

Fizica cuantica partea a doua

4. Aplicatii ale ecuatiei lui Schrodinger

4.1 Groapa de potential cu pereti infiniti (impenetrabili)

Groapa de potențial unidimensională

Groapa de potențial are forma din figura 1 și este descrisă de relația:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{pentru } 0 < x < 2a \\ \infty & \text{în rest} \end{cases} \quad (4.1)$$

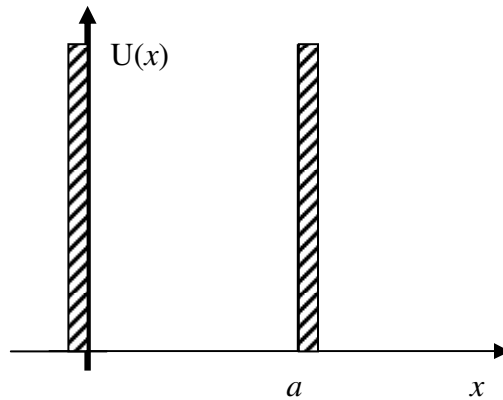


Fig. 1

Așadar particula se mișcă liber în interiorul gropii, dar nu poate ieși afară din ea (cazul electronilor liberi în metale). Soluția ecuației Schrödinger va fi scrisă pentru regiunea din interiorul gropii, deoarece particula nu se poate afla în interiorul gropii, deci:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi = 0 \quad (4.2)$$

Notând:

$$\frac{2m}{\hbar^2} E = k^2 \quad (4.3)$$

relația (2) devine:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0 \quad (4.4)$$

și are soluția:

$$\Psi = A \sin(kx + \varphi) \quad (4.5)$$

Constantele k și φ se obțin din condițiile la limită:

$$\Psi(0)=0 \text{ și } \Psi(a)=0$$

deci:

$$A \sin \varphi = 0, \text{ rezultând } \varphi = 0$$

și

$$A \sin ka = 0, \text{ de unde se obține: } k = \frac{n\pi}{a} \quad (4.6)$$

Cunoscând k se obțin imediat valorile energiei particulei pe baza relației (3)

$$E_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{\pi^2}{a^2} \quad (4.7)$$

Așadar condițiile standard ale problemei sunt satisfăcute doar pentru un șir discret de valori ale energiei E_n . Starea în care particula are cea mai mică valoare se numește stare fundamentală, iar toate celelalte stări sunt stări excitate.

Se poate arăta că aspectul cuantic este pus în evidență atunci când particula cuantică se află într-o groapă de dimensiuni cuantice, în cazul în care particula se află într-o groapă de dimensiuni clasice comportarea cuantică nefiind sesizabilă. Astfel în cazul unui electron ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) aflat într-o groapă de lățime clasică ($a=1$ cm), energia stării n este:

$$E_n = n^2 \cdot 10^{-15} \text{ eV}$$

iar distanța dintre două nule succesive este:

$$\Delta E_n = (2n+1) \cdot 10^{-15} \text{ [eV]} \quad (4.8)$$

acest interval energetic fiind extrem de mic, ceea ce face să se considere că particula se comportă ca în cazul clasic (spectrul energetic fiind continuu). Dacă însă se consideră că electronul se află într-o groapă de dimensiuni cuantice ($a=10\text{\AA}$), atunci se obține:

$$\Delta E_n = (2n+1) \cdot 10^{-1} \text{ [eV]} \quad (4.9)$$

aceasta fiind o diferență sesizabilă, ceea ce înseamnă că energia este cuantificată.

Funcția de undă asociată particulei dată de relația (5) poate fi complet determinată utilizând condiția de normare:

$$\int_0^a \Psi^* \Psi dx = 1 \quad (4.10)$$

sau

$$|A|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1 \quad (4.11)$$

de unde rezultă

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Încât în funcțiile proprii asociate valorilor proprii ale energiei vor fi

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (4.12)$$

Dacă din punct de vedere clasic o particulă se poate afla cu egală probabilitate în orice punct al gropii, în cazul cuantic, probabilitățile de a găsi într-un punct al gropii este dată de $|\Psi(x)|^2$. În figura 2 este reprezentată $|\Psi(x)|^2$ pentru diferite valori ale lui n . Se vede că în stare fundamentală probabilitatea de a afla particula în apropierea peretelui este nulă în timp ce în centrul gropii probabilitatea este maximă. Se observă de asemenea că odată cu creșterea numărului cuantic n maximele curbei se apropie, astfel încât la valori foarte mari ale lui n se obține o repartiție a maximelor ce corespunde stării macroscopice (probabilitatea de a găsi particula pe nivelul energetic fiind practic aceeași pentru orice poziție).

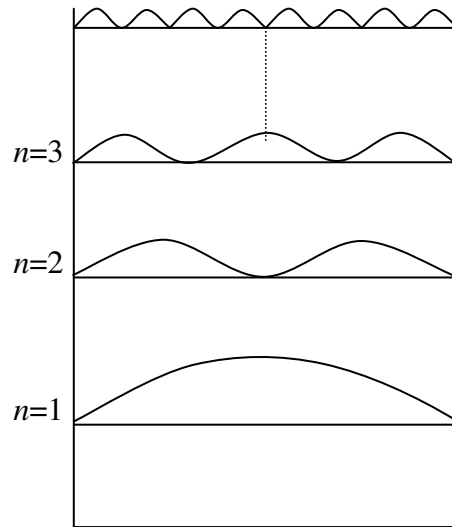


Fig. 2

Starea energetică cu $(n = 1)$ arată că probabilitatea de a găsi particula în vecinătatea mijlocului gropii este maximă, iar probabilitatea de a găsi lângă pereți este nulă. Acest rezultat diferă de cel obținut pentru o particulă macroscopică. O asemenea particulă o putem găsi cu egală probabilitate în orice loc al gropii, întrucât pentru particula macroscopică curba densității de probabilitate va fi paralelă cu axa ox .

Figura 3 arată că prin mărirea energiei particulei (creșterea numărului cuantic n) maximele curbei $|\varphi_n|^2$ se stabilesc tot mai aproape unele de altele, întrucât pentru valori foarte mari ale numărului cuantic n se obține o repartiție ce corespunde particulei macroscopice. Aici, ca și în toate cazurile, principiul de corespondență este satisfăcut (când $n \rightarrow \infty$), rezultatele mecanicii sunt aceleași ca și în mecanica clasică.

Considerarea sistemului cuantic cel mai simplu (particula în groapă de potențial cu pereți infiniti) conduce la următoarele concluzii, care au un caracter general :

- 1) energia microparticulei care se mișcă într-o groapă de potențial, poate să ia numai o serie discretă de valori;
- 2) chiar pentru starea normală ($E = E_1$) particula nu se găsește în stare de repaus total (energie cinetică nenulă);
- 3) caracterul discret al energiei nivelelor este mai evident pentru corpuri cu mase mici și pentru dimensiuni mici ale domeniului în care are loc mișcarea;

4) pentru valori foarte mari ale numarului cuantic n relatiile din mecanica cuantica, trec in relatiile fizicii clasice (cazul particular al principiului de corespondenta).

4.2. Groapa de potential tridimensionala. Degenerarea

Consideram cazul unei particule este inchise intr-o groapa de potential de forma unei cutii paralelipedice de dimensiunile a, b, c in care potentialul are forma :

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{pentru} \begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases} \\ \infty & \text{pentru restul domeniului} \end{cases}$$

Ecuatia Schrödinger atemporală, scrisă pentru interiorul cutiei, unde energia potentială este nulă are forma :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi = 0 \quad (4.13)$$

Condițiile la limita, sunt :

$$\begin{array}{lll} \lim_{x \rightarrow 0} \varphi = 0 ; & \lim_{y \rightarrow 0} \varphi = 0 ; & \lim_{z \rightarrow 0} \varphi = 0 ; \\ \lim_{x \rightarrow a} \varphi = 0 ; & \lim_{y \rightarrow b} \varphi = 0 ; & \lim_{z \rightarrow c} \varphi = 0 ; \end{array} \quad (4.14)$$

deoarece probabilitatea ca particula sa se afle pe peretii incintei este nula.

Folosim metoda separarii variabilelor in ecuatia si scriem functia de unda sub forma:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x) \varphi_2(y) \varphi_3(z)$$

Din ecuatia (13) se obtine:

$$\varphi_2 \varphi_3 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + \varphi_1 \varphi_3 \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial y^2} + \varphi_1 \varphi_2 \frac{\partial^2 \varphi_3}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 = 0 \quad (4.15)$$

sau

$$\frac{1}{\varphi_1} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + \frac{1}{\varphi_2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial y^2} + \frac{1}{\varphi_3} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_3}{\partial z^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E_1 + E_2 + E_3) \quad (4.16)$$

unde

$$E = E_1 + E_2 + E_3$$

Se obtin ecuatiile:

$$\frac{d^2 \varphi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_1 \varphi_1 = 0$$

$$\frac{d^2 \varphi_2}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_2 \varphi_2 = 0$$

$$\frac{d^2 \varphi_3}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_3 \varphi_3 = 0$$

Notam

$$k_1^2 = \frac{2mE_1}{\hbar^2}; \quad k_2^2 = \frac{2mE_2}{\hbar^2}; \quad k_3^2 = \frac{2mE_3}{\hbar^2}$$

Solutiile ecuatiilor anterioare, devin :

$$\varphi_1(x) = A \sin k_1 x + B \cos k_1 x ; \quad 0 < x < a$$

$$\varphi_2(y) = C \sin k_2 y + D \cos k_2 y ; \quad 0 < y < b$$

$$\varphi_3(z) = E \sin k_3 z + F \cos k_3 z ; \quad 0 < z < c$$

Dar

$$\varphi_1(0) = 0 \text{ implica } B = 0 \quad \text{si} \quad \varphi_1 A \sin k_1 x$$

$$\varphi_2(0) = 0 \text{ implica } D = 0 \quad \text{si} \quad \varphi_2 C \sin k_2 y$$

$$\varphi_3(0) = 0 \text{ implica } F = 0 \quad \text{si} \quad \varphi_3 E \sin k_3 z$$

Punand celelalte conditii la limita

$$\begin{aligned}
\varphi_1(a) = A \sin k_1 x = 0 &\Rightarrow k_1 a = n_1 \pi; & n_1 = 1, 2, 3, \dots \\
\varphi_2(b) = C \sin k_2 b = 0 &\Rightarrow k_2 b = n_2 \pi; & n_2 = 1, 2, 3, \dots \\
\varphi_3(c) = E \sin k_3 c = 0 &\Rightarrow k_3 c = n_3 \pi; & n_3 = 1, 2, 3, \dots
\end{aligned}
\tag{4.17}$$

Conform notatiilor (4.16) si folosind relatiile (4.17) se obtine

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{n_1^2 \pi^2}{a^2}; \quad E_2 = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{n_2^2 \pi^2}{b^2} \quad \text{si} \quad E_3 = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{n_3^2 \pi^2}{c^2}
\tag{4.18}$$

iar energia totala, conform relatiilor (4.15) si (4.18) este

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)
\tag{4.19}$$

cu $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$

$$\varphi_1(x) = A \sin \frac{n_1 \pi}{a} x$$

$$\varphi_2(y) = A \sin \frac{n_2 \pi}{b} y$$

$$\varphi_3(z) = A \sin \frac{n_3 \pi}{c} z$$

incat

$$\varphi = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 = ACE \sin\left(\frac{n_1 \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi}{c} z\right)
\tag{4.20}$$

Din conditia de normare

$$\int_{\infty} |\varphi|^2 dx dy dz = 1$$

se obtine valoarea constantei ACE

$$\int_0^a A^2 \sin^2\left(\frac{n_1 \pi}{a} x\right) dx \int_0^b C^2 \sin^2\left(\frac{n_2 \pi}{b} y\right) dy \int_0^c E^2 \sin^2\left(\frac{n_3 \pi}{c} z\right) dz = 1$$

Sau prin integrare

$$ACE = \sqrt{\frac{8}{abc}}$$

Forma functiilor de unda ortonormate, sunt

$$\varphi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_1 \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi}{c} z\right) \quad (4.21)$$

Concluzii :

- Se observa ca cea mai mica valoare a energiei nu poate fi nula ($n_1 n_2 n_3 \dots \neq 0$).
- Daca raportul lungimilor a cel putin doua laturi este un numar rational, toate nivelele energetice sunt nedegenerate.
- Daca $a = b = c$ apare degenerarea, adica unei valori proprii a energiei ii corespund mai multe functii proprii.

In cazul degenerarii, valorile proprii si functiile proprii sunt :

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\pi^2}{a^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

$$\varphi_{n_1 n_2 n_3} = \frac{2\sqrt{2}}{a^{3/2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi}{c} z\right)$$

Degenerarea se poate urmari usor pe tabelul II

$n_1 \ n_2 \ n_3$	$E_{n_1 \ n_2 \ n_3}$	$\varphi_{n_1 \ n_2 \ n_3}$
1 1 1	$E_{111} = \frac{3\hbar}{2m} \cdot \frac{\pi^2}{a^2}$	$\varphi_{111} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{a^3}} \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi y}{a} \sin \frac{\pi z}{a}$
1 1 2 1 2 1 2 1 1	$E_{112} = E_{121} = E_{211} = 6 \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\pi^2}{a^2}$	$\varphi_{112} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{a^3}} \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi y}{a} \sin \frac{2\pi z}{a}$ $\varphi_{421} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{a^3}} \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi y}{a} \sin \frac{\pi z}{a}$ $\varphi_{211} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{a^3}} \sin \frac{2\pi x}{a} \sin \frac{\pi y}{a} \sin \frac{\pi z}{a}$

2 2 1	$E_{211} = E_{212} = E_{122} = 9 \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\pi^2}{a^2}$	$\varphi_{112} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{a^3}} \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi y}{a} \sin \frac{2\pi z}{a}$
2 1 2		
1 2 2		

Nivelul energetic cel mai de jos (E_{111}) nu este degenerat, el corespunde unei singure funcții de undă (φ_{111}). Nivelele următoare au gradul de degenerare trei; caci fiecărui nivel îi corespunde trei funcții de undă diferite. Pentru valori mari ale numerelor n_1, n_2, n_3 , diferența energetică dintre două nivele vecine devine foarte mică, față de valorile energiei acestor nivele, caci

5. Bariera de potențial

5.1 Bariera de potențial de lungime finită (Treapta de potențial)

În cazul general, prin barieră de potențial, se înțelege un domeniu de separație existent între alte două domenii, câmpul de forțe ce acționează asupra unei particule cuantice fiind definit în domenii diferite.

În cazul în care particula cuantică se deplasează într-un domeniu al cărui potențial variază după legea:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{pentru } x < 0 \\ U_0 & \text{pentru } x \geq 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

Avem de-a face cu o treaptă de potențial. Atât din punct de vedere clasic cât și cuantic se pot considera două situații dacă se ține seama de mărimea energiei totale a particulei (E) în raport cu mărimea energiei barierei (U_0). Astfel dacă $E > U_0$, în cazul clasic, particula va pătrunde în mediul al doilea, micșorându-și viteza deoarece o parte din energia sa este transformată în energie potențială a câmpului de forțe pe care îl întâlnește. Tot în cazul clasic, o particulă ce întâlnește o barieră a cărei energie potențială depășește energia particulei nu va pătrunde în interiorul barierei, întrucât acest lucru ar presupune ca particula să aibă o energie cinetică negativă, ceea ce nu este posibil.

Analiza unei particule ce se comportă cuantic în cele două situații de mai sus duce la cu totul alte rezultate. De aceea vom analiza cele două situații:

a) Cazul $E > U_0$.

Se scrie ecuația Schrödinger pentru cele două regiuni. Vom avea:

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi_1 = 0 \quad (5.2)$$

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0)\Psi_2 = 0 \quad (x \geq 0) \quad (5.3)$$

Notând

$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \text{ și } k_2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0) \quad (5.4)$$

ecuațiile (5.2) și (5.3) devin

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx_2^2} + k_1^2\Psi_1 = 0 \quad (5.5)$$

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} + k_2^2\Psi_2 = 0 \quad (5.6)$$

Soluțiile acestor ecuații sunt:

$$\Psi_1 = A_1 \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x) \quad (5.7)$$

$$\Psi_2 = A_2 \exp(ik_2x) + B_2 \exp(-ik_2x) \quad (5.8)$$

unde k_1 și k_2 sunt numerele de undă asociate particulelor în cele două regiuni. În relația (5.7) termenul $A_1 \exp(ik_1x)$ reprezintă unda de Broglie incidentă de amplitudine A_1 , iar $B_1 \exp(-ik_1x)$ este unda de Broglie reflectată de barieră. Termenul $A_2 \exp(ik_2x)$ din (5.8) reprezintă unda de Broglie care se deplasează în direcția x -ilor pozitivi. Termenul $B_2 \exp(-ik_2x)$ nu are semnificație fizică, deoarece el este de forma unei unde reflectate, care însă nupoate exista întrucât în regiunea II nu mai există discontinuitate de potențial. Deci în mediul II funcția asociată unei are forma:

$$\Psi_2 = A_2 \exp(ik_2x) \quad (5.9)$$

În continuare vom scrie condițiile la graniță ($x=0$) pentru funcție și prima derivată.

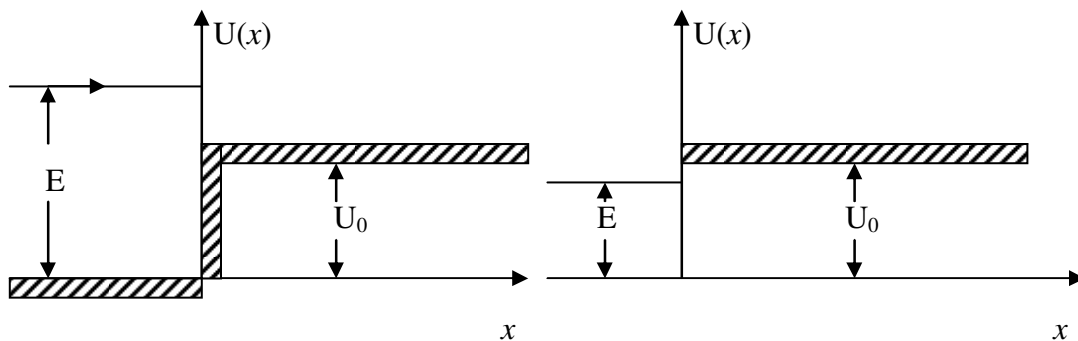


Fig. 1

Fig. 2

$$\Psi_1(x=0) = \Psi_2(x=0) \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{d\Psi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_{x=0} \quad (5.11)$$

deci:

$$A_1 + B_1 = A_2 \quad (5.12)$$

$$ik_1 A_1 - ik_1 B_1 = ik_2 A_2 \quad (5.13)$$

Din sistemul format din ecuațiile (5.12) și (5.13) rezultă:

$$A_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A_1 \quad (5.14)$$

și

$$B_1 = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A_1 \quad (5.15)$$

astfel încât funcțiile de undă se scriu acum:

$$\Psi_1 = A_1 \exp(ik_1 x) + \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right) A_1 \exp(-ik_1 x) \quad (5.16)$$

$$\Psi_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A_1 \exp(ik_1 x) \quad (5.17)$$

Diferența dintre cazul cuantic și cel clasic este evidentă, în cazul clasic existând și o undă reflectată în regiunea I ($B_2 \neq 0$) deși energia particulei este superioară celei a barierei de potențial. Faptul acesta se datorează comportării ondulatorii a particulei cuantice. Calculăm în continuare reflectanța (R) și transmitanța (T) ale barierei de potențial.

Reflectanța reprezintă probabilitatea ca particula să fie reflectată la frontiera dintre cele două domenii, fiind dată de raportul dintre densitatea fluxului de particule reflectate J_r și densitatea fluxului de particule incidente J_i . Transmitanța T reprezintă probabilitatea ca particulele să treacă în mediul II și este egală cu raportul dintre densitatea fluxului de particule transmise și densitatea fluxului de particule incidente. Deci:

$$R = \frac{|\vec{J}_r|}{|\vec{J}_i|} \quad (5.18)$$

$$T = \frac{|\vec{J}_t|}{|\vec{J}_i|} \quad (5.19)$$

unde densitățile sunt date de relații de forma:

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (5.20)$$

În cazul particulei libere (particula incidentă) vom avea:

$$\Psi = \Psi_0 \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - px)\right] \quad (5.21)$$

$$\Psi^* = \Psi_0^* \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - px)\right] \quad (5.22)$$

Prin introducerea relațiilor (21) și (22) în (20) se obține:

$$\vec{J} = \frac{\vec{p}}{m} \Psi \Psi^* \quad (5.23)$$

unde

$$\Psi \Psi^* = |\Psi_0|^2 \quad (5.24)$$

Ținând seama de relațiile (5.23) și (5.24) se obțin ușor expresiile densităților fluxurilor de particule:

$$\vec{J}_i = \frac{\vec{p}_i}{2m} |\Psi_{0i}|^2 = \sqrt{\frac{2E}{m}} |A_1|^2 \quad (5.25)$$

$$\vec{J}_r = \frac{\vec{p}_r}{2m} |\Psi_{0r}|^2 = \sqrt{\frac{2E}{m}} |B_1|^2 \quad (5.26)$$

$$\vec{J}_t = \frac{\vec{p}_t}{2m} |\Psi_{0t}|^2 = \sqrt{\frac{2(E - U_0)}{m}} |A_2|^2 \quad (5.27)$$

Utilizând relațiile (5.25)-(5.27) obținem expresiile reflectanței și transmitanței:

$$R = \frac{|\vec{J}_r|}{|\vec{J}_i|} = \frac{B_1^2}{A_1^2} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2 \quad (5.28)$$

$$T = \frac{J_t}{J_i} = \sqrt{\frac{E - U_0}{E}} \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} = \sqrt{\frac{E - U_0}{E}} \frac{4k_1^2}{(k_1 + k_2)^2} \quad (5.29)$$

Înlocuind constantele k_1 și k_2 în expresiile (5.28) și (5.29) se obține:

$$R = \left(\frac{1 - \sqrt{\frac{E - U_0}{E}}}{1 + \sqrt{\frac{E - U_0}{E}}} \right)^2 \quad (5.30)$$

și

$$T = \frac{4\sqrt{E(E - U_0)}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0})^2} \quad (5.31)$$

Calculul arată că pentru cazul $E > U_0$ probabilitatea reflexiei este mică, crescând rapid cu scăderea lui E , astfel încât pentru $E = U_0$ probabilitatea reflexiei este 100%. În experiențe efectuate cu electroni nu se observă o astfel de reflexie pentru motivul că la frontieră potențialul nu variază brusc ci pe o regiune de dimensiuni “macroscopice”.

b) Cazul $E < U_0$

În cele două regiuni ecuația Schrödinger se scrie:

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi_1 = 0, \quad x < 0 \quad (5.32)$$

și

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} + \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}\Psi_2 = 0, \quad x \geq 0 \quad (5.33)$$

Făcând notațiile:

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \text{și} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar},$$

soluțiile vor fi:

$$\Psi_1(x) = A_1 \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x) \quad (5.34)$$

$$\Psi_2(x) = A_2 \exp(ik_2x) + B_2 \exp(-k_2x) \quad (5.35)$$

În relația (35) se vede că pentru cazul când $x \rightarrow \infty$, funcția este mărginită doar dacă $A_2 = 0$.

