la valoarea energiei $E_{23S} = -2,167$ u.a. ($=-59,97$ eV).

Rezultatul poate fi îmbunătățit printr-o bună alegere a funcției de probă.

9.8 Stări dublu excitate ale atomilor cu doi electroni. Efect Auger

Pe lângă stările monoexcitate, în atomii cu doi electroni există și stări dublu excitate în care ambii electroni se află în stări excitate, cum sunt stările: $2s^2$, $2s2p$, $3s^2$, $3p4d$, etc. Fără a calcula energiile stărilor dublu excitate vom urmări câteva din particularitățile acestor stări.

Stările dublu excitate ale atomilor cu doi electroni au energiile superioare energiei de ionizare a unui electron, din acest motiv aceste stări vor fi stări discrete implantate în spectrul energetic continuu al electronului eliberat din atom.

Prezența stărilor continue în vecinătatea stărilor dublu excitate face posibil, pe lângă tranzițiile radiative permise între stările discrete și tranziții neradiative dintre o stare discretă dublu excitată și o stare continuă cu configurație ionizată ($\text{He}^+ + e^-$). Astfel de tranziții care au ca rezultat trecerea atomului neutru aflat într-o stare dublu excitată în sistemul ($\text{He}^+ + e^-$) sunt numite tranziții de autoionizare (efect Auger). Termenul de autoionizare indică faptul că ionizarea atomului se datorește redistribuirii energiei în interiorul atomului și nu unor cauze externe. Stările dublu excitate sunt cunoscute de aceea și sub numele de stări de autoionizare.

Să considerăm, ca exemplu, atomul de heliu, a cărui diagramă a nivelelor energetice este prezentată în fig.77. Să presupunem că în urma absorbției de radiație, atomul de heliu, aflat inițial în starea fundamentală $(1s^2)^1S$ este excitat în starea $(3s3p)^1P$ care este o stare

dublu excitată. Atomul aflat în această stare se poate dezexcita pe două căi. O posibilitate de dezexcitare o reprezintă tranziția radiativă pe o stare monoexcitată, permisă de regulile de selecție $\Delta L = \pm 1$ și $\Delta S = 0$ (stări de tipul 1S sau 1D), în particular ar putea fi chiar starea fundamentală. O altă cale o reprezintă tranziția neradiativă (autoionizare) care are ca rezultat formarea ionului He^+ și a electronului liber a cărui energie este determinată din legea de conservare.

Să vedem ce influență au tranzițiile de autoionizare asupra lărgimii nivelelor energetice dublu excitate. Fie P_r probabilitatea de dezexcitare prin tranziție radiativă și P_n probabilitatea de dezexcitare prin tranziție neradiativă (de autoionizare). Lărgimea nivelului ar fi:

$$\Gamma = \hbar \left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_n} \right) = \hbar (P_r + P_n)$$

unde τ_r este timpul de viață medie corespunzător tranziției radiative, iar τ_n este timpul de viață medie corespunzător tranziției neradiative. Calculele arată că în cazul atomului de heliu și al celorlalți atomi cu doi electroni probabilitatea de dezexcitare prin autoionizare este mult mai mare decât probabilitatea de dezexcitare prin tranziția radiativă ceea ce înseamnă că $\frac{1}{\tau_r} \ll \frac{1}{\tau_n}$. Din acest motiv liniile spectrale care implică nivelele de autoionizare au o lărgime mai mare decât cea naturală. Auger a sesizat existența tranzițiilor de autoionizare în cazul proceselor de fotoionizare a atomilor de gaze nobile de către radiațiile X. În cazul acestor atomi, tranzițiile de autoionizare nu determină o lărgire a liniilor spectrale pentru că în acest caz probabilitatea de tranziție neradiativă P_n este de același ordin de mărime cu probabilitatea de tranziție radiativă P_r și ca urmare $1/\tau_n \sim 1/\tau_r$, lărgimea nivelului nefiind afectată.

Capitolul 10

Atomi cu mai mulți electroni

Studiul atomilor cu mai mulți electroni nu poate fi făcut exact, ci doar pe baza unor metode aproximative așa cum am văzut deja în cazul atomilor cu doi electroni.

La baza tuturor calculelor referitoare la atomii cu mai mulți electroni stă aproximația câmpului central. Potrivit acestei aproximații fiecare electron din atomul cu mai mulți electroni se mișcă într-un câmp cu simetrie sferică de potențial efectiv $V(r)$ creat de nucleu și de ceilalți electroni.

Un studiu cantitativ al atomilor cu mai mulți electroni nu este posibil fără precizarea potențialului $V(r)$. Acest lucru a fost realizat atât de metoda semiclastică a lui Thomas și Fermi, cât și de metoda mult mai elaborată a lui Hartree și Fock.

În continuare vom prezenta doar o analiză calitativă a structurii atomilor cu mai mulți electroni, pentru că folosind doar faptul că $V(r)$ este un potențial central se pot obține informații referitoare la configurația electronică a atomilor.

10.1 Aproximația câmpului central

Hamiltonianul unui atom sau ion care are N electroni și sarcina nucleului Ze se scrie, considerând masa nucleului infinit de mare și neglijând toate interacțiile, cu excepția celei coulombiene, sub forma:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (10.1)$$

unde: m este masa electronului, \vec{r}_i este vectorul de poziție al electronului i în raport cu nucleul, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

În unități atomice hamiltonianul (10.1) este:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (10.2)$$

Dacă $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ este funcția de undă pentru atomul (ionul) cu N electroni, ecuația Schrödinger independentă de timp va fi:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E \psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (10.3)$$

unde q_i reprezintă ansamblul coordonatelor spațiale și de spin.

Pornind de la faptul că atomul (ionul) cu N electroni conține N particule identice cu spin $1/2$ să precizăm câteva din proprietățile hamiltonianului (10.2) și ale funcțiilor $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$.

Hamiltonianul unui sistem de particule identice trebuie să fie invariant la permutarea coordonatelor (spațiale și de spin) a două particule. Hamiltonianul (10.2) este independent de coordonatele de spin și simetric în coordonatele spațiale ale electronilor, fiind într-adevăr invariant la permutarea coordonatelor a doi electroni.

Deoarece electronii sunt particule cu spin $1/2$, funcția $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ trebuie să satisfacă principiul de excluziune al lui Pauli, adică să fie o funcție complet antisimetrică în raport cu permutarea coordonatelor spațiale și de spin ale oricărei perechi de electroni.

Mai mult, întrucât hamiltonianul nu depinde de spinii electronilor, funcția de undă $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ poate fi scrisă ca un produs dintre o parte spațială $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ și o parte dependentă de coordonatele de spin $\chi(1, \dots, N)$:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\chi(1, \dots, N) \quad (10.4)$$

Funcția de undă dependentă de coordonatele spațiale satisface ecuația Schrödinger independentă de timp:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (10.5)$$

Prezența termenilor de interacție electron-electron ($1/r_{ij}$) face imposibilă separarea ecuației (10.5) în ecuații unielectronice, în consecință trebuie făcut apel la metode aproximative pentru rezolvarea ei. În cazul atomilor cu mai mulți electroni, calculele variaționale devin din ce în ce mai grele pe măsură ce numărul de electroni este mai mare. De aceea metodele perturbative sunt cele mai utilizate pentru rezolvarea ecuației (10.5). Spre deosebire de cazul atomilor cu doi electroni în care termenul $1/r_{12}$ putea fi considerat ca o perturbație în cazul atomilor cu N electroni, termenul $\sum_{i < j} 1/r_{ij}$ este comparabil cu ceilalți termeni din hamiltonian și nu mai poate fi considerat ca o perturbație. În acest caz trebuie ales un alt hamiltonian "neperturbat", care, spre deosebire de cazul atomilor cu doi electroni, nu va mai reprezenta doar o sumă de hamiltonieni hidrogenoizi, ci va trebui să includă cel puțin aproximativ și repulsia dintre electroni.

Alegerea hamiltonianului "neperturbat" se bazează pe aproximația câmpului central. Așa cum am prezentat deja aproximația câmpului central se bazează pe modelul particulelor independente, în care fiecare electron din atom se mișcă într-un câmp central de potențial efectiv $V(r)$ care reprezintă atât interacțiunea atractivă față de nucleu, cât și efectul mediat al interacțiunilor repulsive ale electronului cu ceilalți electroni:

$$V(r) = -\frac{Z}{r} = \left\langle \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (10.6)$$

Forma potențialului efectiv $V(r)$ este ușor de precizat în două cazuri limită: atunci când electronul este foarte aproape, respectiv foarte departe de nucleu.

În cazul în care electronul este aproape de nucleu ($r \rightarrow 0$) el simte în întregime potențialul coulombian al nucleului:

$$V(r)_{r \rightarrow 0} \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad (10.7)$$

În schimb, la distanțe mari de nucleu, electronul simte câmpul nucleului ecranat de ceilalți (N-1) electroni:

$$V(r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow -\frac{Z - (N - 1)}{r} \quad (10.8)$$

În cazul unui atom neutru $Z=N$ și (10.8) devine:

$$V(r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow -\frac{1}{r} \quad (10.9)$$

Pentru distanțe r intermediare, precizarea potențialului $V(r)$ nu mai este atât de ușor de realizat. Întrucât $V(r)$ reprezintă atât atracția nucleului, cât și media repulsiei celorlalți N-1 electroni, el va depinde

de distribuția de sarcină a electronilor în atom, adică de starea dinamică a electronilor. Ca urmare, pentru distanțe intermediare o singură expresie $V(r)$ nu este suficientă.

Deoarece în mare parte efectul celorlalți $(N-1)$ electroni din atom este acela de a ecrana sarcina nucleului, termenul repulsiv $\sum_{i<j} 1/r_{ij}$ din hamiltonian conține o componentă cu simetrie sferică $\sum_i S(r_i)$. Din acest motiv vom putea scrie $V(r)$ în forma:

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r) \quad (10.10)$$

Folosind doar faptul că $V(r)$ este un potențial central și oprindu-ne doar la starea fundamentală și primele stări excitate vom putea obține informații referitoare la structura atomilor (ionilor) complexi, fără să fie necesară cunoașterea în detaliu a potențialului $V(r)$.

Pentru a utiliza metoda perturbativă în rezolvarea ecuației (10.5) va trebui să realizăm separarea hamiltonianului într-o parte neperturbată și o perturbație astfel încât hamiltonianul "neperturbat" să fie suficient de simplu pentru ca ecuația sa de valori proprii să fie rezolvabilă.

Dacă în expresia (10.2) adunăm și scădem $\sum_i V(r_i)$, cu $V(r)$ de forma (10.10), atunci hamiltonianul se scrie ca:

$$H = H_c + H'$$

unde H_c este hamiltonianul corespunzător aproximației câmpului central și are forma:

$$H_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i) \right) = \sum_1 h_i \quad (10.11)$$

cu

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i) \quad (10.12)$$

iar

$$H' = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i) \quad (10.13)$$

este partea care a mai rămas din hamiltonian.

Prin această separare a hamiltonianului, termenul H' este mult mai mic decât termenul care dă repulsia $\sum_{i < j} 1/r_{ij}$, ceea ce face posibilă considerarea lui H' ca perturbație.

Dacă neglijăm perturbația, hamiltonianul este aproximat de H_c , iar funcția de undă a celor N electroni în aproximația câmpului central este $\psi_c(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, ecuația Schrödinger corespunzătoare va fi:

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i) \right) \psi_c(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_c \psi_c(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (10.14)$$

Remarcăm că, întrucât H_c este suma a N hamiltonieni h_i ecuația (10.14) devine o ecuație separabilă în N ecuații unielectronice.

Funcția de undă $\psi_c(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ soluție a ecuației (10.14) va fi un produs de N orbitali unielectronici normați $U_{a_i}(\vec{r}_i)$

$$\psi_c(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = U_{a_1}(\vec{r}_1) \cdots U_{a_N}(\vec{r}_N) \quad (10.15)$$

unde prin a_i am notat ansamblul numerelor cuantice $(n_i l_i m_i)$ ale electronului i .

Folosind (10.15) ecuația (10.14) se separă în N ecuații unielectronice de forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_r + V(r) \right] U_{nlm_l}(\vec{r}) = E_{nl} U_{nlm_l}(\vec{r}) \quad (10.16)$$

cu

$$E_c = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i} \quad (10.17)$$

În ecuația (10.16) $V(r)$ este un potențial de tip central, dar care nu mai este coulombian. În consecință, valorile proprii E_{nl} sunt dependente de n și de numărul cuantic l pentru că degenerarea după l este specifică doar potențialelor de tip coulombian, dar nu sunt dependente de m , iar funcțiile de undă unielectronice $U_{nlm_l}(\vec{r})$ sunt produse dintre funcțiile de undă radiale cu funcțiile armonice sferice:

$$U_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (10.18)$$

Funcțiile de undă radiale satisfac ecuația radială:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R_{nl}(r) + V(r)R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r) \quad (10.19)$$

Soluțiile $R_{nl}(r)$ ale ecuației (10.19) nu trebuie confundate cu funcțiile de undă radiale hidrogenoide pentru că $V(r)$ din (10.19) diferă de potențialul $-Z/r$ specific atomilor hidrogenoizi.

Cele trei numere cuantice n , l și m_l iau aceleași valori ca și în cazul atomilor hidrogenoizi:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m_l &= -l, \dots, 0, \dots, l \end{aligned} \quad (10.20)$$

Remarcăm că în aproximația câmpului central nivelele energetice ale electronilor atomilor (ionilor) complecși păstrează degenerarea

după m (specifică oricărui potențial cu simetrie sferică), dar spre deosebire de nivelele energetice hidrogenoide, degenerarea după l este ridicată.

La fel cu atomii cu doi electroni și în cazul atomilor cu mai mulți electroni există degenerarea de schimb. Până acum nu am luat în discuție spinul electronilor, pentru a realiza acest lucru vom forma orbitalii de spin normați $U_{nlm_l m_s}(r)$ cu funcțiile spinului $1/2$: $\chi_{1/2, m_s}$:

$$U_{nlm_l m_s}(q) = U_{nlm_l}(\vec{r})\chi_{1/2, m_s} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{1/2, m_s} \quad (10.21)$$

cu $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Orbitalii de spin satisfac ecuația:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_r + V(r)\right]U_{nlm_l m_s} = E_{nl}U_{nlm_l m_s}$$

Deoarece orbitalii de spin sunt caracterizați de patru numere cuantice n, l, m_l, m_s , iar nivelele energetice doar de numerele cuantice n și l , fiecare nivel energetic este degenerat de $2(2l+1)$ ori.

Conform cu (10.17) energia totală în aproximația câmpului central este suma energiilor electronilor individuali. Mai rămâne să precizăm forma funcției $\psi_c(q_1, \dots, q_N)$ a celor N electroni, pe baza orbitalilor de spin unielectronici. Funcția de undă totală a câmpului central, conform cerințelor principiului de excluziune Pauli trebuie să fie o funcție total antisimetrică la permutarea coordonatelor (spațiale și de spin) ale oricărei perechi de electroni din atom, va fi deci un determinant Slater $N \times N$. Dacă vom nota ansamblul celor patru numere cuantice (n, l, m_l, m_s) care caracterizează starea unui electron din atom prin literele ($\alpha, \beta, \dots, \nu$), atunci funcția $\psi_c(q_1, \dots, q_N)$ are forma:

$$\psi_c(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} U_\alpha(q_1) & U_\beta(q_1) & \dots & U_\nu(q_1) \\ U_\alpha(q_2) & U_\beta(q_2) & \dots & U_\nu(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_\alpha(q_N) & U_B(q_N) & \dots & U_\nu(q_N) \end{pmatrix} \quad (10.22)$$

10.2 Stări electronice în aproximația câmpului central. Modelul în pături al atomului.

Rezultatele obținute în paragraful precedent arată că, în aproximația câmpului central, pentru a cunoaște nivelele energetice E_c ale unui atom, cât și funcția de undă totală $\psi_c(q_1, \dots, q_N)$ trebuie să cunoaștem valorile energiilor individuale ale celor N electroni din atom, respectiv orbitalii de spin individuali $U_{nlm_l m_s}$. Deoarece funcțiile armonice sferice $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ și funcțiile de spin $\chi_{1/2, m_s}$ sunt cunoscute, problema se reduce la găsirea funcțiilor radiale $R_{nl}(r)$ prin rezolvarea ecuației radiale (10.19) pentru un potențial $V(r)$ de o formă care să satisfacă condițiile (10.7) și (10.8).

Din fericire, ordinea nivelelor energetice E_{nl} nu depinde în mod hotărâtor de forma detaliată a potențialului $V(r)$. De aceea vom putea obține o serie de informații referitoare la stările electronice, folosind-ne doar de faptul că $V(r)$ este un potențial central și concentrându-ne atenția doar asupra stării fundamentale și a primelor stări excitate.

Dacă potențialul $V(r)$ ar fi de forma (10.7) adică ar aproxima un potențial coulombian, atunci la fel ca în cazul atomilor hidrogenoizi, toate nivelele cu același n , dar cu $l=0,1,\dots, n-1$ ar trebui să coincidă. Dar un potențial $V(r)$ de forma (10.7) corespunde situației în care $r \rightarrow 0$, deci doar electronilor aflați în apropierea nucleului (stările cele mai puternic legate - $1s$).

Exceptând această situație limită ($r \rightarrow 0$), efectul de ecranare al câmpului nuclear de către ceilalți electroni este neneglijabil și el are ca efect o creștere a nivelelor energetice cu atât mai mult cu cât n și l sunt mai mari, pentru că orbitalii electronici sunt concentrați la distanțe r din ce în ce mai mari.

Pentru o valoare fixată a numărului l , nivelele energetice sunt funcții crescătoare cu n , iar pentru o valoare fixată a lui n , nivelele energetice E_{nl} sunt funcții crescătoare cu l pentru că "bariera centrifugală" ($-\frac{l(l+1)}{r^2}$), care forțează orbitalii să se concentreze la distanțe mari de nucleu, este cu atât mai puternică cu cât l este mai mare.

Am văzut că în cazul atomilor hidrogenoizi nivelele energetice depind doar de n și ordinea nivelelor energetice este de tipul $E_{n+1} > E_n$ ceea ce face ca în atomii hidrogenoizi, de exemplu, nivelul $4d$ să aibă o energie mai mică decât nivelul $5s$.

Spre deosebire de nivelele energetice hidrogenoide, nivelele energetice ale atomilor (ionilor) cu mai mulți electroni sunt dependente și de n și de l , de aceea succesiunea nivelelor energetice este alta. În notația spectroscopică (nl) succesiunea nivelelor energetice în ordine crescătoare este:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, [4s, 3d], 4p, [5s, 4d], 5p, [6s, 4f, 5d]... \quad (10.23)$$

În parantezele din (10.23) sunt incluse nivelele ce au o energie atât de apropiată, încât ordinea poate varia de la atom la atom.

Remarcăm, ca o regulă, că energiile unielectronice E_{nl} sunt funcții crescătoare cu suma $(n+l)$. De asemenea, spre deosebire de atomul de hidrogen, nivelul $3d$ are o energie mai mare decât $4s$, $4d$ decât $5s$, etc.

Revenind la valoarea energiei totale E_c a atomului, în aproximația câmpului central $E_c = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$ constatăm că ea este dependentă nu numai de numărul total al electronilor din atom, dar și de valorile numerelor cuantice n și l care caracterizează starea unui electron în atom,

pentru că energiile unielectronice sunt funcții de n și l . Obişnuim să spunem că E_c depinde de configurația electronică. Prin configurație electronică înțelegem distribuția electronilor în atom în raport cu numerele cuantice n și l . Cu alte cuvinte a preciza configurația electronică a unui atom înseamnă a preciza valorile numerelor (n,l) pentru fiecare electron din atom.

Folosind notația spectroscopică (nl) , configurația electronică va fi precizată prin notația $(nl)^\alpha$ unde exponentul α va indica numărul de electroni care au aceleași numere cuantice (n,l) . Spre exemplu: notația $(3p)^4$ sau $3p^4$ indică patru electroni care au $n=3$ și $l=1$.

Știind că starea electronului în atom este caracterizată de patru numere cuantice $(n \ l \ m_l \ m_s)$ cu valorile precizate de (10.20) și cu $m_s = \pm \frac{1}{2}$, iar, în conformitate cu principiul de excluziune Pauli, într-o stare $(n \ l \ m_l \ m_s)$ nu poate exista decât un electron, putem calcula numărul de electroni ce au același număr cuantic $(n$ sau $l)$.

Într-o stare cu l fixat, dar m_l și m_s variabile pot exista $2(2l+1)$ electroni, iar într-o stare cu n fixat, dar l , m_l și m_s variabile pot exista $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ electroni.

Remarcăm că numărul maxim de electroni în stările s, p, d, f, este 2, 6, 10 respectiv 14.

Electronii cu aceleași valori ale numerelor cuantice n și l se spune că formează un substrat sau subpătură. Stările electronilor dintr-o subpătură se deosebesc prin valorile numerelor cuantice m_l și m_s . Electronii cu același n și același l , dar cu m_l și m_s diferite se numesc electroni echivalenți.

Electronii care au aceeași valoare a numărului cuantic n formează o pătură. Suntem deci conduși la ideea unui model în pături al învelișului electronic al atomilor.

Deoarece indicarea unei configurații electronice înseamnă doar precizarea numerelor n și l , dar nu și a numerelor m_l și m_s înseamnă că fiecărei configurații electronice i se poate atașa o degenerare.

Dacă notăm prin ν_i numărul de electroni ce ocupă un nivel ener-

getic individual $E_{n_i l_i}$ și prin δ_i degenerarea nivelului $\delta_i = 2(2l_i + 1)$ atunci cei ν_i electroni se pot distribui în cele δ_i stări individuale în d_i moduri:

$$d_i = \frac{\delta_i!}{\nu_i!(\delta_i - \nu_i)!} \quad (10.24)$$

Evident că în cazul unui substrat complet ocupat ($\nu_i = \delta_i$) și $d_i = 1$.

