

MECANICA CUANTICĂ

1. Bazele experimentale ale mecanicii cuantice

1.1. Radiația termică

1.1.1. Definiții

Orice corp încălzit ($T > 0$ K) emite radiații de natură electromagnetică obținute pe seama mișcării de agitație termică a particulelor constituente ale corpului. Aceste radiații emise de un corp aflat la o anumită temperatură se numesc radiații termice. Radiația termică de echilibru apare atunci când în aceeași unitate de timp energia emisă de corp este egală cu energia radiației pe care o absoarbe corpul. Dacă un corp încălzit este introdus într-o incintă cu pereții interiori complet reflectători, cu timpul se stabilește o radiație termică de echilibru, când temperatura corpului devine egală cu temperatura incintei.

Prin flux energetic radiant se înțelege energia emisă de corp în unitatea de timp:

$$\Phi = \frac{dW}{dt} \quad (1.1)$$

Puterea de emisie (emisivitatea) sau radianța integrală se definește ca energia emisă în unitatea de timp prin unitatea de suprafață, în toate direcțiile, pentru toate frecvențele radiațiilor emise:

$$\varepsilon = \frac{d^2W}{dAdt} = \frac{d\Phi}{dA} \quad (1.2)$$

Notând cu $\varepsilon_{\nu, T}$ puterea de emisie spectrală (radianța spectrală) a corpului pentru intervalul de frecvență $\nu, \nu + d\nu$, la o anumită temperatură T ,

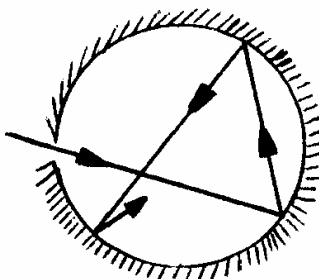
$$\varepsilon_{\nu, T} = \frac{d\varepsilon}{d\nu} \quad (1.3)$$

atunci radianța integrală este:

$$\varepsilon = \int_0^{\infty} \varepsilon_{\nu, T} d\nu \quad (1.4)$$

Puterea de absorbție (coeficientul de absorbție) $A_{\nu, T}$ a corpului la o anumită temperatură T , în intervalul de frecvență $\nu, \nu + d\nu$ se definește ca raportul dintre fluxul radiant $d\Phi_{\text{abs}}$ absorbit de corp și fluxul radiant $d\Phi_{\text{inc}}$ incident pe corp:

$$A_{\nu, T} = \frac{d\Phi_{\text{abs}}}{d\Phi_{\text{inc}}} \quad (1.5)$$



Un „corp negru” este un corp ideal pentru care coeficientul de absorbție este egal cu unitatea ($A_{\nu, T}^n = 1$). Acest corp absoarbe toată radiația incidentă. Practic un corp negru poate fi considerat o incintă izotermă în care s-a practicat un orificiu și în care radiația incidentă va fi absorbită integral datorită reflexiilor și absorbțiilor succesive ce au loc la pereți.

Orificiul menționat poate fi văzut din orice punct al incintei sub un unghi mai mic de 0,01 steradiani. Pereții unei incinte menținute la temperatură constantă emit și absorb continuu radiație electromagnetică (fotoni), iar la echilibru energiile emise și absorbite sunt egale. Radiația din interiorul incintei poate fi studiată practicând o mică deschidere în peretele incintei; fotonii care ies din incintă constituie radiația corpului negru. Intensitatea radiației emise de un mic orificiu din peretele cavității este proporțională cu densitatea de energie din interiorul cavității. Pentru orice lungime de undă, intensitatea radiației emergente prin orificiu este întotdeauna mai mare decât intensitatea corespunzătoare emisie unei suprafețe materiale menținute la aceeași temperatură ca și pereții cavității. Cea mai mare putere de emisie o are negrul de fum și cel de platină (acestea absorb 97,6% din fasciculul incident).