Deci

$$\Psi_2(x) = B_2 \exp(-k_2x) \quad (5.36)$$

Condițiile de continuitate la frontieră se scriu pe baza relațiilor (10), (11)

$$A_1 + B_1 = B_2 \quad (5.37)$$

$$ik_1(A_1 - B_1) = -k_2B_2 \quad (5.38)$$

Din relațiile (37) și (38) rezultă

$$A_1 = \frac{B_2}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (5.39)$$

$$B_1 = \frac{B_2}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (5.40)$$

Reflectanța barierei va fi

$$R = \frac{|\bar{J}_r|^2}{|\bar{J}_i|^2} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \frac{\frac{B_2^2}{4} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{B_2^2}{4} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right)} = 1 \quad (5.41)$$

iar transmitanța:

$$T = 0. \quad (5.42)$$

Probabilitatea ca particula să pătrundă în regiunea $x > 0$ este

$$P_2 = |\Psi_2(x)|^2 \quad (5.43)$$

unde:

$$\Psi_2(x) = B_2 \exp(-k_2x) = B_2 \exp\left[-\frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}x\right] \quad (5.44)$$

Deci:

$$p_{II} = B_2^2 \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \cdot x\right] \quad (5.45)$$

Se observă că deși reflectanța este nulă, particulele pătrund pe o distanță mică în domeniul II, după care are loc o reflexie totală și se întorc în mediul I.

În figura 3 este ilustrată schematic evoluția particulei pentru cele două cazuri discutate mai sus.

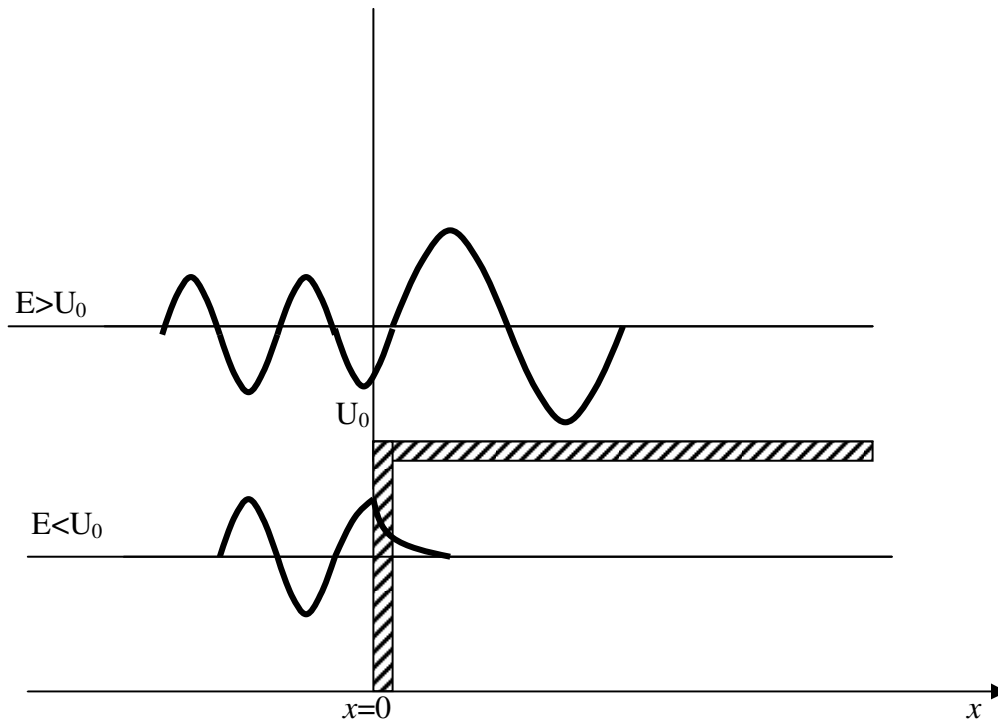


Fig. 3

Se observă că în cazul când $E > U_0$, amplitudinea undei este mai mare în regiunea în care viteza particulei este mai mică.

5.2 Pătrunderea unei particule printr-o barieră de potențial (Efectul tunel)

Considerăm o barieră de potențial de înălțime U_0 și de lățime l și o particulă cu energia E care se mișcă în regiunea I spre barieră (fig. 4).

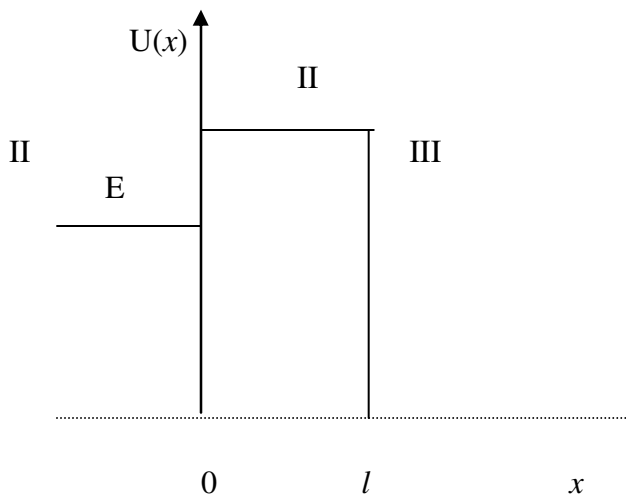


Fig. 4

Potrivit legilor mecanicii clasice comportarea particulei este următoarea:

a) dacă $E > U_0$, particula trece peste barieră, în regiunea barierei având o viteză mai mică decât în rest.

b) Dacă $E < U_0$ particula va fi reflectată de barieră, fără a trece prin aceasta.

Comportarea particulei în cazul cuantic se poate stabili prin determinarea funcțiilor de undă asociate acesteia, funcții cu ajutorul cărora se poate determina transmitanța barierei T .

Analizăm situația în care $E < U_0$.

Ecuția Schrödinger în cele trei regiuni se scrie:

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi_1 = 0 \quad (5.46)$$

pentru regiunile I și III și:

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} + \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}\Psi_2 = 0 \quad (5.47)$$

pentru regiunea II.

Vom nota:

$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \text{ și } k_2^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}.$$

Scriem soluțiile ecuațiilor (46) și (47)

$$\Psi_1 = A_1 \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x) \quad (5.48)$$

$$\Psi_2 = A_2 \exp(k_2x) + B_2 \exp(-k_2x) \quad (5.49)$$

$$\Psi_3 = A_3 \exp(ik_1x) + B_3 \exp(-ik_1x) \quad 5. 50)$$

Deoarece în regiunea III, nu există vreo discontinuitate de potențial, nu există undă reflectată astfel încât punem $B_3=0$.

Condițiile de continuitate a funcțiilor și primelor derivate la graniță sunt

$$(\Psi_1)_{x=0} = (\Psi_2)_{x=0} \quad (5.51)$$

$$(\Psi_2)_{x=l} = (\Psi_3)_{x=l} \quad (5.52)$$

$$\left(\frac{d\Psi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_{x=0} \quad (5.53)$$

$$\left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_{x=l} = \left(\frac{d\Psi_3}{dx}\right)_{x=l} \quad (5.54)$$

sau:

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2 \quad (5.55)$$

$$A_1 \exp(k_2l) + B_2 \exp(-k_2l) = A_3 \exp(ik_1l) \quad (5.56)$$

$$ik_1A_1 - ik_1B_1 = k_2A_2 - k_2B_2 \quad (5.57)$$

$$k_2A_2 \exp(k_2l) - k_2B_2 \exp(-k_2l) = ik_1A_3 \exp(ik_1l) \quad (5.58)$$

Împărțim ecuațiile prin A_1 și introducem notațiile:

$$b_1 = \frac{B_1}{A_1}, \quad a_2 = \frac{A_2}{A_1}, \quad a_3 = \frac{A_3}{A_1}, \quad n = \frac{k_2}{k_1} = \sqrt{\frac{U_0 - E}{E}}.$$

Ecuțiile (55)÷(58) se scriu acum astfel:

$$1 + b_1 = a_2 + b_2 \quad (5.59)$$

$$a_2 \exp(k_2l) + b_2 \exp(-k_2l) = a_3 \exp(ik_1l) \quad (5. 60)$$

$$i - ib_1 = na_2 - nb_2 \quad (5.61)$$

$$na_2 \exp(k_2l) - nb_2 \exp(-k_2l) = ia_3 \exp(ik_1l) \quad (5.62)$$

Calculăm transmitanța barierei dată de:

$$T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \quad (5.63)$$

care determină probabilitatea ca particula să pătrundă prin barieră. Înmulțim ecuația (5.59) cu i , o adunăm cu relația (5.61) și obținem:

$$2i = (n + i)a_2 - (n - i)b_2 \quad (5.64)$$

Înmulțim ecuația (5.60) cu i și o scădem din (5.62):

$$(n-i)\exp(k_2l)a_2 - (n+i)\exp(-k_2l)b_2 = 0 \quad (5.65)$$

Din sistemul format cu ecuațiile (5.64) și (5.65) obținem:

$$a_2 = \frac{2i(n+i)\exp(-k_2l)}{(n+i)^2 \exp(-k_2l) - (n-i)^2 \exp(k_2l)} \quad (5.66)$$

$$b_2 = \frac{2i(n-i)\exp(k_2l)}{(n+i)^2 \exp(-k_2l) - (n-i)^2 \exp(k_2l)} \quad (5.67)$$

Introducând valorile lui a_2 și b_2 în relația (5.60), obținem expresia lui a_3 :

$$a_3 = \frac{4ni}{(n+i)^2 \exp(-k_2l) - (n-i)^2 \exp(k_2l)} \quad (5.68)$$

Remarcăm faptul că, mărimea:

$$k_2l = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} l$$

este mult mai mare decât unitatea, ceea ce face ca termenul ce conține $\exp(-k_2l)$ de la numitor să poată fi neglijat, ținând seama și de faptul că numerele complexe $(n+i)$ și $(n-i)$ au aceeași mărime. Noi putem presupune astfel că:

$$a_3 \approx -\frac{4ni \exp(-ik_1l)}{(n-i)^2} \exp(-k_2l) \quad (5.69)$$

$$\text{unde } n-i = \sqrt{n^2 + 1}.$$

Transmitanța dată de relația (63) se va scrie acum:

$$T = |a_3|^2 \approx \frac{16n^2}{(n^2 + 1)^2} \exp(-2k_2l) \quad (5.70)$$

unde

$$n^2 = \frac{U_0 - E}{E} = \frac{U_0}{E} - 1$$

Expresia $\frac{16n^2}{(n^2 + 1)^2}$ este de ordinul de mărime al unității (ea are un maxim egal cu 4 pentru $n=1$).

Se poate considera cu bună aproximație că:

$$T \approx \exp(-2k_2l) \approx \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)l}\right] \quad (5.71)$$

Din expresia (5.71) se vede că probabilitatea ca o particulă să străbată o barieră de potențial depinde de lățimea barierei l , de masa particulei și de diferența U_0-E . Astfel transmitanța scade extrem de rapid cu creșterea masei particulei și a diferenței U_0-E , dar mai ales cu creșterea lățimii l a barierei.

Relația (5.71) se mai scrie:

$$T = T_0 \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E) \cdot l}\right] \quad (5.72)$$

unde T_0 este o constantă.

Analizând comportarea unei particule cuantice ($m = 10^{-24}$ kg) care trebuie să treacă printr-o barieră de lățime macroscopică ($l \approx 1$ cm) se ajunge la o valoare a lui T de $\sim 10^{-13}$, ceea ce înseamnă că la scară macroscopică probabilitatea de trecere prin efect tunel este foarte mică.

În cazul studierii comportării unei particule cuantice cu $E > U_0$ se ajunge la existența unei reflexii, lucru ce nu se produce în cazul clasic.

Pentru cazul unei bariere de potențial de o formă oarecare (fig. 5), calculele conduc la o expresie a transmitanței de forma:

$$T = T_0 \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m(U - E)}dx\right] \quad (5.73)$$

unde: $U=U(x)$.

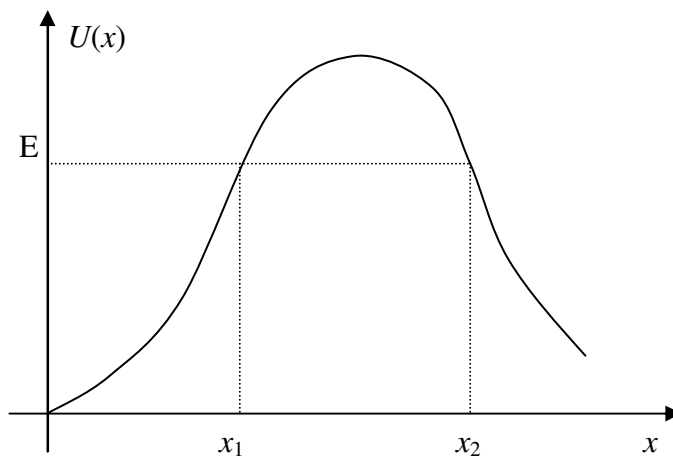


Fig.5

Fenomenul în urma căruia o particulă cuantică poate trece printr-o barieră de potențial este cunoscut ca efect tunel. Așa cum s-a văzut acest efect este un fenomen specific mecanicii cuantice, neavând un analog clasic.

La prima vedere s-ar părea că trecerea particulei în regiunea $E < U_0$ constituie o încălcare a legii conservării energiei. Acest lucru nu este însă adevărat dacă se ține seama de faptul că în mecanica cuantică energia nu poate fi împărțită în energie cinetică și potențială, întrucât relația de incertitudine ($\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$) ne arată că impulsul și poziția particulei cuantice nu pot fi măsurate simultan foarte precis, ceea ce implică imposibilitatea cunoașterii simultane a energiei cinetice și a energiei potențiale. Putem spune că la baza efectului tunel se află comportarea ondulatorie a microparticulelor.

Efectul tunel a fost descoperit de Gamov, Condon și Gurney în anul 1928. Pe baza lui pot fi explicate o serie de fenomene ca de exemplu emisia la rece a electronilor din metale, dezintegrarea α , comportarea purtătorilor de sarcină într-o joncțiune semiconductoare.

În continuare vom încerca să aplicăm teoria străpunerii barierei de potențial în cazul unei situații fizice reale.

5.3 Aplicații ale efectului tunel

Dezintegrarea alfa

Dezintegrarea alfa constă în expulzarea spontană de către nucleele grele ($A > 200$) a unor particule cu sarcina pozitivă egală cu $2e$ și având masa nucleului de heliu ($m = 6,64 \cdot 10^{-24}$ kg), numite particule α . Energia tipică a unei particule α emise de un nucleu se găsește în intervalul $4 \div 10$ MeV.

Atâta timp cât particula α se află în interiorul nucleului, asupra ei acționează forțe nucleare tari. Aceste forțe au o rază de acțiune mică, acțiunea lor nefiind simțită în afara nucleului. În exteriorul suprafeței nucleului forța dominantă este forța de respingere dintre nucleul rezultat în urma dezintegrării și particula α .

În figura 6 se reprezintă schematic energia potențială în care se află particula α în apropierea nucleului. Așa cum se vede în interiorul nucleului forțele sunt puternic atractive, iar în afara nucleului, la distanțe mai mari decât R potențialul este de tip coulombian. Remarcăm faptul că forma exactă a potențialului nu este cunoscută.

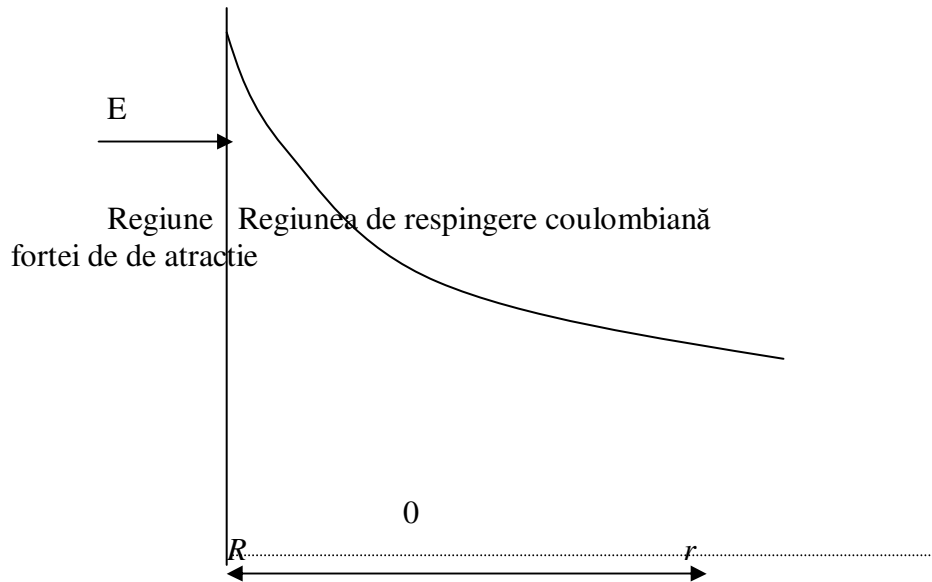


Fig. 6

În procesul dezintegrării α -radioactive se disting două etape, în prima etapă are loc formarea particulei α în nucleu (într-un timp foarte scurt), iar în cea de-a doua etapă, care are loc într-un timp mult mai lung, se produce emisiile particulelor. În a doua etapă particulele α traversează bariera de potențial prin efect tunel, bariera prezentând o transparență:

$$T = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\right) \left[\int_R^{R_c} \sqrt{2m \left(\frac{2e \cdot Ze}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right)} dr \right] \quad (5.73)$$

unde R_c este dat de intersecția dreptei ce reprezintă energia particulei cu curba ce descrie potențialul din exteriorul nucleului:

$$R_c = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E_c} \quad (5.74)$$

unde E_c este energia cinetică a particulei.

Energia cinetică a particulei în interiorul nucleului este mult mai mare decât în afara acestuia, deoarece la părăsirea nucleului de către particulă are loc o conservare a impulsului, nucleul preluând o parte a energiei particulei, astfel încât în afara nucleului particula are energia:

$$E = \int_R^\infty \frac{2e^2(Z-2)}{r^2} dr \quad (5.75)$$

6. Oscilatorul cuantic liniar armonic

În mecanica cuantică oscilatorul liniar armonic prezintă o deosebită importanță, dacă se ține seama că vibrațiile atomilor în moleculele biatomice, mișcarea ionilor în cristale ionice și atomice ca și mișcările altor particule cuantice pot fi tratate ca mișcări oscilatorii liniar armonice. Un oscilator cuantic poate fi asimilat cu o particulă cuantică, care efectuează mici oscilații în jurul unei poziții de echilibru. Este cunoscut faptul că în mecanica clasică o mișcare oscilatorie se caracterizează prin acțiunea unei forțe elastice asupra corpului care efectuează oscilația. Forța are forma:

$$F = -kx \quad (6.1)$$

unde k reprezintă constanta de elasticitate a resortului. Energia potențială a oscilatorului se obține prin integrarea relației

$$U = -\int Fdx = \frac{kx^2}{2} \quad (6.3)$$

Este cunoscut faptul că pulsația oscilației este dată de relația $\omega^2 = \frac{k}{m}$, încât energia potențială a oscilatorului clasic se mai scrie:

$$U = \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (6.4)$$

Expresia (6.4) reprezintă operatorul asociat energiei potențiale a oscilatorului cuantic armonic unidimensional.