Degenerarea totală g a configurației electronice a unui atom este dată de produsul dintre degenerările d_i ale substraturilor cu electroni.

Să considerăm ca exemplu starea fundamentală a atomului de carbon care are configurația $1s^2 2s^2 2p^2$:

pentru substratul $1s$: $\nu = 2$, $\delta = 2$, $d=1$

pentru substratul $2s$: $\nu = 2$, $\delta = 2$, $d=1$

pentru substratul $2p$: $\nu = 2$, $\delta = 6$, $d=15$

Degenerarea configurației electronice a stării fundamentale este $g=15$.

10.3 Sistemul periodic al elementelor

Folosind modelul în pături al atomului putem preciza configurația electronică a atomilor sau ionilor. Ne vom referi, în cele ce urmează, doar la starea fundamentală a atomilor neutri ($N=Z$). Pentru a putea indica configurația electronică a atomilor tuturor elementelor chimice din sistemul periodic al elementelor vom avea în vedere următoarele repere:

1) Electronii atomici respectă principiul de excluziune al lui Pauli, adică numărul maxim de electroni care pot ocupa o stare (n , l , m_l , m_s) este unu.

2) Cei Z electroni ai unui atom vor ocupa nivelele energetice individuale cele mai scăzute.

3) Numărul maxim de electroni într-o pătură (subpătură) este $2n^2$ respectiv $2(2l+1)$.

4) La trecerea de la un atom cu Z electroni la următorul cu $Z+1$ electroni cel de-al $(Z+1)$ -lea electron va ocupa cel mai scăzut nivel energetic permis de principiul Pauli.

5) Ordinea de completare a nivelelor energetice, la trecerea de la un atom la altul este cea dată de (10.23).

Având aceste informații putem preciza configurația electronică a atomului oricărui element chimic. Cei Z electroni ai unui atom neutru aflat în starea fundamentală se distribuie astfel încât ei ocupă un anumit număr K de subpături, cea mai ridicată din punct de vedere energetic fiind în general incompletă, excepție fac atomii cu $Z=2, 4, 10, 12, 18, \dots$. Electronii din ultima subpătură, care sunt și cei mai slab legați și sunt într-un număr insuficient pentru a forma o subpătură completă se numesc electroni de valență.

Primul element din tabelul periodic este hidrogenul cu $Z=1$, are configurația $1s$. Următorul element, heliu cu $Z=2$, are cei doi electroni situați pe nivelul $1s$ și configurația atomului este $(1s)^2$. Pătura K este completă, astfel că în cazul următorului atom, cel de litiu, care are $Z=3$ vor fi doi electroni pe pătura K , subpătura $1s$, iar cel de-al treilea începe completarea următoarei pături, pătura $L(n=2)$, subpătura $2s$. Deci configurația electronică a atomului de litiu este $1s^2 2s$.

Atomul de beriliu ($Z=4$) are configurația $1s^2 2s^2$ ceea ce arată că pătura K și subpătura $2s$ a păturii L sunt complete. Cel de-al cincilea electron al atomului de bor ($Z=5$) va începe completarea subpăturii $2p$, care se încheie cu elementul cu ($Z=10$), neonul.

Elementul cu $Z=11$ (sodiu) începe completarea subpăturii $3s$ a păturii M ($n=3$). De la atomul cu $Z=11$ și până la atomul cu $Z=18$ (argon) se completează progresiv pătura M cu subpăturile $3s$ și $3p$.

Procesul de completare a păturii cu $n=3$ este întrerupt în cazul următorului atom, $Z=19$ (potasiu). Cel de-al nouăsprezecelea electron nu ocupă subpătura $3d$, ci subpătura $4s$ care este energetic mai

coborâtă decât 3d, ca urmare potasiu are configurația $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Atomul cu $Z=20$ (calciu) completează subpătura 4s la doi electroni.

Subpătura 3d (pe care pot exista maxim 10 electroni) este umplută progresiv de elementele cu Z cuprins între $Z=21$ (scandiu) și $Z=30$ (zinc). Aceste elemente formează prima grupă a elementelor tranzitionale (grupa fierului).

A doua grupă de tranziție (grupa paladiului) cuprinde elementele (de la $Z=39$ la $Z=48$) și ele completează subpătura 4d, iar cea de-a treia grupă de tranziție (grupa platinei) (de la $Z=71$ la $Z=80$) completează subpătura 5d.

În toate cele trei subgrupe de tranziție, din cauza apropierii dintre subpăturile $(n+1)s$ și nd apar iregularități în completarea subpăturilor $(n+1)s$ și nd . Un număr de 14 elemente cunoscute sub numele de lantanide sau pământuri rare completează subpătura 4f, subpătura 4s fiind deja completă. Și în acest caz apar iregularități în completare, din cauza apropierii dintre subpăturile 4f și 5d.

Elementele care completează subpătura 5f, începând cu actiniu ($Z=89$) sunt cunoscute sub numele de actinide.

Dacă vom considera că fiecare perioadă din tabelul periodic este alcătuită din totalitatea elementelor care umplu complet o pătură, atunci ar trebui ca numărul de elemente din perioadele sistemului periodic să fie 2, 8, 18, 32, etc. Dar numărul real de elemente din perioadele sistemului periodic este: 2, 8, 8, 18, etc. Această inadvertență apare datorită apropierii dintre nivelele energetice $(n+1)s$ și nd și completării mai întâi a nivelului $(n+1)s$ și apoi a nivelului nd .

Fiecare perioadă din tabelul periodic începe cu un metal alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs) și se termină cu un element din categoria gazelor nobile (He, Ne, Ar, Kr, Xe). Atomii gazelor nobile au completă fie pătura K (He) fie o subpătură p, ceea ce le face inerte din punct de vedere chimic. Existența unor configurații electronice asemănătoare pentru electronii din pătura exterioară a elementelor situate într-o grupă a tabelului periodic explică periodicitatea proprietăților chimice care a stat la baza

alcătuirii tabelului. Examinând potențialele de ionizare se constată că acestea au cele mai mici valori (4 - 5,39 eV) în cazul atomilor de metale alcaline și valorile cele mai mari (12,13 - 24,59 eV) în cazul atomilor de gaze rare. De asemenea, în fiecare perioadă valoarea potențialului de ionizare crește treptat de la valoarea minimă corespunzătoare atomului alcalin până la valoarea maximă corespunzătoare atomului de gaz inert. Saltul pe care îl suferă potențialul de ionizare la trecerea de la un atom de gaz inert la atomul de metal alcalin ce urmează în tabelul periodic se poate explica pe baza unor argumente calitative. Electronii de pe același substrat au distribuții spațiale echivalente și ecranarea lor reciprocă este mică. De aceea, prin completarea progresivă a unui substrat ecranarea rămâne practic aceeași, dar sarcina nucleului crește, astfel că potențialul de ionizare crește în timpul completării unui substrat ajungând maxim când substratul este complet (atom de gaz inert). Pe de altă parte, trecând de la atomul de gaz inert la completarea unui alt strat (al atomului alcalin) (care va avea n și l mai mari decât ale substratului precedent) ecranarea sarcinii nucleului crește, valoarea sarcinii nucleului crește, valoarea sarcinii efective scade și ca urmare valoarea potențialului scade.

10.4 Cuplaje L-S, J-J. Termeni spectrali

În aproximația câmpului central se presupune că fiecare electron al atomului se mișcă într-un câmp de forțe central, convenabil ales. Hamiltonianul (10.2) al atomului (ionului) cu N electroni este aproximat prin:

$$H_c = \sum_{i=1}^N h_i \quad (10.25)$$

Această aproximație a permis scrierea hamiltonianului nerelativist al atomului (ionului) cu N electroni ca o sumă de doi termeni $H = H_c +$

H' cu H' dat de (10.13) și reprezentând diferența dintre interacțiunea coulombiană dintre electroni și media repulsiei dintre electroni.

Scrierea hamiltonianului (10.2) s-a făcut neglijându-se orice altă interacțiune în afară de cea coulombiană. Dacă vom lua în considerare interacțiunile spin-orbită ale electronilor, atunci în hamiltonianul H trebuie să mai adăugăm un termen H'' . Rămânând în cadrul modelului particulelor independente, vom scrie H'' ca:

$$H'' = \sum_i \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (10.26)$$

unde \vec{L}_i este operatorul moment cinetic de spin al electronului i , iar \vec{S}_i este operatorul său moment cinetic de spin.

Vom avea deci:

$$H = H_c + H' + H'' \quad (10.27)$$

Pentru a calcula efectele termenilor corectivi H' și H'' din hamiltonian se utilizează teoria perturbațiilor, în care valorile proprii și funcțiile proprii ale lui H_c sunt considerate aproximațiile de ordinul zero, iar H' și H'' perturbațiile.

Este evident că ordinul de mărime al celor doi termeni H' și H'' este foarte important în realizarea calculelor. Cel mai dificil de realizat este cazul în care H' și H'' sunt comparabili și el corespunde așa-numitului cuplaj intermediar.

În cazul în care $|H'| \gg |H''|$ avem de-a face cu cuplajul L-S sau Russell-Saunders. Acest cuplaj este frecvent întâlnit la atomii cu Z mic sau cu valori medii.

Celălalt caz extrem $|H'| \ll |H''|$ este cunoscut ca fiind cuplajul J-J și este frecvent întâlnit la atomii cu Z mare.

Fără să realizăm calculele de perturbație ne vom ocupa în continuare cu aceste două cazuri de cuplaj.

10.4.1 Cuplajul L-S. Termeni spectrali

Considerăm că $|H'| \gg |H''|$ și hamiltonianul neperturbat este dat de $H = H_c + H'$.

Deoarece nivelele energetice neperturbate E_c , corespunzătoare lui H_c sunt dependente de n și l , stările neperturbate sunt degenerate în raport cu m_l și m_s . Pentru a afla corecția la nivelele energetice datorată perturbației H' trebuie să diagonalizăm pe H' pe spațiul stărilor neperturbate și degenerate aparținând valorii proprii E_c .

Diagonalizarea matricii lui H' este simplificată dacă se au în vedere proprietățile de simetrie ale hamiltonianului $H = H_c + H'$. Acest operator comută cu momentul cinetic orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$, cu momentul cinetic total de spin $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ și cu momentul cinetic total al atomului $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Ca urmare valorile proprii ale hamiltonianului $H = H_c + H'$ vor fi caracterizate atât de L (numărul cuantic al momentului cinetic orbital total), cât și de S (numărul cuantic al momentului cinetic de spin total). Întrucât valorile proprii sunt independente de numerele cuantice M_L și M_S , fiecrae nivel energetic $E_{L,S}$ este degenerat de $(2L+1) \times (2S+1)$ ori. La fel ca în cazul atomilor cu 1 sau 2 electroni, un nivel energetic definit de L și S este numit termen spectral sau simplu termen și este notat $^{2S+1}L_J$.

Vrem să vedem cum putem determina toți termenii spectrali corespunzători unei configurații electronice date, în cazul $|H'| \gg |H''|$, adică al cuplajului L-S. Pentru a realiza acest lucru vom folosi regula de adunare a momentelor cinetice și vom avea totdeauna în vedere ca să fie respectate cerințele principiului de excluziune al lui Pauli. De fiecare dată, când vom compune momentele cinetice orbitale individuale \vec{l}_i pentru a obține \vec{L} și momentele cinetice de spin individuale \vec{s}_i pentru a obține \vec{S} vom elimina valorile L și S corespunzătoare stărilor interzise de principiul Pauli.

O situație particulară o reprezintă substraturile complete. Un ast-

fel de substrat conține numărul maxim $2(2l+1)$ de electroni echivalenți (electroni cu același n și l). În acest caz deoarece $m_{l_i} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ parcurge toate valorile posibile și la fel $m_{s_i} = \pm 1/2$, avem $M_L = \sum_i m_{l_i} = 0$ și $M_S = \sum_i m_{s_i} = 0$. În consecință $L=0, S=0$ și avem un singur termen 1S pentru substraturile complete.

Acest rezultat este foarte important pentru determinarea termenilor spectrali ai atomilor cu substraturi incomplete. Pentru astfel de atomi se va avea în vedere că pentru substraturile complete $L=S=0$ și atunci se vor considera pentru calculul termenilor doar electronii de pe substraturile incomplet (electroni optic activi). Se disting trei cazuri:

Electroni neechivalenți

Este cazul electronilor ce aparțin la substraturi diferite. Deoarece acești electroni au sigur diferit numărul cuantic n sau (și) l , principiul de excludere Pauli este automat satisfăcut.

Să considerăm pentru început cazul a doi electroni neechivalenți. Dacă \vec{l}_1 și \vec{l}_2 sunt momentele cinetice orbitale ale celor doi electroni iar l_1 și l_2 numerele cuantice corespunzătoare, atunci momentul cinetic orbital al celor doi electroni $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$ va avea numărul cuantic L dat de:

$$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 \quad (10.28)$$

Analog dacă \vec{s}_1 și \vec{s}_2 sunt momentele cinetice de spin ale celor doi electroni, cu s_1 și s_2 numerele cuantice corespunzătoare, atunci momentul cinetic total de spin al celor doi electroni $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ are numărul cuantic S dat de:

$$S = |s_1 - s_2|, |s_1 - s_2| + 1, \dots, s_1 + s_2 \quad (10.29)$$

Dacă este vorba de un număr de electroni mai mare ca doi, atunci, mai întâi se compun momentele cinetice pentru doi electroni iar mo-

mentele cinetic orbital și de spin rezultate se compun cu cele ale celui de-al treilea electron, etc.

Electroni echivalenți

În cazul electronilor "optic activi" echivalenți (electroni cu același n și cu același l), pentru a se respecta cerințele principiului de excluziune, unele din valorile L și S trebuie eliminate.

Vom lua ca exemplu configurația np^2 ce corespunde la doi electroni p echivalenți. Pe baza relației (10.24) calculăm degenerarea acestei configurații ($\nu = 2$, $\delta = 6$) și obținem $d=g=15$, ceea ce înseamnă că există 15 stări posibile, asociate configurației np^2 . Să alcătuim atunci un tabel în care să înscriem valorile posibile ale numerelor cuantice m_l și m_s pentru cei doi electroni.

Tabelul nr.6 Numerele cuantice pentru configurația np^2 .

Nr.	m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	M_L	M_s	Termen
1	1	1/2	1	-1/2	2	0	1D
2	1	-1/2	0	1/2	1	0	1D
3	0	1/2	0	-1/2	0	0	1D
4	0	-1/2	-1	1/2	-1	0	1D
5	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0	1D
6	1	1/2	0	1/2	1	1	3P
7	1	-1/2	0	-1/2	1	-1	3P
8	0	1/2	-1	1/2	-1	1	3P
9	0	-1/2	-1	-1/2	-1	-1	3P
10	1	1/2	0	-1/2	1	0	3P
11	1	-1/2	-1	1/2	0	0	3P
12	0	1/2	-1	-1/2	-1	0	3P
13	1	1/2	-1	1/2	0	1	3P
14	1	-1/2	-1	-1/2	0	-1	3P
15	1	1/2	-1	-1/2	0	0	1S

Atunci când înscriem valorile numerelor cuantice m_l și m_s vom

excluse stările în care $m_{l_1} = m_{l_2}$ și $m_{s_1} = m_{s_2}$, spre exemplu $m_{l_1} = m_{l_2} = -1$, $m_{s_1} = m_{s_2} = 1/2$.

De asemenea, vom avea în vedere că cei doi electroni sunt particule identice, deci stările care se deosebesc doar prin notația 1 sau 2, cum ar fi ($m_{l_1} = 1$, $m_{s_1} = 1/2$, $m_{l_2} = 0$, $m_{s_2} = -1/2$) și ($m_{l_1} = 0$, $m_{s_1} = -1/2$, $m_{l_2} = 1$, $m_{s_2} = 1/2$) sunt identice.

Pe baza valorilor înscrise pentru m_{l_1} , m_{l_2} , m_{s_1} , m_{s_2} se calculează numerele cuantice $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ și $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$.

Urmărind valorile numerelor cuantice M_L și M_S , se identifică termenii spectrali, având în vedere că $M_L = -L, -L + 1, \dots, L$; $M_S = -S, -S + 1, \dots, S$. Primele cinci stări în care $M_S = 0$ și $M_L = -2, -1, 0, 1, 2$ corespund valorilor $S=0$ și $L=2$, deci unui termen 1D . Deoarece valorile $M_L = 2$ și $M_S = 1$ lipsesc, înseamnă că termenul 3D nu există. În mod asemănător stările cuprinse între 6-14 se identifică cu termenul 3P , iar starea a 15-a cu termenul 1S .

Electroni echivalenți și neechivalenți

Dacă în configurația electronică dată sunt prezenți atât electroni echivalenți cât și electroni neechivalenți, atunci se determină mai întâi termenii corespunzători grupului de electroni echivalenți și apoi se iau în considerație și electronii neechivalenți folosind regulile de adunare a momentelor cinetice.

Regulile lui Hund

Hund a găsit pe cale empirică regulile de stabilire a termenului configurației stării fundamentale a unui atom sau al unei configurații ce conține electroni echivalenți.

1) Termenul cu cea mai mare valoare a lui S , pentru o configurație dată, are cea mai scăzută energie, energia celorlalți termeni crește cu

descreșterea lui S. De exemplu pentru configurația p^2 ordinea nivelelor este ${}^3P < {}^1D, {}^1S$.

2) Pentru o valoare dată a lui S, termenul ce are valoarea maximă posibilă a lui L are cea mai scăzută energie. Folosind ca exemplu tot configurația p^2 , ordinea nivelelor va fi ${}^3P < {}^1D < {}^1S$.

3) Pentru atomii care au substraturi incomplete în care numărul de electroni este mai mic decât jumătatea numărului maxim de umplere a stratului, nivelul cu cea mai scăzută valoare a lui J este cel mai scăzut energetic. Spre exemplu configurația p^2 , care corespunde acestei situații, are termenii 3P așezați în ordinea ${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2$. Când substraturile au mai mulți electroni decât jumătate din numărul maxim de ocupare, atunci acționează regula inversă.

10.4.2 Cuplajul J-J

Așa cum am spus deja acest cuplaj se realizează atunci când $|H''| \gg |H'|$, adică interacția spin-orbită a electronilor este mult mai mare decât corecția de energie electrostatică H' . La studiul corecției de structură fină am văzut că energia datorată interacției spin-orbită este proporțională cu Z^4 , în timp ce la studiul atomilor cu doi electroni am găsit că $\langle 1/r_{12} \rangle$ este proporțională cu Z . Este deci de așteptat ca pe măsură ce Z crește diferența de mărime între termenii H'' și H' să crească, iar cuplajul J-J ar trebui să se realizeze la atomii cu Z mare.

Hamiltonianul neperturbat va fi în cazul $|H''| \gg |H'|$ dat de $H = H_c + H''$.

Conform cu (10.11) și (10.26) acest hamiltonian este, de fapt, suma unor hamiltonieni individuali:

$$\tilde{H} = \sum_i h_i = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i) + \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \right] \quad (10.30)$$

Corecția la nivelele energetice $E_{n,l}$, datorată interacției spin-orbită $\xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$ va depinde de numerele cuantice n și l .

Efectul termenului de interacție spin-orbită va fi acela de a ridica parțial degenerarea, despiciând fiecare nivel cu $l \neq 0$ în două componente E_{nlj} având numărul cuantic $j=l \pm 1/2$.

Funcțiile de undă individuale sunt date de orbitalii de spin U_{nljm_j} unde m_j este numărul cuantic magnetic corespunzător componenteii j_z a momentului cinetic total al unui electron.

Deoarece nivelele energetice E_{nlj} nu depind de m_j fiecare nivel energetic este degenerat de $(2j+1)$ ori după valorile lui m_j ($m_j = -j, -j+1, \dots, j$).

Nivelele de energie \tilde{E} asociate hamiltonianului \tilde{H} vor fi date de suma energiilor individuale ale electronilor:

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^N E_{nlj} \quad (10.31)$$

Luarea în considerare a perturbației H' va face ca fiecare nivel \tilde{E} al lui \tilde{H} , caracterizat prin setul de numere cuantice (n_i, l_i, j_i) ale electronilor să se despice suplimentar într-un anumit număr de subnivele după valorile numărului cuantic \tilde{J} al momentului cinetic total al sistemului, fiecare subnivel va fi de $(2\tilde{J} + 1)$ ori degenerat.

În cazul cuplajului J-J notația termenilor spectrali trebuie să specifice momentele cuantice (n_i, l_i, j_i) ale fiecărui electron și numărul cuantic \tilde{J} al momentului cinetic total. Se obișnuiește ca valorile j_i să fie scrise între paranteze, iar \tilde{J} ca indice. Spre exemplu o notație $(1/2, 3/2)_2$ reprezintă un nivel energetic cu $j_1 = 1/2$, $j_2 = 3/2$ și $\tilde{J} = 2$.

Obținerea valorilor posibile ale lui \tilde{J} se face analog obținerii termenilor în cuplajul L-S.

În cazul electronilor neechivalenți se folosesc strict regulile de adunare a momentelor cinetice. Spre exemplu să considerăm configurația ns

n'p. Electronul s are $j=1/2$, în timp ce electronul p are $j=1/2, 3/2$. Dacă $j_1 = 1/2$ și $j_2 = 1/2$ atunci valorile posibile pentru \tilde{J} sunt 0 și 1, iar pentru $j_1 = 1/2$ și $j_2 = 3/2$, $\tilde{J} = 1, 2$. Pentru configurația ns n'p în cazul cuplajului JJ sunt posibili deci următorii termeni:

$$(1/2, 1/2)_0, (1/2, 1/2)_1, (1/2, 3/2)_1, (1/2, 3/2)_2$$

În cazul electronilor echivalenți pe lângă regulile de adunare a momentelor cinetice va trebui să se țină seama și de restricțiile impuse de principiul de excluziune al lui Pauli, la fel ca la cuplajul L-S.