Legile lui Kirchhoff sunt:

1. Radiația termică de echilibru este omogenă (independentă de punctul din cavitate), izotropă (independentă de direcție) și nepolarizată (se află într-o stare mixtă).
2. Pentru un interval de frecvență $[\nu, \nu + d\nu]$ dat și la o temperatură T dată, raportul

$$\frac{\epsilon_{\nu, T}}{A_{\nu, T}} = f(\nu, T) = \epsilon_{\nu, T}^n \quad (1.6)$$

este o funcție universală (nu este dependentă de natura corpului), care depinde numai de frecvență și temperatură ($\epsilon_{\nu, T}^n$ corespunde corpului negru). Rezultă că pentru orice lungime de undă raportul dintre puterea emisă de o suprafață materială oarecare și puterea emisă de suprafața corpului negru este egal cu coeficientul de absorbție al materialului pentru lungimea de undă respectivă:

$$\frac{\epsilon_{\nu, T}}{\epsilon_{\nu, T}^n} = A_{\nu, T} \quad (1.7)$$

Suprafața corpului negru este deci o suprafață emițătoare convenabilă ca etalon.

Se definește densitatea volumică de energie radiantă (energia din unitatea de volum):

$$w = \frac{dW}{dV} \quad (1.8)$$

și densitatea volumică de energie spectrală:

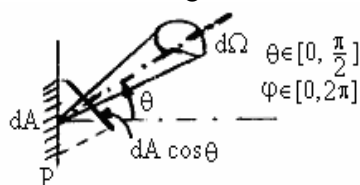
$$w_{\nu} = \frac{dw}{d\nu} \quad (1.9)$$

astfel că:

$$w = \int_0^{\infty} w_{\nu} d\nu \quad (1.10)$$

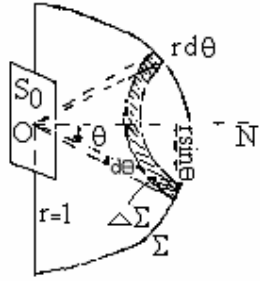
În relația (1.8) dV este elementul de volum în care există energia electromagnetică dW .

Strălucirea energetică B a unei surse de radiații într-un punct al său, într-o direcție care formează un unghi θ cu normala la suprafața sursei, este definită prin relația:



$$B = \frac{d^3W}{dA \cos\theta dt d\Omega} \quad (1.11)$$

în care $dA \cos \theta$ reprezintă proiecția unei suprafețe elementare dA din jurul punctului considerat al sursei pe un plan perpendicular



pe direcția θ aleasă, iar $d\Omega$ este unghiul solid elementar în jurul direcției θ . Sursa emite în dreapta planului P. Pentru determinarea elementului de unghi solid $d\Omega$ se consideră o sursă de radiații de suprafață S_0 . Radiațiile sunt recepționate de o suprafață sferică Σ de rază egală cu unitatea ($r = 1$). Astfel:

$$d\Omega = \frac{2\pi r \cdot \sin\theta \cdot r d\theta}{r^2} = 2\pi \sin\theta d\theta, \quad \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

Din (1.2) și (1.11) obținem:

$$\varepsilon = \iint B \cos\theta d\Omega \tag{1.12}$$

unde:

$$d\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \tag{1.13}$$

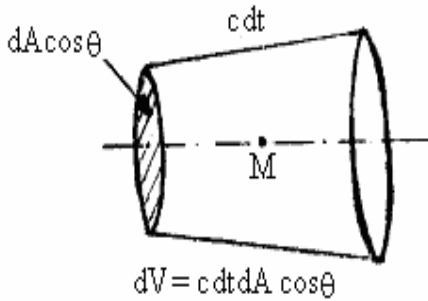
Rezultă:

$$\varepsilon = \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} B \cos\theta \cdot \sin\theta d\theta d\varphi = B \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta d(\sin\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi B \frac{\sin^2\theta}{2} \Big|_0^{\frac{\pi}{2}} = 2\pi B \cdot \frac{1}{2}$$

Deci:

$$\boxed{\varepsilon = \pi B} \tag{1.14}$$

Am folosit faptul că radiația termică de echilibru este izotropă (strălucirea nu este dependentă de direcție (unghiuri), adică nu este dependentă de poziția din cavitate).