Determinarea valorilor proprii ale energiei și a funcțiilor proprii ale oscilatorului cuantic se face pornind de la forma atemporală a ecuației Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \Psi = E\Psi \quad (6.5)$$

Inmulțind relația (6.5) cu $\frac{2}{\hbar\omega}$ se obține:

$$-\frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2\Psi_n}{dx^2} + \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \Psi = \frac{2E_n}{\hbar\omega} \Psi \quad (6.6)$$

În relația de mai sus am notat cu E_n energia oscilatorului aflat în starea n , iar cu Ψ_n , funcția oscilatorului în aceeași stare. Se efectuează următoarele schimbări de variabile:

$$y = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x \quad \text{și} \quad \varepsilon_n = \frac{E_n}{\hbar\omega}$$

și relația (6) va deveni:

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2\right)\Psi_n(y) = -2\varepsilon_n \Psi_n(y) \quad (6.7)$$

Vom aplica apoi succesiv funcției Ψ_n operatorii $\left(\frac{d}{dy} - y\right)$ și $\left(\frac{d}{dy} + y\right)$:

$$\left(\frac{d}{dy} + y\right)\left(\frac{d}{dy} - y\right)\Psi_n = \left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2 - 1\right)\Psi_n \quad (6.8)$$

Comparând relațiile (7) și (8) se ajunge imediat la:

$$\left(\frac{d}{dy} + y\right)\left(\frac{d}{dy} - y\right)\Psi_n = (-2\varepsilon_n - 1)\Psi_n \quad (6.9)$$

Prin aplicarea operatorului $\left(\frac{d}{dy} - y\right)$ vom avea:

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\left(\frac{d}{dy} - y\right)\Psi_n = (-2\varepsilon_n - 1)\left(\frac{d}{dy} - y\right)\Psi_n \quad (6.10)$$

Dacă se analizează relația (6.10) se observă că sunt posibile două situații:

$$\text{a) } \left(\frac{d}{dy} - y\right)\Psi_n = 0 \quad (6.11)$$

ceea ce conduce la o valoare a lui Ψ_n (obținută în urma integrării) care tinde spre infinit pentru $y \rightarrow \infty$.

$$\text{b) } \left(\frac{d}{dy} - y\right)\Psi_n = \Psi_{n+1} \quad (6.12)$$

aceasta însemnând că aplicarea operatorului $\left(\frac{d}{dy} - y\right)$, funcției Ψ_n crează o nouă funcție

care s-a notat cu Ψ_{n+1} din motive ce vor fi explicate ulterior. Introducând relația (6.12) în (6.10) se obține:

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_{n+1} = (-2\varepsilon_n - 1)\Psi_{n+1} \quad (6.13)$$

Daca vom aplica cei doi operatori in ordine inversa vom obtine:

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_n = \left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2 + 1\right)\Psi_n \quad (6.14)$$

Tinand seama de (6.7) rezulta

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_n = (-2\varepsilon_n + 1)\Psi_n \quad (6.15)$$

Aplicand relatiei (6.14) operatorul $\left(\frac{d}{dy} + y\right)$

vom obtine:

$$\left(\frac{d}{dy} + y\right)\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_n = (-2\varepsilon_n + 1)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_n$$

Scriind relația (6.15) pentru funcția Ψ_{n+1} se obține:

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_{n+1} = (-2\varepsilon_{n+1} + 1)\Psi_{n+1} \quad (6.16)$$

Comparând relațiile (6.13) și (6.16) rezultă:

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + 1 \quad (6.17)$$

Dacă se aplică relației (11) operatorul $\left(\frac{d}{dy} - y\right)$ se constată că sunt de asemenea posibile

două situații:

$$\text{a) } \left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_n = 0 \quad (6.18)$$

această relație conducând la o funcție mărginită.

$$\text{b) } \left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_n = \Psi_{n-1} \quad (6.19)$$

ceea ce înseamnă că prin aplicare operatorului $\left(\frac{d}{dy} + y\right)$ se obține o nouă funcție.

Prin introducerea relației (6.17) în (11) rezultă

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\Psi_{n-1} = (-2\varepsilon_n + 1)\Psi_n \quad (6.20)$$

Aplicăm relației (18) operatorul $\left(\frac{d}{dy} + y\right)$

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_{n-1} = (-2\varepsilon_{n+1} + 1)\Psi_{n-1} \quad (6.19)$$

relația (6.9) scrisă pentru funcția Ψ_{n-1} are forma:

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_{n-1} = (-2\varepsilon_{n-1} - 1)\Psi_{n-1} \quad (6.20)$$

Comparând relațiile (6.19) și (6.20) obținem:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{n-1} + 1 \quad (6.21)$$

Din relațiile (6.15) și (6.21) se trage concluzia că dacă se cunoaște Ψ_n careia îi corespunde valoarea proprie ε_n , atunci se pot determina valorile ε_{n-1} și ε_{n+1} ale stărilor Ψ_{n-1} și respectiv Ψ_{n+1} .

Ținând seama de modurile în care o funcție este transformată în alte funcții utilizând operatorii $\left(\frac{d}{dy} - y\right)$ și $\left(\frac{d}{dy} + y\right)$ aceștia poartă numele de operator de creere și respectiv operator de anihilare.

Aplicând operatorul de anihilare stării energetice celei mai scăzute a oscilatorului (starea fundamentală) se obține:

$$\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_0 = 0 \quad (6.22)$$

deoarece nici o altă stare cu energie mai mică nu există. Dacă se scrie acum relația (6.10) pentru funcția Ψ_0 rezultă:

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right)\Psi_0 = (-2\varepsilon_n + 1)\Psi_0 \quad (23)$$

Comparând relațiile (6.22) și (6.23) vom avea:

$$-2\varepsilon_0 + 1 = 0$$

sau: $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}$ (6.24)

Pe baza relațiilor (6.15), (6.21) și (6.24) se poate scrie succesiv:

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{1}{2}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + 1 = 2 + \frac{1}{2}$$

.....

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad (6.25)$$

Ținând seama de substituția $\varepsilon_n = \frac{E_n}{\hbar\omega}$ și de relația (6.25) se obține:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (6.26)$$

unde: $n = 0, 1, 2, \dots$

și se numește număr cuantic de vibrație. Așa cum se vede energia stării fundamentale a oscilatorului este diferită de zero, iar spectrul energetic al oscilatorului este cuantificat, nivelele energetice fiind echidistante, separate între ele prin cuanta de energie $\hbar\omega$. Trecerea oscilatorului de pe un nivel pe altul se face prin absorbție sau cedare de energie.

Operatorul de creere $\left(\frac{d}{dy} - y\right)$ corespunde absorbției unei cuante $\hbar\omega$, iar operatorul de anihilare $\left(\frac{d}{dy} + y\right)$ corespunde emisie unei cuante de energie.

Cum în cadrul diferitelor fenomene fizice există interacții între diferite forme de energie și diferite clase de particule, operatorii de creere și anihilare vor corespunde acestor interacții. Astfel în cazul interacției dintre o undă electromagnetică și materie, cuanta de energie corespunzătoare operatorilor de creere sau anihilare poartă numele de

foton. Excitarea sau dezexcitarea unui set de oscilatori ai unei rețele (vibrații ale rețelei) se realizează prin intermediul unei cuante de energie numită fonon, iar în cazul excitării sau dezexcitării modurilor normale în cazul unui corp magnetizat, operatorilor de creere și anihilare le corespunde cuanta numită magnon.

În ceea ce privește energia stării fundamentale este de remarcat faptul că aceasta a fost confirmată prin experiențe în care s-a studiat împrăștierea undelor electromagnetice pe cristale la temperaturi scăzute. S-a stabilit că intensitatea radiației împrăștiate nu tinde spre zero odată cu scăderea temperaturii spre 0K. Aceasta arată că la zero absolut oscilațiile în rețeaua unui cristal nu încetează. Mecanica cuantică permite să se calculeze probabilitatea diferitelor tranziții ale unui sistem cuantic de la o stare la alta. Calculele arată că pentru un oscilator armonic sunt posibile doar tranziții între nivele adiacente. În astfel de tranziții numărul cuantic n se schimbă cu o unitate

$$\Delta n = \pm 1$$

Condițiile impuse asupra schimbării unui număr cuantic sunt cunoscute ca reguli de selecție.

Remarcăm de asemenea că energia stării de zero a oscilatorului $\left(E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega\right)$ este o necesitate impusă de relațiile de incertitudine. Astfel dacă energia ar deveni nulă, oscilatorul ar avea impulsul nul și în același timp ar avea poziția bine precizată (având energia potențială nulă). Incertitudinea în ceea ce privește determinarea simultană a poziției și a impulsului implică $E_0=0$.

Funcțiile proprii ale oscilatorului pot fi obținute pornind de la funcția Ψ_0 , care la rândul ei se obține prin integrarea relației (6.22). Integrând (6.22) în urma separării variabilelor se obține:

$$\Psi_0 = \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (6.27)$$

Pornind de la (27) putem deduce următoarele funcții proprii:

$$\Psi_1(y) = \left(\frac{d}{dy} - y\right) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) = -2y \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (6.28)$$

$$\Psi_2(y) = \left(\frac{d}{dy} - y\right) \Psi_1(y) = (4y^2 - 2) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (6.29)$$

Factorii din paranteză reprezintă polinoamele Hermite definite de relația:

$$H_n(y) = (-1)^n \exp(y^2) \frac{d^n [\exp(-y^2)]}{dy^n} \quad (6.30)$$

În acest fel se observă că funcțiile de undă pot fi scrise sub forma:

$$\Psi_n(y) = A_n \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) H_n(y) \quad (6.31)$$

unde constanta A_n se determină din condiția de normare:

$$\int \Psi_n^* \Psi_n dy = 1 \quad (6.32)$$

În urma calculelor se obține

$$A_n = \left(\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \right)^{1/2} \quad (6.33)$$

Forma funcțiilor de undă normate asociate oscilatorului liniar armonic va fi:

$$\Psi_n = \left(\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) (-1)^n \exp(y^2) \frac{d^n \exp(-y^2)}{dy^n} \quad (6.34)$$

unde:

$$y = \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/2} x$$

Funcțiile de undă sunt ortogonale și normate satisfăcând condiția

$$\int \Psi_m^* \Psi_n dy = \delta_{mn}$$

În figura 9 sunt date graficele câtorva funcții proprii pentru numerele cuantice $n=1,2,3$.

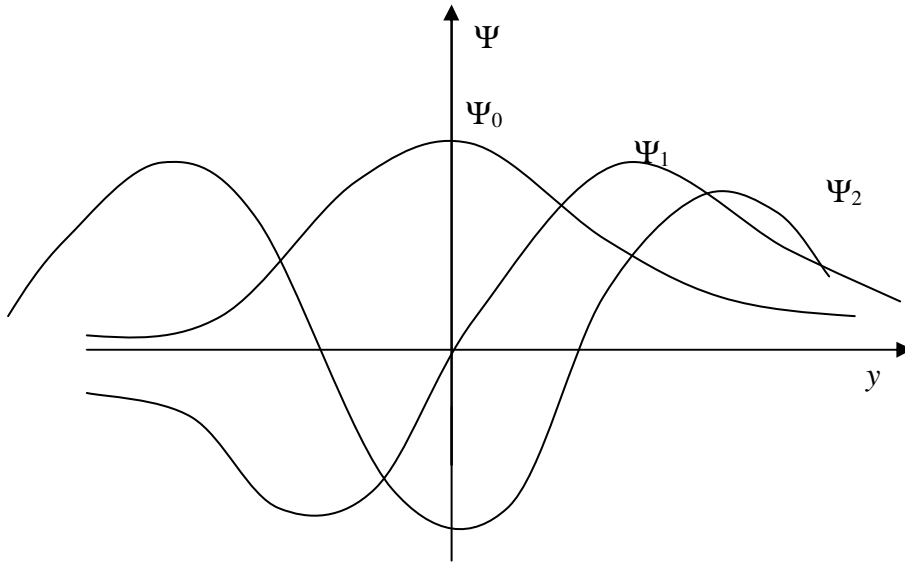


Fig. 9

Observăm din figura 9 că în timp ce funcția Ψ_0 nu se anulează niciodată, funcțiile Ψ_1 și Ψ_2 se anulează o dată și respectiv de două ori, punctele în care se anulează funcția sunt numite moduri de funcție de undă. Numărul de moduri este dat de numărul cuantic n .

Analizând probabilitățile de a găsi particula ce oscilează în anumite puncte din spațiu pe un anumit nivel energetic se observă imediat deosebirea existentă între oscilatorul clasic și cel cuantic. În figura 10 sunt reprezentate densitățile de probabilitate ale celor doi oscilatori, oscilatorul cuantic fiind considerat în starea fundamentală $n=0$.

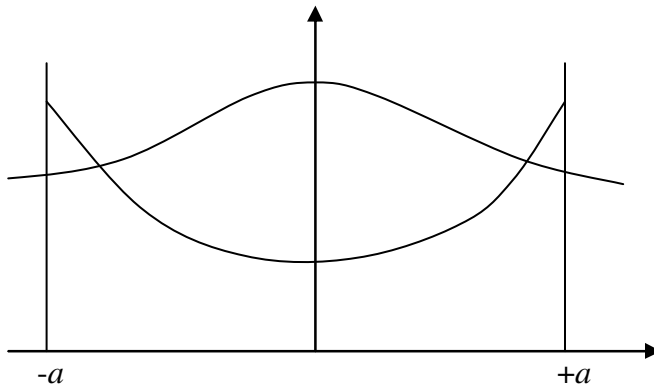


Fig. 10

Densitățile de probabilitate ale oscilatorilor clasic și cuantic (starea $n=0$).

Din punctul de vedere al mecanicii clasice oscilatorul se găsește cu cea mai mare probabilitate în punctele de amplitudine maximă, unde viteza particulei este nulă. În cazul oscilatorului cuantic acesta se poate găsi cu cea mai mare probabilitate în punctul $x=0$, dar el se poate afla și în afara punctelor ($\pm a$) ceea ce este imposibil din punct de vedere clasic.

7. Mișcarea în câmp central de forțe a unei particule cuantice nerelativiste

7.1 Teoria cuantică a momentului cinetic orbital

7.1.1. Operatorii asociați proiecției pe axa z a momentului cinetic orbital (L_z) și pătratului momentului cinetic orbital (L^2)

Momentul cinetic al unui punct material clasic se definește prin relația vectorială:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (7.1)$$

unde \vec{r} reprezintă vectorul de poziție al punctului în raport cu o axă, iar \vec{p} este impulsul punctului material.

Componentele pe axele x , y și z ale momentului cinetic sunt:

$$\begin{aligned} L_x &= yp_x - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \quad (7.2)$$

Ținând seama de relația generală de formare a operatorilor în mecanica cuantică și utilizând operatorii asociați coordonatelor și impulsurilor asociate acestora, obținem următoarele expresii pentru operatorii asociați proiecțiilor pe axe ale momentului cinetic:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Operatorul pătratului momentului cinetic este:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (7.4)$$

Vom deduce în continuare expresia operatorului \hat{L}_z (asociat direcției unui câmp magnetic) în coordonate sferice. Pentru aceasta se utilizează relațiile de transformare:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (7.5)$$

Considerăm o particulă cuantică descrisă de funcția de unde Ψ . Derivata funcției Ψ în raport cu coordonata φ va fi:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial \varphi} \quad (7.6)$$

Utilizând (7.5) rezultă

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = x \frac{\partial \Psi}{\partial y} - y \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (7.7)$$

Observând expresiile (7.3) și (7.7), rezultă că:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (7.8)$$

Această expresie reprezintă operatorul \hat{L}_z în coordonate sferice.

Pentru a calcula expresia operatorului \hat{L}^2 în coordonate sferice, procedăm ca mai sus pentru calculul lui \hat{L}_x și \hat{L}_y . Se va obține:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (7.9)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \text{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (7.10)$$

Introducem relațiile (4.8), (4.9) și (4.10) în relația (4.4) și rezultă;

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (7.11)$$

Se notează cu Λ expresia

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (7.12)$$

care reprezintă partea unghiulară a operatorului Laplace în coordonate sferice și poartă numele de operator al lui Legendre.

Se poate deci scrie:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Lambda \quad (7.13)$$

Operatorul Legendre joacă un rol însemnat în teoria funcțiilor sferice.

4.1.2. Proprietățile momentului cinetic

Momentul cinetic în mecanica cuantică posedă anumite proprietăți, care îl deosebesc de momentul cinetic din mecanica clasică.

O primă caracteristică a momentului cinetic cuantic este aceea că proiecțiile sale L_x, L_y, L_z nu pot avea valori bine determinate simultan, astfel încât dacă una dintre proiecții este determinată celelalte sunt nedeterminate. Acest lucru este evidențiat și prin relațiile de necomutare existente între operatori. Astfel operatorii \hat{L}_x, \hat{L}_y și \hat{L}_z nu comută între ei, ceea ce înseamnă că ei nu admit aceleași sisteme de valori proprii.

Se poate ușor arăta că între operatorii \hat{L}_x și \hat{L}_y există relația:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad (7.14)$$

Astfel

$$\hat{L}_x \hat{L}_y = (\hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y)(\hat{z} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z) \quad (7.15)$$

$$\hat{L}_y \hat{L}_x = (\hat{z} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z)(\hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y) \quad (7.16)$$

în urma calculului se obține:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = y(\hat{p}_z \hat{p}_x - \hat{z} \hat{p}_x \hat{p}_z) + x(\hat{z} \hat{p}_y \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{z} \hat{p}_y) \quad (7.17)$$

Utilizând relația de comutare:

$$\hat{p}_z \hat{z} - \hat{z} \hat{p}_z = -i\hbar \quad (4.18)$$

se obține după simplificări:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z \quad (7.19)$$

Într-o manieră asemănătoare se obțin relațiile:

$$\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x \quad (7.20)$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y \quad (7.21)$$

O altă caracteristică a momentului cinetic orbital cuantic este legată de faptul că pătratul momentului cinetic (și deci modulul momentului cinetic) și una din proiecțiile sale pot avea valori simultan determinate. Acest lucru rezultă din relațiile de comutare existente între operatorul corespunzător lui \hat{L}^2 și cel corespunzător unei proiecții a momentului cinetic $(\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$.

Vom arăta în continuare că \hat{L}^2 comută cu oricare dintre operatorii asociați proiecțiilor lui \vec{L} . Multiplicăm relația (4.19) cu \hat{L}_y :

$$\hat{L}_x \hat{L}_y^2 = i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y \quad (7.22)$$

Cu ajutorul relației (4.19), al doilea termen din dreapta se scrie:

$$\hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y = -i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + \hat{L}_x \hat{L}_y^2 \quad (7.23)$$

încât putem scrie:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y^2 - \hat{L}_y^2 \hat{L}_x = i\hbar(\hat{L}_z \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_z) \quad (7.24)$$

Multiplicăm relația (4.21) la dreapta cu \hat{L}_z și aplicând din nou formula (4.21) obținem:

$$\hat{L}_x \hat{L}_z^2 = -i\hbar(\hat{L}_y \hat{L}_x + \hat{L}_z \hat{L}_y) + \hat{L}_z^2 \hat{L}_x \quad (7.25)$$

de unde:

$$\hat{L}_x \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z^2 \hat{L}_x = -i\hbar(\hat{L}_y \hat{L}_x + \hat{L}_z \hat{L}_y) \quad (7.26)$$

Însumând (4.24) cu (4.26) rezultă:

$$\hat{L}_x(\hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) - (\hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)\hat{L}_x = 0 \quad (7.27)$$

sau

$$\hat{L}_x(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) - (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)\hat{L}_x = 0$$

de unde rezultă:

$$\hat{L}_x \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_x = 0 \quad (7.28)$$

În mod analog se vor obține relațiile:

$$\hat{L}_y \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_y = 0 \quad (7.29)$$

$$\hat{L}_z \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_z = 0 \quad (7.30)$$

Relațiile (7.28), (7.29) și (7.30) arată că operatorul pătratului momentului cinetic posedă funcții proprii comune cu operatorii oricăreia dintre proiecțiile sale. Aceasta înseamnă că momentul cinetic și una dintre proiecțiile sale pot fi măsurate simultan în mod precis. Această concluzie este o consecință a absenței noțiunii de traiectorie pentru particula cuantică (relațiile Heisenberg).

O altă proprietate a pătratului momentului cinetic L^2 și a componentelor momentului cinetic \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z este aceea că ele se conservă în cazul mișcării particulei într-un câmp cu simetrie centrală ($U=U(r)$). Vom demonstra acest lucru scriind mai întâi operatorul energiei în coordonate polare:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \right] + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \right] + U(r) \quad (4.31)$$

Prin analogie cu operatorul asociat impulsului liniar $p_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ se poate introduce operatorul impulsului radial p_r , definindu-l în modul următor

$$\hat{p}_r \Psi = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\Psi) = -i\hbar \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \Psi \right) \quad (7.32)$$

Putem scrie deci:

$$\hat{p}_r^2 \Psi = -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \Psi - \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \quad (7.33)$$

Ținând seama că: $\hat{L}^2 = \hbar^2 \nabla^2$ expresia (7.31) se va scrie:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \right) + \hat{U}(r) \quad (7.34)$$

aceasta fiind forma funcției Hamilton pentru o particulă care se mișcă în câmp central.

În continuare considerăm relația;

$$\hat{L}_z \Psi = \hat{L}_z \Psi$$

unde funcția Ψ este o funcție de coordonatele r, θ, φ . Aplicăm relației de mai sus operatorul dat de (4.34) la stânga:

$$\hat{H} \hat{L}_z \Psi = \left[\frac{1}{2m} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \right) + \hat{U}(r) \right] \hat{L}_z \Psi \quad (7.35)$$

Deoarece, așa cum s-a arătat operatorul \hat{L}_z este $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ și nu acționează decât asupra funcțiilor dependente de φ în timp ce operatorii \hat{p}_r^2 și \hat{L}^2 acționează doar asupra funcțiilor dependente de r putem scrie:

$$\hat{p}_r^2 \hat{L}_z \Psi = \hat{L}_z \hat{p}_r^2 \Psi \quad (7.36)$$

și

$$\hat{p}_r^2 \hat{U}(r) \Psi = \hat{U}(r) \hat{p}_r^2 \Psi \quad (7.37)$$

Dar cum \hat{L}_z comută cu \hat{L}^2 , rezultă imediat:

$$\hat{H} \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{H} \quad (7.38)$$

Considerând că în mod similar operatorii \hat{L}_x și \hat{L}_y acționează decât asupra funcțiilor unghiulare și că acești operatori comută cu \hat{L}^2 rezultă că toți acești operatori comută cu operatorul asociat energiei. Aceasta înseamnă că valoarea numerică a momentului cinetic ca și oricare dintre componentele sale se conservă în timp. Se poate de asemenea afirma că cei trei operatori \hat{L}^2 , \hat{L}_x și \hat{H} posedă funcții proprii comune astfel că valoarea numerică a momentului cinetic, una dintre proiecțiile sale și energia pot avea valori bine determinate în mod simultan.

7.1.3 Valori proprii și funcții proprii ale operatorului \hat{L}_z

Folosim expresia din relația (7.8)

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

Ecuția cu valori proprii ale lui \hat{L}_z este

$$\hat{L}_z \Phi = L_z \Phi \quad (7.39)$$

sau:

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = L_z \Phi \quad (7.40)$$

Notând $m = \frac{L_z}{\hbar}$ ecuația (7.40) devine;

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = im \Phi \quad (7.41)$$

Ecuția (7.41) are soluția:

$$\Phi(\varphi) = C \exp(im\varphi) \quad (7.42)$$

unde C este o constantă care se determină din condiția de normare.

Periodicitatea funcției $\Phi(\varphi)$ (cu perioada 2π) impune ca

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \quad (7.43)$$

Introducând (4.45) în (4.46) rezultă

$$\exp(im\varphi) = 1 \quad (7.44)$$

deci

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7.45)$$

În cazul momentului cinetic orbital, numărul m este numit număr cuantic orbital.