Nu trebuie să uităm că cele două tipuri de cuplaje L-S și J-J sunt două cazuri extreme de cuplaj și că la foarte mulți atomi se întâlnește o schemă de cuplaj intermediară.

10.5 Atomi de metale alcaline. Spectre

Există în categoria atomilor cu mai mulți electroni, o grupă de atomi ale căror spectre pot fi explicate ușor pe baza unui calcul aproximativ, apropiat de cel făcut în cazul atomilor hidrogenoizi.

Este vorba de atomii de metale alcaline (prima grupă din tabelul periodic al elementelor): ${}_3\text{Li}$, ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{19}\text{K}$, ${}_{37}\text{Rb}$, ${}_{55}\text{Cs}$, ${}_{87}\text{Fr}$.

În starea fundamentală, configurația electronică a oricărui tip de atom alcalin constă dintr-un miez format din substraturi închise și un electron de valență (ns) în afara acestui miez. Spre exemplu, la litiu configurația miezului este $(1s)^2$, la sodiu este $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, la potasiu $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$. Momentul cinetic orbital total al miezului și momentul cinetic total de spin al său sunt zero.

În cazul unui atom alcalin neutru ($N=Z$), $Z-1$ dintre electronii săi formează miezul și ecranează sarcina nucleului. Din cauza simetriei sferice a miezului, electronul de valență se va mișca într-un câmp central de potențial efectiv $V(r)$, care la distanțe mari aproximează potențialul coulombian:

$$V(r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (10.32)$$

Această structură amintește, însă, de atomul de hidrogen în care electronul se mișcă în câmpul creat de nucleul cu sarcina $+e$.

Ne așteptăm atunci, ca spectrele atomilor alcalini să se asemene cu spectrul hidrogenului. În realitate între cele două tipuri de spectre (atom alcalin, atom de hidrogen) există și asemănări dar și deosebiri.

Asemănările pornesc de la faptul că termenii spectrali ai atomilor alcalini, la fel cu ai hidrogenului sunt dubleți.

În spectrele atomilor alcalini există aceeași convergență regulată a liniilor spectrale ca și în spectrul hidrogenului.

Deosebirile care apar se datorează faptului că, în timp ce la atomul de hidrogen termenii spectrali sunt de forma R/n^2 , în cazul atomilor alcalini aceștia sunt dați de $R/(n+\sigma)^2$, în care n - număr întreg, σ - o corecție.

Deosebirile dintre cele două tipuri de spectre sunt generate atât de sarcina nucleară, mai mare în cazul atomilor alcalini în comparație cu sarcina nucleului de hidrogen, cât și de existența celor $(Z-1)$ electroni în interiorul miezului.

Explicarea spectrelor atomilor alcalini este posibilă pe baza unei teorii cantitative aproximative. Această teorie are ca punct de plecare modelul electronului de valență. Conform acestui model, electronul de valență al atomului alcalin și care se află în afara miezului se mișcă în câmpul creat de acesta. Întrucât câmpul central creat de miez nu este câmpul creat de o sarcină punctiformă, ci de un sistem de sarcini (sarcina nucleului $+Ze$ și sarcinile celor $(Z-1)$ electroni) se reprezintă potențialul efectiv $V(r)$ sub forma unei serii:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - C_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - C_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \dots \quad (10.33)$$

unde C_1 și C_2 sunt niște coeficienți.

Într-o primă aproximație ne limităm doar la primii doi termeni ai seriei (10.33):

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - C_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (10.34)$$

Ecuatia Schrödinger pentru electronul de valență care se mișcă în câmpul de potențial (10.34), în ipoteza nucleului infinit greu este:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - C_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (10.35)$$

Trecând la coordonatele sferice (r, θ, φ) și căutând soluția de forma:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

vom obține pentru funcția unghiulară aceeași ecuație ca la atomul de hidrogen, funcțiile $Y(\theta, \varphi)$ fiind armonicile sferice.

Vom regăsi și aici nivelele s, p, d, f... dar, întrucât ecuația radială este diferită de cea de la atomul de hidrogen (din cauza prezenței termenului $C_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ valorile numerice ale nivelelor energetice vor fi diferite.

Pentru funcția radială R se va obține ecuația:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + C_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R = 0 \quad (10.36)$$

Dacă rescriem ecuația (10.36) în forma:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2}{2mr^2} [l(l+1) - C_1 \frac{2me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}] \right\} R = 0 \quad (10.37)$$

atunci putem spune că formal ecuația (10.37) coincide cu ecuația radială de la atomul de hidrogen.

Notăm

$$l'(l' + 1) = l(l + 1) - C_1 \frac{2me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \quad (10.38)$$

Se obține

$$E_{n,l'} = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{(n_r + l' + 1)^2} \quad (10.39)$$

Din (10.38) rezultă că:

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2l + 1)^2 - \frac{8me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} C_1} \quad (10.40)$$

sau aproximativ:

$$\begin{aligned} l' &= -\frac{1}{2} + \frac{2l + 1}{2} \left(1 - \frac{4me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2(2l + 1)} C_1\right) = \\ &= l - \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2(l + 1/2)} C_1 \end{aligned} \quad (10.41)$$

Notăm:

$$n^* = n_r + l' + 1 \quad (10.42)$$

și folosind l' dat de (10.41) găsim:

$$n^* = n_r + l + 1 - C_1 \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2(l + 1/2)} \quad (10.43)$$

Spre deosebire de atomul de hidrogen unde $n = n_r + l + 1$ este un număr întreg în cazul atomilor alcalini n^* nu mai este un număr întreg.

Dacă vom nota termenul corectiv prin σ (defect cuantic):

$$\sigma = -C_1 \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2(l + 1/2)} \quad (10.44)$$

atunci

$$n^* = n + \sigma \quad (10.45)$$

iar formula nivelelor energetice pentru atomii alcalini este:

$$E_{n^*,l} = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^{*2}} = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{(n + \sigma)^2} \quad (10.46)$$

Putem scrie acum și termenul spectral pentru atomii alcalini:

$$T_{n^*,l} = \frac{E_{n^*,l}}{\hbar c} = \frac{R}{(n + \sigma)^2} = \frac{R}{n^{*2}} \quad (10.47)$$

Spre deosebire de atomul de hidrogen ale cărui nivele energetice depind doar de numărul cuantic n , în cazul atomilor alcalini, întrucât σ depinde de l , nivelele energetice depind de n și de l . Acest lucru indică ridicarea degenerării după l în cazul atomilor alcalini. Astfel în timp ce la atomul de hidrogen nivelele (2s, 2p) sau (3s, 3p, 3d), etc. coincid, la atomii alcalini ele sunt distincte. Această separare a nivelelor cu același n dar l distinct scade pe măsură ce n crește, nivelele fiind din ce în ce mai apropiate între ele pentru că apropierea de comportarea unui atom de hidrogen este mai mare în cazul în care electronul de valență ocupă stări înalt excitate.

10.5.1 Spectre ale atomilor alcalini

Folosind formula (10.47) a termenului spectral pentru atomii alcalini obținem imediat expresia seriilor spectrale:

$$\tilde{\nu} = R \left[\frac{1}{n_1^{*2}} - \frac{1}{n_2^{*2}} \right] \quad (10.48)$$

unde $n_1^* = n_1 + \sigma_{l_1}$, iar $n_2^* = n_2 + \sigma_{l_2}$.

În tabelul nr. 7 sunt prezentate valorile defectelor cuantice σ pentru valorile $l=0, 1, 2, 3$

Tabelul nr.7 Valorile defectelor cuantice.

Atomul	l=0	l=1	l=2	l=3
Li	0,40	0,04	0,00	0,00
Na	1,35	0,85	0,01	0,01
K	2,19	1,71	0,25	0,00
Rb	3,13	2,66	1,34	0,01
Cs	4,06	3,59	2,46	0,02

În spectrele de emisie ale atomilor alcalini se constată existența a patru serii spectrale.

Seria principală - poate fi observată și în emisie și în absorbție. Liniile care alcătuiesc seria principală sunt rezultatul tranzițiilor $n_p - n_0s$. Cea mai intensă linie din această serie este cea care corespunde tranziției $n_0p - n_0s$ și este numită linie de rezonanță. Interacțiunea spin - orbită face ca liniile de rezonanță să fie dublete. Spre exemplu în cazul atomilor de sodiu linia de rezonanță (galbenă) este formată din dubletul 5896Å și 5890Å (fig.10.1).

În afara seriei principale spectrele atomilor alcalini mai prezintă următoarele serii: seria fină (sharp) care include liniile spectrale datorate tranzițiilor ($ns - n_0p$), seria difuză dată de tranzițiile $nd - n_0p$ și seria fundamentală care corespunde tranzițiilor $nf - n_0d$. Aceste trei serii spectrale, spre deosebire de seria principală, se observă numai în spectrele de emisie, pentru că atomii din vaporii reci de metale sunt practic toți în stare fundamentală.

Interacțiunea spin-orbită $\xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$ va determina o corecție la nivelele energetice $E_{n,l}$ de o formă similară celei de la atomii de hidrogen:

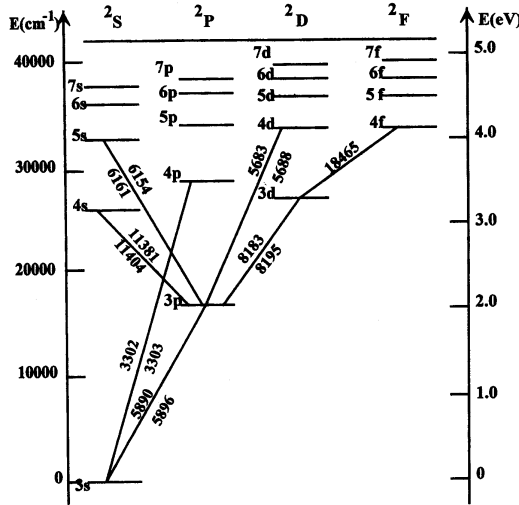


Figura 10.1: Schema nivelelor de energie ale atomilor de sodiu (lungimile de undă sunt în Å).

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle \left[J(J+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] = \quad (10.49) \\ &= \frac{1}{2} \lambda_{nl} \left[J(J+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \end{aligned}$$

unde $\langle \xi(r) \rangle = \frac{1}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right\rangle$

Nivelele de energie ale electronului de valență din atomii alcalini ($E_{nl} + \Delta E$) se vor despică (excepție $l=0$), datorită interacției spin-orbită, în două subnivele corespunzătoare valorilor $J=l+1/2$ și $J=l-1/2$.

Pentru a cunoaște λ_{nl} este necesar să se facă apel la expresia potențialului $V(r)$. Calculele realizate cu ajutorul potențialului Hartree-

Fock conduc la valori pozitive ale mărimii λ_{nl} , mult mai mari decât în cazul atomului de hidrogen.

Despicarea de structură fină a nivelelor energetice ale electronului de valență din atomii alcalini este mai mare decât în cazul atomilor de hidrogen.

Nivelele cu $J=l-1/2$ sunt energetic mai scăzute decât cele cu $J=l+1/2$. Această ordine este respectată la toți termenii atomului de litiu și la nivelele nu prea ridicate ale celorlalți atomi alcalini. Pentru stări 2D ale sodiului și potasiului și pentru celelalte stări mai înalte, această ordine a nivelelor este încălcată din cauza interacțiunilor de schimb între electronul de valență și miez.

Tranzițiile permise sunt cele care respectă regulile de selecție pentru un electron: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ cu tranziția $J = 0 \rightarrow J = 0$ interzisă. Din acest motiv, în timp ce în seriile principală și fină liniile corespunzătoare tranzițiilor $^2P_{3/2,1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ sunt dubleți, în seriile difuză ($^2D_{5/2,3/2} \rightarrow ^2P_{3/2,1/2}$) și fundamentală ($^2F_{7/2,5/2} \rightarrow ^2D_{5/2,3/2}$) sunt tripleți.

10.6 Spectre de raze X

Folosindu-ne de modelul structurii în pături a învelișului electronic al atomului vom încerca să explicăm acum mecanismul care stă la baza obținerii spectrelor de raze X.

În atomii neutri, ușori electronii de valență se mișcă într-un câmp efectiv care la distanțe mari se apropie de câmpul coulombian al unei sarcini (+e). De aceea energiile de legătură ale acestor electroni sunt comparabile cu energia de legătură a electronului atomului de hidrogen (câțiva eV). Spre deosebire de acești electroni periferici, electronii aflați pe păturile K, L, M, ... (ce corespund valorilor $n=1, 2, 3, \dots$) se mișcă într-un câmp creat preponderent de sarcina nucleului (+Ze). Sarcina nucleului este ușor ecranată de ceilalți electroni și, dacă se ia în

considerare această ecranare, atunci, cu o bună aproximație. se poate spune că electronii interiori ai atomului se mișcă în câmpul coulombian creat de sarcina $(Z-\sigma_n)e$, unde $\sigma_n \ll Z$.

Putem atunci scrie nivelele de energie într-un astfel de potențial, dacă folosim relația care dă nivelele de energie ale unui electron într-un potențial creat de sarcina Ze și în care înlocuim Z cu $Z-\sigma_n$. În consecință vom avea:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2} \text{ u.a.} \quad (10.50)$$

constantă σ_n este numită constantă de ecranare și ea are următoarele valori aproximative: pentru $n=1$, $\sigma_1 = 2$, $n=2$, $\sigma_2 = 9,4$, etc. Relația (10.50) indică o creștere a energiei de legătură a electronilor K cu creșterea lui Z , în comparație cu electronii de valență.

Spere exemplu, în cazul păturii K pentru Fe cu $Z=26$ $|E_1| = 288$ u.a.=7,8 KeV. pentru Pb cu $Z=82$, $|E_1| = 3200$ u.a. =87 KeV. Energii comparabile au și electronii păturii L , spere exemplu la Pb $|E_2| = 17,9$ KeV. Aceste valori ale energiilor electronilor interiori ($\sim KeV$) arată necesitatea utilizării electronilor rapizi în bombardarea unei substanțe în scopul ionizării atomilor săi prin eliberarea de electroni interiori (K, L, \dots). Să presupunem că în urma bombardării cu electroni rapizi, un electron K a fost eliberat din atom, creându-se astfel un loc liber pe pătura K . Acest loc gol poate fi ocupat de un electron de pe o pătură superioară L, M, \dots printr-o tranziție însoțită de emisia de radiație. Energia fotonului emis poate fi cuprinsă între câțiva KeV până la sute de KeV, în funcție de nivelul pe care se află electronul care efectuează tranziția pe K . Dar aceste valori ale energiei fotonilor sunt specifice fotonilor X , ce au lungimea de undă în intervalul 0,1-10 Å.

Liniile spectrale care sunt generate de tranzițiile ce au ca efect completarea unei vacanțe pe pătura K formează seria K cu liniile K_α (datorată tranziției $L \rightarrow K$), K_β ($M \rightarrow K$), K_γ ($N \rightarrow K$), etc. În mod similar, tranzițiile care au ca efect completarea unei vacanțe pe pătura

L determină seria L cu liniile L_α, L_β, \dots . Formula de calcul a numerelor de undă din spectrele X:

$$\tilde{\nu} = R(Z - \sigma_n)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (10.51)$$

este acum ușor de înțeles dacă se are în vedere formula nivelelor energetice pentru electronii interiori (10.50).

Pentru seria K $n_f = 1, n_i = 2, 3, 4, \dots$, pentru seria L $n_f = 2, n_i = 3, 4, \dots$

Interacțiunea spin-orbită despică nivelele energetice ale păturilor (excepție pătura K). În fig.85 sunt prezentate subnivelele energetice ale fiecărei pături, în urma despicerii de structură fină. Putem remarca faptul că în pătura L ($n=2$) electronul s ($l=0$) are cea mai ridicată energie (L_I); urmează electronul cu $l=1$ și $j=1/2$ pe subnivelul L_{II} și apoi subnivelul L_{III} al electronului cu $l=1$ și $j=3/2$. Cum în spectroscopie se consideră normală dispunerea nivelelor de energie optice, sistemul nivelelor energetice de raze X este numit inversat. Cum despicierea de structură fină este proporțională cu $(Z-\sigma_n)^4$ distanța dintre subnivele este mare.

Tranzițiile permise (trasate pe fig. 10.2) care conduc la obținerea liniilor din spectrul de raze X sunt cele date de regulile de selecție $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$.

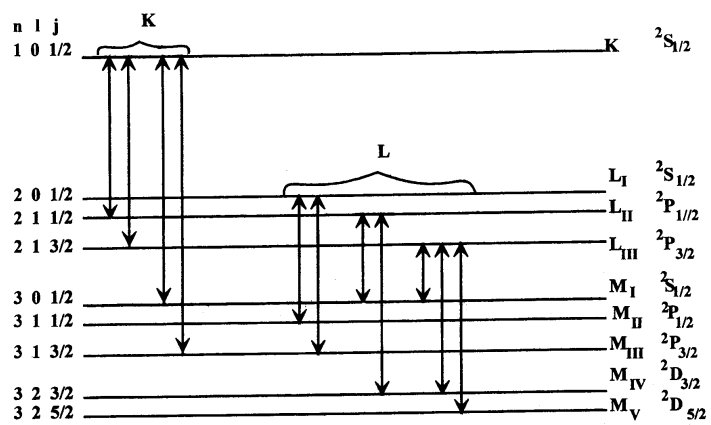


Figura 10.2: Diagrama termenilor X.

Capitolul 11

Structura moleculară

Moleculele sunt sisteme complexe formate din electroni și mai multe nuclee. Un astfel de sistem are o structură mult mai complexă decât cea a atomilor, dar, din fericire, studiul structurii moleculare se simplifică pentru că diferența de mărime dintre masa electronului și masele nucleelor face posibilă, într-o primă aproximație, studierea separată a mișcării electronilor de mișcarea nucleelor. Vom prezenta în continuare elemente de structură a moleculelor concentrându-ne atenția în special asupra moleculelor biatomice.

11.1 Tipuri de mișcări în moleculă

Dacă în cazul atomilor studiul structurii lor se reduce la studiul învelișului electronic, în cazul moleculelor în afară de mișcarea electronilor un rol important îl joacă și mișcările nucleelor (translație, rotație, vibrație).

Un studiu al structurii moleculare, care să ia simultan în considerare toate aceste tipuri de mișcare este dificil de realizat. Din fericire, el poate fi simplificat deoarece masele electronilor sunt mult mai mici

decât masele nucleelor, iar forțele la care sunt supuși electronii sunt comparabile ca mărime cu forțele la care sunt supuse nucleele din moleculă. Din acest motiv mișcarea nucleelor este mult mai lentă decât cea a electronilor și se vor putea studia separat mișcării nucleelor de mișcările electronilor.

Pentru început să facem o evaluare a ordinelor de mărime ale energiilor electronice și energiilor datorate mișcării nucleelor în moleculă.

Spectrele moleculare, cât și experiențele de difracție a razelor X relevă că păturile electronice interne ale atomilor care participă la formarea unei molecule rămân aproape nemodificate, fiind localizate în jurul fiecărui nucleu la fel ca în atomii izolați. Din contră, electronii de valență sunt delocalizați, ei fiind responsabili de formarea forțelor de legătură dintre atomi în moleculă.

Dacă vom nota prin a distanța tipică dintre nuclee în moleculă, atunci, folosind relațiile de nedeterminare, putem evalua mărimea impulsului electronilor de valență ca fiind $P_e \sim \hbar/a$.

Energia cinetică a electronilor va fi de ordinul de mărime:

$$E_e \cong \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (11.1)$$

unde m - masa electronului.

Cum $a \sim \text{Å}$, găsim că E_e este de ordinul a câțiva eV. Distanța dintre nivelele energetice electronice fiind tot de ordinul electronilor volți, înseamnă că liniile spectrelor electronice vor fi situate în domeniile ultraviolet și vizibil.

În cazul mișcărilor nucleelor în moleculă ne vom referi doar la mișcarea de rotație a întregii molecule și la mișcarea de vibrație a nucleelor în jurul pozițiilor lor de echilibru. Mișcarea de translație a moleculei este eliminată dacă se consideră centrul de masă al moleculei și se separă mișcarea acestuia.

Pentru a evalua energia de vibrație ne bazăm pe următorul raționament clasic. Forța F care ține electronii legați în moleculă este egală

și de sens opus cu forța care ține nucleele legate în moleculă. Se consideră că această forță este de tip armonic cu constanta de forță k . Atunci frecvența unghiulară a mișcării electronilor este $\omega_e = (k/m)^{1/2}$ iar frecvența unghiulară a mișcării de vibrație a nucleelor de masă M va fi $\omega_N = (k/M)^{1/2}$. Exprimând energia electronică prin $E_e = \hbar\omega_e$ și energia de vibrație a nucleelor ca $E_v = \hbar\omega_N$ obținem:

$$E_v \cong \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_e \quad (11.2)$$

Deoarece raportul m/M variază între $10^{-3} - 10^{-5}$, energia de vibrație E_v este aproximativ de o sută de ori mai mică decât energia electronică, iar tranzițiile între nivelele de vibrație vor conduce la formarea spectrelor de vibrație situate în infraroșu.

Pentru a estima energia de rotație vom considera o moleculă biatomică formată din nuclee de masă M situate la distanța a . Considerând că molecula se comportă în timpul rotației ca un rotator rigid energia de rotație a moleculei va fi aproximată pentru un nivel coborât de rotație prin $E_r \cong \hbar^2/I$ unde $I=Ma^2/2$ este momentul de inerție datorat rotației moleculei în jurul unei axe ce trece prin centrul de masă, perpendiculară pe axa moleculei.