Considerăm un cilindru cu deschidere foarte mică ($d\Omega \ll 1$ steradian) și calculăm densitatea volumică de energie într-un punct M din interiorul său. Din (1.8) și (1.11) obținem:

$$B = c \frac{d^2W}{dV d\Omega} \Rightarrow \tag{1.15}$$

$$\frac{B}{c} d\Omega = d\left(\frac{dW}{dV}\right) = dw \Rightarrow \tag{1.8}$$

$$w = \frac{B}{c} \int_0^{4\pi} d\Omega = 4\pi \frac{B}{c} = \frac{4}{c} \varepsilon, \quad \Omega \in [0, 4\pi] \text{ în jurul lui } M.$$

$$w = \frac{4}{c} \varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{c}{4} w \tag{1.16}$$

$$\boxed{w = \frac{4\pi B}{c}} \tag{1.17}$$

Relația (1.17) stabilește legătura între strălucirea energetică B , care poate fi măsurată experimental și densitatea volumică de energie, care se determină teoretic (în interiorul unei incinte se stabilește o radiație de echilibru).

1.1.2. Legile empirice ale radiației termice de echilibru pentru corpul negru

1) Legea lui Stefan-Boltzmann

Radianța integrală a corpului negru este proporțională cu puterea a patra a temperaturii absolute

$$\varepsilon_n = \sigma T^4 \quad (1.18)$$

unde $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ este constanta universală Stefan-Boltzmann.

2) Legea lui Wien

Pe baza principiilor termodinamicii, Wien a arătat că densitatea volumică de energie spectrală $w_{v,T}$ este proporțională cu cubul frecvenței și cu o funcție care depinde

numai de raportul $\left(\frac{v}{T}\right)$:

$$w_{v,T} = v^3 f\left(\frac{v}{T}\right) \quad (1.19)$$

Legea lui Wien este verificată experimental numai pentru lungimi de undă mici (ultraviolet). Din legea lui Wien se obține legea lui Stefan-Boltzmann, care este verificată experimental:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= \int_0^\infty \varepsilon_{v,T}^n dv = \int_0^\infty \frac{c}{4} w_{v,T}^n dv = \int_0^\infty \frac{c}{4} v^3 f\left(\frac{v}{T}\right) dv = \int_0^\infty v^3 F\left(\frac{v}{T}\right) dv = \\ &= T^4 \underbrace{\int_0^\infty \left(\frac{v}{T}\right)^3 F\left(\frac{v}{T}\right) d\left(\frac{v}{T}\right)}_{\sigma = \text{const.}} = \sigma T^4 \end{aligned}$$

Am folosit faptul că integrala este un număr.

3) Legea de deplasare a lui Wien

Lungimea de undă corespunzătoare maximului densității volumice de energie spectrală a corpului negru este invers proporțională cu temperatura absolută. Frecvența pentru care densitatea volumică de energie spectrală $w_{v,T}^n$ are valoare maximă se obține egalând cu zero derivata lui $w_{v,T}^n$ din (1.19) în raport cu v :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv}(w_{v,T}^n) = 0 &\Rightarrow 3v^2 f\left(\frac{v}{T}\right) + v^3 \frac{1}{T} f'\left(\frac{v}{T}\right) = 0 \Rightarrow \\ 3f\left(\frac{v}{T}\right) + \frac{v}{T} f'\left(\frac{v}{T}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (1.20)$$

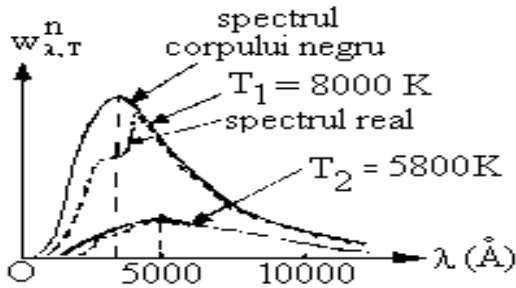
Dacă ecuația (1.20), care are o singură variabilă $\frac{v}{T}$, admite o soluție atunci

$$\frac{v}{T} = \text{const.} \quad (1.21)$$

sau

$$\begin{aligned} \frac{c}{\lambda T} = \text{const.} &\Rightarrow \lambda_m \cdot T = \text{const.} = b \Rightarrow \\ \boxed{\lambda_m \cdot T = b} & \end{aligned} \quad (1.22)$$

Relația (1.22) constituie legea de deplasare a lui Wien, iar $b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ este constanta universală a lui Wien.