Condiția de normare a funcției $\Phi(\varphi)$ se scrie:

$$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1 \quad (7.46)$$

sau

$$|C|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

deci:

$$|C| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

și funcția $\Phi(\varphi)$ are forma:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \quad (7.47)$$

7.1.4. Valori proprii și funcții proprii ale operatorului asociat pătratului momentului cinetic - \hat{L}^2

Am arătat mai înainte că operatorul asociat pătratului momentului cinetic poate fi scris în coordonate sferice, utilizând operatorul lui Legendre:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Lambda$$

Funcțiile proprii asociate acestui operator sunt dependente de coordonatele unghiulare (θ, φ) , operatorul Λ fiind dependent de aceste coordonate. Ecuația cu valori proprii asociată lui \hat{L}^2 este:

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi) \quad (7.51)$$

Ecuația se scrie după înlocuirea lui \hat{L}^2 sub forma:

$$\Lambda Y + \frac{L^2}{\hbar^2} Y = 0 \quad (7.52)$$

Facem notația: $\frac{L^2}{\hbar^2} = \lambda$ și explicităm operatorul Legendre:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0 \quad (7.53)$$

În continuare procedăm la separarea variabilelor punând

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (7.54)$$

Înlocuind (4.54) în (4.53) obținem:

$$\frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \quad (7.55)$$

Intrucât membrul stâng este funcție doar de θ , iar membrul drept doar de φ , rezultă că ecuația este satisfăcută identic doar dacă cei doi membri sunt egali cu o aceeași constantă.

Vom nota această constantă cu m^2 , și vom putea scrie:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m^2 \quad (7.56)$$

sau

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (7.57)$$

Ecuația (4.57) are soluția;

$$\Phi(\varphi) = C e^{im\varphi} \quad (7.58)$$

aceeași cu soluția (4.45).

Univocitatea funcției $\Phi(\varphi)$ impune:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2m\pi) \quad (7.59)$$

Înlocuind $\Phi(\varphi)$ din ecuația (7.45) în ecuația (7.47) obținem:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Se observă că $\Phi(\varphi)$ este o funcție proprie pentru \hat{L}^2 și pentru \hat{L}_z .

Ecuația referitoare la funcția $\Theta(\theta)$ se scrie:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (7.60)$$

Facem schimbarea de variabilă $w = \cos \theta$ și ecuația (7.60) devine:

$$\frac{d}{dw}(1-w^2)\frac{dP_{\beta m}}{dw} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-w^2}\right)P = 0 \quad (7.61)$$

Unde Θ trebuie să fie finită în intervalul $[-1, +1]$. Ecuația (7.49) se poate scrie sub forma:

$$\frac{d^2 P}{d\theta^2} - \frac{2w}{1-w^2} \frac{dP}{dw} + \left[\frac{\lambda}{1-w^2} - \frac{m^2}{(1-w^2)} \right] P = 0 \quad (7.62)$$

Ecuația (4.62) are singularități în punctele $w = \pm 1$, unde unii coeficienți devin infiniți.

Pentru cazul când $w = \pm 1$ putem scrie:

$$\frac{2w}{1-w^2} = \frac{1}{1-w} - \frac{1}{1+w} \approx \frac{1}{1-w}$$

și

$$\frac{1}{(1-w^2)^2} \approx \frac{1}{4(1-w)^2}$$

Aceasta înseamnă că în ecuația (7.62) termenul în λ este neglijabil în raport cu cel ce conține m^2 , încât ecuația devine:

$$\frac{d^2 P}{dw^2} - \frac{1}{1-w} \frac{dP}{dw} - \frac{m^2}{4(1-w)^2} P = 0 \quad (4.63)$$

Pentru ecuația (4.51) se alege o soluție de forma

$$P = (1-w)^\alpha [a_0 + a_1(1-w) + a_2(1-w)^2 + \dots] \quad (7.64)$$

unde $a_0 \neq 0$.

Dacă se introduce soluția (7.64) în (7.63) se obține:

$$\begin{aligned} a_0 \left[\alpha(\alpha-1) + \alpha - \frac{m^2}{4} \right] (1-w)^{\alpha-2} + a_1 \left[\alpha(\alpha-1) + 3\alpha + 1 - \frac{m^2}{4} \right] (1-w)^{\alpha-1} + \\ + a_2 \left[\alpha(\alpha-1) + 5\alpha + 4 - \frac{m^2}{4} \right] (1-w)^\alpha + \dots = 0 \end{aligned} \quad (4.65)$$

Relația (7.65) este adevărată dacă se anulează coeficienții tuturor puterilor lui $(1-w)$. Anulând coeficientul lui $(1-w)^{\alpha-2}$ și ținând seama că $a_0 \neq 0$ rezultă:

$$\alpha = \pm \frac{|m|}{2} \quad (7.66)$$

Rezultă că ecuația (4.51) admite două soluții independente:

$$P_0^{(1)} = (1-w)^{\frac{|m|}{2}} [a_0 + a_1(1-w) + \dots] \quad (7.67)$$

$$P_\infty^{(1)} = (1-w)^{-\frac{|m|}{2}} [a_0' + a_1'(1-w) + \dots] \quad (7.68)$$

indicii soluțiilor arătând că prima tinde la 0, iar a doua la ∞ atunci când $w \rightarrow 1$. Deci

$P_0^{(1)}$ este finită atunci când $w \rightarrow 1$.

Pentru un calcul similar efectuat pentru $w \rightarrow -1$ se obțin de asemenea două soluții independente:

$$P_0^{(-1)} = (1+w)^{\frac{|m|}{2}} [b_0 + b_1(1+w) + \dots] \quad (7.69)$$

și

$$P_\infty^{(-1)} = (1+w)^{\frac{|m|}{2}} [b_0' + b_1'(1+w) + \dots] \quad (7.70)$$

Așadar pentru $w \rightarrow -1$ soluția $\Theta_0^{(-1)}$ este finită.

În aceste condiții vom considera soluția ecuației (4.60) de forma: ,
aceasta putând fi scrisă astfel:

$$P_{\lambda m}(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} Z(w) \quad (7.71)$$

Introducând (4.68) în (4.60) se obține:

$$(1-w^2) \frac{d^2 Z}{dw^2} - 2(|m|+1)w \frac{dZ}{dw} + [\lambda - |m|(|m|+1)]Z \quad (7.72)$$

unde se va lua $Z(w)$ sub forma unei serii de puteri:

$$Z(w) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k w^k \quad (7.73)$$

Întroducând (4.71) în (4.70) se obține o ecuație cu diferite puteri ale lui w . Ecuația va fi valabilă dacă toți coeficienții puterilor lui w sunt nuli. Anulând coeficienții lui w^k vor rezulta relațiile:

$$\begin{aligned} 1 \cdot 2 \cdot a_2 + [\lambda - |m|(|m|+1)]a_0 &= 0; \\ 2 \cdot 3 \cdot a_3 + \{[\lambda - |m|(|m|+1)] - 2(|m|+1)\}a_1 &= 0; \\ \dots & \\ (k+1)(k+2)a_{k+2} + \{[\lambda - |m|(|m|+1)] - 2k(|m|+1) - k(k-1)\}a_k &= 0 \end{aligned}$$

Pe baza relațiilor de mai sus se obține următoarea formulă de recurență:

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} = [(k+|m|)(k+|m|+1) - \beta]a_k \quad (7.74)$$

Această relație de recurență permite să se calculeze coeficienții pari pornind de la a_0 și pe cei impari pornind de la a_1 . Dacă avem o serie infinită de a_k , atunci se constată că pentru a_k foarte mare vom avea $a_{k+2} \approx a_k$.

Aceasta înseamnă că în apropierea lui $w = \pm 1$, $Z(w)$ se comportă ca $(1-w^2)^{-1}$ (care are o dezvoltare în serie asemănătoare). Deci pentru valori mari ale lui m Θ_{lm} devine divergentă. Pentru a elimina acest lucru este necesar ca $Z(w)$ să aibă o serie finită de coeficienți, adică să fie un polinom. Limitând seria la ordinul k rezultă:

$$\lambda = l(l+1) \quad (7.75)$$

unde $l = k + |m|$ sau $k = l - |m|$. Pentru $k = l - |m|$ impar, $a_0=0$ și soluția $\Theta_l^m(w)$ este un polinom de puteri impare, iar pentru $k = l - |m|$ par, $a_1=0$ și $\Theta_l^m(w)$ este un polinom de puteri pare. Valorile proprii ale lui \hat{L}^2 vor fi

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l=0,1,2,\dots \quad (7.76)$$

Se poate deduce imediat o relație între numerele m și l pe baza relației $l = k + |m|$. Deoarece k este un număr întreg și pozitiv, rezultă că l este mai mare sau cel puțin egal cu $|m|$, deci:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (7.77)$$

În ceea ce privește funcțiile proprii asociate acestor valori proprii, acestea se obțin ținând seama de ecuațiile (7.75) și (7.60). Introducând (7.73) în (7.60) avem:

$$\frac{d}{dw} (1-w^2) \frac{dP_l^m(w)}{dw} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-w^2} \right] P_l^m(w) = 0 \quad (7.78)$$

unde $P_l^m(w)$ reprezintă funcția asociată a lui Legendre de gradul l și de ordinul m , l și m fiind numere întregi și pozitive.

Pentru $m=0$, soluția ecuației (7.61) este dată de polinomul Legendre simplu.

Astfel polinomul simplu de ordin l este de forma:

$$P_l(w) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (w^2 - 1)^l}{dw^l} \quad (7.79)$$

Pentru $m \neq 0$, se va obține polinomul asociat de ordin l și grad m având forma:

$$P_l^{m_i}(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}} P_l(w) = \frac{1}{2^l l!} (1-w^2) \frac{d^{l+|m|} (w^2 - 1)^l}{dw^{l+|m|}} \quad (7.80)$$

Factorul $\frac{1}{2^l l!}$ este un factor de normare ales astfel ca:

$$\int_{-1}^{+1} [P_l(w)]^2 dw = 1 \quad (7.81)$$

Așadar soluțiile ecuației (7.64) sunt polinoamele Legendre asociate și formează un sistem de funcții ortogonale în intervalul $-1 \leq w \leq 1$.

Dăm în continuare un exemplu de calcul al polinoamelor Legendre luând cazul polinomului de ordinul $l=3$ și gradul $m=2$,

$$\begin{aligned} P_3^2(w) &= \frac{1-w^2}{3! \cdot 8} \left[\frac{\partial^5}{\partial w^5} (w^2 - 1)^3 \right] = \frac{1-w^2}{48} \left[\frac{\partial^5}{\partial w^5} (w^6 - 3w^4 + 3w^2 - 1) \right] = \\ &= \frac{1-w^2}{48} \left[\frac{\partial^4}{\partial w^4} (6w^5 - 12w^3 + 6w) \right] = \dots = 15w(1-w^2) \end{aligned}$$

Ținând seama de substituția $w = \cos \theta$ vom avea:

$$P_3^2(\cos \theta) = 15 \sin^2 \theta \cos \theta$$

Pentru câteva cazuri particulare simple prezentăm mai jos polinoamele Legendre asociate:

l	m	$P_l^m(\cos \theta)$
0	0	1
1	1	$\sin \theta$
1	0	$\cos \theta$
2	2	$3 \sin^2 \theta$

2	1	$3\sin\theta\cos\theta$
2	0	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
3	3	$15\sin^3\theta$
3	2	$15\cos\theta\sin^2\theta$
3	1	$\frac{3}{2}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta$
3	0	$\frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$

Tabelul 1

Pe baza condiției de normare (7.81) și ținând seama că polinomul P_l^m îi corespunde un polinom Θ_l^m putem scrie:

$$\int_0^\pi \Theta_l^m \Theta_l^m \sin\theta d\theta = 1 \quad (7.82)$$

obținând funcțiile ortonormate:

$$\Theta_l^m(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) \quad (7.83)$$

În aceste condiții se pot scrie funcțiile sferice $Y(\theta, \varphi)$, care satisfac ecuația (7.52):

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^k \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \exp(im\varphi) \cdot P_l^m(\cos\theta) \quad (7.84)$$

unde m are valorile date de (7.47), $k=m$ pentru $m \geq 0$ și $k=0$ pentru $m < 0$.

Funcțiile sferice formează un set complet ortonormat, adică:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (7.85)$$

Pe baza relațiilor (7.75) și (7.83) rezultă că fiecărei valori proprii a pătratului momentului cinetic îi corespund $(2l+1)$ funcții proprii Y_{lm} diferite, funcții ce diferă prin numărul cuantic m . Am văzut că acest număr cuantic cuantifică proiecția pe axa z a momentului cinetic. Vom arăta că acest număr cuantifică de asemenea proiecția pe axa z a momentului magnetic asociat momentului cinetic. Din acest motiv numărul cuantic m poartă numele de număr cuantic magnetic. În cazul momentului cinetic orbital el se numește număr cuantic magnetic orbital.

Analizând cele de mai sus se constată că funcția $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ este în același timp funcție proprie comună a operatorilor \hat{L}_z și \hat{L}^2 .

Funcțiile de undă $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ pentru stările $l=0, 1$ și 2 sunt prezentate în tabelul 1.

4.1.3. Paritatea momentului cinetic orbital

Termenul de paritate este folosit în mecanica cuantică pentru a caracteriza proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă față de inversie (reflexia prin origine). Inversia este echivalentă cu schimbarea semnului fiecărei coordonate carteziene. Paritatea pară sau impară se referă la cazurile simetrice sau antisimetrice.

Operatorul paritate \hat{G} efectuează transformarea $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$ și are deci proprietatea:

$$\hat{G}\Psi(x, y, z) = \Psi(-x, -y, -z) \quad (4.86)$$

Este evident că

$$\hat{G}^2\Psi(x, y, z) = \hat{G}\Psi(-x, -y, -z) = \Psi(x, y, z) \quad (4.87)$$

Așadar valoarea proprie a operatorului \hat{P}^2 este 1, iar valorile asociate operatorului paritate sunt ± 1 . Astfel valoarea +1 corespunde parității pare, iar valoare -1 corespunde parității impare.

Pentru a stabili modul în care se schimbă coordonatele sferice r , θ , φ în funcție de schimbarea semnului coordonatelor carteziene x , y , z , analizăm figura 1.

Observăm că la schimbarea coordonatelor carteziene x , y , z coordonatele sferice se modifică astfel:

$$\begin{aligned} r' &= r \\ \theta' &= \pi - \theta \\ \varphi' &= \varphi + \pi \end{aligned} \quad (4.88)$$

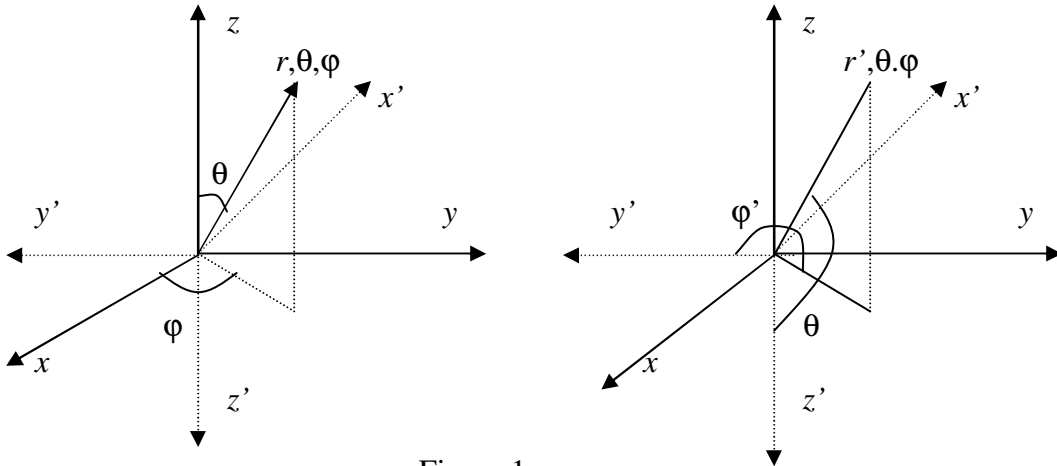


Figura 1

Pentru a stabili acțiunea operatorului \hat{G} asupra funcției de undă $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ care descrie starea momentului cinetic orbital, observăm că transformările (4.88) conduc la:

$$\cos \theta \rightarrow -\cos \theta; \quad \exp(im\varphi) \rightarrow (-1)^m \exp(im\varphi);$$

$P_l^{|m|}(-\cos\theta) = (-1)^{l-|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta)$, care rezultă din schimbarea derivatei $\frac{d}{d\cos\theta}$ în $\frac{d}{d[\cos(-\theta)]}$ de ordinul $l-m$.

Se va obține în mod succesiv:

$$\begin{aligned} \hat{G}Y_{lm}(\theta, \varphi) &= N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta') \exp(im\varphi') = \\ &= N_{lm} P_l^{|m|}[\cos(\pi - \theta)] \exp[im(\varphi + \pi)] = \\ &= N_{lm} P_l^{|m|}(-\cos\theta) \exp(im\varphi) (-1)^{|m|} \end{aligned}$$

Dar: $P_l^{|m|}(-\cos\theta) = (-1)^{l-|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta)$ așa încât

$$\hat{G}Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.89)$$

Putem spune acum că paritatea stării al oricărui moment cinetic orbital este specificat de numărul cuantic orbital l este $(-1)^l$.

1.4.6 Cuantificarea spațială

În paragraful anterior am stabilit că valorile posibile pentru L și L_z sunt date de relațiile:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \text{ și } L_z = m\hbar$$

unde: $l=0,1,2,\dots$, iar $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$.

În cadrul spectroscopiei atomice se obișnuiește notarea după schema următoare:
 numărul cuantic orbital: $l=0, 1, 2, 3,\dots$
 starea: s, p, d, f,\dots

Se observă că unitatea de măsură pentru L și L_z este constanta lui Planck \hbar . Pentru o valoare fixă a pătratului momentului cinetic orbital, proiecția momentului cinetic pe axa Oz poate lua $(2l+1)$ valori cuprinse între $-\hbar$ și $+\hbar$. O reprezentare geometrică a valorilor pe care le poate lua L_z în cazul $l=1$, este dată în figura 2.

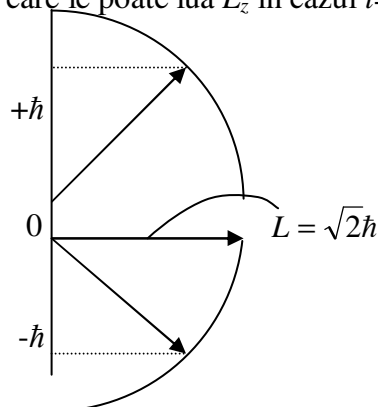


Figura 2

În figura 3 este înfățișat într-un sistem de coordonate carteziene momentul cinetic orbital \mathbf{L}

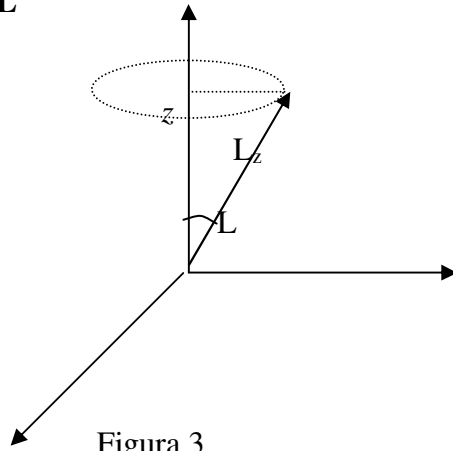


Figura 3

Așa cum s-a văzut momentul cinetic orbital \mathbf{L} poate face cu axa Oz . Doar anumite unghiuri obținute pe baza relației

$$L_z = m\hbar = L \cos \theta \quad (4.90)$$

deci:

$$\cos \theta = \frac{m\hbar}{\sqrt{l(l+1)\hbar}} = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (4.91)$$

Relația (4.91) stabilește numărul orientărilor posibile pe care le poate lua momentul cinetic \mathbf{L} cu axa Oz . Pentru fiecare valoare a lui \vec{L} sunt permise numai $2l+1$ orientări diferite ale lui \mathbf{L} față de axa Oz . Numărul de orientări ale lui \mathbf{L} coincide cu numărul valorilor pe care le poate lua proiecția L_z a momentului cinetic. Așa cum se vede în figura 3 vârful vectorului \mathbf{L} execută o mișcare de precesie în jurul axei Oz . Pentru o anumită orientare a momentului cinetic se cunoaște valoarea proiecției L_z , în timp ce celelalte două proiecții (L_x, L_y) sunt complet nedeterminate. Așadar în mecanica cuantică este imposibil să se cunoască simultan mai mult de o componentă a momentului cinetic și modulul său $|\mathbf{L}|$. În aceste condiții putem vorbi doar de orientarea lui \mathbf{L} față de L_z , în timp ce orientarea lui spațială rămâne nedeterminată (necunoscându-se toate cele trei proiecții simultan). Situația privilegiată a axei Oz față de celelalte două apare din cauză că $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ reprezintă o funcție proprie comună numai pentru operatorii \hat{L}^2 și \hat{L}_z , ea nefiind funcție și a operatorilor L_x și L_y . Evident că se poate realiza ca oricare dintre cele două axe să fie privilegiate.

4.1.5 Momentul magnetic orbital al electronului.

Este cunoscut din electromagnetism ca un curent ce strabate o spira determina apariția unui moment magnetic

$$\vec{\mu} = I\vec{a} \quad (4.92)$$

unde \vec{a} reprezinta aria spirei cu orientarea data de vectorul normalei la suprafata acesteia.

In cazul cand spira este circular vom avea

$$\mu = I\pi r^2 \quad (4.93)$$

In acelasi timp intensitatea unui curent electric este data de relatia:

$$I = q/T$$

unde q este sarcina electronului, iar perioada $T = 2\pi/v$, v fiind viteza electronului pe orbita

In cazul unui electron vom avea:

$$I = \frac{ev}{2\pi r} \quad (4.94)$$

Introducand (4.93) in (4.94) se obtine:

$$\mu = I\pi r^2 = \frac{erv}{2}$$

Deoarece momentul magnetic apartine electronului in miscarea pe orbita, acesta reprezinta momentul magnetic orbital μ_l deci se poate scrie relatia vectoriala:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2}(\vec{r} \times \vec{v}) = -\frac{e}{2m}(\vec{r} \times m\vec{v}) = -\frac{e}{2m}\vec{l} \quad (4.95)$$

unde l este momentul cinetic orbital si in care s-a tinut seama de faptul ca sarcina electronului este negativa.