Exprimând energia de rotație ca:

$$E_r \cong \frac{\hbar^2}{Ma^2} = \left(\frac{m}{M}\right) E_e \quad (11.3)$$

remarcăm că energiile de rotație sunt mai mici decât cele electronice cu un factor (m/M) , iar decât cele de vibrație cu factorul $(m/M)^{1/2}$. Astfel, în timp ce mișcarea de vibrație produce o despicare "de ordinul întâi" a nivelelor electronice distanța dintre subnivele fiind de ordinul a 10^{-1} eV, mișcarea de rotație produce o despicare "de ordinul doi" a nivelelor energetice electronice, distanța dintre subnivelele de rotație fiind mult mai mică, de ordinul a 10^{-3} eV. Tranzițiile dintre două nivele de rotație ce aparțin aceluiași nivel electronic și de vibrație con-

duc la spectre de rotație situate în infraroșu îndepărtat și în domeniul microundelor.

Rezultatele obținute pe baza acestor calcule aproximative indică ordine de mărime diferite pentru cele trei tipuri de energii moleculare: electronică (eV), vibrație ($10^{-1} - 10^{-2}$ eV), rotație ($10^{-3} - 10^{-4}$ eV).

Pe baza acestor valori ale energiilor moleculare putem estima valorile perioadelor mișcării electronilor și a mișcării nucleelor. Deoarece $T = h/E$ și $E_e \gg E_v \gg E_r$ obținem $T_r \gg T_v \gg T_e$, fapt ce permite studierea separată a mișcării electronice de mișcarea nucleară, putându-se determina cu o bună aproximație stările electronice ale moleculei pentru o configurație fixă a nucleelor.

11.2 Hamiltonian molecular. Ipoteza Born - Oppenheimer

Într-un sistem fix de coordonate X,Y,Z operatorul hamiltonian nerelativist asociat unei molecule, considerată ca un sistem format din n electroni de sarcină -e și N nuclee cu sarcinile $Z_\alpha e$ ($\alpha = 1, \dots, N$) se poate scrie sub forma:

$$H = T_e + T_N + V \quad (11.4)$$

unde:

$$T_e = \sum_{i=1}^n T_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (11.5)$$

este operatorul energiei cinetice a electronilor, m - masa electronului

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^N T_\alpha = -\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \quad (11.6)$$

este operatorul energiei cinetice a nucleelor, M_α - masa nucleului α

$$V = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (11.7)$$

este operatorul energiei potențiale totale a moleculei, care include interacțiunile coulombiene electron - electron (V_{ee}), nucleu - nucleu (V_{nn}) și nucleu - electron (V_{ne}):

$$V_{ee} = \sum_{i < j = 1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (11.8)$$

$$V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta = 1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (11.9)$$

$$V_{ne} = - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (11.10)$$

cu \vec{r}_i - vectorul de poziție al electronului i , \vec{R}_α - vectorul de poziție al nucleului α .

Dacă $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots)$ este funcția de undă totală a moleculei, atunci ecuația Schrödinger independentă de timp pentru moleculă are forma:

$$H\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots) = E\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots) \quad (11.11)$$

Pentru rezolvarea ecuației Schrödinger independentă de timp (11.11) este necesar să se recurgă la o serie de aproximații cunoscute sub numele de "ipoteza sau aproximația Born - Oppenheimer". Ipoteza Born - Oppenheimer pornind de la diferența mare care există între masa electronului și masele nucleelor admite cu o bună aproximație

că mișcarea electronilor nu depinde de mișcarea nucleelor, care sunt presupuse fixe. De asemenea se poate presupune că mișcarea nucleelor se face într-un câmp electronic mediu constant. Ținând cont de aceste aproximații, funcția de undă totală a moleculei poate fi scrisă sub forma:

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots) = \psi^e(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots) \psi^n(\dots, \vec{R}_\alpha, \dots) \quad (11.12)$$

unde ψ^e - funcția de undă electronică, distanțele dintre nuclee fiind presupuse fixe, aceste distanțe vor juca rolul de parametri;

ψ^n - funcția de undă nucleară.

Folosind forma (11.12) a funcției de undă, ecuația Schrödinger se poate scrie ca:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \psi^e \psi^n - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \psi^e \psi^n + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}) \psi^e \psi^n = E \psi^e \psi^n \quad (11.13)$$

Acționând cu operatorii Δ_i sau Δ_α asupra produsului $\psi^e \psi^n$ se obține:

$$\Delta_i \psi^e \psi^n = \psi^n \Delta_i \psi^e \quad (11.14)$$

$$\Delta_\alpha \psi^e \psi^n = \psi^e \Delta_\alpha \psi^n + 2 \nabla_\alpha \psi^e \nabla_\alpha \psi^n + \psi^n \Delta_\alpha \psi^e \quad (11.15)$$

În aproximația Born-Openheimer termenii care conțin $\nabla_\alpha \psi^e$ și $\Delta_\alpha \psi^e$ sunt neglijabili față de $\Delta_\alpha \psi^n$.

Cu aceste considerații, ecuația (11.13) devine:

$$-\psi^n \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \psi^e - \psi^e \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \psi^n + \psi^n (V_{ee} + V_{ne}) \psi^e + (V_{nn} - E) \psi^e \psi^n = 0 \quad (11.16)$$

Notând cu:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad (\text{hamiltonianul electronic}) \quad (11.17)$$

$$H_n = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \quad (\text{hamiltonianul nuclear}) \quad (11.18)$$

și

$$E = E_e(R) + E_n \quad (11.19)$$

unde $E_e(R)$ - energia electronică, E_n - energia nucleară, ecuația (11.16) se separă în două ecuații: una care descrie mișcarea electronilor pentru o configurație fixa a nucleelor:

$$H_e \psi^e = E_e(R) \psi^e \quad (11.20)$$

și alta care descrie mișcarea nucleară și în care $E_e(R)$ joacă rolul energiei potențiale:

$$H_n \psi^n + (E_e(R) - E) \psi^n = 0 \quad (11.21)$$

Potrivit primei aproximații Born-Oppenheimer, făcută în absența interacțiunii dintre mișcarea electronilor și mișcarea nucleelor, energia totală E a moleculei este dată de suma dintre energia electronilor E_e și energia nucleelor E_n .

A doua aproximație Born-Oppenheimer presupune că mișcarea de rotație a nucleelor este independentă de mișcarea de vibrație a nucleelor, astfel că energia nucleară este dată de suma energiei de rotație E_r cu energia de vibrație E_v :

$$E_n = E_r + E_v \quad (11.22)$$

În absența interacțiunilor dintre vibrație și rotație hamiltonianul nuclear se scrie ca:

$$H_n = H_r + H_v \quad (11.23)$$

unde H_r este hamiltonianul corespunzător mișcării de rotație a moleculei, iar H_v hamiltonianul corespunzător mișcării de vibrație. Funcția de undă ψ^n atașată mișcării nucleare se scrie ca:

$$\psi^n = \psi^v \cdot \psi^r \quad (11.24)$$

În consecință, ecuația nucleară (11.21) se va separa în două ecuații: pentru mișcarea de rotație:

$$H_r \psi^r = E_r \psi^r \quad (11.25)$$

pentru mișcarea de vibrație:

$$H_v \psi^v = E_v \psi^v \quad (11.26)$$

În concluzie, utilizând cele două aproximații Born-Oppenheimer, energia totală a moleculei este:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (11.27)$$

iar funcția de undă totală a moleculei are forma:

$$\Psi = \psi^e \psi^v \psi^r \quad (11.28)$$

Acest formalism este justificat de faptul că E_e , E_v și E_r nu au același ordin de mărime și este valabil atâta timp cât neglijăm interacțiunile dintre mișcarea nucleelor și mișcarea electronilor și pe cele dintre mișcarea de vibrație și cea de rotație.

11.3 Elemente de simetrie moleculară

Moleculile posedă elemente de simetrie, (entități geometrice: axe de simetrie, plane de simetrie, centru de inversie), fiecare element de simetrie permite să se definească operația de simetrie care îi este asociată. Existența elementelor de simetrie se datorește prezenței nucleelor identice în moleculă, care sunt presupuse indiscernabile, astfel că, dacă se efectuează o operație de simetrie asupra configurației moleculei se obține o altă configurație care este fizic indiscernabilă față de configurația inițială.

Prin operație de simetrie se înțelege orice transformare care permite trecerea de la configurația inițială la o alta indiscernabilă, numită echivalentă.

Pentru a defini pozițiile particulelor (electroni, nuclee) care alcătuiesc molecula se folosește un triedru de referință drept, legat de configurația moleculei în repaus. Operația de simetrie poate fi efectuată fie acționând asupra moleculei, fie asupra triedrului de referință al moleculei rămasă fixă. În continuare vom avea în vedere doar a doua posibilitate de realizare a operației de simetrie.

Operațiile de simetrie care se întâlnesc în cazul moleculelor sunt legate de elementele de simetrie pe care le posedă fiecare tip de moleculă. Aceste operații de simetrie pot fi clasificate în: rotații, reflexii, rotații improprii, inversie.

Dacă configurația inițială a moleculei este indiscernabilă față de cea obținută după rotația în jurul unei axe cu un unghi $\alpha = 2\pi/n$ se spune că molecula posedă o axă de rotație proprie C_n . Acestei axe îi corespund următoarele operații: C_n (rotație de unghi $\alpha = 2\pi/n$), C_n^2 (rotație de unghi $\alpha = 2 \times 2\pi/n$), ..., $C_n^n = E$, E corespunde operației identice. Au importanță practică numai cazurile în care $n=2, 3, 4, 5, 6$ și ∞ . Ultimul este cazul moleculelor liniare. Orice axă de simetrie trece prin centrul de masă al moleculei.

În cazul în care molecula posedă un plan σ de simetrie atunci se

definește operația de reflexie σ corespunzătoare. Dacă se efectuează de două ori operația de reflexie în acest plan se obține transformarea identitate E adică $\sigma^2 = E$. În cazul moleculelor se pot întâlni următoarele tipuri de plane:

- planul de reflexie vertical σ_v care prin definiție conține axa de rotație de ordinul n cel mai înalt (care este luată ca axă Z)

- planul de reflexie orizontal σ_h , perpendicular pe axa C_n , luată ca axă Z

- planul diedral σ_d care este planul bisector al unghiului diedru format de planele de simetrie σ_v

Pentru moleculele care posedă o axă alternantă S_n se definește operația de rotație improprie (alternantă) care înseamnă o rotație de unghi $\alpha = 2\pi/n$ în jurul axei C_n , urmată de o reflexie σ într-un plan perpendicular pe această axă, care nu este în mod necesar un plan de simetrie. Dacă se repetă de n ori operația S_n cu n impar nu se revine la configurația inițială. Dacă n este par, atunci se obține transformarea identitate și se obține configurația inițială.

În cazul particular când axa de rotație alternantă este de ordinul 2 (S_2), se obține operația de inversie. În acest caz molecula posedă un centru de inversie I . Operația de simetrie constă în oglindirea atomilor în centrul de inversie. O moleculă nu poate avea decât un singur centru de simetrie. Atomii unei molecule cu centru de simetrie sunt dispuși în perechi, cu excepția atomului care eventual este dispus chiar în centrul de simetrie.

Ansamblul tuturor operațiilor asociate la toate elementele de simetrie ale unei molecule, inclusiv operația de identitate, definește un grup de simetrie. Ordinul g al grupului este egal cu numărul total al acestor operații de simetrie.

Grupurile de simetrie moleculară sunt supuse unor reguli definite de teoria grupurilor. În continuare ne vom limita doar la prezentarea câtorva exemple de grupuri de simetrie moleculară:

1. Grupul C_n - molecula conține o singură axă de rotație de ordinul

n. Operațiile asociate sunt în număr de n: $C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E$. Grupul C_1 cuprinde doar operația E. Moleculele ce fac parte din acest grup nu prezintă nici-un element de simetrie: exemplu CHFClBr. Moleculele H_2O_2 , ClHC=C=CHCl aparțin grupului C_2 .

2. Grupul C_{nh} - molecula conține o axă de rotație C_n luată ca axă Z și un plan orizontal $\sigma_h \perp C_n$. Operațiile de simetrie asociate sunt C_n ($C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E$) și operația de reflexie σ_h . Deoarece există axa C_n și planul σ_h trebuie adăugate operațiile corespunzătoare axei alternante S_n , iar în cazul în care n este par, operația de inversiune I. Există în total 2n operații.

Exemplu: trans ClHC=CHCl $\in C_{2h}$; $C^+(NH_2)_3 \in C_{3h}$

3. Grupul C_{nv} - molecula conține o axă de rotație C_n și n plane verticale σ_v , ce trec prin axa C_n și formează între ele unghiul π/n . Dacă n este par, atunci operațiile sunt: $C_n, \dots, C_n^n = E$ și n reflexii în cele n plane verticale din care n/2 sunt notate σ_v și n/2 notate σ_d .

Dacă n este impar atunci operațiile sunt $C_n, \dots, C_n^n = E$ și n reflexii prin cele n plane verticale. De exemplu grupului C_{3v} îi corespund 6 operații: E, (C_3, C_3^2), ($\sigma_v, \sigma'_v, \sigma_v''$).

Exemple: $CH_2Cl \in C_{2v}$; $CHCl_3 \in C_{3v}$.

4. Grupul S_{2n} - molecula are doar o axă alternantă de ordin 2n. Grupul S_2 cuprinde operațiile de simetrie $S_2 = I, S_2^2 = E$.

Exemplu: ClBrHC-CHBrCl

5. Grupul D_n - corespunde unei axe de rotație proprie C_n, n axe de rotație de ordinul 2, perpendiculare pe C_n care se intersectează două câte două sub un unghi de π/n . Grupul D_3 are 6 operații de simetrie E, (C_3, C_3^2); (C_2, C_2', C_2'').

Exemplu [$H_2C = CH_2$ neplanară] $\in D_2$

6. Grupul D_{nh} - cuprinde elementele grupului D_n împreună cu un plan orizontal. Grupul D_{3h} cuprinde operațiile E, (C_3, C_3^2); (C_2, C_2', C_2''), σ_h , (S_3, S_3^2) și ($\sigma_v, \sigma'_v, \sigma_v''$). Dacă n este par atunci I este o operație a grupului.

Exemple: $H_2C = CH_2 \in D_{2h}$; $C_6H_6 \in D_{6h}$.

7. Grupul D_{nd} - grupului D_n i se asociază n plane care sunt bisec-toarele axelor orizontale de ordin 2 și notate σ_d . Grupul D_{3d} cuprinde operațiile: E , ($C_3 \equiv S_6^2$; $C_3^2 \equiv S_6^4$), ($S_6^3 \equiv I$), (C_2, C_2', C_2''), (S_6, S_6^5) și ($\sigma_d, \sigma_d', \sigma_d''$). Exemplu: $C_4H_4Br_4 \in D_{2d}$.

11.4 Structura electronică a moleculelor

Ne vom concentra, în continuare, atenția asupra structurii electronice a celui mai simplu tip de molecule - moleculele biatomice.

Să considerăm o moleculă biatomică formată din două nuclee A și B cu masele M_A și M_B sarcinile $Z_A e$ și $Z_B e$ și din n electroni. (m- masa electronului). Alegând sistemul de coordonate cu originea O în centrul de masă al moleculei (fig.11.1), vectorii de poziție ai electronilor vor fi $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$, iar cei ai nucleelor \vec{R}_A și \vec{R}_B . Vom nota $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$, coordonata internucleară.

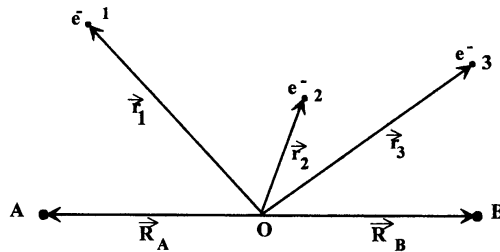


Figura 11.1: Sistemul de coordonate al moleculei biatomice.

Dacă $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ este funcția de undă totală a moleculei biatomice, atunci ecuația (11.11) se va scrie pentru cazul moleculei biatomice ca:

$$(T_e + T_N + V)\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (11.29)$$

cu T_e dat de (11.5), dar

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R; \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (11.30)$$

pentru că sistemul are originea în centrul de masă. La calculul masei reduse s-a avut în vedere că $m \ll M_{A,B}$.

Operatorul energie potențială va avea forma:

$$V = -\sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i<j=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (11.31)$$

Pentru o configurație fixă \vec{R} a nucleelor ecuația electronică a moleculei biatomice va fi dată de:

$$(T_e + V)\psi_q^e(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E_q^e(R)\psi_q^e(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (11.32)$$

unde valorile proprii E_q^e și funcțiile proprii ψ_q^e ale fiecărei stări electronice q depind parametric de coordonata internucleară \vec{R} care este menținută constantă în timpul calculului. Funcțiile de undă ψ_q^e corepunzătoare fiecărei valori a lui \vec{R} formează un sistem complet și pot fi luate ca ortonormate:

$$\int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n \psi_q^{e*}(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \psi_p^e(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \delta_{qp} \quad (11.33)$$

Având în vedere acest lucru, funcția de undă totală a moleculei biatomice poate fi dezvoltată după funcțiile ψ_q^e ca:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \sum_q \psi_q^n(\vec{R}) \psi_q^e(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (11.34)$$

unde coeficienții dezvoltării, $\psi_q^n(\vec{R})$, reprezintă funcțiile de undă nucleare când sistemul electronic se află în starea q .

Utilizând prima aproximație Born-Oppenheimer putem separa din (11.29) mișcarea nucleară, dacă introducem funcția de undă dată de (11.34) și proiectăm ecuația cu funcțiile $\psi_s^e (s = 1, 2, \dots)$:

$$\sum_q \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n \psi_s^{e*} (T_e + T_N + V - E) \psi_q^n(\vec{R}) \psi_q^e(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = 0 \quad (11.35)$$

Folosind ecuația electronică (11.32) și condiția de ortonormare (11.33) a funcțiilor de undă ψ_q^e obținem:

$$(E_s(R) - E) \psi_s^n + \sum_q \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n \psi_s^{e*} T_N \psi_q^n(\vec{R}) \psi_q^e = 0 \quad s=1, 2, \dots \quad (11.36)$$

În aproximație Born-Oppenheimer $T_N \psi_q^n \psi_q^e$ va fi aproximat prin $\psi_q^e T_N \psi_q^n$ și ecuațiile (11.36) se transformă în ecuații pentru funcțiile de undă nucleare:

$$[T_N + E_s(R) - E] \psi_s^n(\vec{R}) = 0 \quad s=1, 2, \dots \quad (11.37)$$

În ecuațiile nucleare energia electronică $E_s(R)$ joacă rolul de energie potențială.

Rămânând în cadrul aproximației Born-Oppenheimer vom studia, în continuare, separat mișcarea electronică (pe baza ecuației (11.32))

și mișcarea nucleară (11.37) în moleculele biatomice. Înainte de a trece la găsirea valorilor $E_q(R)$ și a funcțiilor $\psi_q^e(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ să facem o trecere în revistă a proprietăților de simetrie ale moleculelor biatomice.

Orice moleculă biatomică posedă o axă de simetrie care este axa ce trece prin cele două nuclee și care este luată ca axă Z. Hamiltonianul electronic $H_e = T_e + V$ al moleculei liniare este invariant la rotațiile în jurul axei internucleare (Z) și $[H_e, L_z]=0$, dar nu mai rămâne invariant la rotațiile în jurul axelor X sau Y; $[H_e, L_x] \neq 0$, $[H_e, L_y] \neq 0$. L_x , L_y , L_z sunt componentele momentului cinetic orbital total al electronilor moleculari.

Funcțiile de undă electronice vor trebui să fie simultan funcții proprii ale lui H_e și L_z .

$$L_z \psi_q^e = M_L \hbar \psi_q^e, \quad M_L = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

sau

$$L_z \psi_q^e = \pm \Lambda \hbar \psi_q^e, \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (11.38)$$

unde

$$\Lambda = |M_L| \quad (11.39)$$

reprezintă în u.a. valoarea absolută a proiecției momentului cinetic orbital total al electronilor moleculei.

În consecință, partea azimutală din funcțiile de undă ψ_q^e va fi de forma $(2\pi)^{-1/2} \exp(\pm i\Lambda\varphi)$. Pentru notarea stărilor electronice moleculare se vor folosi, prin analogie cu notarea stărilor electronice atomice S, P, D..., tot litere cod asociate de data aceasta valorilor lui Λ . Pentru $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ litera cod corespunzătoare este $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$

În ce privește stările electronice individuale în moleculă se va utiliza notația $\lambda = m_l$ și corespondența $\lambda = 0, 1, 2, 3 \dots$ litera cod $\sigma, \pi, \delta, \varphi \dots$

Un alt element de simetrie al moleculelor biatomice îl constituie planele ce conțin axa internucleară. Hamiltonianul H_e rămâne invariant la operațiile de reflexie în planele care conțin axa internucleară. Planul (XZ) este un astfel de plan și operația de reflexie în acest plan corespunde operației $y_i \rightarrow -y_i$. Dacă notăm cu A_y operatorul care realizează această reflexie, atunci invarianța lui H_e la această reflexie înseamnă:

$$[A_y, H_e] = 0$$

Deoarece $L_z = -i\hbar(x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$ vom avea:

$$A_y L_z = -L_z A_y \quad (11.40)$$

Acest rezultat ne spune că în stările cu $\Lambda \neq 0$, acțiunea operatorului A_y asupra unei funcții proprii ψ_q^e corespunzătoare valorii proprii $+\Lambda\hbar$ a lui L_z o transformă într-o altă funcție corespunzătoare valorii proprii $-\Lambda\hbar$. Deoarece ambele funcții corespund aceleași valori a energiei, stările electronice cu $\Lambda \neq 0$ sunt duble degenerate în raport cu sensul proiecției momentului cinetic L pe axa Z (axa de simetrie a moleculei).