Pentru o stea, graficul densității volumice de energie spectrală este foarte asemănător cu cel al unui corp negru. Ecuația (1.22) arată că pe măsură ce temperatura unui corp crește culoarea acestuia se schimbă (lungimea de undă scade. Astfel s-a estimat temperatura suprafeței solare ($T \approx 5800 \text{ K}$), cunoscând lungimea de undă corespunzătoare maximului densității volumice de energie spectrală ($\lambda_m \approx 5000 \text{ \AA}$).

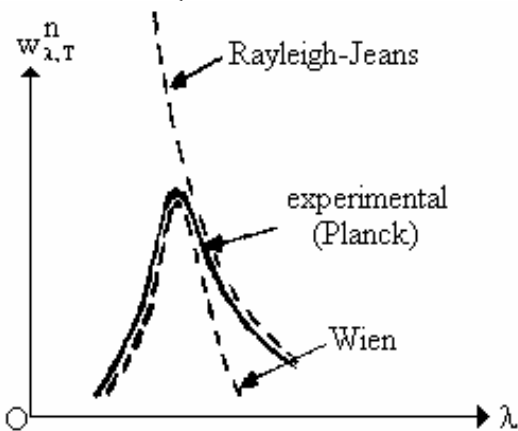
4) Legea Rayleigh-Jeans

Pe baza legii echipartiției energiei pe grade de libertate din mecanica statistică clasică s-a ajuns la legea Rayleigh-Jeans:

$$w_{\nu, T}^n = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT \quad (1.23)$$

care este verificată experimental numai pentru lungimi de undă mari (infraroșu).

Pentru frecvențe extrem de mari $w_{\nu, T}^n$ devine infinită, deoarece crește proporțional cu pătratul frecvenței.



Deoarece pentru $\nu \rightarrow \infty$, $w_{\nu, T}^n$ din (1.23) și:

$$w_n = \int_0^{\infty} w_{\nu, T}^n d\nu$$

tind la ∞ , integrala fiind divergentă, se spune că există o „catastrofă ultravioletă”, întrucât această comportare nu concordă cu realitatea.

Experimental se constată că $\lim_{\substack{\lambda \rightarrow 0 \\ (\nu \rightarrow \infty)}} w_{\nu, T}^n = 0$.

Dependența de lungimea de undă a densității volumice de energie spectrală este arătată în figura alăturată.

Datorită conservării energiei, ariile de sub curbele $w_{\nu, T}(\nu)$, $w_{\lambda, T}(\lambda)$ sunt egale și deci:

$$w_{\nu, T}(\nu) d\nu = w_{\lambda, T}(\lambda) d\lambda \quad (1.24)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \frac{d\lambda}{d\nu} = -\frac{c}{\nu^2} = -\frac{c}{c^2} \lambda^2 = -\frac{\lambda^2}{c} \Rightarrow \left| \frac{d\lambda}{d\nu} \right| = \frac{\lambda^2}{c}$$

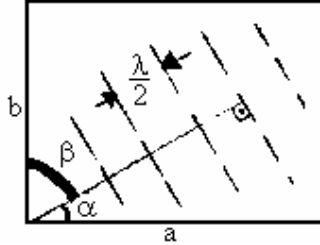
Rezultă:

$$w_{\nu, T} = w_{\lambda, T} \left| \frac{d\lambda}{d\nu} \right| = w_{\lambda, T} \frac{\lambda^2}{c}$$

Semnul minus nu are importanță esențială, el indicând faptul că λ scade atunci când ν crește.