Introducand marimea $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0,927 \cdot 10^{-23} J/T$, numita magneton al lui Bohr, obtinem:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{l} \quad (4.96)$$

Tinand seama de cuantificarea momentului cinetic orbital vom avea:

$$|\vec{\mu}_l| = -\mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (4.97)$$

Asadar momentul magnetic orbital este cuantificat de numarul cuantic orbital l, iar orientarea sa este opusa celei a momentului cinetic orbital.

5 . Atomul de hidrogen – starea normală

Vom studia mișcarea unui electron de sarcina $-e$ aflat în jurul unui nucleu încărcat pozitiv, de sarcina $+Ze$ (atomi hidrogenoizi). Pentru: $Z = 1$ se obține atomul de hidrogen.

Forța care leagă electronul cu nucleul de sarcină $+Ze$, la distanțe de ordinul dimensiunilor atomice ($\sim 10^{-8}$ cm) este forța de atracție Coulomb. Energia potențială care îi corespunde este:

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Energia potențială a electronului în câmpul nucleului este

$$U = -\frac{Z_e^2}{4\pi r} \quad (5.1)$$

unde r este distanța electron – nucleu.

Alegând un sistem de coordonate sferice cu originea în centrul nucleului atomic, ecuația Schrödinger atemporală:

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

devine

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi r} \right) \psi = 0 \quad (5.22)$$

unde funcția de undă este:

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$$

Rezolvăm ecuația Schrödinger (5.2). În cazul particular al atomului cu simetrie sferică, caz în care funcția de undă va fi:

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r)$$

Această stare este caracterizată prin $l = 0$, adică numărul cuantic orbital este nul.

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} \quad (5.23)$$

din cauza simetriei sferice, devine

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \quad (5.24)$$

In aceste conditii, ecuatia (5.22) devine

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d\psi}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi r} \right) \psi = 0 \quad (5.25)$$

Notand

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = \alpha \quad ; \quad \frac{mZ_e^2}{4\pi\hbar^2} = \beta \quad (5.26)$$

se obtine

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \left(\alpha + \frac{2\beta}{r} \right) \psi = 0$$

Cea mai simpla solutie a acestei ecuatii, care are o valoare finita pentru $r = 0$ si care tinde spre zero pentru $r \rightarrow \infty$, este

$$(\psi) = A \cdot e^{-\gamma r} \quad (5.27)$$

Inlocuind in ecuatia de mai sus, rezulta

$$\gamma^2 A \cdot e^{-\gamma r} - 2 \frac{\gamma}{r} A \cdot e^{-\gamma r} + \left(\alpha + \frac{2\beta}{r} \right) A e^{-\gamma r} = 0$$

sau

$$(\gamma^2 + \alpha) + \frac{1}{r} (2\beta - 2\gamma) = 0$$

$$\gamma^2 + \alpha = 0$$

$$\beta = \gamma$$

adica

$$\alpha = \beta^2 \quad (5.28)$$

Tinand cont de substitutia (5.28) si de relatia (5.26) rezulta

$$\frac{-2mE}{\hbar^2} = \frac{m^2 Z^2 e^4}{16\pi^2 \hbar^2}$$

adica

$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \hbar^2} \quad (5.29)$$

Formula nivelelor energetice deduse din teoria lui Bohr

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \hbar^2}$$

se reduce la relatia (5.29) pentru $n = 1$, adica la energia atomului de hidrogenoid aflat in stare fundamentala.

Determinarea constantei A din expresia functiei de unda se afla din conditia de normare

$$\iiint |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\psi = 1$$

sau

$$A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\gamma r} \cdot r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} dy = 4\pi a^2 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 e^{-2\gamma r} dr = 1$$

Se stie ca :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha}$$

si derivand de doua ori in raport cu α , avem

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x} dx = -\frac{1}{\alpha^2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x} dx = -\frac{2}{\alpha^3}$$

incat

$$\int_{-\infty}^{+\infty} r^2 e^{-2\gamma r} dr = -\frac{2}{(2\gamma)^3}$$

Deci :

$$A = \sqrt{\frac{\gamma^3}{\pi}}$$

iar functia de unda are forma

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{\gamma^3}{\pi}} \cdot e^{-\gamma r} \quad (5.30)$$

Probabilitatea de a gasi electronul in elementul de volum dV este

$$P(r)dV = |\psi(r)|^2 dV = \frac{\gamma^3}{\pi} \cdot e^{-2\gamma r} \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Probabilitatea ca electronul sa se afle la distanta $r \div r + dr$ de nucleu, este

$$P(r)dr = \frac{\gamma^3}{\pi} \cdot e^{-2\gamma r} \cdot r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\gamma^3 \cdot e^{-2\gamma r} \cdot \gamma^2 dr \quad (5.31)$$

Reprezentand grafic $P(r)$ se constata ca densitatea de probabilitatea devine nula pentru $r = 0$ (din cauza lui r) si pentru $r \rightarrow \infty$ (din cauza exponentialei) (Fig.17).

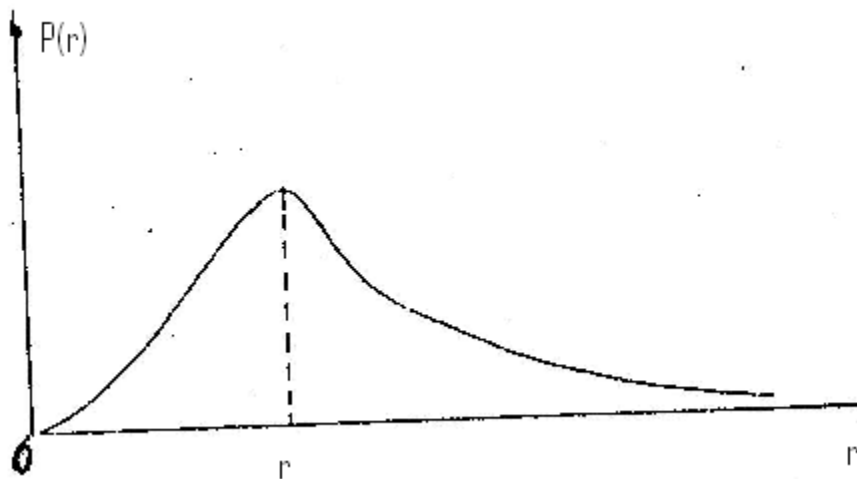


Fig. 17

Deci, exista in general o anumita probabilitate nenula de a gasi electronul la o distanta oarecare de nucleu, cuprinsa intre 0 si ∞ .

Sa calculam distanta r_1 si r_2 care probabilitatea devine maxima

$$\frac{dP(r)}{dr} = 4\gamma^3 [2re^{-2\gamma r} - 2\gamma^2 e^{-2\gamma r}] = 0$$

incat

$$r_1 = 1/\gamma$$

Deci γ reprezinta inversul distantei, unde exista probabilitatea maxima de a gasi electronul

$$\gamma = \frac{1}{r_1} = \beta = \frac{mze^2}{\hbar^2}$$

incat

$$r_{\max} = \frac{\hbar^2}{mze^2} = r_1$$

Pentru hidrogen

$$r_{\max} = \frac{\hbar^2}{me^2} = r_1$$

adica, distanta la care probabilitatea norului electronic este maxima, coincide cu raza primei orbite Bohr (r_1).

Funcția $P(r)$ fiind in general nenula, inseamna ca electronul se poate gasi oriunde in atom, dar cu probabilitati diferite. Sunt excluse stările pentru care $r = 0$ și $r = \infty$, dar aceste doua stari nu mai descriu un atom de hidrogen. Pentru $r = 0$ electronul se gaseste chiar in nucleu, deci sistemul nu mai este format din doua particule distincte. Pentru $r = \infty$ intersectia dintre nucleu si electron este nula, deci electronul nu mai face parte din atom.

Raza primei orbite (notiunea clasica) din nucleu Bohr nu este altceva decat distanta de maxima probabilitate a electronului fata de nucleu. Modelul cuantic admite ca electronul se poate gasi la orice distanta de nucleu (dar cu probabilitati diferite) ceea ce face ca notiunea de orbita sa nu mai aiba sens (concluzie obtinuta si pe baza relatiilor de nedeterminare Heisenberg).

Atomul se reprezinta deci ca un sistem format dintr-un nucleu central inconjurat de un "nor electronic" intelegand aceasta ca un "nor" al densitatii de probabilitate, al distantei in spatiu a probabilitatii de a gasi electronul.

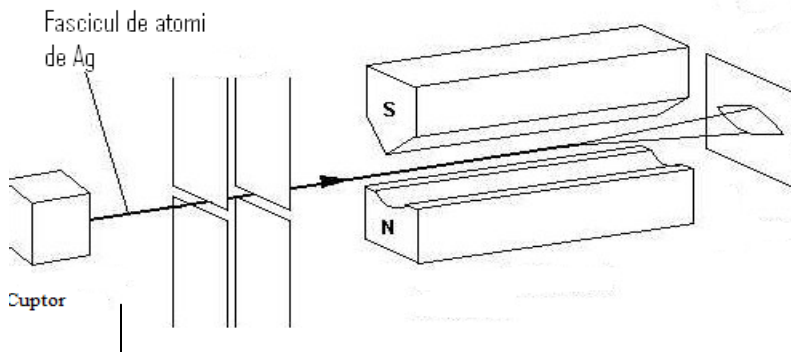
Spinul electronului

Ipoteza spinului electronului

O serie de rezultate experimentale ca: structura de multiplu a nivelelor energetice ale atomului, efectul Zeeman, experinta Stern- Gerlach s. a, au pus in evidenta o noua proprietate a electronului (in afara de masa si sarcina). Este vorba de un moment cinetic propriu datorat unei miscari necunoscute a electronului. Proprietatea se numeste spin si momentul cinetic datorat miscarii de spin se noteaza cu \mathbf{s} . Existenta spinului a fost postulata de fizicienii olandezi Uhlenbeck si Goudsmit in anul 1925. Spre deosebire de masa si sarcina, aceast miscare nu are un analog clasic. Ca si in cazul momentului cinetic orbital proiectiile momentului pe cele trei aze nu pot fi masurate simultan ci doar s_z si s^2 .

Experienta Stern- Gerlach

Un fascicul de atomi, obtinut prin evaporarea unui metal monovalent (Cs, Ag) intr-o incinta cu un vid suficient de inaintat, se deplaseaza pe directia y intre piesele polare ale unui electromagnet a caror forma este aleasa astfel incat sa creze un camp magnetic puternic neomogen pe directia z. Este necesar ca gradientul lui B sa fie atat de mare incat forta datorata acestuia sa se poata simti pe dimensiunea unui atom.



Schema montajul experientei Stern-Gerlach

In interiorul cuptorului se introduce o piesa de Ag. Atomii sunt incalziti in interiorul cuptorului la o astfel de temperatura suficient de scazuta, incat electronul de valenta al atomilor de Ag sa ramana in starea fundamentala cu numarul cuantic orbital $l=0$. Dupa trecerea printr-un sistem de fante, fascicolul intra intre polii magnetului dupa care este trimis pe o placa fotografica. Pe placa apar doua urme simetrice in raport cu directia initiala a fascicolului. Forta care se exercita asupra atomilor este determinata de interactiunea dintre momentul magnetic al atomului si campul magnetic neomogen.

$$\vec{F} = \vec{\mu} \frac{\partial \vec{B}}{\partial z} = \mu \frac{\partial B}{\partial z} \cos \alpha \quad (1)$$

Aceasta forta determina o deviatie a atomilor pe directia z data de:

Cuitor

$$z = \frac{1}{2m} \mu \frac{\partial B}{\partial z} \cos \alpha \quad (2)$$

unde m este masa atomului.

Din punct de vedere clasic, $\cos(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{B})$ poate lua toate valorile in intervalul +1 si -1, astfel incat pe placa ar trebui sa se obtina o urma continua intre valorile extreme +/- z_0 , unde

$$z_0 = \frac{1}{2m} \mu \frac{\partial B}{\partial z}$$

In realitate experienta arata ca depunere este sub forma a doua urme discrete, simetrice fata de directia initiala.

Dat fiind ca electronul de valenta se afla in starea s, descrisa de $l=0$, acesta are un moment magnetic orbital nul ($m_l=0$), ceea ce insemna ca devierea fascicolului nu este legata de electronul de valenta. Restul atomului are configuratia unui gaz inert (Kr), care este diamagnetic, deci este lipsit de moment magnetic, ceea ce insemna ca deviatia nu este determinata nici de acest rest. Singura ipoteza admisibila este aceea a existentei unui moment magnetic propriu asociat electronului altul decat cel orbital. In baza acestei ipoteze s-a admis ca electronul are un moment cinetic de spin s, caruia ii corespunde un moment magnetic de spin $\boldsymbol{\mu}_s$, care interactioneaza cu campul magnetic, acesta nteractie determinand deviatia atomilor. Momentul cinetic de spin este cuantificat in mod asemanator cu cel orbital.

$$s = s(s+1)$$

Si momentul magnetic de spin este cuantificat in mod asemanator cu momentul magnetic de spin.

Exista insa o anomalie de spin, care consta in faptul ca raportul magnetomecanic al spinului este:

$$\gamma_s = \boldsymbol{\mu}_s / \mathbf{s} = e/m$$

Aceasta anomalie lamureste rezultatele experientei Einstein –de Haas.

Momentul magnetic de spin este legat de momentul sau cinetic prin relatia:

$$\vec{\boldsymbol{\mu}}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}$$

Cuantificare momentului cinetic de spin se face in acelasi mod cu cea a momentului cinetic orbital orbital:

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

unde s este numarul cuantic de spin.

iar cuantificarea momentului magnetic de spin va fi:

$$|\vec{\boldsymbol{\mu}}_s| = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)}$$

Proiectia pe axa z a momentului magnetic de spin este data de relatia:

$$\mu_z = 2 \mu_B m_s$$

unde m_s are un număr de $2s + 1$ valori. Dat fiind că numărul de urme pe placă este egal cu numărul de valori ale lui m_s , se poate deci scrie:

$$2s + 1 = 2$$

Deci $s = \frac{1}{2}$, de unde rezulta că $m_s = \pm \frac{1}{2}$

5.5 Momentul mecanic resultant al unui atom cu mai mulți electroni

Fiecare electron dintr-un atom are un moment mecanic orbital (**L**) și un moment mecanic intrinsec (**s**). Între momentele cinetice există interacțiuni, care dau posibilitatea obținerii unui moment cinetic total.

Prin compunere, momentele cinetice **L** și **s** formează momentul unghiular resultant al atomului, notat cu **J**. Există două cazuri posibile:

1. Momentele orbitale **L** interacționează mai puternic între ele și foarte puțin cu momentele de spin **s** care, la rândul lor, interacționează mai puternic între ele și foarte puțin cu momentele **L**. Prin compunere, toate momentele cinetice orbitale vor forma momentul resultant **L** iar momentele cinetice de spin **s** vor forma momentul **S**. Doar după aceea, prin compunerea momentelor **S** și **L** se formează momentul cinetic total al atomului **J**. Acest tip de cuplaj este foarte des întâlnit, fiind numit **Russell-Saunders** sau **cuplajul LS**.
Momentele cinetice totale sunt cuantificate în același mod cu cele ale electronului. Cuantificările sunt realizate cu ajutorul numerelor cuantice, orbital total **L** și de spin total **S**. Momentul cinetic total al atomului este cuantificat după aceeași regulă cu ajutorul numărului cuantic total **J**.
2. La fiecare pereche de **L** și **s**, există o interacțiune mai puternică între partenerii care formează perechea decât interacțiunea dintre un partener al perechii și un **L** respectiv **s**, al altei perechi. Prin urmare fiecare electron are un moment cinetic **j** resultant iar ulterior, are loc compunerea momentelor **j** ale atomului. Acest tip de cuplaj, numit **cuplaj jj** se observă la atomii grei.

Momentele unghiulare se însumează cu respectarea regulilor mecanicii cuantice. Vom considera de exemplu, însumarea momentelor unghiulare la un cuplaj Russell-Saunders.

Numeralele cuantice orbitale l_i sunt întotdeauna numere întregi. Prin urmare, numărul cuantic **L** al momentului orbital total este de asemenea un număr întreg (sau zero).

Numărul cuantic **S** al momentului resultant de spin al unui atom **S** poate fi un număr întreg sau semiîntreg, în funcție de numărul total de electroni ai atomului, care poate fi par sau impar. Pentru un număr (**N**) – par, de electroni, numărul cuantic **S** ia toate valorile întregi de la $N \times \frac{1}{2}$ (toate momentele **S** sunt „paralele” între ele) la 0 (toate momentele **S** se compensează reciproc, în perechi). De exemplu, pentru $N = 4$, numărul cuantic **S** poate avea valorile 2, 1, sau 0. Atunci când **N** este un număr impar, **S** ia toate valorile

semiîntregi de la $N \times 1/2$ (toate momentele \mathbf{S} sunt „paralele” între ele) la $1/2$ (toate momentele \mathbf{S} cu excepția unuia, se compensează reciproc, în perechi). De exemplu, când $N = 5$, valorile posibile ale parametrului S sunt $5/2, 3/2, 1/2$.

Pentru niște valori date ale numerelor cuantice L și S , numărul cuantic J al momentului cinetic total (rezultant) poate avea una dintre următoarele valori:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Așa cum se poate observa, J va fi un număr întreg dacă S este un număr întreg (un număr par de electroni ai atomului), și semiîntreg dacă S este semiîntreg (atom cu un număr impar de electroni). De exemplu:

- 1) dacă $L = 2$ și $S = 1$, valorile posibile ale lui J sunt 3, 2, 1;
- 2) dacă $L = 2$ și $S = 3/2$, valorile posibile ale lui J sunt $7/2, 5/2, 3/2$ și $1/2$.

Energia unui atom depinde de orientarea momentului cinetic \mathbf{L} (adică de numărul cuantic L), de orientarea momentului cinetic de spin \mathbf{S} (adică de numărul cuantic S) și de orientarea reciprocă a momentelor \mathbf{L} și \mathbf{S} (de numărul cuantic J). Un nivel energetic atomic sau altfel spus un termen spectral atomic se notează în general cu:

$${}^{2S+1}L_J \quad (5.39)$$

unde L poate fi una dintre următoarele litere: S, P, D, F, \dots , depinzând de valoarea numărului L . De exemplu, termenele:

$${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2 \quad (5.40)$$

sunt asociate cu stările având $L = 1$ identic, $S = 1$ identic, dar și valorile $J = 0, 1$, sau 2 , diferite.

Simbolul ${}^{2S+1}L_J$ - conține informații legate de valorile a trei numere cuantice L, S și J . Atunci când $S < L$, termenul superior din partea stângă a notației: $2S+1$, oferă multiplicitatea termenului, adică numărul de subnivele diferite din valoarea numărului J , așa cum este exemplificat anterior prin: ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$.

Atunci când $S > L$, multiplicitatea actualizată este $2L + 1$. Cu toate acestea, simbolul termenului este scris tot în forma ${}^{2S+1}L_J$, pentru că altfel nu ar conține informații despre valoarea numărului cuantic S .

5.6 Momentul magnetic al unui atom

Am mai notat de câteva ori faptul că momentul magnetic μ este asociat cu momentul unghiular mecanic al unui atom M . Raportul μ/M este numit raport giromagnetic.

Raportul determinat experimental între momentul orbital magnetic μ_L și momentul unghiular orbital mecanic \mathbf{L} coincide cu raportul giromagnetic care reiese din teoria clasică). Acest raport este $-e/2m_e c$; Prin urmare,

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e c} M_L = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \sqrt{L(L+1)} = -\mu_B \sqrt{L(L+1)} \quad (5.41)$$

Cantitatea:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (5.42)$$

este numită magnetonul Bohr și este unitatea momentului magnetic. **Semnul minus din ecuația (5.41) indică faptul că direcțiile momentului magnetic și ale momentului unghiular mecanic sunt opuse (aspect care se datorează sarcinii negative a electronului). Prezența semnului minus ne permite să obținem proiecția pe axa z a lui μ_L prin simpla substituire a numărului cuantic m_L pentru $\sqrt{L(L+1)}$ în ecuația 5.41:**

$$\mu_{L,z} = -\mu_B m_L \quad (5.43)$$

Când $m_L > 0$, proiecția lui \mathbf{L} este pozitivă, în timp ce proiecția lui μ_L este negativă. Când $m_L < 0$, proiecția lui \mathbf{L} este negativă, și proiecția lui μ_L este pozitivă.

Un număr de date experimentale indică faptul că raportul giromagnetic al momentului magnetic intrinsec (spin) și momentului unghiular este dublul raportului giromagnetic al momentului orbital magnetic și momentului unghiular. Astfel,

$$\mu_S = -\frac{e}{m_e} M_S = -2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (5.44)$$

Legat de acest aspect, se spune că spinul are un magnetism dublu.

Magnetismul dublu al spinului rezultă din experimentul realizat de A. Einstein și W. De Haas precum și din experimentul realizat de S. Barnett.

Datorită magnetismului dublu al spinului, raportul giromagnetic al momentului magnetic total μ_J și momentului unghiular total \mathbf{J} este dependent de numerele cuantice L , S și J . Trebuie să observăm că numerele L și S caracterizează raportul valorilor lui \mathbf{L} și \mathbf{S} , în timp ce numărul J determină orientarea reciprocă a momentelor unghiulare de spin și orbital. Calculele realizate pe baza regulilor mecanicii cuantice, oferă următoarea formulă pentru momentul magnetic al unui atom:

$$\mu_J = -\mu_B g \sqrt{J(J+1)} \quad (5.45)$$

unde

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5.46)$$

Expresia (5.46) da expresia factorului Lande (g). Atunci când momentul unghiular total de spin al unui atom are valoarea zero ($S = 0$), momentul unghiular total coincide cu cel orbital ($J = L$). Introducând $S = 0$ și $J = L$ în ec. (5.46) rezultă $g = 1$, și ajungem la valoarea momentului magnetic determinată prin ec. (5.41). Atunci când momentul unghiular orbital total al unui atom este zero ($L = 0$), momentul unghiular total coincide cu cel de spin ($J = S$). Introducerea acestor valori ale numerelor cuantice în ec. (5.46) conduce la obținerea valorii $g = 2$, și ajungem la valoarea momentului magnetic determinată prin ec. (5.44). Trebuie să observăm că factorul Lande g poate avea valori mai mici decât unitatea, și poate fi chiar zero (așa cum se obține, de exemplu, pentru valorile $L = 3$, $S = 2$ și $J = 1$). În ultimul caz, momentul magnetic al unui atom este zero, deși momentul unghiular mecanic diferă de zero.