În stările cu $\Lambda = 0$ (stările Σ) această degenerare nu există, funcțiile care descriu stările Σ se înmulțesc doar cu o constantă în urma unei reflexii într-un plan ce conține axa moleculei.

În stările cu $\Lambda = 0$ se pot construi funcții de undă proprii simultane pentru operatorii H_e , L_z , A_y . Deoarece $A_y^2 = \mathbb{1}$, valorile proprii ale lui A_y sunt ± 1 . De aceea se disting două tipuri de stări Σ ale moleculei biatomice: stările Σ^+ în care funcția de undă rămâne neschimbată în urma unei reflexii într-un plan ce conține axa moleculei și stările Σ^- în care funcția de undă schimbă semnul într-o reflexie într-un plan ce conține axa moleculei.

În cazul moleculelor homonucleare (cele două nuclee sunt identice) cum sunt H_2 , N_2 , O_2 etc. există un element de simetrie suplimentar

- centrul de simetrie sau de inversie, situat la jumătatea distanței dintre cele două nuclee. Alegând originea sistemului de coordonate în centrul de simetrie, hamiltonianul H_e rămâne invariant la inversia coordonatelor tuturor electronilor din moleculă, față de centrul de inversie: $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$. Operatorul care realizează această transformare comută cu H_e dar și cu L_z . Stările electronice ale moleculelor homonucleare cu valoare fixată Λ se vor distinge între ele după paritatea lor în stări pare ale căror funcții de undă rămân neschimbate la operația $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$ și stări impare descrise de funcții de undă ce își schimbă semnul la această transformare. Stările pare vor purta indicele g de la "gerade", iar stările impare indicele u de la "ungerade" (exemplu $\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u, \dots$)

În cazul moleculelor homonucleare există deci patru stări nedegenerate $\Sigma : \Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^+, \Sigma_u^-$.

În realizarea transformărilor de reflexie și inversie am presupus că distanța internucleară R rămâne fixă.

Să vedem acum care este comportarea funcției de undă electronice $\psi_q^e(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ a unei molecule biatomice ($\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$) adică

$$\psi_q^e(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \rightarrow \psi_q^e(-\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

O astfel de transformare poate fi realizată efectuând mai întâi o rotație de 180° a întregii molecule în jurul axei Y, urmată de o reflexie în planul (XZ) și de o inversie în raport cu centrul de simetrie. Prima operație de rotație cu 180° a întregii molecule nu alterează funcția de undă pentru că ea este o funcție de coordonatele relative ale nucleelor și electronilor. În urma aplicării succesive a celorlalte două operații: reflexie ($y_i \rightarrow -y_i$) și inversie ($\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$) vor rămâne nemodificate funcțiile stărilor Σ_g^+ și Σ_u^- și își vor schimba semnul funcțiile stărilor Σ_u^+ și Σ_g^- .

Pentru a avea notația completă a stărilor moleculare trebuie să luăm în considerare spinul rezultat al tuturor electronilor moleculari

\vec{S} și S - numărul cuantic de spin. La fel ca la atomi, mărimea $2S+1$ reprezintă multiplicitatea termenului. Notăția completă a unui termen molecular este $^{2S+1}\Lambda$. De exemplu simbolurile $^1\Sigma^+$ și $^1\Sigma_g^+$ reprezintă termeni în care $\Lambda = 0, S = 0$, primul se referă la moleculele heteronucleare (nuclee diferite), al doilea se referă la molecule biatomice homonucleare.

Vom lua în continuare în discuție doar cazul moleculelor biatomice homonucleare oprindu-ne la exemplul moleculei de hidrogen.

11.4.1 Molecula de hidrogen

Molecula neutră de hidrogen este formată din doi protoni și doi electroni. Notând cu indicii 1 și 2 cei doi electroni și cu A și B cei doi protoni și folosind notațiile din fig.11.2 hamiltonianul electronic va fi de forma:

$$H_e = T_e + V = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (11.41)$$

iar ecuația electronică:

$$(H_e - E_s)\psi_s^e(1, 2) = 0 \quad (11.42)$$

În cele ce urmează ne vom ocupa doar de starea fundamentală ($\Sigma_{g,u}$) a moleculei de hidrogen.

Rezolvarea acestei ecuații nu este posibilă decât prin metode aproximative. Există două metode aproximative fundamentale: metoda orbitalilor moleculari (MO) și metoda legăturii de valență.

Cele două metode se deosebesc prin modul în care este construită funcția de undă electronică moleculară. Indiferent de metoda utilizată, funcțiile de undă de spin ale celor doi electroni din molecula neutră de hidrogen, vor fi aceleași ca și în cazul atomului de heliu:

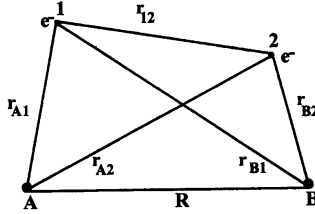


Figura 11.2: Sistem de coordonate pentru molecula H_2 .

o funcție pentru $S=0$

$$\chi_{00}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (11.43)$$

și trei funcții pentru $S=1$

$$\chi_{1,1}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad (11.44)$$

$$\chi_{1,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (11.45)$$

$$\chi_{1,-1}(1, 2) = \beta(1)\beta(2) \quad (11.46)$$

În metoda orbitalilor moleculari (Hund-Muliken) se presupune că într-o moleculă fiecare electron se mișcă în câmpul nucleelor și al celorlalți electroni. Funcțiile de undă ale electronilor din moleculă, astfel considerați se numesc orbitali moleculari și se construiesc din orbitali unielectronici.

Metoda legăturii de valență sau Heitler-London consideră că formarea moleculei este rezultatul apropierei atomilor care sunt lăsați apoi să interacționeze, iar explicarea legăturii chimice dintre atomi în moleculă este posibilă doar dacă se are în vedere formarea perechii de electroni.

Vom prezenta în continuare metoda legăturii de valență. În prima etapă metoda utilizează ca aproximație pentru funcțiile de undă moleculare funcțiile de undă ale atomilor de H izolați, adică se consideră cazul în care cei doi atomi de H se găsesc la distanță mare unul de altul ($R \rightarrow \infty$). În acest caz repulsia dintre nuclee devine neglijabilă, iar starea celor doi electroni din molecula de hidrogen este starea în care unul dintre electroni se găsește numai sub acțiunea forței de atracție a nucleului A, iar celălalt electron numai sub acțiunea forței de atracție a nucleului B. Deci starea electronică fundamentală a moleculei de hidrogen la distanțe internucleare $R \rightarrow \infty$ va fi dată de stările fundamentale a doi atomi de hidrogen neutri izolați.

Să presupunem că electronul 1 se mișcă în câmpul nucleului A, iar electronul 2 în câmpul nucleului B, atunci pentru distanțe internucleare hamiltonianul (11.41) devine:

$$\tilde{H}_e = H_A(1) + H_B(2) \quad (11.47)$$

cu

$$H_A(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{A1}} \quad \text{și} \quad H_B(2) = -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{B2}} \quad (11.48)$$

hamiltonienii celor doi atomi de hidrogen izolați aflați în starea fundamentală. Ecuațiile lor de valori proprii cunoscute de la atomul de hidrogen sunt:

$$H_A(1)\psi_{1s}(\vec{r}_{A1}) = E_0\psi_{1s}(\vec{r}_{A1}) \quad (11.49)$$

$$H_B(2)\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) = E_0\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) \quad (11.50)$$

cu

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \pi^{-1/2}e^{-r} \quad \text{u.a.} \quad (11.51)$$

Notând cu

$$\psi_I = \psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) \quad (11.52)$$

funcția de undă electronică spațială a sistemului celor doi atomi de H izolați, ecuația de valori proprii a hamiltonianului \tilde{H}_e va fi:

$$[H_A(1) + H_B(2)]\psi_I = 2E_0\psi_I \quad (11.53)$$

Remarcăm că energia stării fundamentale a moleculei de hidrogen când $R \rightarrow \infty$ este $2E_0$ (suma energiilor stărilor fundamentale ale elor doi atomi de hidrogen).

Din cauza identității nucleelor și a celor doi electroni există degenerare de schimb.

Cu alte cuvinte, trebuie să luăm în considerare și sistemul a doi atomi de hidrogen neutri și izolați, în care electronul 2 se mișcă doar în câmpul nucleului A, iar electronul 1 în câmpul nucleului B.

Hamiltonianul (11.41) se scrie în acest caz:

$$\tilde{H}'_e = H_A(2) + H_B(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{A2}} \quad (11.54)$$

iar funcția de undă electronică spațială ca:

$$\psi_{II} = \psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) \quad (11.55)$$

Ecuația de valori proprii fiind:

$$[H_A(2) + H_B(1)]\psi_{II} = 2E_0\psi_{II} \quad (11.56)$$

Ambele stări ψ_I (electronul 1 - nucleul A, electronul 2 - nucleul B) și ψ_{II} (electronul 2 - nucleul A, electronul - nucleul B) au aceeași energie $2E_0$.

Cele două funcții ψ_I și ψ_{II} sunt normate pentru că:

$$\langle \psi_I | \psi_I \rangle = \int \psi_{1s}^2(\vec{r}_{A1}) d^3\vec{r}_1 \int \psi_{1s}^2(\vec{r}_{B1}) d^3\vec{r}_2 = 1 \quad (11.57)$$

$$\langle \psi_{II} | \psi_{II} \rangle = 1 \quad (11.58)$$

dar nu sunt ortogonale deoarece:

$$\begin{aligned} \langle \psi_I | \psi_{II} \rangle &= \langle \psi_{II} | \psi_I \rangle = \\ &= \int \psi_{1s}(\vec{r}_{A1}) \psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) d^3\vec{r}_1 \times \int \psi_{1s}(\vec{r}_{A2}) \psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) d^3\vec{r}_2 = S^2 \end{aligned} \quad (11.59)$$

unde:

$$S = \int \psi_{1s}(\vec{r}_{A1}) \psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) d^3\vec{r}_1 = \int \psi_{1s}(\vec{r}_{A2}) \psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) d^3\vec{r}_2 \quad (11.60)$$

reprezintă integrala de "suprapunere" a funcțiilor de undă care corespund mișcării electronilor în jurul celor două nuclee. Când distanța R dintre nuclee este foarte mare integrala S devine foarte mică pentru că în punctele în care $\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})$ este sensibil diferită de zero, $\psi_{1s}(\vec{r}_{B1})$ este foarte mică și reciproc. Deci pentru $R \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$. Din contră, când $R \rightarrow 0$ nucleele A și B se suprapun în întregime, cele două funcții $\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})$, $\psi_{1s}(\vec{r}_{B1})$ sunt funcții ale unui singur atom de hidrogen și în consecință $S \rightarrow 1$ când $R \rightarrow 0$.

Funcțiile ψ_I și ψ_{II} sunt funcții proprii ale hamiltonianului electronic atunci când $R \rightarrow \infty$. Orice combinație liniară a lor va fi tot o funcție proprie a hamiltonianului electronic.

Metoda de aproximație Heitler-London folosește combinațiile liniare simetrică și antisimetrică ale funcțiilor ψ_I și ψ_{II} pentru a exprima partea spațială a funcțiilor de undă ale moleculei de H_2 pentru orice

distanță internucleară R . Folosind funcțiile de undă de spin χ_{SM_S} și știind că funcția de undă electronică moleculară trebuie să fie antisimetrică, singurele funcții cu semnificație fizică sunt:

$$\psi_1^{cov} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) + \psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1})]\chi_{00}(1, 2) \quad (11.61)$$

care corespunde stării $^1\Sigma_g^+$ și

$$\psi_2^{cov} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) - \psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1})]\chi_{1, M_S}(1, 2) \quad (11.62)$$

pentru $^3\Sigma_u^+$ și $M_S = 0, \pm 1$.

Indicele "cov" a fost pus pentru a specifica faptul că tipul legăturii atașat acestor funcții este legătura covalentă.

Funcțiile reprezintă situațiile în care câte un electron este atașat fiecărui nucleu, iar la limita de separare a atomilor aceste funcții reprezintă doi atomi izolați de hidrogen în starea fundamentală: $H(1s)+H(1s)$.

Utilizând principiul variațional Rayleigh-Ritz și funcțiile de probă ψ_1^{cov} și ψ_2^{cov} vom obține energiile pentru starea pară "gerade" (E_g) și pentru starea impară "ungerade" (E_u):

$$E_g = \frac{\langle \psi_1^{cov} | H | \psi_1^{cov} \rangle}{\langle \psi_1^{cov} | \psi_1^{cov} \rangle} \quad \text{și} \quad E_u = \frac{\langle \psi_2^{cov} | H | \psi_2^{cov} \rangle}{\langle \psi_2^{cov} | \psi_2^{cov} \rangle} \quad (11.63)$$

Pentru a calcula E_g și E_u vom avea în vedere următoarele relații:

$$\begin{aligned}
H\psi_I &= \left[\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{A1}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{B2}} \right) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \cdot \\
\cdot \psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) &= \left(2E_0 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \cdot \\
&\quad \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) \tag{11.64}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H\psi_{II} &= \left[\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{B1}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{A2}} \right) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \cdot \\
\cdot \psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) &= \left(2E_0 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \cdot \\
&\quad \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) \tag{11.65}
\end{aligned}$$

Având în vedere aceste relații și relațiile (11.57 - 11.60) obținem:

$$\langle \psi_I | H | \psi_I \rangle = 2E_0 + \int \left(-\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{1s}^2(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}^2(\vec{r}_{B2}) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + \frac{1}{R} \tag{11.66}$$

$$\langle \psi_{II} | H | \psi_{II} \rangle = 2E_0 + \int \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{1s}^2(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}^2(\vec{r}_{B1}) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + \frac{1}{R} \tag{11.67}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_I | H | \psi_{II} \rangle &= 2E_0 S^2 + \int \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) \times \\
&\quad \times \psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + \frac{1}{R} S^2 \tag{11.68}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{II} | H | \psi_I \rangle = & 2E_0 S^2 + \int \left(-\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{1s}(\vec{r}_{A1}) \psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) \times \\ & \times \psi_{1s}(\vec{r}_{A2}) \psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 + \frac{1}{R} S^2 \end{aligned} \quad (11.69)$$

Se constată că $\langle \psi_I | H | \psi_I \rangle = \langle \psi_{II} | H | \psi_{II} \rangle$ pentru că integrala din membrul doi se poate obține din cea din primul membru prin permutarea indicilor 1 și 2. Din același motiv $\langle \psi_I | H | \psi_{II} \rangle = \langle \psi_{II} | H | \psi_I \rangle$.

Notăm cu:

$$J = \int \left(-\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{1s}^2(\vec{r}_{A1}) \psi_{1s}^2(\vec{r}_{B2}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \quad (11.70)$$

$$K = \int \left(-\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{1s}(\vec{r}_{A1}) \psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) \psi_{1s}(\vec{r}_{A2}) \psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \quad (11.71)$$

Energiile stărilor g și u vor fi atunci:

$$E_{g,u} = 2E_0 + \frac{J}{1 \pm S^2} \pm \frac{K}{1 \pm S^2} + \frac{1}{R} \quad (11.72)$$

unde semnul superior corespunde stărilor g, iar semnul inferior stărilor u.

Să urmărim semnificația celor două integrale. Revenind la Sistemul Internațional și notând cu:

$$\rho(A1) = -e \psi_{1s}^2(\vec{r}_{A1}) \quad (11.73)$$

densitatea medie de sarcină electrică creată de electronul 1 în atomul A și cu:

$$\rho(B2) = -e\psi_{1s}^2(\vec{r}_{B2}) \quad (11.74)$$

densitatea medie de sarcină electrică creată de electronul 2 în atomul B putem exprima integrala J prin:

$$J = \int \frac{e}{r_{A2}} \rho(B2) d^3\vec{r}_2 + \int \frac{e}{r_{B1}} \rho(A1) d^3\vec{r}_1 + \int \frac{\rho(A1)\rho(B2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (11.75)$$

Prima integrală reprezintă energia potențială medie a electronului (2) ce aparține atomului B și este supus acțiunii câmpului nucleului A, a doua integrală reprezintă energia potențială medie a electronului 1 aflat în atomul A și supus acțiunii câmpului nucleului B, iar cel de-al treilea termen reprezintă energia potențială medie a electronilor 1 și 2 care aparțin fiecare câte unui atom. Putem spune deci că integrala J reprezintă valoarea medie a energiei electrostatice de interacțiune reciprocă a atomilor, mai puțin interacțiunea reciprocă a nucleelor.

Notând cu:

$$\rho(AB1) = -e\psi_{1s}(\vec{r}_{A1})\psi_{1s}(\vec{r}_{B1}) \quad (11.76)$$

densitatea de sarcină electrică creată de electronul 1 atât în atomul A cât și în atomul B și cu

$$\rho(AB2) = -e\psi_{1s}(\vec{r}_{A2})\psi_{1s}(\vec{r}_{B2}) \quad (11.77)$$

densitatea de sarcină electrică creată de electronul 2, integrala K se scrie în forma:

$$K = S \int \frac{e}{r_{A2}} \rho(AB2) d^3\vec{r}_2 + S \int \frac{e}{r_{B1}} \rho(AB1) d^3\vec{r}_1 + \int \frac{\rho(AB1)\rho(AB2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (11.78)$$

Ultimul termen din această integrală poate fi interpretat ca energia medie de interacțiune coulombiană între atomi, în cazul în care fiecare electron este legat parțial și de nucleul A și de nucleul B. Am putea spune că electronii își schimbă locurile și de aceea integrala K se numește integrală de schimb. De fapt K/\hbar este o măsură a frecvenței cu care cei doi electroni își schimbă locurile. Am întâlnit o astfel de integrală și în cazul atomului de heliu, numai că, în timpul ce la atomul de heliu era vorba de un schimb al electronilor în stări cu energie diferită, în cazul moleculei de H_2 schimbul electronilor se produce între atomii A și B. Primii doi termeni din K reprezintă corecțiile la energia de schimb datorate neortogonalității funcțiilor de undă.

Examinând (11.72) remarcăm necesitatea calculării integralelor J și K pentru a cunoaște energiile $E_{g,u}$. Pentru a calcula aceste integrale este necesar să se înlocuiască în (11.70) și (11.71) funcția de undă a stării fundamentale a atomului de hidrogen (11.51) în care r este r_{A1} , r_{B2} , etc. după cum funcțiile sunt $\psi_{1S}(\vec{r}_{A1})$, $\psi_{1S}(\vec{r}_{B2})$, etc. Fără să facem calculele integralelor J și K putem observa că datorită comportării exponențiale a funcțiilor de undă, atât J cât și K nu sunt diferite de zero decât în măsura în care straturile electronice ale atomilor se suprapun reciproc, ceea ce se întâmplă pentru distanțe internucleare R mici.

La distanțe internucleare mari ($R \rightarrow \infty$) energiile celor două stări coincid cu $2E_0$, nivelul energetic fiind degenerat, iar pe măsură ce R scade nivelul energetic se despică în două nivele cu energiile E_g și E_u date de (11.72).

În fig. 11.3 sunt reprezentate grafic energiile E_g și E_u ca funcții de distanța internucleară R. Se observă că funcția $E_u(R)$ care corespunde stării $^3\Sigma_u^+$, descrisă de funcția de undă ψ_2^{cov} , antisimetrică în permutarea coordonatelor spațiale ale electronilor, este monoton descrescătoare atunci când R crește de la zero la infinit. Funcția $E_g(R)$ care corespunde stării $^1\Sigma_g^+$, descrisă de funcția ψ_1^{cov} simetrică în permutarea coordonatelor spațiale ale electronilor, pe măsură ce R crește

de la zero la infinit, scade mai întâi, trece printr-un minim pentru o distanță R_0 și apoi tinde crescător către zero pentru $R \rightarrow \infty$. Dar aceste dependențe ale funcțiilor $E_{g,u}$ de distanțele internucleare ne spun de fapt că, dacă doi atomi neutri de hidrogen au spinii opuși ($^1 \Sigma_g^+$) atunci ei se atrag reciproc pentru a forma molecula, care pentru $R=R_0$ se află în echilibru stabil, iar dacă atomii neutri de hidrogen au spinii paraleli ($^3 \Sigma_u^+$) atunci ei se resping reciproc pentru orice valoare R .

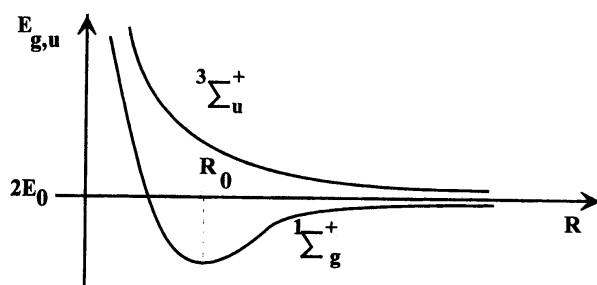


Figura 11.3: Energia de interacție reciprocă a celor doi atomi de hidrogen pentru stările $^1 \Sigma_g^+$, $^3 \Sigma_u^+$

Legătura dintre cei doi atomi de hidrogen care asigură formarea moleculei biatomice se numește legătură chimică homeopolară. Vedem din relațiile (11.72) că efectele de atracție sau respingere mutuală a atomilor de hidrogen depind de semnul energiei de schimb K . Aceasta înseamnă că forțele care asigură formarea legăturii homeopolare sunt forțe de schimb care nu pot fi explicate în cadrul unei teorii clasice a legăturii homeopolare.