1.1.3. Calculul numărului de moduri de oscilație

Calculăm numărul de oscilatori (moduri de unde staționare) din unitatea de volum, la fiecare frecvență ν , într-o incintă în formă de paralelipiped drept. Pentru a avea unde staționare trebuie ca proiecțiile laturilor incintei pe direcția normalei la frontul de undă să fie un număr întreg de $\frac{\lambda}{2}$.



$$a \cos \alpha = n_1 \frac{\lambda}{2}$$

$$b \cos \beta = n_2 \frac{\lambda}{2}$$

$$c \cos \gamma = n_3 \frac{\lambda}{2}$$

Folosind proprietatea cosinuzilor directori $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ rezultă:

$$\left(\frac{n_1 \lambda \pi}{2\pi a} \right)^2 + \left(\frac{n_2 \lambda \pi}{2\pi b} \right)^2 + \left(\frac{n_3 \lambda \pi}{2\pi c} \right)^2 = 1$$

sau:

$$\left(\frac{n_1 \pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_2 \pi}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_3 \pi}{c} \right)^2 = k^2 \quad (1.25)$$

unde:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.26)$$

Fiecare triplet de numere n_1, n_2, n_3 corespunde unei oscilații cu număr de undă k și deci fiecare mod de oscilație poate fi reprezentat printr-un punct în spațiu

$$k_x = \frac{n_1 \pi}{a}, \quad k_y = \frac{n_2 \pi}{b}, \quad k_z = \frac{n_3 \pi}{c} \quad (1.27)$$

Relația (1.25) este ecuația unei sfere de rază k în spațiul de coordonate k_x, k_y, k_z . Volumul "celulei" care conține un singur punct este:

$$\tau = \delta k_x \delta k_y \delta k_z = \underbrace{\delta n_1}_{=1} \underbrace{\delta n_2}_{=1} \underbrace{\delta n_3}_{=1} \frac{\pi^3}{abc} = \frac{\pi^3}{V} \quad (1.28)$$

Numărul de oscilații care au numărul de undă mai mic decât k este egal cu numărul de puncte interioare sferei de rază k (într-o optime de sferă, deoarece n_i sunt pozitivi). Numărul de oscilații proprii aflate în optimea de sferă este:

$$z = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^3}{\frac{\pi^3}{V}} = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^3 = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2\pi\nu}{c} \right)^3 \quad (1.29)$$

Numărul de oscilații proprii cu frecvența cuprinsă în intervalul $\nu, \nu + d\nu$ este:

$$dz = \frac{V}{6\pi^2} \frac{8\pi^3}{c^3} \cdot 3\nu^2 \cdot d\nu \quad (1.30)$$

Numărul de moduri de oscilație din unitatea de volum și pentru un interval de frecvență egal cu unitatea este:

$$\frac{dz}{V \cdot dv} = \frac{4\pi v^2}{c^3} \quad (1.31)$$

Datorită polarizării undelor electromagnetice, fiecărei frecvențe îi corespund două moduri de oscilație (fiecărei valori a lui k i se asociază două moduri ale cavității; există două direcții independente de polarizare pe mod și deci numărul de stări ale fotonilor se obține prin înmulțire cu 2). Astfel numărul de oscilații din unitatea de volum pentru fiecare frecvență v este:

$$\boxed{n = \frac{8\pi v^2}{c^3}} \quad (1.32)$$

Această expresie poate fi obținută riguros în mecanica cuantică.

1.1.4. Teoria lui Planck

La 14 decembrie 1900 (ziua de naștere a mecanicii cuantice) Max Planck a introdus ipoteza că emisia și absorbția energiei radiante de către materie nu are loc în mod continuu, ci în „cuante de energie”. Deci Planck a postulat caracterul cuantic al proceselor de absorbție și emisie a radiației. Astfel un oscilator nu poate avea orice valoare a energiei, ci numai un set discret:

$$E_n = nhv ; n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.33)$$

Punctul esențial îl constituie determinarea energiei medii a oscilatorului. La studiul distribuției canonice s-a determinat densitatea de probabilitate pentru ca o particulă să aibă energia E_n :

$$P_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} \quad (1.34)$$

Energia medie a unui oscilator este:

$$\bar{E} = \sum_n E_n P_n = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \quad (1.35)$$

unde:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (1.36)$$

Notând cu $z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ suma statistică, rezultă:

$$\frac{dz}{d\beta} = -\sum_n E_n e^{-\beta E_n} \Rightarrow \bar{E} = -\frac{1}{z} \frac{dz}{d\beta} \quad (1.37)$$

$$z = \sum_n e^{-\beta E_n} \stackrel{(1.33)}{=} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nhv} = 1 + e^{-\beta hv} + e^{-2\beta hv} + \dots$$