Prezența semnelui minus în ec. (5.45) face posibilă obținerea proiecției lui μ_J pe axa z prin simpla substituție a lui m_J pentru $\sqrt{J(J+1)}$. Astfel,

$$\mu_{J,z} = -\mu_B g m_J \quad (m_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J) \quad (5.47)$$

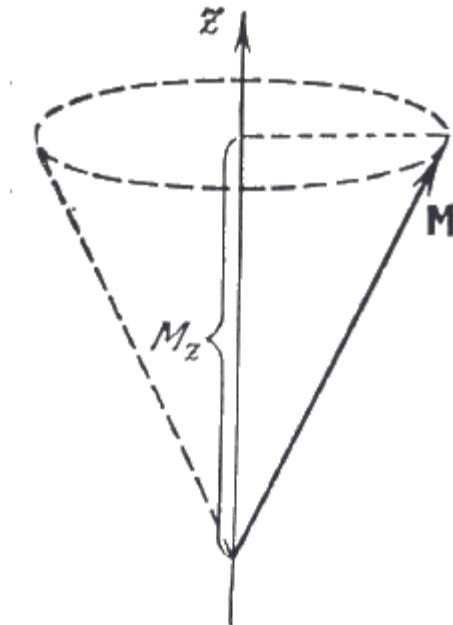


Figura 5.9

Un număr de întrebări de fizica atomului își pot găsi răspunsuri prin folosirea așa numitului model vectorial al atomului. În construcția unui astfel de model, momentele unghiulare mecanice și momentele magnetice sunt descrise sub formă vectorială (lungimea liniilor direcționale). Într-o exprimare foarte exactă, datorită incertitudinii existente în ceea ce privește direcțiile vectorilor \mathbf{M} în spațiu, o astfel de abordare este aproximativă. De aceea, atunci când se lucrează cu un model vectorial, trebuie să ținem

cont de natura limitelor în care se obțin construcții relevante. Un model vectorial nu trebuie înțeles „ad litteram”. El trebuie considerat ca o mulțime de reguli care ne permit să obținem rezultate al căror adevăr este confirmat de calcule stricte de mecanică cuantică.

Un model vectorial este construit în conformitate cu următoarele reguli. Fie M și M_z cu valori bine precizate (aici se consideră că M_x și M_y nu sunt determinate). Prin urmare, vectorul \mathbf{M} poate avea direcția uneia dintre generatoarele conului din fig. 5.9. Ne putem imagina lucrurile ca și cum vectorul \mathbf{M} se rotește uniform în jurul direcției z care coincide cu axa conului.

Să presupunem un câmp magnetic \mathbf{B} , orientat în direcția z . Momentul magnetic $\boldsymbol{\mu}$ este asociat cu momentul mecanic unghiular \mathbf{M} . De aceea, câmpul este exercitat de \mathbf{M} (prin $\boldsymbol{\mu}$). Cu cât viteza de precesie a momentului \mathbf{M} față de \mathbf{B} este mai mare, cu atât este mai puternic câmpul care acționează asupra momentului unghiular adică, mai puternic devine \mathbf{B} .

În conformitate cu regulile de construire a unui model vectorial, momentele unghiulare \mathbf{M}_1 și \mathbf{M}_2 care au fost adăugate au o mișcare de precesie în direcția dată de momentul unghiular rezultat \mathbf{M} (fig. 5.10). Momentele unghiulare interacționează între ele (prin momentele magnetice $\boldsymbol{\mu}_1$ și $\boldsymbol{\mu}_2$). Se presupune că viteza mișcării de precesie este proporțională cu intensitatea interacțiunii. În măsura (starea) în care M și M_z au fost determinați, vectorul \mathbf{M} realizează o precesie, rotindu-se în jurul direcției z . Dacă introducem un câmp magnetic \mathbf{B} de-a lungul axei z , se vor observa fenomene diferite care vor depinde de relația dintre interacțiunea momentelor unghiulare între ele și cu câmpul magnetic. Să presupunem două cazuri:

- 1) un câmp slab – interacțiunea momentelor unghiulare care are loc între ele este mai puternică decât acțiunea câmpului magnetic asupra fiecăruia dintre ele;
- 2) un câmp puternic – acțiunea câmpului asupra fiecăruia dintre momentele unghiulare este mai puternică decât interacțiunea care are loc între oricare dintre momentele unghiulare.

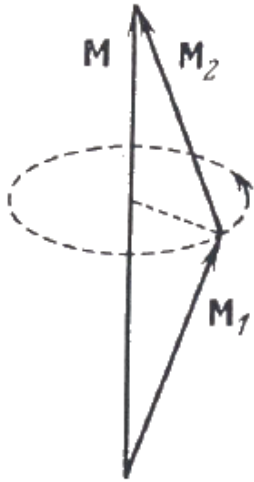


Figura 5.10

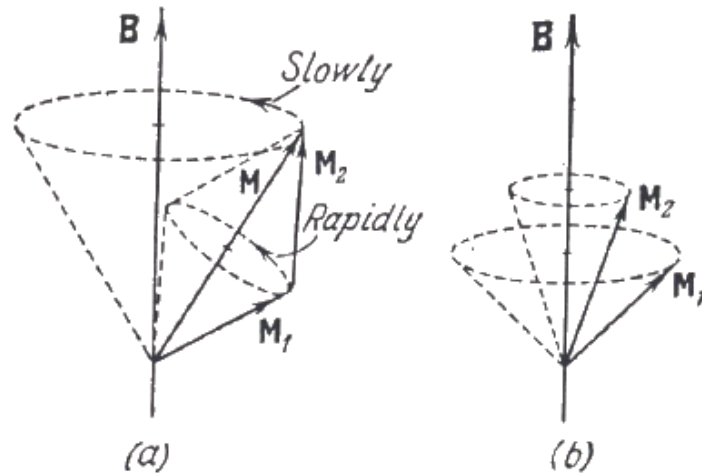


Figura 5.11

În primul caz (fig. 5.11a), momentele unghiulare se compun pentru a forma momentul unghiular rezultat \mathbf{M} care este proiectat pe direcția câmpului. Aici apar două forme ale mișcării de precesie: precesia momentelor unghiulare \mathbf{M}_1 și \mathbf{M}_2 în jurul direcției \mathbf{M} și precesia vectorului rezultat \mathbf{M} în jurul direcției lui \mathbf{B} . Viteza primei mișcări de precesie va fi mult mai mare pentru că interacțiunea momentelor unghiulare între ele depășește acțiunea câmpului magnetic asupra fiecăruia dintre ele.

În al doilea caz, (fig. 5.11b), câmpul rupe cuplajul dintre momentele unghiulare \mathbf{M}_1 și \mathbf{M}_2 , și fiecare dintre acestea execută o precesie în jurul direcției câmpului, independent, unul față de celălalt. Fiecare dintre vectorii \mathbf{M}_1 și \mathbf{M}_2 va fi de asemenea proiectat separat pe direcția câmpului.

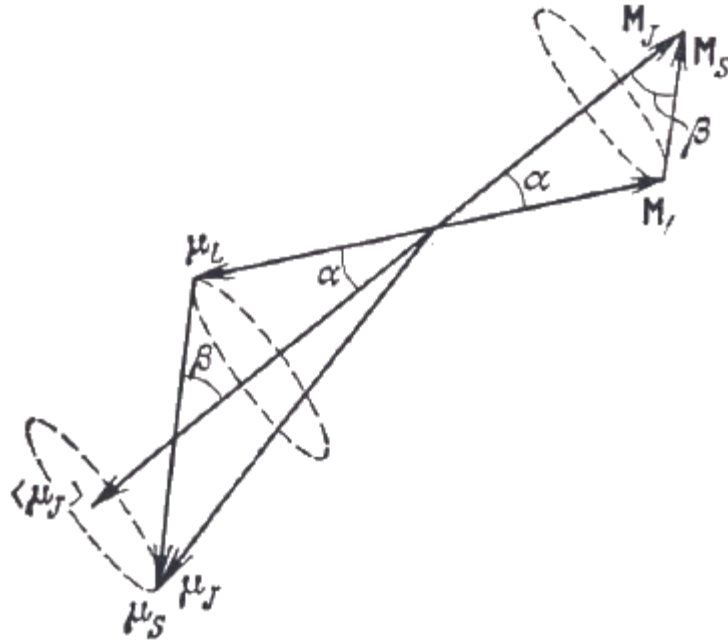


Figura 5.12

Să încercăm să obținem formula (5.45) cu ajutorul modelului vectorial. Figura 5.12 înfățișează vectorii \mathbf{M}_L , \mathbf{M}_S și \mathbf{M}_J și vectorii $\boldsymbol{\mu}_L$, $\boldsymbol{\mu}_S$ și $\boldsymbol{\mu}_J$ asociați. Scala a fost aleasă, astfel încât vectorii \mathbf{M}_L și $\boldsymbol{\mu}_L$ sunt reprezentați prin săgeți cu aceeași lungime. În aceste condiții, vectorul $\boldsymbol{\mu}_S$ va fi reprezentat cu o săgeată care are o lungime dublă față de un vector care înfățișează \mathbf{M}_S .

Datorită magnetismului dublu al spinului, vectorul $\boldsymbol{\mu}_J$ nu este coliniar cu vectorul \mathbf{M}_J . Vectorii \mathbf{M}_L și \mathbf{M}_S au o mișcare de precesie în jurul direcției lui \mathbf{M}_J , și implică de asemenea în această mișcare de precesie vectorul rezultat al momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}_J$. În timpul unei perioade de observare suficient de îndelungată, se va nota valoarea medie a vectorului $\boldsymbol{\mu}_J$ care este notată în figura 5.12 prin simbolul $\langle \boldsymbol{\mu}_J \rangle$. Să căutăm proiecția acestui vector pe direcția lui \mathbf{M}_J , pe care o vom nota simplu cu μ_J . La prima vedere, figura arată că:

$$\mu_J = - |\boldsymbol{\mu}_L| \cos \alpha - |\boldsymbol{\mu}_S| \cos \beta \quad (5.48)$$

unde $|\boldsymbol{\mu}_J|$ și $|\boldsymbol{\mu}_S|$ sunt amplitudinile vectorilor relevanți. În conformitate cu ec 5.41 și 5.44

$$|\boldsymbol{\mu}_L| = \mu_B \sqrt{L(L+1)}; \quad |\boldsymbol{\mu}_S| = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (5.49)$$

Pentru a găsi valoarea lui $\cos \alpha$, să ridicăm la pătrat relația $\mathbf{M}_S = \mathbf{M}_J - \mathbf{M}_L$:

$$M_S^2 = M_J^2 + M_L^2 - 2M_J M_L \cos \alpha$$

unde

$$\cos \alpha = \frac{M_J^2 + M_L^2 - M_S^2}{2M_J M_L} = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}} \quad (5.50)$$

Pentru a găsi valoarea lui $\cos \beta$, să ridicăm la pătrat relația: $M_L = M_J - M_S$

$$M_L^2 = M_J^2 + M_S^2 - 2M_J M_S \cos \beta$$

unde

$$\cos \beta = \frac{M_J^2 + M_S^2 - M_L^2}{2M_J M_S} = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}} \quad (5.51)$$

Introducând ec (5.49), (5.50) și (5.51) în ec. 5.48, obținem:

$$\mu_J = -\mu_B \sqrt{L(L+1)} \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}} - 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}}$$

În urma neglijării termenilor mai puțin importanți, combinată cu adăugarea și, în plus, multiplicarea numărătorului și a numitorului cu $\sqrt{J(J+1)}$ expresia rezultată este:

$$\mu_J = -\mu_B \sqrt{J(J+1)} \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

care coincide cu ec. 5.45

5.9 Principiul lui Pauli. Distribuția electronilor pe nivelele energetice ale atomului.

Fiecare electron din atom se deplasează într-o primă aproximație într-un câmp central simetric, non-Coulombian. Starea unui electron în acest caz este determinată de cele trei numere cuantice n , l și m a căror semnificație fizică a fost stabilită în secțiunea 5.1. Datorită existenței spinului unui electron, este necesar să adăugăm la aceste numere cuantice, numărul cuantic m_s care poate lua valori de $\pm 1/2$ și determină proiecția spinului pe o anumită direcție. În cele ce urmează, vom folosi simbolul m_l în locul lui m pentru numărul cuantic magnetic, pentru a sublinia că acest număr determină proiecția momentului unghiular orbital a cărui valoare este dată de numărul cuantic l .

Astfel, starea fiecărui electron din atom este caracterizată de 4 numere cuantice:

- principal: n ($n = 1, 2, 3, \dots$)
- azimutal: l ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$)

- magnetic: m_l ($m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$)
- spin: m_s ($m_s = +1/2, -1/2$)

Energia unei stări depinde în principal de numerele n și l . În plus, există o dependență ușoară a energiei de numerele m_l și m_s pentru că valorile acestora sunt asociate cu orientarea reciprocă a momentelor unghiulare M_l și M_s , de care depinde magnitudinea interacțiunii dintre momentele magnetice orbitale și intrinseci ale electronului. Energia unei stări crește mai rapid cu mărirea numărului n decât cu a numărului l . De aceea, rezultă regula conform căreia, o stare cu o valoare mai mare a numărului n are mai multă energie, indiferent de valoarea numărului l .

La un atom aflat în starea de bază (ne-excitată), electronii ar trebui să fie pe nivelele energetice disponibile pentru ei, nivele care au cea mai puțină energie. De aceea, s-ar părea că la orice atom aflat în starea de bază, toți electronii ar trebui să fie în starea $1s$ ($n = 1, l = 0$), iar termenii fundamentali ai tuturor atomilor trebuie să fie de tipul termenilor S ($L = 0$). Experimentele demonstrează că nu este mereu așa.

Se pot explica tipurile de termeni observați, după cum urmează. În conformitate cu una dintre legile mecanicii cuantice, numită principiul de excluziune al lui Pauli (lege numită așa în cinstea descoperitorului, un fizician austriac Wolfgang Pauli, 1900 - 1958), același atom (sau oricare alt sistem cuantic) nu poate conține doi electroni care au același set de patru numere cuantice n, l, m_l și m_s . Cu alte cuvinte, doi electroni nu se pot afla simultan în aceeași stare.

S-a demonstrat în secțiunea 5.1 că n^2 stări diferite prin valorile lui l și m_l , corespund unui anumit n . Numărul cuantic m_s poate lua două valori: $\pm 1/2$. Prin urmare, nu mai mult de $2 n^2$ electroni pot fi în stări cu o anumită valoare n într-un atom:

Numărul cuantic n	1	2	3	4	5.....
Numărul maxim posibil					
de electroni într-o stare.....	2	8	18	32	50.....

Shell	n	l	m_l	m_s	Subshell	Shell	n	l	m_l	m_s	Subshell
K	1	0	0	$\uparrow\downarrow$	$K (1s)$	N	4	0	0	$\uparrow\downarrow$	$N_1 (4s)$
L	2	0	0	$\uparrow\downarrow$	$L_1 (2s)$			1	-1 0 +1	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$N_2 (4p)$
		1	-1 0 +1	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$L_2 (2p)$			2	-2 -1 0 +1 +2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$N_3 (4d)$
M	3	0	0	$\uparrow\downarrow$	$M_1 (3s)$			3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$N_4 (4f)$
		1	-1 0 +1	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$M_2 (3p)$						
		2	-2 -1 0 +1 +2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$M_3 (3d)$						

Tabelul 5.2

Setul de electroni care au valori identice ale numărului cuantic n formează un **strat**. Straturile sunt în continuare descompuse în substraturi care diferă prin valoarea numărului cuantic l . Ținând cont de valoarea lui n , straturile au primit simboluri împrumutate din spectroscopia cu raze X:

Numărul cuantic n 1 2 3 4 5 6 7....
 Simbolul stratului.....K L M N O P Q.....

Divizarea stărilor posibile ale unui electron dintr-un atom în straturi și substraturi este prezentată în tabelul 5.2, în care simbolurile $\uparrow\downarrow$ au fost folosite în locul denumirilor/notațiilor care folosesc $m_s = \pm 1/2$. Substraturile, așa cum este indicat în tabel, pot fi notate în două moduri (de exemplu L_1 sau $2s$).

Un substrat completat în totalitate, este caracterizat de egalitatea cu zero a momentelor unghiulare totale de spin și orbitale ($L = 0, S = 0$). În plus, momentul unghiular al unui astfel de substrat este egal cu 0 ($J = 0$). Să ne convingem pentru exemplificare, că acest aspect este adevărat pentru substratul $3d$. Spinul tuturor celor 10 electroni din acest substrat se compensează unul cu celălalt în perechi, și prin urmare $S = 0$. Numărul cuantic al proiecției momentului unghiular orbital rezultat M_L al acestui

substrat pe axa z are o singură valoare $m_L = \Sigma m_l = 0$. Prin urmare, L este de asemenea zero, $L = 0$.

Astfel, când determinăm L și S ale unui atom, nu trebuie acordată atenție substraturilor completate.

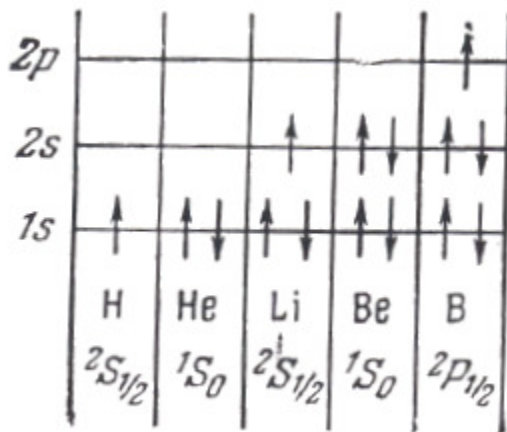
5.10 Sistemul periodic de elemente al lui Mendeleev.

Principiul lui Pauli oferă o explicație a repetării periodice a proprietăților unor atomi. Să vedem cum este construit **sistemul periodic al elementelor** descoperit de chimistul rus Dmitri Mendeleev (1834 - 1907). Trebuie să începem cu atomul de hidrogen care are 1 electron. Fiecare atom care urmează, este obținut prin creșterea sarcinii nucleului atomului precedent cu o unitate și adăugarea unui electron, pe care-l vom plasa în starea cu cea mai mică energie accesibilă pentru el, în conformitate cu principiul lui Pauli.

Atomul de hidrogen are un electron 1-s în starea de bază cu o orientare arbitrară a spinului său. Numerele cuantice ale atomului au valorile $L = 0$, $S = 1/2$, $J = 1/2$. Prin urmare, termenul fundamental al atomului de hidrogen, are forma $^2S_{1/2}$.

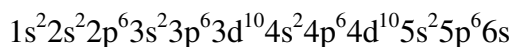
Dacă creștem sarcina nucleului atomului de hidrogen, cu o unitate și adăugăm un alt electron, obținem atomul de heliu. Ambii electroni din acest atom pot fi în stratul K, dar cu o orientare antiparalelă a spinului lor. Așa numita **configurație electronică** a atomului, poate fi scrisă ca $1s^2$ (doi electroni 1s). Termenul fundamental va fi 1S_0 ($L = 0$, $S = 0$, $J = 0$).

Umplerea stratului K se termină la atomul de heliu. Al treilea electron al atomului de litiu poate ocupa doar nivelul 2s (fig. 5.19). Se obține configurația electronică $1s^2 2s$. Starea de bază este caracterizată de $L = 0$, $S = 1/2$, $J = 1/2$. De aceea, $^2S_{1/2}$ va fi termenul fundamental, ca și la atomul de hidrogen. Al treilea electron al atomului de litiu, ocupând un nivel energetic mai ridicat decât al celorlalți doi electroni, este legat de nucleul atomului mai slab decât aceștia. Prin urmare, determină proprietățile optice și chimice ale atomului.



La al patrulea element, beriliul, substratul 2s este umplut în totalitate. La următoarele 6 elemente (B, C, N, O, F și Ne), substratul 2p este umplut cu electroni. Prin urmare, atomul de neon, are straturile în totalitate umplute, K cu doi electroni și L cu 8 electroni, formând un sistem stabil, ca acela al heliului. Asta explică proprietățile specifice ale gazelor inerte (nobile).

Procesul de completare a straturilor electronice al primelor 36 de elemente ale sistemului periodic, este prezentat în tabelul 5.3. Al 11-lea element, sodiul, în plus față de straturile K și L umplute, are un electron în substratul 3s. Configurația electronică are forma $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Aici, $^2S_{1/2}$ este termenul fundamental. Electronul 3s este legat de nucleu cu o forță mai slabă decât a tuturor celorlalți electroni și reprezintă valența sau electronul optic. În această conexiune, proprietățile optice și chimice ale sodiului sunt similare cu acelea ale litiului. Starea de bază a electronului optic, din atomul de sodiu este caracterizată de valoarea $n = 3$. Acesta este exact aspectul care explică circumstanța în care în diagrama nivelelor atomice ale sodiului (fig 5.6) nivelul de bază este indicat de numărul 3. Trebuie să notăm că atomul de cesiu are următoarea configurație electronică a stării de bază:



Prin urmare, electronul său optic în starea de bază are $n = 6$. Astfel, nivelele din fig. 5.7 sunt marcate corespunzător.

La elementele care urmează după sodiu, substraturile 3s și 3p sunt populate / umplute normal. Substratul 3d și configurația sa generală asociată se află pe o energie mai ridicată decât substratul 4s, din punct de vedere energetic. Din acest punct de vedere, este posibil ca în ciuda faptului că umplerea stratului M nu este completată în întregime, să înceapă umplerea stratului N. Substratul 4p este deja mai ridicat decât 3d, astfel încât, după 4s se umple substratul 3d.