Calculule realizate prin metoda Heitler-London conduc la o valoare a distanței de echilibru $R_0=1,6$ u.a. ($0,87\text{\AA}$), iar diferența de energie corespunzătoare $D_e=2E_0-E(R_0)=0,115$ u.a. ($3,14$ eV) în timp ce val-

orile experimentale sunt $R_0=1,4$ u.a. ($0,74\text{\AA}$) și $D_e=0,175$ u.a. ($4,75$ eV). Se obține o îmbunătățire a acestor rezultate prin înlocuirea orbitalilor atomici utilizați de Heitler-London prin orbitali în care sarcina nucleară Z a atomului de hidrogen ($Z=1$) este înlocuită cu sarcina nucleară efectivă Z^* :

$$\psi(\vec{r}) = \pi^{-1/2} \exp(-Z^*r) \text{ (u.a.)} \quad (11.79)$$

Pentru distanțe mari între atomii de hidrogen $Z^*=1$, dar pentru distanța de echilibru $Z^*=1,66$. Calculele conduc acum la valorile $R'_0 = 0,743 \text{\AA}$ și $D_e(R_0) = 3,76 \text{ eV}$.

O îmbunătățire suplimentară a rezultatelor se poate obține dacă se ia în considerare polarizarea celor doi atomi odată cu apropierea lor, ce are ca efect pierderea simetriei sferice de către distribuția de sarcină din jurul nucleelor. În consecință, funcțiile de simetrie sferică (11.79) se înlocuiesc cu funcțiile de forma:

$$\psi(\vec{r}) = \lambda_1 \exp(-Z^*r) + \lambda_2 x \exp(-Z^*r) \quad (11.80)$$

cu axa x orientată de-a lungul axei moleculare.

Parametrii λ_1 , λ_2 și Z^* se determină prin metoda variațională. Se obține astfel valoarea $D_e=4,02$ eV, mult mai apropiată de valoarea experimentală ($4,75$ eV).

Rezultatele obținute în studiul moleculei de hidrogen au fost generalizate și extinse și la alte molecule stabile în care legătura dintre atomi este covalentă. Trăsăturile caracteristice ale unei legături covalente sunt:

- Legătura covalentă este formată prin interacția dintre câte un electron neîmperechiat de la fiecare din cei doi atomi. Legătura covalentă este o legătură prin perechi de electroni.

- Spinii celor doi electroni care formează legătura covalentă sunt opuși.

Electronii care participă la formarea unei legături nu mai pot lua parte la formarea altor perechi.

În cazul moleculelor poliatomice se poate utiliza metoda orbitalilor moleculari pentru studiul structurii electronice. Orbitalii moleculari vor fi construiți din orbitali atomici, dar, exceptând cazurile simple, teoria orbitalilor moleculari în cazul moleculelor poliatomice este construită pe o bază semiempirică.

11.5 Rotația și vibrația moleculelor

Ne vom referi pentru început la cazul moleculelor biatomice. Ecuația (11.37) care descrie mișcarea nucleară este ecuația Schrödinger independentă de timp pentru o particulă de masă μ într-un potențial $E_S(R)$. Având în vedere (11.30) ea se scrie în forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + E_S(R) - E\right]\psi_s^n(R) = 0 \quad (11.81)$$

Considerăm că molecula se află în starea electronică fundamentală, deci $E_S(R) = E_g(R)$ a cărei formă este prezentată în fig.11.3.

Pentru a rezolva ecuația (11.81) vom avea în vedere că mișcarea nucleelor este limitată la o regiune spațial mică în jurul poziției de echilibru R_0 . Din acest motiv se poate aproxima $E_g(R)$ prin dezvoltarea sa în serie în jurul lui $R=R_0$:

$$E_g(R) = E_g(R_0) + \frac{1}{2} \frac{dE_g}{dR} \Big|_{R=R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E_g}{dR^2} \Big|_{R=R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (11.82)$$

Întrucât $E_g(R)$ are pentru $R=R_0$ valoarea minimă, termenul al doilea al dezvoltării se anulează.

$$K = \frac{d^2E_g}{dR^2} \Big|_{R=R_0} \quad (11.83)$$

Neglijând termenii următori ai dezvoltării obținem aproximația parabolică a potențialului $E_g(R)$:

$$E_g(R) = E_g(R_0) + \frac{K}{2}(R - R_0)^2 \quad (11.84)$$

Astfel că ecuația (11.81) pentru mișcări ale nucleelor în vecinătatea poziției de echilibru devine:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + E_g(R_0) + \frac{K}{2}(R - R_0)^2 - E\right]\psi_g^n(\vec{R}) = 0 \quad (11.85)$$

Întrucât $E_g(R)$ depinde doar de coordonata radială R , specifică unui potențial central, funcțiile de undă $\psi_s^n(\vec{R})$ vor fi de forma unui produs dintre o funcție radială dependentă de variabila R și o funcție unghiulară dependentă de unghiurile polare θ și φ ale vectorului \vec{R} :

$$\psi_g^n(\vec{R}) = \psi^V(R)Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)/R \quad (11.86)$$

Funcția unghiulară $Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)$ trebuie să fie funcție proprie a operatorului \vec{J}^2 (\vec{J} - moment cinetic de rotație al moleculei) și a operatorului J_z , cu valorile proprii $\hbar^2 J(J+1)$ și respectiv $M_J \hbar$.

Exprimând Δ_R în coordonate sferice:

$$\Delta_R = \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) - \frac{\vec{J}^2}{\hbar^2 R^2} \quad (11.87)$$

Obținem pentru ecuația (11.85) următoarea expresie:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \frac{K}{2}(R - R_0)^2 + E_g(R_0) - E\right] \frac{\psi^V(R)Y_{J,M_J}}{R} = 0 \quad (11.88)$$

Făcând apel la modelul rotatorului rigid, putem concepe molecula biatomică ca o "halteră rigidă" cu nucleele celor doi atomi A și B fixate la o distanță R_0 , ce rămâne nemodificată în timpul rotației în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei și care trece prin centrul de masă (fig.11.4).

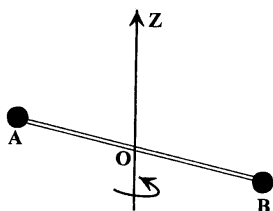


Figura 11.4: Modelul de "halteră" al unei molecule biatomice.

Hamiltonianul de rotație al moleculei biatomice, tip "halteră" este:

$$H_r = \frac{\vec{J}^2}{2I} \quad (11.89)$$

cu $I = \mu R_0^2$ momentul de inerție, \vec{J} momentul cinetic de rotație al moleculei.

Ecuția de valori proprii a operatorului H_r este:

$$H_r \psi^r = E_r \psi^r \quad (11.90)$$

Funcțiile de undă $\psi^r \equiv Y_{J,M_j}$ pentru că ele vor fi simultan funcții proprii ale operatorilor \vec{J}^2 și J_z , iar valorile proprii E_r care reprezintă nivelele energetice de rotație ale moleculei de tip "halteră" vor fi:

$$E_r \equiv E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (11.91)$$

Aproximând în ecuația (11.88) termenul centrifugal cu valoarea sa pentru $R=R_0$ (ceea ce semnifică că în timpul rotației distanța dintre nuclee rămâne fixă) atunci el va reprezenta tocmai H_r (11.89) cu funcțiile proprii Y_{JM_j} și valorile proprii (11.91). În consecință ecuația (11.88) devine:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{K}{2}(R - R_0)^2 - E_v\right]\psi^v = 0 \quad (11.92)$$

unde am folosit:

$$E = E_g(R_0) + E_r + E_v \quad (11.93)$$

Ecuația (11.92) descrie mișcarea particulei de masă μ în câmpul de potențial $\frac{K}{2}(R - R_0)^2$. Folosind rezultatele cunoscute de la oscilatorul armonic liniar obținem pentru nivelele de vibrație ale moleculei biatomice valorile:

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (11.94)$$

cu $v=0, 1, 2, \dots$ numărul cuantic de vibrație și $\omega_0 = (K/\mu)^{1/2}$.

Funcțiile proprii ψ^v sunt funcțiile proprii ale oscilatorului armonic liniar.

Nivelele energetice (11.94) au fost obținute presupunând că funcția $E_g(R)$ este reprezentată, pentru valori mici ($R-R_0$), de aproximația parabolică. Aceasta înseamnă că în realitate formula (11.94) va reproduce cu precizie nivelele energetice de vibrație ale moleculei doar pentru valori mici ale numărului cuantic de vibrație v (fig.11.5), pentru că în cazul valorilor mari ale lui v nivelele energetice ale moleculelor nu mai rămân echidistante, cu devin din ce în ce mai apropiate. Atunci când energia depășește adâncimea gropii de potențial molecula disociază, ceea ce înseamnă că există un număr finit de nivele de vibrație asociate unui nivel electronic.

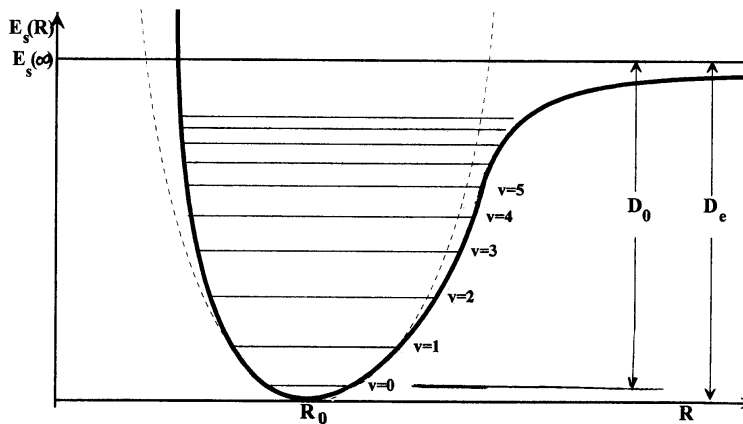


Figura 11.5: Nivelele de vibrație ale moleculei biatomice: aproximația parabolică, — potențialul Morse.

Pentru a găsi o formulă a nivelelor energetice de vibrație care să reproducă cât mai bine nivelele energetice de vibrație ale moleculelor pentru orice valoare a lui v este necesară utilizarea unei alte formule a potențialului $E_g(R)$ decât cea dată de aproximația parabolică (11.84). Rezultate îmbunătățite au fost obținute utilizându-se potențialul empiric Morse introdus astfel:

$$E_g(R) = E_g(\infty) + V(R) \quad (11.95)$$

unde

$$V(R) = D_e[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}] \quad (11.96)$$

este potențialul Morse.

R_0 , D_e și α sunt constante pentru o moleculă dată. În fig.11.5 este reprezentat prin curba continuă potențialul $V(R)$. Se poate observa că

pentru distanțe mari potențialul este atractiv, atinge o valoare minimă egală cu $-D_e$ la distanța de echilibru, dată de:

$$D_e = E_g(\infty) - E_g(R_0) \quad (11.97)$$

pentru ca la distanțe R mici el să devină repulsiv.

Dacă dezvoltăm potențialul $V(R)$ în serie după puterile lui $(R-R_0)$ obținem:

$$V(R) = D_e[-1 + \alpha^2(R - R_0)^2 + \dots] \quad (11.98)$$

Relația arată că în jurul punctului de echilibru R_0 , $V(R)$ reprezintă tot o parabolă ca la oscilatorul armonic.

Comparând această relație cu (11.84) și având în vedere (11.97) putem exprima constanta α , care apare în potențialul Morse, în funcție de constanta de forță K din aproximația parabolică:

$$K = 2D_e\alpha^2 \quad (11.99)$$

Formula nivelelor energetice obținute utilizându-se potențialul Morse este dată de expresia:

$$E_v = \hbar\omega_0\left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - x\left(v + \frac{1}{2}\right)^2\right] \quad (11.100)$$

unde $x \ll 1$ este dat de relația:

$$x = \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4D_e} \quad (11.101)$$

Constanta x este numită constanta de anarmonicitate.

Cel de-al doilea termen din expresia nivelelor energetice (11.100) devine semnificativ doar la valori mari ale numărului cuantic v . Cel mai scăzut nivel energetic de vibrație corespunde lui $v=0$ și este $E_{v=0} = \hbar\omega_0/2$. Existența energiei punctului de zero ($v=0$) face ca valoarea

reală a energiei de disociație a moleculelor biatomice să fie nu $D_e = E_g(\infty) - E_g(R_0)$ ci:

$$D_0 = E_g(\infty) - E_g(R_0) - \hbar\omega_0/2 \quad (11.102)$$

ceea ce implică următoarea relație între D_e și D_0 :

$$D_0 = D_e - \hbar\omega_0/2 \quad (11.103)$$

În concluzie, putem spune că în aproximația independenței dintre mișcarea de vibrație și mișcarea de rotație, energia mișcării nucleare va fi:

$$E^n = E - E_S(R_0) = E_r + E_v = \hbar\omega_0(v + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (11.104)$$

iar dacă în locul aproximației parabolice a lui $E_g(R)$ folosim potențialul Morse:

$$\widetilde{E}^n = \hbar\omega_0[(v + \frac{1}{2}) - x(v + \frac{1}{2})^2] + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (11.105)$$

Un studiu riguros al vibrației și rotației moleculei ar trebui să aibă în vedere că distanța dintre nuclee nu rămâne constantă în timpul rotației și de aceea ar trebui să ia în considerație interacțiunea dintre rotație și vibrație.

Renunțând la modelul tip "halteră" rigidă pentru molecula biatomică, ecuația care descrie mișcarea nucleară (11.81) va trebui să fie rezolvată direct. Substituind funcția ψ_g^n (11.86) în ecuația se obține ecuația radială:

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_g(R) - E]\psi^v(R) = 0 \quad (11.106)$$

Exprimând $E_g(R)$ prin (11.95) cu $V(R)$ potențialul Morse, obținem:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_g(\infty) - E\right] \psi^v(R) = 0 \quad (11.107)$$

Notând cu:

$$V_{ef} = V(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \quad (11.108)$$

și

$$\tilde{E} = E - E_g(\infty) \quad (11.109)$$

obținem ecuația:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{ef} - \tilde{E}\right] \psi^v(R) = 0 \quad (11.110)$$

Potențialul efectiv V_{ef} este o sumă între potențialul Morse $V(R)$ și termenul de distorsiune centrifugală $\hbar^2 J(J+1)/2\mu R^2$. În cazul în care luăm $R=R_0$ se observă că termenul centrifugal este H_r (11.89). De asemenea, pentru valori mici ale numărului J potențialul V_{ef} este aproximat de $V(R)$. Pentru nivelele de energie nu foarte înalte V_{ef} poate fi aproximat prin:

$$V_{ef} = V_0 + \frac{\tilde{K}}{2}(R - R_1)^2 + C_1(R - R_1)^3 + C_2(R - R_1)^4 + \dots \quad (11.111)$$

în care constanta de forță \tilde{K} și coeficienții C_1 și C_2 pot fi exprimați în funcție de numărul cuantic J și de constantele R_0 , D_e și α ale potențialului Morse.

R_1 reprezintă valoarea lui R pentru care potențialul V_{ef} atinge valoarea minimă V_0 .

Reținând din potențialul V_{ef} (11.111) primii patru termeni și considerând termenii în C_1 și C_2 ca niște perturbații se poate arăta că formula nivelelor energetice este de forma:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = & -D_e + \hbar\omega_0\left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \beta\left(v + \frac{1}{2}\right)^2\right] + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) \\ & - a\left(v + \frac{1}{2}\right)J(J+1) - bJ^2(J+1)^2 \end{aligned} \quad (11.112)$$

Primii trei termeni reprezintă în ordine: D_e - adâncimea gropii de potențial (energia de disociere a moleculei), termenii de vibrație armonic și anarmonic și energia rotatorului rigid. Acești termeni sunt identici cu cei obținuți în absența distorsiunii centrifugale. Termenul $-a\left(v + \frac{1}{2}\right)J(J+1)$ este termenul de cuplaj între vibrație și rotație, el este negativ pentru că la valori mari ale lui v are loc o creștere a distanței internucleare peste valoarea de echilibru R_0 , datorată efectelor de anarmonicitate. Ultimul termen $-bJ^2(J+1)^2$ este un termen de corecție la energia rotatorului rigid. Semnul minus se datorește, din nou, creșterii distanței internucleare la valori mari ale lui J . Acest termen este denumit și termenul de distorsiune centrifugală.

11.5.1 Rotația moleculelor poliatomice

Și în cazul moleculelor poliatomice la fel ca în cazul moleculelor biatomice, în aproximația Born-Oppenheimer mișcările de rotație și de vibrație pot fi studiate independent una de alta.

Dacă ne referim la mișcarea de rotație a moleculelor, atunci ecuația corespunzătoare este:

$$H_r\psi^r = E_r\psi^r \quad (11.113)$$

Ecuația (11.113) este ecuația Schrödinger independentă de timp care descrie rotația unei molecule asimilată cu unrotator rigid. Într-o

astfel de moleculă nucleeele ocupă în timpul rotației poziții fixe care coincid cu pozițiile lor de echilibru. Dacă sistemul de referință Oxyz legat de moleculă, are originea în centrul de masă al moleculei și axele de-a lungul celor trei axe principale de inerție, atunci expresia hamiltonianului de rotație are o formă simplă:

$$H_r = \frac{1}{2} \left[\frac{J_x^2}{I_{xx}} + \frac{J_y^2}{I_{yy}} + \frac{J_z^2}{I_{zz}} \right] \quad (11.114)$$

unde J_x, J_y, J_z sunt componentele momentului cinetic de rotație \vec{J} al moleculei, I_{xx}, I_{yy}, I_{zz} momentele principale de inerție.

După valorile momentelor principale de inerție se poate face următoarea clasificare a moleculelor:

1) molecula de tip *giroscopic asimetric* - care are cele trei momente principale de inerție distincte:

$$I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$$

Din această categorie fac parte toate moleculele care nu au nici o axă de simetrie și moleculele care au o axă de simetrie C_2 . Exemple: $H_2O, HOD, etc.$

2) molecula de tip *giroscopic simetric* - este cazul moleculelor care au două momente principale de inerție identice.

$$I_{xx} \equiv I_{yy} \neq I_{zz}$$

Exemple: $NH_3, HCN, etc.$

Există două tipuri de molecule giroscop simetric.

a) giroscop alungit când:

$$I_{xx} \equiv I_{yy} > I_{zz}$$

b) giroscop aplatizat pentru:

$$I_{xx} \equiv I_{yy} < I_{zz}$$

3) molecula de tip *giroscop sferic* când cele trei momente principale de inerție sunt identice:

$$I_{xx} \equiv I_{yy} \equiv I_{zz}$$

Exemplu: CCl_4 , CH_4 , etc.

4) Molecula *liniară* - când unul dintre momentele principale de inerție este nul:

$$I_{zz} = 0; \quad I_{xx} \equiv I_{yy}$$

axa Oz este în acest caz axa internucleară. Exemple: CO_2 , N_2O , C_2H_2 și toate moleculele biatomice.

Operatorii J_x , J_y , J_z care intervin în H_r (11.114) sunt componentele operatorului J pe axele sistemului Oxyz legat de moleculă. Dacă OXYZ reprezintă un sistem cu originea în O (centrul de masă al moleculei) dar cu axele fixe, atunci J_X , J_Y , J_Z reprezintă componentele lui pe axele sistemului fix OXYZ.

Se poate arăta că între acești operatori există relația:

$$\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_X^2 + J_Y^2 + J_Z^2 \quad (11.115)$$

De la studiul valorilor proprii ale operatorului moment cinetic știm că valorile proprii ale operatorului \vec{J}^2 sunt $J(J+1)\hbar^2$, iar ale lui J_Z sunt $m_j\hbar$ cu $m_j = -J, -J+1, \dots, J$ și componenta J_z a momentului cinetic de rotație, pe axa Oz a sistemului mobil este cuantificată, valoarea sa fiind $K\hbar$ cu $K=J, J-1, \dots, -J$.

11.5.2 Nivele energetice de rotație ale moleculelor poliatomice

Să considerăm cazul simplu al moleculelor de tip giroscop sferic. Deoarece în acest caz cele trei momente principale de inerție coincid:

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} = I \quad (11.116)$$

hamiltonianul de rotație are forma deosebit de simplă:

$$H_r = \frac{\vec{J}^2}{2I}$$

iar ecuația de valori proprii (11.25) conduce la formula nivelelor energetice:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (11.117)$$

Notând cu:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I c} \quad (11.118)$$

constanta de rotație, energia de rotație (11.117) se poate scrie ca:

$$E_J = hcBJ(J+1) \quad (11.119)$$

Deoarece operatorii \vec{J}^2 , J_Z și J_z comută între ei, funcțiile de undă proprii comune vor fi ψ_{J,K,M_j}^r . Întrucât K și J ia fiecare în parte câte $2J+1$ valori pentru o valoare J fixată, nivelele energetice de rotație ale moleculei giroscop sferic sunt degenerate de $(2J+1)^2$ ori. Degenerarea după K este o consecință a faptului că molecula se poate roti în jurul oricărei axe interne.

În cazul moleculelor *liniare* momentul de inerție I_{zz} este nul, iar momentul cinetic de rotație va fi perpendicular pe axa moleculei (Oz), deci $K=0$. Hamiltonianul de rotație se scrie ca:

$$H_r = \frac{\vec{J}^2}{2I}$$

cu $I=I_{xx} = I_{yy}$. Valorile proprii vor fi identice cu cele obținute deja la molecula biatomică:

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = hcBJ(J+1) \quad (11.120)$$

și, întrucât în acest caz funcțiile proprii ale operatorului H_r sunt simultan funcții proprii ale operatorilor \vec{J}^2 și J_z , ele vor fi dependente de J și M_j (ψ_{JM_j}). Nivelele energetice de rotație ale moleculelor liniare vor fi degenerate de $(2J+1)$ ori după valorile lui M_j . Remarcăm că, deși nivelele energetice ale moleculelor liniare și ale celor de tip giroscop sferic sunt date de aceeași expresie, gradul lor de degenerare este diferit pentru că în cazul moleculelor liniare nu se produce rotație în jurul axei moleculei.