Astfel z reprezintă suma unei serii geometrice descrescătoare infinite cu rația $e^{-\beta h\nu}$:

$$z = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \quad (1.38)$$

iar:

$$\frac{dz}{d\beta} = - \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{(1 - e^{-\beta h\nu})^2} \quad (1.39)$$

Din (1.37), (1.38) și (1.39) rezultă:

$$\bar{E} = - \frac{1}{z} \frac{dz}{d\beta} = \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \Rightarrow \boxed{\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}} \quad (1.40)$$

Formula lui Planck pentru densitatea volumică de energie spectrală a corpului negru constituit dintr-un ansamblu de oscilatori armonici devine:

$$\boxed{w_{\nu,T}^n = n\bar{E} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}} \quad (1.41)$$

Această formulă este verificată experimental pentru toate frecvențele.

Variantă.

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\beta nh\nu}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nh\nu}} = - \frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nh\nu} = - \frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} = \\ &= \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \Rightarrow \bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \end{aligned} \quad (1.40')$$

Am folosit o relație de tipul:

$$(\ln f)' = \frac{f'}{f}$$

Rezultă $w_{\nu,T}^n$ din (1.41) .

Expresia corectă dată de mecanica cuantică pentru energia oscilatorului este:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

astfel că energia medie are forma:

$$\bar{E} = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right)\beta h\nu}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right)\beta h\nu}} =$$

$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nhv e^{-\beta nhv} + \frac{hv}{2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nhv}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nhv}} = \frac{hv}{2} + \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nhv e^{-\beta nhv}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nhv}} \Rightarrow$$

$$\bar{E} = \frac{hv}{2} + \frac{hv}{e^{\beta hv} - 1} \quad (1.42)$$

(la exponențiale s-a neglijat $\frac{1}{2}$ față de n).

Mecanica cuantică arată că la zero absolut încetează mișcarea de translație a oscilatorului, rămânând o energie de vibrație nenulă (energia de zero) $\frac{hv}{2}$. Acest lucru nu afectează demonstrația dată de Planck, în care nu intervine această energie de zero.

1.1.4.1. Particularizări ale formulei lui Planck

1) În cazul $hv \ll kT$, exponențiala poate fi dezvoltată în serie:

$$e^{\frac{hv}{kT}} = 1 + \frac{hv}{kT} + \dots$$

iar relația lui Planck (1.41) devine:

$$w_{v,T}^n = \frac{8\pi v^2}{c^3} \cdot \frac{hv}{1 + \frac{hv}{kT} - 1} = \frac{8\pi v^2}{c^3} kT$$

Aceasta este formula lui Rayleigh și Jeans (1.23).

2) În cazul $hv \gg kT$, putem neglija 1 la numitorul relației (1.41) și obținem formula lui Wien:

$$w_{v,T}^n = \frac{8\pi v^2}{c^3} \cdot \frac{hv}{e^{\frac{hv}{kT}}} = c_1 v^3 e^{-c_2 \frac{v}{T}} = v^3 \cdot f\left(\frac{v}{T}\right)$$

3) Legea Stefan-Boltzmann se verifică ușor determinând radianța integrală a corpului negru:

$$\varepsilon_n = \int_0^{\infty} \varepsilon_{v,T}^n dv = \int_0^{\infty} \frac{c}{4} w_{v,T}^n dv = \int_0^{\infty} \frac{c}{4} \frac{8\pi v^2}{c^3} \cdot \frac{hv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} dv =$$

$$= T^4 \int_0^{\infty} \left(\frac{v}{T}\right)^3 \cdot F\left(\frac{v}{T}\right) d\left(\frac{v}{T}\right) = \sigma T^4$$

Metodele de determinare a temperaturii corpurilor pe baza legii Stefan-Boltzmann sau pe baza legii de deplasare a lui Wien (utile pentru $T > 2000$ K) se numesc metode de pirometrie optică.