Element	K	L		M			N		Fundamental term
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	
1H	1	—	—	—	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$
2He	2	—	—	—	—	—	—	—	1S_0
3Li	2	1	—	—	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$
4Be	2	2	—	—	—	—	—	—	1S_0
5B	2	2	1	—	—	—	—	—	$^2P_{1/2}$
6C	2	2	2	—	—	—	—	—	3P_0
7N	2	2	3	—	—	—	—	—	$^4S_{3/2}$
8O	2	2	4	—	—	—	—	—	3P_2
9F	2	2	5	—	—	—	—	—	$^2P_{3/2}$
10Ne	2	2	6	—	—	—	—	—	1S_0
11Na	2	8	—	1	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$
12Mg	2	8	—	2	—	—	—	—	1S_0
13Al	2	8	—	2	1	—	—	—	$^2P_{1/2}$
14Si	2	8	—	2	2	—	—	—	3P_0
15P	2	8	—	2	3	—	—	—	$^4S_{3/2}$
16S	2	8	—	2	4	—	—	—	3P_2
17Cl	2	8	—	2	5	—	—	—	$^2P_{3/2}$
18Ar	2	8	—	2	6	—	—	—	1S_0
19K	2	8	—	8	—	—	1	—	$^2S_{1/2}$
20Ca	2	8	—	8	—	—	2	—	1S_0
21Sc	2	8	—	8	1	—	2	—	$^2D_{3/2}$
22Ti	2	8	—	8	2	—	2	—	3F_2
23V	2	8	—	8	3	—	2	—	$^4F_{3/2}$
24Cr	2	8	—	8	5	—	1	—	7S_3
25Mn	2	8	—	8	5	—	2	—	$^6S_{5/2}$
26Fe	2	8	—	8	6	—	2	—	5D_4
27Co	2	8	—	8	7	—	2	—	$^4F_{9/2}$
28Ni	2	8	—	8	8	—	2	—	3F_4
29Cu	2	8	—	8	—	10	1	—	$^2S_{1/2}$
30Zn	2	8	—	8	—	10	2	—	1S_0
31Ga	2	8	—	8	—	10	2	1	$^2P_{1/2}$
32Ge	2	8	—	8	—	10	2	2	3P_0
33As	2	8	—	8	—	10	2	3	$^4S_{3/2}$
34Se	2	8	—	8	—	10	2	4	3P_2
35Br	2	8	—	8	—	10	2	5	$^2P_{3/2}$
36Kr	2	8	—	8	—	10	2	6	1S_0

Tabelul 5.3

Nivelele electronice ale tuturor atomilor sunt construite cu abateri similare de la secvența normală care se repetă din când în când. Configurații electronice similare (de exemplu 1s, 2s, și 3s) se repetă periodic peste substraturilor umplute complet. Acest aspect justifică repetarea periodică a proprietăților optice și chimice ale atomilor.

La stabilirea termenilor posibili pentru o anumită configurație electronică, trebuie să ținem cont de faptul că principiul lui Pauli nu permite toate combinațiile posibile ale valorilor lui L și S care rezultă din configurație. De exemplu, pentru configurația np^2 (doi electroni cu numărul cuantic principal n și $l = 1$), valorile posibile ale lui L sunt 0, 1, 2, în timp ce S poate avea valorile 0 și 1. Prin urmare, sunt posibili următorii termeni:

$${}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D \quad (5.59)$$

Pe de altă parte, în conformitate cu principiul lui Pauli, sunt posibili doar termenii pentru care valorile a cel puțin unul dintre numerele cuantice m_l și m_s pentru electroni echivalenți (adică electroni cu același n și l) nu coincid. Termenul 3D , de exemplu, nu satisface aceste cerințe. Într-adevăr, $L = 2$ semnifică că momentele unghiulare orbitale ale electronilor sunt „paralele”, și în consecință, valorile lui m_l pentru acești electroni vor coincide. Similar, $S = 1$ semnifică că spinul electronilor este de asemenea „paralel” și astfel, și valorile lui m_s coincid. Prin urmare, toate cele patru numere cuantice (n, l, m_l și m_s) sunt identice pentru ambii electroni, aspect care contrazice principiul lui Pauli. Astfel, termenul 3D într-un sistem cu doi electroni echivalenți nu poate fi realizat.

m_l			$m_L = \sum m_l$	$m_S = \sum m_s$	
+1	0	-1			
↑↓			+2	0	A
↑	↑		+1	+1	B
↑	↓		+1	0	A
↓	↑		+1	0	B
↓	↓		+1	-1	B
↑		↑	0	+1	B
↑		↑	0	0	A
↑		↑	0	0	B
↑		↑	0	-1	B
↑	↑↓		0	0	C
↑	↑		-1	+1	B
↑	↑		-1	0	A
↑	↓		-1	0	B
↑	↓		-1	-1	B
↑	↓	↑	-2	0	A

Tabelul 5.4

Pentru stabilirea termenilor electronilor echivalenți care sunt permisi de principiul lui Pauli, se folosește următoarea procedură: valorile lui m_s sunt indicate prin săgeți (o săgeată îndreptată în sus semnifică $m_s = +1/2$, și o săgeată îndreptată în jos semnifică $m_s = -1/2$) în coloanele unui tabel care are drept cap de tabel valorile lui m_l pentru un electron luat în mod individual (vz. tabelul 5.4, creat pentru doi electroni p, echivalenți). Tabelul

conține toate combinațiile valorilor m_l și m_s pentru ambii electroni permiși de principiul lui Pauli. Atunci când ambele săgeți intră într-o coloană (fapt care semnifică că m_l este același pentru ambii electroni), ele sunt opuse în mod direct (m_s trebuie să fie diferit). În următoarele două coloane ale tabelului, am introdus valorile numerelor cuantice m_l și m_s egale cu suma algebrică a numerelor m_l și m_s , asociată unei combinații date. Setul de valori permise ale lui m_l și m_s ne permite să stabilim combinațiile permise ale valorilor lui L și S . Un set de acest gen, marcat prin litera A în ultima coloană a tabelului, corespunde combinației $L = 2, S = 0$, adică termenului 1D ; al doilea set, marcat cu litera B, corespunde valorilor $L = 1, S = 1$, adică termenului 3P , și, la sfârșit, setul marcat cu litera C corespunde la $L = 0$ și $S = 0$, adică termenului 1S . Astfel, din 6 termeni formali posibil, indicați în expresia (5.59), doar trei nu contrazic principiul lui Pauli, și anume, $^1S, ^3P, ^1D$, în care termenul 3P fiind un triplet - se despică în componentele $^3P_2, ^3P_1$, și 3P_0 . Acum, se pune întrebarea, care dintre termenii:

$$^1S_0, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1D_2 \quad (5.60)$$

corespunde stării de bază, adică stării cu cea mai mică energie. Răspunsul la această întrebare este dat de două legi empirice ale lui **Hund**:

1. Dintre termenii care aparțin unei anumite configurații electronice, termenul cu cea mai mare posibil valoare a lui S și cu cea mai mare posibil valoare a lui L la acest S , va avea cea mai redusă energie.
2. Multipletele formate de către electronii echivalenți sunt **normale** (asta semnifică că energia stării crește cu creșterea lui J) dacă nu mai mult de o jumătate din substrat este umplută, și sunt **inversate** (energia se diminuează cu creșterea lui J) dacă mai mult de jumătate din substrat este umplută.

Din a doua regulă a lui Hund, rezultă că atunci când nu mai mult de jumătate din strat este umplută, componenta multipletului cu $J = |L - S|$ are cea mai redusă energie, altfel, componenta cu $J = L + S$ are o astfel de energie.

În conformitate cu prima regulă a lui Hund, unul dintre termenii P dintre aceia dați în (5.60) trebuie să aibă cea mai redusă energie (S este cel mai mare dintre acești termeni). Cu configurația np^2 , substratul p este umplut la doar o treime din capacitate, adică mai puțin de jumătate. Prin urmare, conform celei de-a doua reguli a lui Hund, termenul cu cea mai redusă valoare a lui J , adică termenul 3P_0 are cea mai redusă energie. Este exact acest termen care este cel fundamental pentru configurația np^2 (vz. 6C, 14Si și 32Ge în tabelul 5.3).

5.11 Spectrele de raze X

Deja am consemnat în secțiunea 2.1 că există două tipuri de radiații de raze X, radiația de frânare și radiația caracteristică. Dacă energiile electronilor care bombardează anticatodul nu sunt prea mari, doar radiația de frânare este observată, care are un spectru continuu și nu depinde de materialul din care e realizat anticatodul. Atunci când energia

electronului de bombardament devine suficient de mare pentru a scoate electroni din straturile interioare ale unui atom, linii ascuțite ale radiației caracteristice încep să apară în fundalul dat de radiația de frânare. Frecvențele acestor linii depind de natura substanței din care e realizat anticatodul (acesta fiind și motivul pentru care radiația se numește caracteristică).

Spectrele de raze X sunt remarcabile pentru că sunt caracterizate de o anumită simplitate. Ele sunt compuse din câteva serii, notate prin literele K, L, M, N și O. Fiecare serie conține un număr mic de linii desemnate în ordinea crescătoare a frecvențelor prin litere subscrise α , β , γ , (K_α , K_β , K_γ ,; L_α , L_β , L_γ ,, etc.). Spectrele diferitelor elemente au o natură similară. La creșterea numărului atomic Z , întregul spectru de raze X doar se deplasează spre lungimi de undă mai mici, fără a-și schimba structura (fig. 5.20). Explicația este dată de faptul că spectrele de raze X sunt produse de tranzițiile electronilor din straturile interioare ale atomilor iar aceste părți au o structură similară. O diagramă care prezintă cum spectrele de raze X sunt produse, este dată în figura 5.21. Excitarea atomului constă în îndepărtarea unuia dintre electronii din interior. Dacă unul dintre cei doi electroni ai unui strat K este eliminat, atunci poziția eliberată poate fi ocupată de un electron din straturile exterioare (L, M, N, etc). Aici, se produce o serie K. Alte serii apar într-o manieră similară. Serii K sunt urmate mereu de alte serii pentru că, atunci când liniile sale sunt emise, se eliberează nivele în straturile L, M, etc., care la rândul lor, vor fi umplute de electroni din straturile superioare.

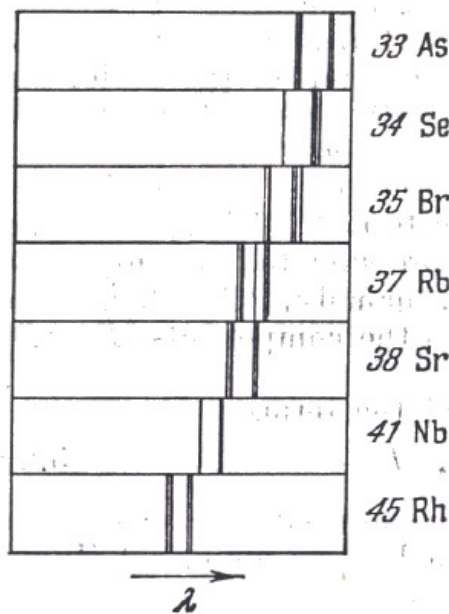


Figura 5.13

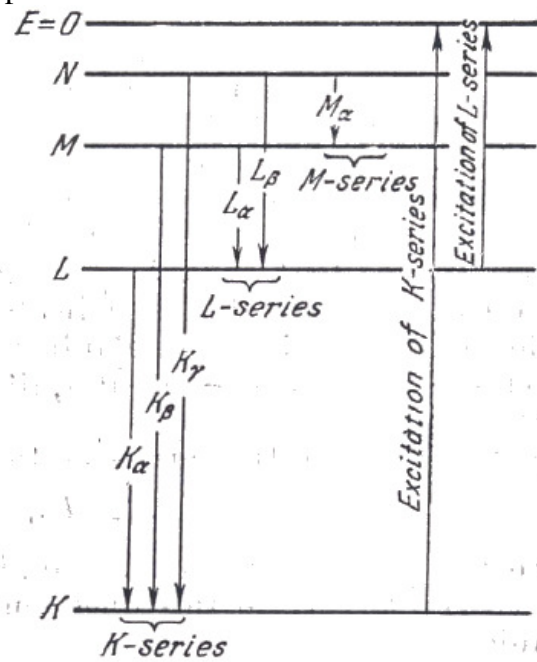


Figura 5.14

Fizicianul englez Henry Moseley (1887-1915) a stabilit în 1913 o lege care leagă frecvențele liniilor din spectrul de raze X cu numărul atomic Z al elementului care le emite. În conformitate cu această lege, frecvențele liniei K_α pot fi reprezentate de formula

$$\omega_{K\alpha} = R (Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

(R este constanta Rydberg), a liniei $K\beta$ prin formula

$$\omega_{K\beta} = R (Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

a liniei $L\alpha$ prin formula

$$\omega_{L\alpha} = R (Z - 7.5)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

și așa mai departe. Toate aceste formule au forma

$$\omega = R (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Legea lui Moseley este de regulă exprimată prin formula

$$\sqrt{\omega} = C (Z - \sigma)$$

(C și σ sunt constante) și are următorul enunț: rădăcina pătrată a frecvenței este o funcție liniară cu numărul atomic Z.

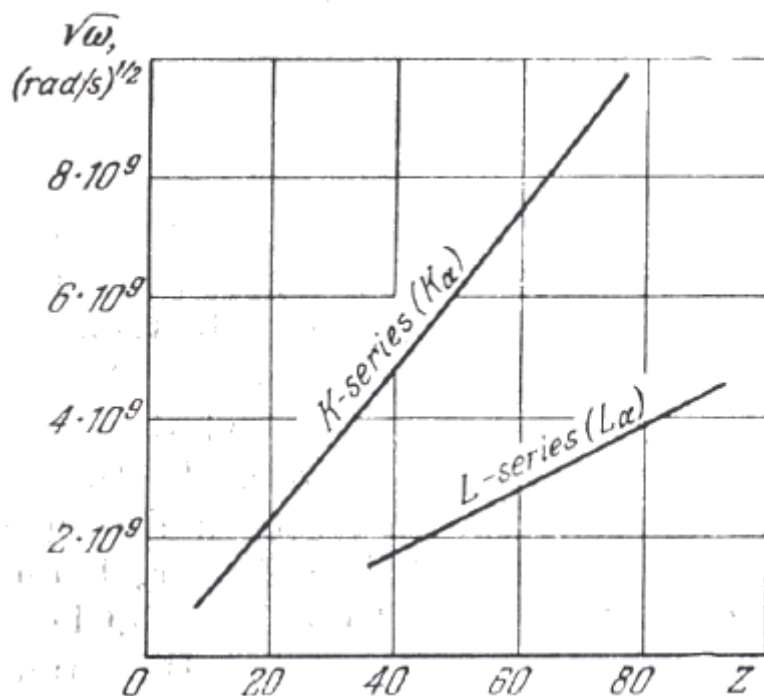


Figura 5.15

Figura 5.15 prezintă grafic $(\omega)^{1/2}$ față de Z , grafic care este obținut pe cale experimentală pentru liniile K_α și L_α . Aceste grafice permit observarea preciziei cu care legea Mosely este urmată. O examinare atentă va dovedi că graficul pentru linia K_α nu este în totalitate liniar.

Legea lui Moseley face posibil să stabilim exact numărul atomic al unui element dat, din măsurarea lungimii de undă a liniei de raze X. Această lege a avut un rol important în aranjarea elementelor în tabelul periodic.

Moseley a dat o explicație teoretică simplă pentru legea pe care a descoperit-o. El a notat că liniile cu frecvența determinată de formula (5.61) coincid cu liniile emise în urma tranziției unui electron în câmpul de sarcină $(Z - \sigma)e$ de la nivelul notat cu n_2 la cel notat cu n_1 . Este ușor de înțeles semnificația constantei σ : electronii care efectuează tranziții la emisia de raze X sunt sub acțiunea nucleului a cărui atracție este slăbită într-o oarecare măsură de acțiunea altor electroni din jurul său. Este exact acest așa numit efect de ecranare sau acțiune de protejare, care este exprimată din nevoia de a substrage o anumită cantitate σ , numită constanta de ecranare, de Z .

Trebuie să notăm că ecuația (5.61) este bazată pe presupunerea că σ -constanta de ecranare are aceeași valoare pentru ambii termeni. În realitate, ecranarea de exemplu, pentru termenul K va fi mai slabă decât pentru termenul L, pentru că un electron în stratul L este ecranat de ambii electroni din stratul K. În plus, ceilalți electroni ai stratului L joacă un anumit rol în ecranare, în vreme ce un electron al stratului K este ecranat doar de celălalt electron al stratului K. Formula (5.61) se poate scrie mai strict sub forma:

$$\omega = R \left\{ \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n_1^2} - \frac{(Z - \sigma_2)^2}{n_2^2} \right\} \quad 5.61$$

5.12 Efectul Zeeman

Prin efect Zeeman se înțelege desplicarea nivelelor de energie în urma acțiunii unui câmp magnetic asupra atomului. Desplicarea nivelelor are ca urmare desplicarea liniilor spectrale în componente. Această desplicare a fost descoperită în 1896 de fizicianul olandez Pieter Zeeman.

O explicație cantitativă a acestui efect a fost dată de Lorentz pe baza teoriei electronice, însă o explicație riguroasă este dată cu ajutorul mecanicii cuantice.

Vom considera cazul simplu (sau normal) al efectului Zeeman când avem de-am face cu o despicare în trei linii.

Experimentul arată că dacă o sursă de atomi (singlet) care emite un spectru de linii se introduce într-un câmp magnetic (între poliul unui magnet) are loc o despicare a liniilor spectrale în mai multe componente ce au frecvențele situate simetric față de frecvența inițială. În cazul simplu la observarea după o direcție perpendiculară pe direcția câmpului magnetic (efect transversal) se constată că linia inițială se despică în trei componente. Componenta π are aceeași frecvență ω_0 ca și linia inițială și este polarizată liniar într-un plan care cuprinde vectorul \vec{B} al câmpului magnetic, în timp ce componentele σ sunt deplasate față de frecvența inițială cu cantitatea $\pm \Delta\omega$ proporțională cu B și sunt polarizate într-un plan perpendicular pe \vec{B} . Dacă observația se face pe direcția câmpului (efect longitudinal), componenta π nu apare, iar componentele σ sunt polarizate circular. Efectul simplu apare numai pentru liniile care provin din tranzițiile de singlet (S (numărul cuantic de spin)=0)

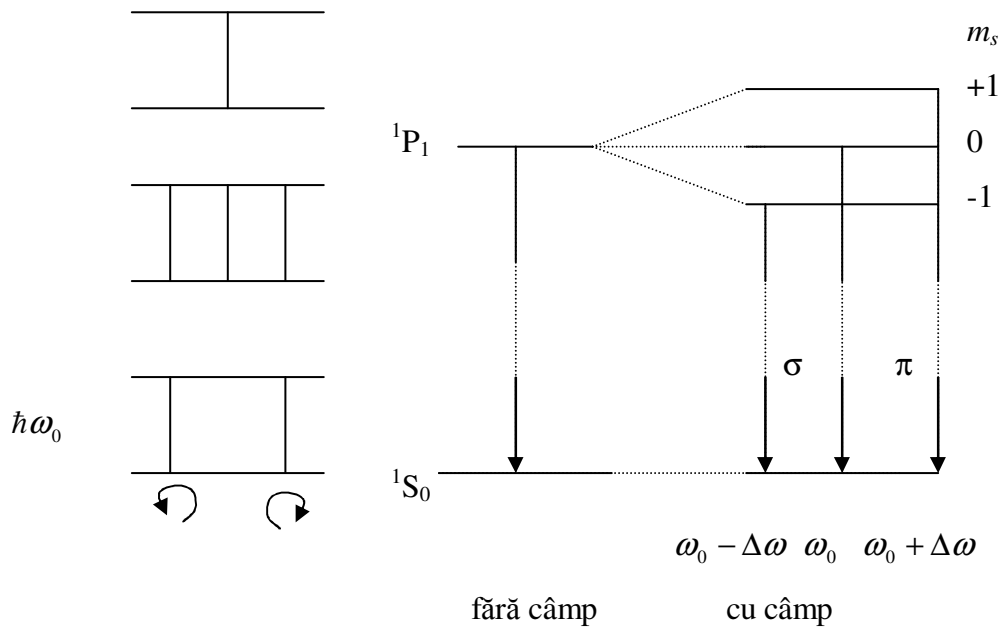


Fig. 5.15 Despicarea nivelului 1P_1 (singlet) ca urmare a aplicării unui câmp magnetic de inducție B .

Efectul de mai sus a fost observat când liniile inițiale nu au o structură fină (singleți). Pentru liniile ce au o structură fină numărul de componente este mai mare, iar efectul se numește efect Zeeman complex sau anormal.

În cazul liniei 5896 Å (${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$) din dubletul sodiului situația este cea din figura 5.17:

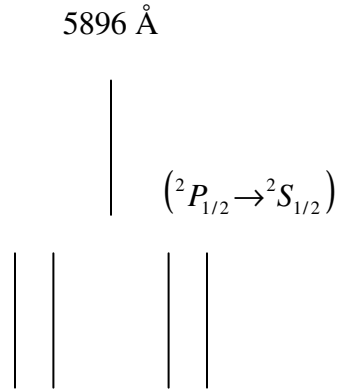


Fig. 5. 17 Despicarea nivelului excitat al atomului ${}^2P_{1/2}$ (dublet) aflat într-un câmp magnetic.

Dăm în continuare explicația fenomenului Zeeman în cazul câmpurilor slabe, când se admite că între momentul orbital rezultat I și momentul de spin rezultat se menține un cuplaj normal, prezența câmpului magnetic fiind tratată ca o perturbație mică.

Din punct de vedere clasic unui sistem cu moment magnetic \mathcal{M} aflat într-un câmp magnetic \bar{B} se exercită un cuplu $\bar{C} = \bar{M} \times \bar{B}$. Energia de interacțiune este deci:

$$W = \int \mathcal{M} B \sin \theta d\theta = -\mathcal{M} B \cos \theta + const = -\mathcal{M}_z B + const$$

(am considerat $B_x = B_y = 0, B_z = B$).