11.5.3 Molecule de tip giroscopic simetric

Deoarece în acest caz două momente de inerție sunt egale:

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{\perp}$$

iar

$$I_{zz} = I_{\parallel}$$

hamiltonianul de rotație se scrie, avându-se în vedere că $\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ în forma:

$$H_r = \frac{\vec{J}^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_z^2}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) \quad (11.121)$$

Deoarece în acest caz operatorii H_r , J_z și J_Z comută, stările proprii ale giroscopului simetric sunt date de funcțiile $\psi_{J,K,M}$. Valorile proprii ale operatorului H_r (11.121) sunt deci:

$$E_{J,|K|} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_{\perp}} + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) \quad (11.122)$$

Notând constantele de rotație prin:

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}} \quad \text{și} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}} \quad (11.123)$$

nivelele energetice de rotație ale giroscopului simetric se pot exprima ca:

$$E_{J,|K|} = hc[BJ(J+1) + (A-B)K^2] \quad (11.124)$$

Dacă molecula este un giroscop alungit atunci $A-B > 0$, iar dacă este un giroscop aplatizat, atunci $A-B < 0$.

Remarcăm că, în timp ce nivelele energetice depind de J și $|K|$, funcțiile de undă depind de J , K și M_j ceea ce conduce la un grad de degenerare al nivelelor energetice egal cu $2(2J+1)$.

11.5.4 Vibrația moleculelor poliatomice

Vibrațiile moleculelor poliatomice implică întreaga moleculă pentru că dacă, de exemplu, ar fi excitată vibrația unei legături, energia este transferată rapid la celelalte legături prin intermediul atomilor centrali.

Energia potențială a moleculei poliatomice depinde de toate deplasările tuturor atomilor din pozițiile lor de echilibru.

Dacă notăm cu ξ_i deplasarea din poziția de echilibru a atomului i , atunci dezvoltarea în serie a energiei potențiale după puterile lui ξ_i pentru toți atomii din moleculă are forma:

$$V = V(0) + \sum_i (\partial V / \partial \xi_i)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\partial^2 V / \partial \xi_i \partial \xi_j) \xi_i \xi_j + \dots \quad (11.125)$$

indicele zero semnificând calcularea derivatelor în pozițiile de echilibru.

Luând $V(0)=0$ și folosind faptul că în pozițiile de echilibru derivatele de ordinul întâi sunt zero expresia potențialului devine:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} \xi_i \xi_j \quad \text{cu} \quad k_{ij} = \partial^2 V / \partial \xi_i \partial \xi_j \quad (11.126)$$

unde k_{ij} - constanta de forță generalizată.

Nu toate deplasările ξ_i corespund vibrațiilor. Pentru o moleculă cu N atomi există $3N$ deplasări independente ale celor N atomi. Trei din aceste deplasări corespund deplasării centrului de masă al moleculei și încă trei (sau două în cazul moleculelor liniare) corespund deplasărilor de rotație. Din numărul total de $3N$ deplasări numai $3N-6$ (sau $3N-5$ pentru moleculele liniare) corespund deplasărilor vibraționale.

Funcția (11.126) care dă energia potențială reflectă și faptul că o vibrație într-o parte a moleculei (de exemplu deplasarea ξ_i) afectează vibrația într-o altă parte a moleculei (deplasarea ξ_j) pentru că, pe de o parte V cuprinde ambele deplasări și pe de altă parte constantele de forță k_{ij} cupleză vibrațiile.

Folosind deplasările ξ_i în calitate de coordonate de vibrație și V dat de (11.126), funcția clasică a lui Hamilton se scrie ca:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\xi}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} \xi_i \xi_j \quad (11.127)$$

Înainte de a trece la operatorul hamiltonian va trebui să exprimăm hamiltonianul clasic cu ajutorul unor coordonate care să elimine din energia potențială cuplarea vibrațiilor. Acest lucru se realizează în mai multe etape. Mai întâi se introduc coordonatele ponderate:

$$q_i = m_i^{1/2} \xi_i \quad (11.128)$$

unde m_i este masa atomului care suferă deplasarea ξ_i .

Folosind coordonatele q_i , energia potențială V se exprimă prin:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j \quad \text{cu } K_{ij} = (m_i m_j)^{-1/2} k_{ij} = (\partial^2 V / \partial \xi_i \partial \xi_j)_0 \quad (11.129)$$

energia cinetică:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\xi}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 \quad (11.130)$$

astfel că hamiltonianul H devine:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j \quad (11.131)$$

Cuplarea coordonatelor i și j este încă prezentă în hamiltonian, de aceea în următorul pas se înlocuiesc coordonatele q_i prin coordonatele normale Q_i care reprezintă acele combinații liniare de q_i :

$$Q_l = \sum_i C_{il} q_i \quad (11.132)$$

pentru care matricea K_{ij} a constantei de forță este diagonală astfel că hamiltonianul clasic se scrie în forma:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i k_i Q_i^2 \quad (11.133)$$

în care sunt decuplate vibrațiile. Vibrațiile asociate coordonatelor normale se numesc vibrații normale sau moduri normale de vibrație și corespund mișcărilor oscilatorii armonice de frecvențe $\omega_i = k_i^{1/2}$.

Să urmărim procedura de găsim a modurilor normale de vibrație pe cazul unei molecule triatomice AB_2 . Masele atomilor sunt m_A și m_B . Pentru simplitate ne concentrăm atenția asupra deplasărilor de-a lungul axei moleculei și notăm prin ξ_1 , ξ_2 și ξ_3 deplasările atomilor B, A și B. Deplasările relative ale atomilor A și B în legăturile B-A și A-B sunt $\xi_1 - \xi_2$ și respectiv $\xi_3 - \xi_2$. Deoarece fiecare din legăturile A-B și B-A are aceeași constantă de forță k , energia potențială este:

$$V = \frac{1}{2} k (\xi_1 - \xi_2)^2 + \frac{1}{2} (\xi_3 - \xi_2)^2 \quad (11.134)$$

cu matricea constantei de forță $k_{ij} = (\partial^2 V / \partial \xi_i \partial \xi_j)_0$ de forma:

$$k = \begin{pmatrix} k & -k & 0 \\ -k & 2k & -k \\ 0 & -k & k \end{pmatrix} \quad (11.135)$$

Dacă introducem acum coordonatele ponderate $q_i = m_i^{1/2} \xi_i$, matricea constantei de forță $K_{ij} = (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_0$ va fi:

$$K = \begin{pmatrix} k/m_B & -k/(m_A m_B)^{1/2} & 0 \\ -k/(m_A m_B)^{1/2} & 2k/m_A & -k/(m_A m_B)^{1/2} \\ -k/(m_A m_B)^{1/2} & -k/(m_A m_B)^{1/2} & k/m_B \end{pmatrix} \quad (11.136)$$

Urmărim să găsim coordonatele normale Q_i care sunt combinațiile liniare ale coordonatelor q_i pentru care matricea K_{ij} este diagonală.

Pentru a diagonaliza matricea K_{ij} este necesar să găsim valorile proprii prin rezolvarea ecuației seculare:

$$\begin{vmatrix} k/m_B - k & -k/(m_A m_B)^{1/2} \\ -k/(m_A m_B)^{1/2} & 2k/m_A - k & -k/(m_A m_B)^{1/2} \\ & -k/(m_A m_B)^{1/2} & k/m_B - k \end{vmatrix} = 0 \quad (11.137)$$

Rezolvând ecuația seculară se obțin următoarele valori pentru k :

$$k_1 = 0; \quad k_2 = k/m_B; \quad k_3 = k/\mu \quad \text{cu } \mu = m_A m_B / (2m_B + m_A) \quad (11.138)$$

Atât constantele de forță k cât și frecvențele de vibrație ale modurilor normale depind de masele atomilor implicați în vibrație.

Vectorii proprii Q_l ai lui K sunt combinații liniare de q_i :

$$Q_l = \sum_i C_{il} q_i$$

și se obțin prin rezolvarea ecuațiilor:

$$\sum_j (K_{ij} - k_l \delta_{ij}) C_{jl} = 0 \quad l=1, 2, 3 \quad (11.139)$$

În cazul modului Q_1 , care corespunde la $k_1 = 0$, ecuația (11.139) se reduce la sistemul de ecuații:

$$\sum_j K_{ij} C_{j1} = 0 \quad \text{cu } i=1, 2, 3$$

sau în forma:

$$\begin{aligned} K_{11}C_{11} + K_{12}C_{21} + K_{13}C_{31} &= 0 \\ K_{21}C_{11} + K_{22}C_{21} + K_{23}C_{31} &= 0 \\ K_{31}C_{11} + K_{32}C_{21} + K_{33}C_{31} &= 0 \end{aligned} \quad (11.140)$$

Folosind valorile coeficienților K_{ij} dați de (11.136) se obțin valorile coeficienților C_{ji} :

$$C_{11} = C_{31} = m_B / (2m_B + m_A)^{1/2}; \quad C_{21} = m_A / (2m_B + m_A)^{1/2}.$$

Atunci coordonata normală Q_1 este dată de:

$$Q_1 = m^{-1/2} (m_B^{1/2} q_1 + m_A^{1/2} q_2 + m_B^{1/2} q_3) \quad \text{cu } m = m_A + 2m_B \quad (11.141)$$

În mod similar se găsesc modurile Q_2 și Q_3 corespunzătoare constantelor de forță k_2 respectiv k_3 :

$$Q_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (q_1 - q_3) \quad (11.142)$$

$$Q_3 = (2m)^{-1/2} (m_A^{1/2} q_2 - 2m_B^{1/2} q_2 + m_A^{1/2} q_3) \quad (11.143)$$

Deoarece pentru Q_1 constanta de forță $k_1 = 0$, coordonata Q_1 corespunde deplasării moleculei ca întreg (translației). Q_2 corespunde modului simetric de vibrație (atomii B se mișcă în direcții opuse fără mișcarea atomului central A), iar Q_3 corespunde modului antisimetric de vibrație în care atomul central se mișcă în sens opus atomilor exteriori B, care se mișcă în fază.

Revenind acum la hamiltonianul clasic (11.133) operatorul hamiltonian are forma:

$$H = \sum_i H_i \quad \text{cu } H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dQ_i^2} + \frac{1}{2} k_i Q_i^2 \quad (11.144)$$

unde suma după i înseamnă sumarea după toate modurile normale de vibrație $3N-6$ (sau $3N-5$ pentru molecula liniară).

Deoarece în hamiltonian nu apar termenii de cuplare între vibrații, funcția de undă a moleculei poate fi factorizată sub forma unui produs de funcții de undă corespunzătoare fiecărui mod de vibrație.

$$\Psi^{vib} = \psi_{v_1}(Q_1)\psi_{v_2}(Q_2)\dots \quad (11.145)$$

Ecuatia care descrie vibrațiile moleculei:

$$H\Psi^{vib} = E_{vib}\Psi^{vib}$$

în care H este dat de (11.144) și Ψ^{vib} de (11.145) se separă în 3N-6 (sau 3N-5) ecuații pentru fiecare mod de vibrație, de tipul:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2\psi_{v_i}}{dQ_i^2} + \frac{k_i}{2} Q_i^2 \psi_{v_i} = E_{v_i} \psi_{v_i} \quad (11.146)$$

cu

$$E_{vib} = \sum_i E_{v_i} \quad (11.147)$$

Dar o ecuație de tipul (11.146) este ecuația unui oscilator armonic de masă unitate, care oscilează de-a lungul coordonatei Q_i . Folosind rezultatele obținute la oscilatorul armonic vom exprima pentru fiecare mod de vibrație energiile și funcțiile proprii ca:

$$E_{v_i} = \hbar\omega_i\left(v_i + \frac{1}{2}\right) \quad \text{cu } \omega_i = k_i^{1/2} \quad \text{și } v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (11.148)$$

respectiv

$$\psi_{v_i} = N_{v_i} H_{v_i}(y_i) e^{-1/2y_i^2} \quad \text{cu } y_i = (\omega_i/\hbar)^{1/2} Q_i \quad (11.149)$$

Energia de vibrație a moleculei poliatomice va fi în conformitate cu (11.147) suma energiilor de vibrație pentru fiecare din cele 3N-6 (sau 3N-5) moduri:

$$E_{vib} = \sum_i \hbar \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad \text{cu } i=1, \dots, 3N-6 \text{ (sau } 3N-5) \text{ și } v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (11.150)$$

Remarcăm că din punct de vedere energetic diferitele moduri normale de vibrație sunt independente, astfel că excitarea unui mod de vibrație nu duce la excitarea altora. Dacă două sau mai multe moduri de vibrație au aceeași frecvență se spune că frecvența este degenerată. Energia de vibrație minimă a unei molecule poliatomice este suma energiilor punctelor de zero ale fiecărui mod:

$$E_0 = \frac{\hbar}{2} \sum_i \omega_i \quad \text{cu } i=1, \dots, 3N-6 \text{ (sau } 3N-5) \quad (11.151)$$

Pentru moleculele poliatomice cu număr mediu sau mare de atomi, această energie poate atinge valori considerabile.

11.5.5 Tipuri de vibrații moleculare

Pentru descrierea vibrațiilor se obișnuiește ca în calitate de coordonate ξ_i să se folosească nu coordonatele carteziene, ci așa numitele coordonate naturale. Drept coordonate naturale pot fi alese: lungimile legăturilor, unghiurile de valență, variațiile acestora față de pozițiile de echilibru, etc.

Pentru a introduce noțiunea de formă a vibrației vom inversa relația $Q_l = \sum_i C_{li} q_i$ astfel încât să definim coordonatele q_i în funcție de coordonatele Q_l :

$$q_i = \sum_j \lambda_{ij} Q_j$$

sau

cazul particular al vibrațiilor de valență îl reprezintă vibrațiile de valență pură pentru care variațiile unghiurilor dintre legături sunt riguros nule.

Vibrațiile de valență se mai numesc și vibrații de întindere sau alungire și pot fi simetrice și antisimetrice.

b) *vibrații de deformare* în care se modifică substanțial unghiurile dintre legături, lungimea legăturii fiind aproximativ neschimbată:

$$l_i \approx 0, \quad \alpha_k \neq 0$$

În cazul particular al vibrațiilor de deformație pură $l_i = 0, \alpha_k \neq 0$. Vibrațiile de deformare pot fi de mai multe feluri: încovoiere, forfecare, legănare, clătinare, torsiune.

Capitolul 12

Spectre moleculare

Spectrele moleculare sunt mult mai complexe decât spectrele atomice. Această complexitate este datorată structurii complicate a moleculelor, astfel că în timp ce spectrele atomilor sunt datorate doar tranzițiilor electronice, spectrele moleculare sunt rezultatul tranzițiilor electronice, de vibrație și de rotație. Posibilitatea existenței interacțiunilor între aceste tranziții complică și mai mult spectrele moleculare.

Energia asociată tranzițiilor de rotație este mult mai mică decât cea implicată în tranzițiile de vibrație, iar aceasta este mai mică decât cea implicată în tranzițiile electronice. În consecință, putem observa doar spectre de rotație pură (în regiunea microundelor), în timp ce o tranziție de vibrație este însoțită de tranziții de rotație astfel că spectrele de vibrație (situate în infraroșu) sunt de fapt spectre de vibrație-rotatie.

În tranzițiile electronice sunt stimulate atât tranzițiile de vibrație cât și cele de rotație, de aceea spectrele electronice (situate în ultraviolet și vizibil) au o structură de linii de vibrație și rotație.

Informațiile obținute prin analiza spectrelor moleculare sunt deosebit de importante pentru că ele permit stabilirea dimensiunilor moleculare, a tăriei legăturilor, cât și a curbei energiei potențiale mole-

culare.

Dată fiind complexitatea spectrelor moleculare ne vom concentra atenția asupra spectrelor moleculare biatomice.

12.1 Spectre moleculare de rotație

În cazul moleculelor liniare (ce includ și moleculele biatomice) nivelele energetice de rotație sunt:

$$E_j = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = hcBJ(J+1) \quad (12.1)$$

iar funcțiile de undă $\psi_{J,M_j}(\theta, \varphi)$ sunt armonicele sferice $Y_{J,M_j}(\theta, \varphi)$.

Spectrele de rotație pură ale moleculelor liniare sunt rezultatul tranzițiilor între nivelele de rotație $E'_j \rightarrow E_j$ corespunzătoare aceluiași nivel electronic.

Intensitățile liniilor de rotație sunt proporționale cu mărimea momentului electric dipolar calculat între stările tranziției.

Dacă $|sJM_j\rangle$ reprezintă starea unei molecule liniare care se află în starea electronică s și în starea de rotație JM_j , atunci $\langle sJ'M_{j'} | \vec{D} | sJM_j \rangle$ reprezintă momentul dipolar al tranziției pentru o tranziție electrică dipolară din starea $|sJM_j\rangle$ într-o altă stare de rotație și aceeași stare electronică $|sJ'M_{j'}\rangle$.

În aproximația Born-Oppenheimer se poate separa mișcarea electronică de mișcarea de rotație și funcția de undă se scrie ca un produs între funcția de undă electronică ψ_s^e și funcția de undă de rotație $\psi_{jM_j}^s$, astfel că elementele de matrice ale momentului electric dipolar al tranziției vor fi:

$$\langle sJ'M_{j'} | \vec{D} | sJM_j \rangle = \int \psi_s^{e*} \psi_{J'M_{j'}}^{r*} | \vec{D} | \psi_s^e \psi_{jM_j}^r d^3 \vec{r}_e d^3 \vec{r}_{rot} \quad (12.2)$$

Mărimea:

$$\vec{D}_0 = \int \psi_s^{e*} \vec{D} \psi_s^e d^3 \vec{r} \quad (12.3)$$

reprezintă momentul electric dipolar permanent al moleculei.

Rezultă că:

$$\langle sJ'M_{j'} | \vec{D} | sJM_j \rangle = \langle J'M_{j'} | \vec{D}_0 | JM_j \rangle \quad (12.4)$$

adică elementele de matrice ale momentului electric dipolar al tranziției sunt date de elementele de matrice ale momentului electric dipolar permanent (\vec{D}_0) al moleculei între stările de rotație care definesc tranziția.

Prima regulă (grosieră) de selecție pe care am găsit-o afirmă că pentru a avea loc o tranziție electrică dipolară de rotație pură este necesar ca molecula să aibă un moment electric dipolar permanent nenul.

Pentru a găsi regulile de selecție referitoare la numerele cuantice, va trebui să examinăm condițiile pentru care:

$$\langle J'M_{j'} | \vec{D}_0 | JM_j \rangle \neq 0 \quad (12.5)$$

Cum funcțiile de undă ψ_{JM_J} sunt de fapt armonicile sferice Y_{JM_J} calculul elementelor de matrice (12.4) se reduce la calculul elementelor de matrice ale componentelor D_{0X}, D_{0Y}, D_{0Z} ale lui \vec{D}_0 în sistemul fix OXYZ între stările $J'M_{j'} \rightarrow JM_J$:

$$\begin{aligned} \langle J'M_{j'} | D_{0X} | JM_J \rangle &= \int Y_{J'M_{j'}}^*(\theta, \varphi) D_{0X} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \\ \langle J'M_{j'} | D_{0Y} | JM_J \rangle &= \int Y_{J'M_{j'}}^* D_{0Y} Y_{JM_J} \sin \theta d\theta d\varphi \\ \langle J'M_{j'} | D_{0Z} | JM_J \rangle &= \int Y_{J'M_{j'}}^*(\theta, \varphi) D_{0Z} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned} \quad (12.6)$$

Folosind rezultatele obținute în cazul atomilor integralele (12.6) sunt nenule atunci când $\Delta J = \pm 1$ și $\Delta M_J = 0, \pm 1$.

Numărul de undă al unei linii de rotație corespunzătoare unei tranziții între starea inițială J și starea finală J' este:

$$\tilde{\nu} = BJ'(J' + 1) - BJ(J + 1) \quad (12.7)$$

Folosind regula de selecție $\Delta J = \pm 1$ obținem:

pentru cazul absorbtiei de rotație în urma căreia molecula trece dintr-o stare J într-o stare $J' = J + 1$ corespunzător condiției $\Delta J = +1$:

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J + 1) \quad J=0, 1, 2, \dots \quad (12.8)$$

și pentru cazul emisiei de radiație, cu trecerea moleculei din starea J în starea $J' = J - 1$, corespunzător condiției $\Delta J = -1$:

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J-1} = 2BJ \quad J=1, 2, 3, \dots \quad (12.9)$$

Liniile spectrale de rotație pură calculatecu relațiile (12.8) și (12.9) sunt echidistante pentru că în calculul lor nu am luat în considerare efectele de distorsiune centrifugală. Spectrele de rotație pură sunt situate în domeniul infraroșu îndepărtat și cel al microundelor.

12.2 Spectre de vibrație- rotație ale moleculelor biatomice

Tranzițiile electrice dipolare între două stări de vibrație corespunzătoare aceleași stări electronice sunt posibile dacă elementele de matrice:

$$\langle v' | \vec{D} | v \rangle = \int \psi_{v'}^* \vec{D}(R) \psi_v dR \quad (12.10)$$

ale momentului electric dipolar al tranziției sunt diferite de zero. $\vec{D}(R)$ reprezintă momentul electric dipolar al moleculei aflată în starea electronică dată și pentru distanța internucleară R . Funcțiile ψ_v și $\psi_{v'}$ sunt funcțiile de undă ale oscilatorului armonic.

Dacă \vec{D} este independent de R , atunci $\langle v' | \vec{D} | v \rangle = 0$ din cauza ortogonalității funcțiilor ψ_v și $\psi_{v'}$ când $v' \neq v$.