Operatorul cuantic al energiei perturbatoare va fi:

$$\hat{W} = -\hat{\mu}_z B$$

$$\text{Din } \begin{cases} \mathcal{M}_z = -g\mu_B m_l \\ l_z = m_l \hbar \end{cases} \Rightarrow \left| \frac{\mu_z}{l_z} \right| = \frac{g}{\hbar} \mu_B, \text{ deci}$$

$$\hat{W} = +g \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot B \hat{l}_z.$$

Dacă se notează cu \bar{H}_0 hamiltonianul sistemului neperturbat, după aplicarea câmpului magnetic vom avea:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W},$$

iar ecuația Schrödinger atemporală se va scrie:

$$\hat{H}\Psi = \hat{H}_0\Psi + \hat{W}\Psi = W\Psi. \quad (\text{A})$$

$$\text{În absența perturbației: } \hat{H}_0\Psi = W_0\Psi \quad (\text{B})$$

W_0 fiind valorile proprii ale lui \hat{H}_0 .

Deoarece $\hat{l}_z\Psi = m_l\hbar\Psi$ urmează că:

$$\hat{W}\Psi = +g \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{l}_z\Psi = +m_l g \mu_B B \Psi = m_l g \frac{\hbar}{2m} B \Psi \quad (\text{C})$$

Introducând (B) și (C) în (A) rezultă

$$W = W_0 + m_l g \frac{\hbar}{2m} B.$$

Numărul cuantic magnetic este supus regulii $\Delta m_j = 0, \pm 1$.

Efectul Pachen-Back (1921). În câmpuri magnetice foarte intense avem o rupere a cuplajului \bar{L}, \bar{S} , iar efectul Zeeman complex se transformă într-un efect Zeeman simplu.

Efectul Stark. Se referă la despicarea liniilor în câmp electric.

Teoria benzilor de energie în cristale

Electronii de valență într-un cristal nu au o mișcare în întregime liberă – câmpul periodic al rețelei acționând asupra lor. Ca rezultat spectrul valorilor posibile ale energiei se rupe într-un număr de benzi permise și interzise.

Vom prezenta în continuare modelul benzilor de energie bazat pe anumite simplificări.

Variația periodică a potențialului electronului în cristal este prezentată în figura 1.

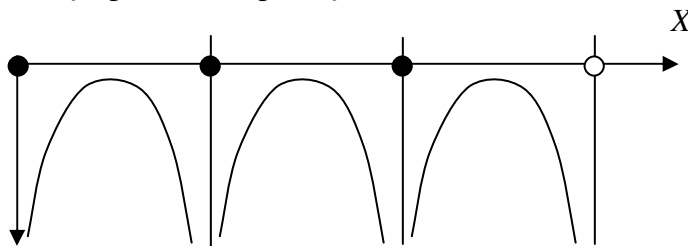


Figura 1

Se observă că electronul se mișcă în câmpul periodic al rețelei cristaline, satisfăcând lipsa de electroni a ionilor pe lângă care trece fără a fi legat. Un astfel de electron se numește cuasiliber. Câmpul electric al rețelei poate fi prezentat sub forma

$$V = V(x + na)$$

Pentru electronii suficient de puternic legați de atomi energia potențială va fi scrisă sub forma:

$$V = V_a + \delta V$$

unde V_a este energia electronilor în atomii izolați. Într-un cristal V_a este o funcție periodică cu o perioadă egală cu parametrul rețelei, deoarece există o recurență în valoarea energiei când electronul se mișcă de la un atom la altul.

δV reprezintă o corecție care se face având în vedere efectele atomilor alăturați pe energia electronilor.

Dacă se neglijează corecția δV , aceasta fiind aproximația de ordin zero, se poate considera că descrierea stării electronului se realizează prin $\Psi = \Psi_a$, iar energia este $W = W(n, l)$ ceea ce corespunde cazului unui electron aparținând unui atom izolat. n și l sunt numerele cuantice principal și orbital, care determină energia electronului în atom.

Diferența între un cristal și un atom izolat este că într-un atom izolat un nivel de energie specificat $W(n, l)$ este unic, dar într-un cristal alcătuit din N atomi sunt N astfel de nivele. Cu alte cuvinte fiecare nivel de energie într-un atom izolat este de N ori degenerat într-un cristal. O astfel de degenerescență se numește transpozițională.

Vom estima corecția δV în energia potențială. Dacă atomii izolați sunt puși împreună să formeze rețeaua, fiecare atom suferă câmpul vecinilor cu care interacționează. Astfel de interacții duc la degenerescență transpozițională. Fiecare nivel nedegenerat se despică în N subnivele formând o bandă de energie.

Pentru a stabili distribuția energiei electronilor dintr-un cristal tratăm cazul cel mai simplu al unei rețele unidimensionale – modelul Kronig-Penney.

Modelul se referă la un electron ce se mișcă într-o succesiune de gropi de potențial de adâncime V_0 și de lățime c despărțite prin pereți de grosime b . Fiecărui ion din rețea îi corespunde o astfel de groapă, încât a este chir constanta rețelei.

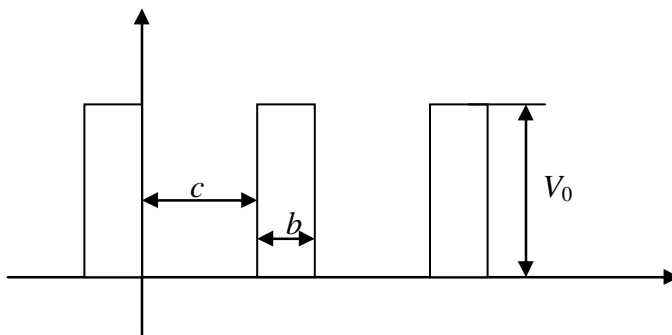


Fig.2

Starea unui electron cu energia W mai mică decât înălțimea barierei situat în câmpul rețelei, în aproximația de ordin zero, este descrisă de ecuația Schrödinger:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(W - V)\Psi = 0$$

Pentru regiunea I $0 < x < c$, $V=0$ deci

$$\Psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad (2)$$

unde $k_1 = \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2}}$

iar pentru regiunea a II-a $-b < x < 0$ $V=V_0$

$$\Psi_2(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \quad (3)$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - W)}{\hbar^2}}$$

Fizicianul american Felix Bloch a arătat că soluția ecuației Schrödinger cu cazul unui potențial periodic are forma:

$$\Psi_k = u_k(r) \exp(ikr)$$

unde $u_k(r)$ este o funcție ce are periodicitatea potențialului, adică a rețelei.

Este necesar, așadar ca soluțiile determinate de (2) și (3) să fie funcții de tip Bloch, adică

$$\Psi_1(x) = u_1(x)e^{ikx} \text{ și } \Psi_2(x) = u_2(x)e^{ikx}$$

Se obține:

$$u_1(x) = Ae^{i(k_1-k)x} + Be^{-i(k_1+k)x}$$

$$u_2(x) = Ce^{(k_2-ik)x} + De^{-(k_2+ik)x}$$

Coefficienții A , B , C , D se determină din condiția de continuitate a funcției $u(x)$ și a primei derivate a ei în punctele unde potențialul se schimbă brusc, precum și din condiția de periodicitate.

Din continuitatea lui $u(x)$ la $x=0$ se obține

$$A+B=C+D,$$

iar din continuitatea lui $\frac{du}{dx}$:

$$Ai(k_1 - k) - Bi(k_1 + k) = C(k_2 - ik) - D(k_2 + ik)$$

Din periodicitate:

pentru $u(x)$

$$Ae^{(-ik+ik_1)c} + Be^{(-ik-ik_1)c} = Ce^{(-ik+k_2)(-b)} + De^{(-ik-k_2)(-b)}$$

pentru $\frac{du(x)}{dx}$

$$A(-ik + ik_1)e^{(-ik+ik_1)c} + B(-ik - ik_1)e^{(-ik-ik_1)c} =$$

10

Pentru ca sistemul să fie compatibil este necesar ca determinantul să fie nul. Se obține:

$$\frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1k_2} (\sinh k_2b) \sin k_1c + \cosh k_2b \cos k_1c = \cos(c+b)k$$

Problema se simplifică dacă se consideră grosimile barierelor de potențial tinzând la zero, iar înălțimile tinzând la infinit, încât bV_0 să rămână constant (când $b \rightarrow 0$, $V_0 \rightarrow \infty$)

$$k_2 \gg k_1$$

$$V_0 \gg W$$

$$\sinh k_2 b = \frac{e^{k_2 b} - e^{-k_2 b}}{2}$$

Ecuția devine:

$$\frac{1}{k_1} \left(\frac{m(V_0 b)}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sin k_1 c + \cos k_1 c = \cos kc \quad (4)$$

Ecuția (4) este de forma

$$F(k_1 c) = \cos kc \quad (5)$$

fiind o ecuație transcendentă ce leagă mărimile k_1 (proporțională cu $W^{1/2}$) de vectorul de undă k . Soluțiile ecuației (5) permit construirea funcțiilor Bloch ce descriu starea reală a electronilor.

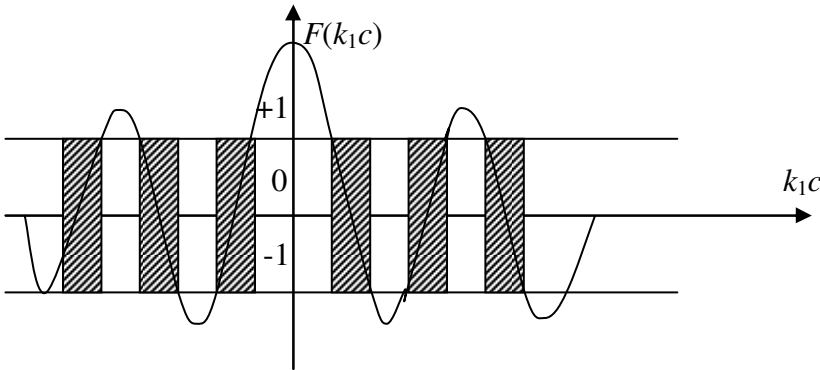


Fig. 3

Se obțin benzi permise de energie separate prin benzi interzise, având în vedere că funcția $\cos k_1 c$ nu poate lua valori decât între -1 și 1 . Se vede că pe măsură ce k_1 (deci W) crește lățimea benzilor interzise scade și cea a celor permise crește.

Cu cât produsul cbV_0 este mai mic cu atât curba $F(k_1 c)$ este mai bine cuprinsă în intervalul $(-1, 1)$ deci lățimea benzilor permise este mai mare.

Dacă cbV_0 este mare benzile interzise sunt mult mai mari, iar în locul benzilor permise se obțin stări (având în vedere că F taie perpendicular dreptele duse la -1 și $+1$). Avem astfel situația unei particule într-o groapă cu pereți infiniți.

Zona Brillouin

În aproximația electronilor liberi, dependența de energie a electronilor de numărul de undă este reprezentată în figura 4 este data de relația: $\left(W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)$

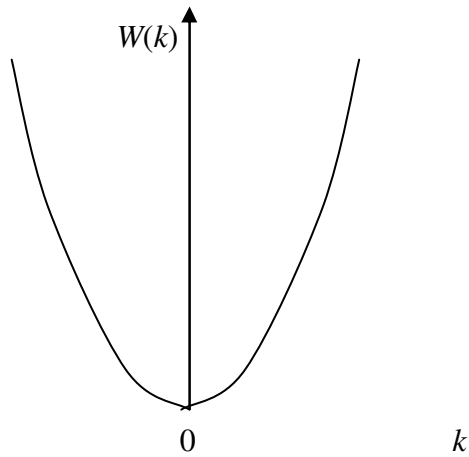


Fig. 4 Dependentă energiei electronului liber de numărul de unda

Valorile energiei formează o secvență cuasicontinuă. Graficul $W(k)$ constă din puncte discrete. Aceste puncte sunt însă atât de dense încât vizual ele alcătuiesc o curbă continuă.

Când câmpul este periodic dependența lui W de k are forma din figura 5

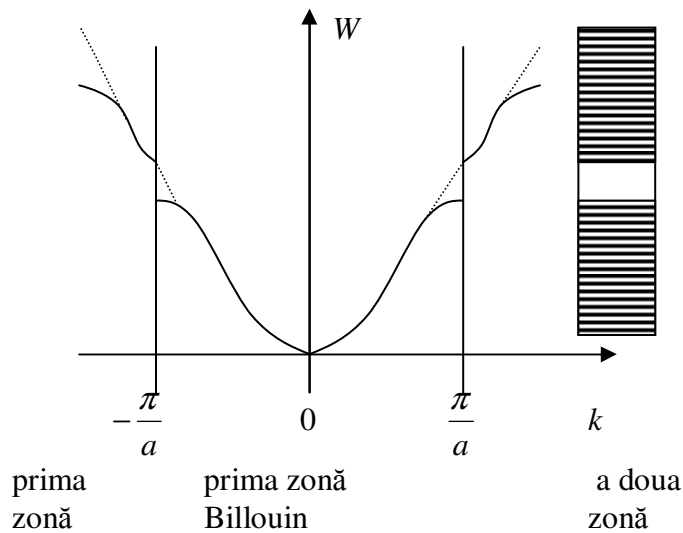


Fig. 5 Dependentă energiei electronului de numărul de unda k în cazul primelor două zone Brillouin

Se vede că există benzi în care energia se schimbă cuasicontinuu (benzi permise) ce alternează cu benzi interzise.

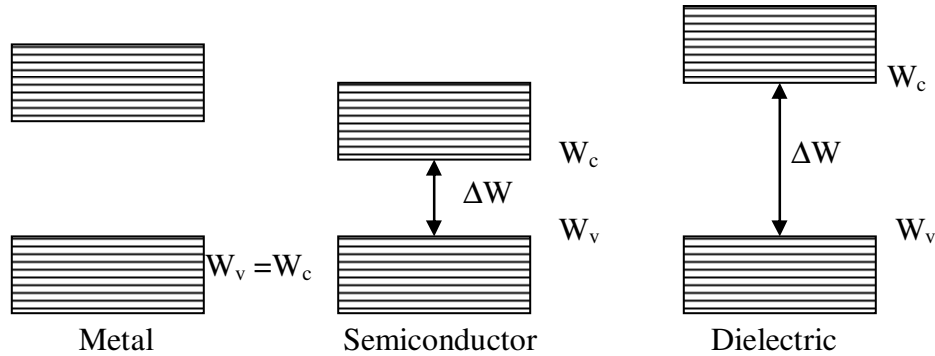
Fiecare bandă constă din nivele discrete apropiate al căror număr este egal cu numărul atomilor în cristal.

Regiunea din spațiul k în care energia electronului se schimbă cuasicontinuu se numește zonă Brillouin. În figura de mai sus sunt prezentate zonele pentru un cristal

unidimensional. S-a văzut deci că spectrul valorilor posibile ale energiei electronilor de valență într-un cristal este împărțit într-un număr de benzi permise și interzise. Lățimea benzilor nu depinde de dimensiunile cristalului. Însă numărul de atomi într-un cristal determină numărul nivelelor dintr-o bandă. Lățimea benzilor permise are valoarea de ordinul a zeci de eV. Dacă un cristal are 10^{23} atomi, atunci distanță între nivele alăturate bandă este în jur de 10^{-23} eV.

Pe fiecare nivel se pot afla doi electroni cu spin opus.

Existența benzilor de energie face posibilă explicarea existenței metalelor, semiconductorilor și dielectricilor.



Banda formată din nivele pe care electronii sunt în starea de bază este banda de valență. La zero absolut electronii de valență umplu nivelele cele mai de jos în perechi.

Benzile mai înalte sunt fără electroni.

În cazul metalului electronii umplu banda de valență parțial. Cu energii suficient de mici ($10^{-23} - 10^{-22}$ eV) ei se vor transfera pe nivele mai ridicate.

Energia de mișcare termică este de 10^{-4} eV la 1K. Deci la temperaturi apropiate de zero absolut electronii se transferă în direcție opusă acestui câmp și se transferă pe nivele superioare. Energia adițională datorată acțiunii unui câmp electric asupra electronului este suficientă pentru a transfera electronii pe nivele superioare. În consecință electronii sunt accelerați de un câmp

Banda de valență la un metal se numește și bandă de conducție.

Presupunem aplicat un câmp \mathcal{E} cristalului. Câmpul acționează asupra electronului cu $F=q\mathcal{E}$ care duce la o schimbare a vitezei. Deoarece accelerația sau frânarea produc o schimbare a energiei electronului, aceasta este echivalentă cu tranziția electronului de la o stare la altă stare energetică.

În cazurile *b* și *c* nivelele benzii de valență sunt pline cu electroni. Pentru a crește energia electronului este necesar să se dea o importantă cantitate de energie mai mare decât energia benzii interzise.

În aceste condiții proprietățile electrice ale cristalelor sunt determinate de lățimea benzii interzise ΔW .

Dielectricii includ solide cu benzi interzise mari. Pentru dielectric $W_g > 3$ eV.

Pentru diamant $W_g = 5,2$ eV.

Semiconductorii au benzi relativ înguste $W_g \leq 1$ eV.

Pentru germaniu $W_g = 0,66$ eV

Pentru siliciu $W_g = 1,08$ eV

Dinamica electronilor în rețeaua cristalină. Masa efectivă

Numărul de undă k este legat de impulsul unui electron prin ecuația $p = \hbar k$.

Dacă se substituie k în relația de incertitudine $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ se obține

$$\Delta k \Delta x \sim 1$$

Se vede că dacă vectorul k este determinat, poziția electronului în cristal va fi complet nedeterminată. Dinamica electronului se referă la viteza și accelerația sa. Dar pentru a vorbi de viteză electronul trebuie localizat, cel puțin aproximativ în spațiu.

Presupunem Δk diferit de zero. Electronul va fi deci localizat în regiunea $\Delta x \sim \frac{1}{\Delta k}$.

În concordanță cu principiul superpoziției funcția de undă a unui electron poate fi reprezentată ca o suprapunere de unde plane de forma e^{ik} având valorile lui k cuprinse în intervalul Δk . Dacă Δk nu este mare, superpoziția undelor plane formează un pachet de undă. Maximul amplitudinii rezultante se deplasează cu viteza:

$$v_{gr} = \frac{d\omega}{dk} \quad (1)$$

Cum localizarea cea mai probabilă a unui electron coincide cu centrul pachetului de undă, rezultă că viteza de grup este viteza unui electron în cristal. Ținând seama de relația

$W = \hbar \omega$, și substituind ω în (1) se obține

$$v_{gr} = \frac{1}{\hbar} \frac{dW}{dk} \quad (2)$$

Urmărim comportarea unui electron aflat sub acțiunea unui câmp electric extern E impus de cristal. Asupra electronului se va exercita o forță $\bar{F} = q\bar{E}$. În timpul dt această forță va efectua lucrul $d\alpha = Fv_{gr}dt$. Introducând expresia lui v_{gr} din (2) se obține:

$$d\alpha = \frac{F}{\hbar} \frac{dW}{dk} dt \quad (3)$$

Acest lucru produce o creștere a energiei electronului în cristal: $d\alpha = dW$.

Ținând seama că $dW = \left(\frac{dW}{dk}\right)dk$ și introducând în (3) rezultă:

$$\frac{dW}{dk} dk = \frac{F}{\hbar} \frac{dW}{dk} dt$$

de unde rezultă

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar} \quad (4)$$

Accelerația electronului în cristal se obține diferențiind în timp (2)

$$\frac{dv_{gr}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dW}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2W}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt}$$

Înlocuind (4) rezultă:

$$\frac{dv_{gr}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2W}{dk^2} \frac{F}{\hbar}$$

Formula se mai scrie:

$$F = \left(\frac{\hbar^2}{d^2W}{dk^2} \right) \frac{dv_{gr}}{dt} \quad (5)$$

Comparând (5) cu legea a doua a lui Newton:

$$m \frac{dv}{dt} = F$$

se obține:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2W}{dv^2}} \quad (6)$$

Cantitatea dată de relația (6) joacă formal rolul masei față de forța $F=e\mathcal{E}$. De aceea ea este numită masă efectivă a electronului în cristal. Masa efectivă m^* poate diferi de masa actuală a unui electron, în particular ea poate lua și valori negative.

Valoarea lui m^* determină natura mișcării unui electron sub acțiunea unui câmp extern al rețelei.

Cunoscând masa m^* a unui electron se poate studia comportarea sa sub acțiunea unei forțe eE considerând electronul liber.

Urmează că relațiile obținute pentru cazul aproximației electronilor liberi sunt menținute pentru electronii ce se mișcă într-un câmp periodic, dacă se înlocuiește masa adevărată cu masa efectivă.

În particular, pentru un câmp periodic se scrie

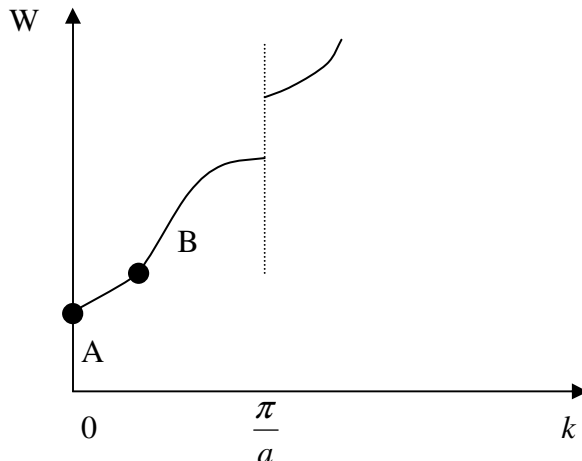
$$W = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 .$$

După o dublă diferențiere cu privire la k se obține:

$$\frac{d^2W}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m^*}$$

ceea ce concordă cu definiția lui m^* .

Să vedem cum depinde masa efectivă de “localizarea” electronului în interval de benzi cu energie permisă.



În apropierea fundului benzii (punctul A) curba diferă puțin de curba electronilor liberi deci $m^* \approx m$. În punctul de inflexiune B: $\frac{d^2W}{dk^2} = 0$, deci m^* devine infinit.

Aceasta înseamnă că un câmp electric extern nu exercită acțiune pe mișcarea unui electron într-un câmp extern cu energia W_B . În apropierea vârfului benzii (punctul C)

$\frac{d^2W}{dk^2} < 0$ (cantitatea $\frac{dW}{dk}$ scade cu creșterea lui k). Masa efectivă este deci negativă.

Aceasta înseamnă că sub acțiunea forțelor $e\mathcal{E}$ și F_{const} un electron cu energia W_C primește o accelerație opusă în direcție forței externe eE .