În cazul în care \vec{D} depinde de R , având în vedere că amplitudinile vibrațiilor sunt mici în comparație cu R_0 putem să-l dezvoltăm în serie:

$$\vec{D}(R) = \vec{D}(R_0) + (R - R_0) \left. \frac{d\vec{D}}{dR} \right|_{R_0} + \dots \quad (12.11)$$

Oprind doar primii doi termeni ai dezvoltării în serie, elementele de matrice ale lui \vec{D} (12.10) devin:

$$\langle v' | \vec{D} | v \rangle = \vec{D}(R_0) \langle v' | v \rangle + \left. \frac{d\vec{D}}{dR} \right|_{R_0} \int \psi_{v'}^*(R - R_0) \psi_v dR \quad (12.12)$$

Primul termen este zero datorită ortogonalității stărilor, al doilea termen este diferit de zero dacă $(d\vec{D}/dR)_{R_0} \neq 0$, adică atunci când momentul electric dipolar este dependent de R .

De aici deducem regula de selecție (grosieră) conform căreia pentru ca o moleculă să poată efectua tranziții de vibrație momentul său electric dipolar trebuie să se schimbe cu deplasarea. În cazul moleculelor homonucleare acest lucru nu se întâmplă și de aceea aceste molecule nu dau spectre de vibrație, pe când moleculele heteronucleare biatomice la care $(d\vec{D}/dR)_{R_0} \neq 0$ prezintă spectre de vibrație.

Pentru a găsi regulile de selecție ale numărului cuantic v trebuie să examinăm condițiile în care integrala din (12.12) se anulează.

Notăm cu:

$$I(v', v) = \int \psi_{v'}^*(R - R_0) \psi_v dR \quad (12.13)$$

Cum funcțiile de undă $\psi_{v'}$, ψ_v sunt funcțiile de undă ale oscilatorului armonic:

$$\psi_v(\xi) = N_v e^{-\alpha^2 \xi^2 / 2} H_v(\alpha \xi) \quad (12.14)$$

cu $\xi = R - R_0$, $\alpha^2 = \mu \omega_0 / \hbar$, ω_0 — frecvența unghiulară a oscilatorului.

Integrala (12.13) se scrie ca:

$$I(v', v) = N_{v'} N_v \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 \xi^2} H_{v'} \xi H_v d\xi \quad (12.15)$$

Folosind relația de recurență pentru polinoamele Hermite:

$$2(\alpha \xi) H_v(\alpha \xi) = 2v H_{v-1}(\alpha \xi) + H_{v+1}(\alpha \xi) \quad (12.16)$$

$I(v', v)$ devine:

$$I(v', v) = \frac{N_{v'} N_v}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 \xi^2} H_{v'} [v H_{v-1} + \frac{1}{2} H_{v+1}] d\xi \quad (12.17)$$

Conform condiției de ortogonalitate a funcțiilor $\psi_{v'}$, integrala $I(v', v)$ dată de (12.17) este diferită de zero doar dacă $v' = v \pm 1$.

Regula de selecție pentru numărul cuantic v este:

$$\Delta v = v' - v = \pm 1 \quad (12.18)$$

Această regulă de selecție este specifică potențialelor de tip armonic. Pentru potențialele care sunt doar aproximativ armonice sunt posibile și tranzițiile în care $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ dar probabilitățile de realizare a acestor tranziții sunt mai mici.

O tranziție de vibrație este însoțită de o schimbare a stării de rotație cu respectarea aceleiași reguli de selecție ca și în cazul spectrelor de rotație pură ($\Delta J = \pm 1$).

Utilizând formula care dă energia rotatorului rigid și pe cea a oscilatorului armonic liniar energia unei stări rovibronice (v, J) - adică unei stări de vibrație v și rotație J va fi:

$$\begin{aligned} E(v, J) &= \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \\ &= hc\tilde{\nu}_0\left(v + \frac{1}{2}\right) + hcBJ(J+1) \end{aligned} \quad (12.19)$$

Tranzițiile între două nivele rovibronice (v, J) și (v', J') cu $v' = v + 1$ se pot clasifica în două grupe după cum $\Delta J = +1$ sau $\Delta J = -1$.

Tranzițiile pentru care $\Delta J = +1$ formează ramura R în spectrul molecular și numerele de undă sunt date de relația:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B(J+1) \quad J=0, 1, 2, \dots \quad (12.20)$$

În cazul $\Delta J = -1$ tranzițiile formează ramura P și numerele de undă sunt de forma:

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \quad J=1, 2, 3, \dots \quad (12.21)$$

Ambele ramuri R și P formează banda de vibrație-rotatie (fig.12.1).

Spectrele de vibrație-rotatie ale moleculelor sunt situate în infraroșu. Remarcăm, examinând formulele (12.20) și (12.21) care dau numerele de undă ale ramurilor R și P că liniile dintr-o bandă de vibrație-rotatie sunt echidistante, distanța dintre ele fiind egală cu $2B$, exceptând liniile centrale între care distanța este $4B$. În realitate în spectrele moleculelor biatomice distanța dintre liniile de rotație dintr-o bandă de vibrație nu rămâne constantă. Acest fapt se datorește modificării permanente a distanței internucleare în timpul mișcărilor de

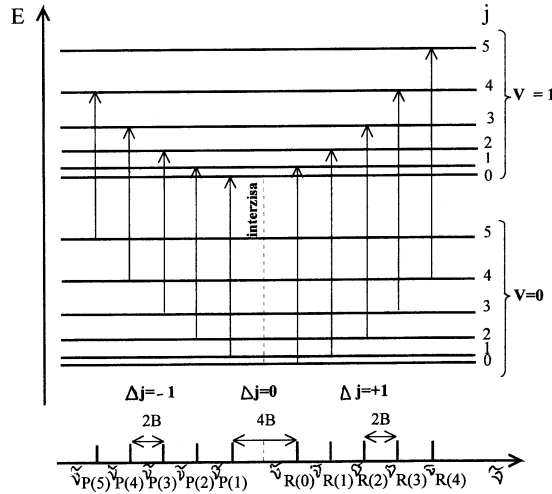


Figura 12.1: Formarea ramurilor R și P în spectrul de vibrație-rotatie al unei molecule biatomice.

rotație-vibrație. Modificarea distanței internucleare atrage după sine modificarea momentului de inerție și deci a constantei de rotație B . De aceea, în locul constantei de rotație B trebuie considerate constantele B_{v+1} și B_v corespunzătoare celor două stări de vibrație între care are loc tranziția. Neglijând termenii de anarmonicitate și de distorsiune centrifugală vom aproxima nivelele de energie ale rotatorului-vibrator prin:

$$E(v, J) = hc\tilde{\nu}_0\left(v + \frac{1}{2}\right) + hcB_vJ(J + 1) \quad (12.22)$$

obținem pentru ramura R ($\Delta J = +1$)

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B_{v+1} + (3B_{v+1} - B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 \quad J=0, 1, 2, \dots \quad (12.23)$$

iar pentru ramura P ($\Delta J = -1$)

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (B_{v+1} + B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 \quad J=1, 2, 3, \dots \quad (12.24)$$

Remarcăm că numerele de undă $\tilde{\nu}_R$ și $\tilde{\nu}_P$ depind pătratic de J. Pentru valori mari ale lui J termenul $(B_{v+1} - B_v)J^2$ devine suficient de mare în comparație cu termenul liniar în J, astfel că liniile ramurii P au tendința de apropiere de origine în loc să se îndepărteze de ea.

Dacă molecula biatomică se află într-o stare cu $\Lambda \neq 0$ ea are un moment cinetic paralel cu axa internucleară și în acest caz sunt posibile și tranzițiile cu $\Delta J = 0$. Aceste tranziții formează ramura Q, ale cărei numere de undă sunt date de:

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0 + (B_{v+1} - B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 \quad (12.25)$$

Deoarece $B_{v+1} \approx B_v$ ramura Q constă dintr-o bandă îngustă de linii.

12.3 Spectre Raman

Tranzițiile moleculare care se produc în urma proceselor de ciocniri inelastice ale fotonilor cu moleculele formează spectrele Raman.

La iradierea unei substanțe cu radiație monocromatică, din vizibil sau ultraviolet, o mică parte (0,1%) din fotonii incidenți sunt împrăștiați inelastic în urma interacțiunii cu moleculele respective. Majoritatea fotonilor sunt împrăștiați elastic, nemodificându-și energia ei vor determina apariția în spectru a unei linii intense cu frecvența ω a radiației incidente. Această linie se numește linie Rayleigh.

Difuzia simplă (Rayleigh) se explică prin producerea de tranziții electronice de durată extrem de mică, determinate de fotonii incidenți. La revenirea electronilor moleculari pe nivelele inițiale se reemit fotoni cu aceeași energie.

Atunci când un foton se ciocnește inelastic cu o moleculă și este împrăștiat, el poate pierde o parte din energia sa, pe care o cedează moleculei. Această energie este folosită pentru excitarea unei vibrații sau rotații.

Deoarece moleculele nu pot accepta decât cantități de energie care corespund diferențelor de energie dintre două nivele de energie moleculară, frecvențele fotonilor împrăștiați se vor deosebi de frecvențele fotonilor incidenți prin niște cantități dependente de aceste diferențe de energie.

Radiația împrăștiată va avea în alcătuirea ei componente cu frecvențe mai mici decât ale radiației incidente, ce vor forma liniile Stokes în spectru.

Dacă molecula care participă la ciocnirea cu fotonul este deja înainte de ciocnire în stare excitată de vibrație sau rotație, atunci ea poate transfera o parte din energie fotonului, astfel încât fotonul împrăștiat va avea frecvența mai mare decât cea a fotonului incident. Componentele din spectru cu frecvențe mai mari decât cele ale radiației incidente formează liniile anti-Stokes din spectru. Se poate da o interpretare clasică împrăștierii Raman. Atunci când o moleculă se află într-un câmp electric (\vec{E}) ea este polarizată și capătă un moment electric dipolar indus $\vec{D} = \alpha \vec{E}$ unde α este polarizabilitatea moleculei. Ca urmare a mișcărilor de vibrație sau rotație ale moleculei, polarizabilitatea variază periodic cu timpul după legea $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos \omega_{int}t$ unde α_0 este polarizabilitatea medie, ω_{int} - este o frecvență internă (de vibrație) a moleculei.

Deoarece câmpul electric variază în timp după legea $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ momentul electric dipolar indus al moleculei va fi:

$$\begin{aligned} \vec{D}(t) = & (\alpha_0 + \Delta\alpha \cos \omega_{int}t) \vec{E}_0 \cos \omega t = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega t + \\ & + \frac{1}{2} \Delta\alpha \vec{E}_0 [\cos(\omega + \omega_{int})t + \cos(\omega - \omega_{int})t] \quad (12.26) \end{aligned}$$

Se observă existența a trei componente în expresia momentului electric dipolar indus. O componentă variază cu frecvența ω a radiației incidente care generează componenta Rayleigh în lumina împrăștiată. Celelalte două componente de frecvențe $\omega - \omega_{int}$ și $\omega + \omega_{int}$ corespund componentelor anti-Stokes și Stokes.

Din această interpretare clasică a spectrelor Raman se observă că spectrele Raman apar doar dacă polarizabilitățile variază, pentru că intensitățile liniilor depind de $\Delta\alpha$.

Pentru tranzițiile de rotație polarizabilitatea trebuie să varieze atunci când molecula se rotește. Aceasta înseamnă că pentru a apărea spectre Raman de rotație, polarizabilitatea moleculei trebuie să fie anizotropică.

Pentru ca tranzițiile Raman de vibrație să se realizeze polarizabilitatea trebuie să varieze în timpul vibrațiilor moleculare.

Spectrele de vibrație Raman se pot observa dacă se respectă regula de selecție grosieră care cere ca polarizabilitatea moleculei să varieze într-o vibrație moleculară. Vibrațiile moleculelor biatomice vor fi deci active în spectrele de vibrație Raman. Regulile de selecție specifice cer ca $\Delta v = \pm 1$, pentru $\Delta v = +1$ se obțin liniile Stokes, iar pentru $\Delta v = -1$ liniile anti-Stokes. Datorită faptului că tranzițiile vibraționale Raman sunt posibile atunci când polarizabilitatea variază în timpul vibrației, iar tranzițiile vibraționale active în infraroșu sunt posibile doar dacă sunt însoțite de o variație a momentului electric dipolar al moleculei, un mod de vibrație activ I.R. este inactiv Raman și invers. Ca urmare un studiu complet al vibrațiilor moleculare se face prin utilizarea ambelor tipuri de spectre.

12.4 Spectre electronice ale moleculelor biatomice

Spectrele electronice moleculare sunt rezultatul tranzițiilor între stări electronice moleculare. Aceste spectre, situate în vizibil sau ultraviolet sunt mult mai complicate decât spectrele atomice datorită faptului că simultan cu tranziția electronică sunt stimulate tranziții de vibrație sau rotație. Spectrele electronice moleculare se prezintă sub forma unor bande mai mult sau mai puțin largi numite bande electronice. Atunci când spectrograful are o putere de rezoluție mare se poate observa că cele mai multe dintre bande au o structură fină, ele fiind formate din mai multe linii apropiate spațial.

Pentru a putea înțelege structura spectrelor electronice să folosim pentru calculul numerelor de undă energia totală E_{svj} luată pentru o stare electronică s . Numărul de undă al unei linii emise sau absorbitela trecerea din starea (svj) în starea $(s'v'j')$ este dat de relația:

$$\tilde{\nu} = \frac{(E_{s'} + E_{v'} + E_{j'}) - (E_s + E_v + E_j)}{hc} \quad (12.27)$$

Indicele prim se referă la starea energetică superioară.

Notând cu:

$$\tilde{\nu}_{s's} = \frac{E_{s'} - E_s}{hc}; \quad \tilde{\nu}_{v'v} = \frac{E_{v'} - E_v}{hc}; \quad \tilde{\nu}_{j'j} = \frac{E_{j'} - E_j}{hc} \quad (12.28)$$

relația (12.27) devine:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{s's} + \tilde{\nu}_{v'v} + \tilde{\nu}_{j'j} \quad (12.29)$$

Pentru o tranziție între două stări electronice $s's$ date cu $E_{s'} > E_s$, mărimea $\tilde{\nu}_{s's}$ este constantă și pozitivă. Numerele de undă $\tilde{\nu}_{v'v}$ și $\tilde{\nu}_{j'j}$ pot varia și pot să nu fie pozitive. O bandă electronică se obține atunci

când $\tilde{\nu}_{s's}$ este fixat, iar $\tilde{\nu}_{v'v}$ corespunzătoare aceluiași $\tilde{\nu}_{s's}$ formează structura de vibrație a bandei electronice, iar numerele de undă $\tilde{\nu}_{j'j}$ structura de rotație sau structura fină a bandei.

12.4.1 Structura de vibrație a spectrelor electronice

Vom neglija pentru început structura fină datorată rotației moleculei și vom păstra din (12.29) doar termenii ce se referă la tranzițiile electronice și de vibrație. Pentru calculul numărului de undă $\tilde{\nu}_{v'v}$ vom folosi relația oscilatorului armonic liniar.

Numerele de undă ale tranzițiilor ($s'v' \rightarrow sv$) corespunzătoare unei tranziții electronice date ($s's$ fixate) sunt:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{s's} + \tilde{\nu}'_0(v' + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_0(v + \frac{1}{2}) \quad (12.30)$$

unde $\tilde{\nu}'_0$ și $\tilde{\nu}_0$ sunt constantele de vibrație ale stărilor electronice superioare (s') respectiv inferioară (s).

O relație mai precisă se obține dacă se ia în considerație corecția de anarmonicitate la nivelele energetice.

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{s's} + \tilde{\nu}'_0(v' + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}'_0x(v' + \frac{1}{2})^2 - \tilde{\nu}_0(v + \frac{1}{2}) + \tilde{\nu}_0X(v + \frac{1}{2})^2 \quad (12.31)$$

Această relație este cunoscută sub numele de formula Deslandres. Se obișnuiește să se reprezinte frecvențele tranzițiilor ($s'v' \rightarrow sv$) dintre perechi de nivele de vibrație $v' \rightarrow v$ corespunzătoare acelorași stări electronice date s', s sub forma unui tabel numit tabelul lui Deslandres. Într-un astfel de tabel liniile sunt date de valorile numărului cuantic de vibrație v al nivelului inferior de vibrație, iar coloanele de valorile numărului cuantic v' al stării superioare de vibrație. Un ansamblu de bande cu același v (sau v') este numit progresia lui v (sau v'). Un grup de bande cu aceeași valoare $v'-v$ este numit secvența bandei.

12.4.2 Structura de rotație a spectrelor electronice

Să urmărim acum structura fină a unei bande electronice. Vom considera fixate valorile (s, v) și (s', v') ale bande electronice și vom avea în vedere tranzițiile între nivele de rotație $j' \rightarrow j$.

Pentru a scrie numerele de undă $\tilde{\nu}_{j'j}$ trebuie să folosim regulile de selecție care indică tranzițiile posibile.

Dacă tranzițiile electronice sunt între stări $\sum (\Lambda = 0)$ atunci sunt permise tranzițiile pentru care $\Delta J = \pm 1$. Dacă una sau ambele stări electronice între care se efectuează tranziția sunt stări cu $\Lambda \neq 0$ atunci regulile de selecție sunt $\Delta J = 0, \pm 1$ și $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$. La aceste reguli de selecție se adaugă $\Delta S = 0$ (în absența interacțiunii spin-orbită). Folosind regulile de selecție $\Delta J = 0, \pm 1$ banda se va împărți în trei ramuri: P($\Delta J = -1$), R($\Delta J = +1$) și Q($\Delta J = 0$) cu numerele de undă date de:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu} + B'J(J-1) - BJ(J+1) \\ \tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu} + B'(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \\ \tilde{\nu}_Q &= \tilde{\nu} + B'J(J+1) - BJ(J+1)\end{aligned}$$

în care $\tilde{\nu}$ este dat de (12.30) sau de (12.31)

Structura de rotație a bande electronice relevă o dependență parabolică de J a numerelor de undă. Această dependență este datorată faptului că cele două constante de rotație B' și B pentru starea superioară și inferioară sunt în general diferite.

Reprezentarea grafică a lui J în funcție de numerele de undă ale liniilor de rotație este numită parabolă Fortrat (fig.12.2). Se remarcă pe figură că, întrucât B' și B sunt diferite, liniile nu sunt echidistante.

Parabola Fortrat prezentată în figură corespunde tranzițiilor $\sum \rightarrow \sum$ într-o moleculă biatomică, în care ramura Q este absentă. În acest

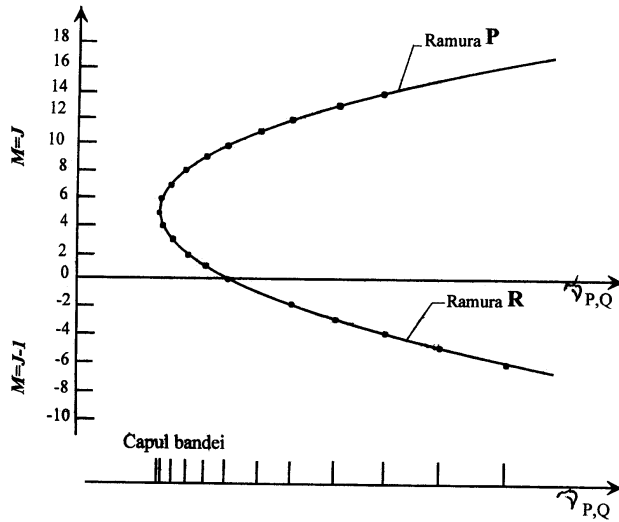


Figura 12.2: Diagrama Fortrat pentru tranziția $\Sigma \rightarrow \Sigma$ la o moleculă biatomică.

caz liniile devin din ce în ce mai apropiate, în domeniul frecvențelor joase tinzând spre capul bandei (capul roșu). În domeniul frecvențelor mari intervalul dintre linii crește, iar intensitatea lor scade conducând la așa-numita degradare a bandei. În cazul altor tranziții, decât tranzițiile $\Sigma \rightarrow \Sigma$, este posibilă situarea capului bandei la frecvențe înalte, iar degradarea bandei se produce în domeniul frecvențelor joase.

Bibliografie

- [1] Atkins P.W., Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1983
- [2] Avram M, Mateescu Gh.D., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică, Editura Tehnică, București, 1966
- [3] Barkewitz P., Spectroscopie atomique et moleculaire, Masson, Paris, 1971
- [4] Bethe H.A., Salpeter E.E., Quantum mechanics of one- and two-electrons systems, Springer, Verlag, Berlin, 1957
- [5] Blokhintsev D., Principles de mecanique quantique, EditionsMir, Moscou, 1981
- [6] Born M., Fizica atomică, Editura Științifică, București, 1973
- [7] Bransden B.N., Joachain C.J., Physics of atoms and molecules, Longman, London, 1983
- [8] Bransden B.N., Joachain C.J., Introducere în mecanica cuantică, Editura Tehnică, București, 1995
- [9] Eliășevici M.A., Spectroscopia atomică și moleculară, Editura Academiei, București, 1968

- [10] Fano U., Fano L., Physics of atoms and molecules, The University Chicago Press, 1980
- [11] Fock V.A., Fundamentals of quantum mechanics, Mir Publishers, Moscow, 1978
- [12] Herzberg G., Spectra of diatomic molecules, 2nd Edn Van Nostrand, New York, 1950
- [13] Kondratiev V.N., Structura atomilor și moleculelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1967
- [14] Landau L., Lifchitz E., Mécanique quantique, Editions Mir, Moscou, 1974
- [15] Lopes J.L., Fondements de la physique atomique, Hermann, Paris, 1967
- [16] Messiah A., Mecanică cuantică, Editura Științifică, București, 1973
- [17] Murgulescu I.G., Introducere în chimia fizică, Editura Academiei, București, 1976
- [18] Pauling L., Chimie generală, Editura Științifică, București, 1972
- [19] Spolski E., Physique atomique, Editions Mir, Moscou, 1978
- [20] Stanciu M., Fizica atomului și moleculei, Reprografia Universității din Craiova, 1998
- [21] Țițeica S., Mecanica cuantică, Editura Academiei, București, 1984
- [22] Wichmann E., Curs de fizică - Berkeley v.4 Fizica cuantică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983