1.1.5. Deducerea formulei lui Planck prin metoda lui Einstein

În anul 1916 Einstein a propus o demonstrație a formulei lui Planck pe baza modelului atomic al lui Bohr. Presupunem că pe nivelul energetic inferior se află N_1 atomi cu energia E_1 , iar pe nivelul energetic superior se află N_2 atomi cu energia E_2 , cu $E_2 > E_1$. Atomii aflați pe nivelul de energie E_1 pot trece pe nivelul de energie E_2 dacă absorb energia necesară $E_2 - E_1 = h\nu$ de la o undă electromagnetică a cărei densitate volumică de energie spectrală este $w_{\nu,T}$. Numărul proceselor de absorbție în unitatea de timp este proporțional cu numărul de atomi N_1 de pe nivelul inferior și cu densitatea spectrală $w_{\nu,T}$:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_a = -B_{12} N_1 w_{\nu,T} \quad (1.43)$$

unde B_{12} este coeficientul Einstein de absorbție, semnul $-$ având semnificația că numărul de atomi cu energia E_1 scade în timp.

Un atom aflat pe nivelul excitat cu energia E_2 va putea trece pe nivelul cu energia E_1 fie prin emisie spontană caracterizată prin coeficientul Einstein al emisie spontane A_{21} , fie prin emisie forțată sub acțiunea unei unde electromagnetice, caracterizată prin coeficientul Einstein al emisie forțate (stimulate) B_{21} .

Numărul proceselor de emisie spontană în unitatea de timp este proporțional cu numărul de atomi N_2 de pe nivelul superior:

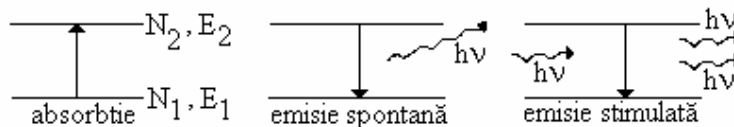
$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{sp} = -A_{21} N_2 \quad (1.44)$$

Scăderea în unitatea de timp a numărului de atomi de pe nivelul superior datorită emisie stimulate este:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{st} = -B_{21} N_2 w_{\nu,T} \quad (1.45)$$

Echilibrul termodinamic al radiației este atins atunci când numărul proceselor de absorbție este egal cu numărul proceselor de emisie:

$$B_{12} N_1 w_{\nu,T} = A_{21} N_2 + B_{21} N_2 w_{\nu,T} \quad (1.46)$$



Rezultă:

$$w_{\nu,T} = \frac{A_{21} N_2}{B_{12} N_1 - B_{21} N_2} = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{N_1}{N_2} - B_{21}} \Rightarrow$$

$$w_{\nu,T} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\frac{B_{12}}{B_{21}} \frac{N_1}{N_2} - 1} \quad (1.47)$$

La echilibru termodinamic, raportul numerelor de atomi care populează nivelele energetice este dat de legea lui Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_2}{kT}}} = e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}} \quad (1.48)$$

Înlocuind (1.48) în (1.47) și luând $B_{12} = B_{21}$ (cazul nivelelor energetice nedegenerate) obținem:

$$w_{\nu,T} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{kT} - 1}} \quad (1.49)$$

Pentru frecvențe mici și temperaturi ridicate ($h\nu \ll kT$) este valabilă formula Rayleigh-Jeans:

$$w_{\nu,T} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (1.50)$$

Dezvoltând în serie exponențiala de la numitorul expresiei (1.49) și păstrând numai primii doi termeni obținem:

$$w_{\nu,T} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{kT}{h\nu} \quad (1.51)$$

Comparând relațiile (1.50) și (1.51) rezultă:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \quad (1.52)$$

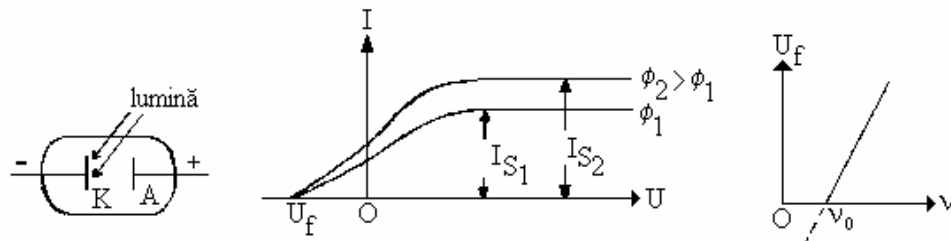
Înlocuind (1.52) în (1.49) obținem formula lui Planck:

$$w_{\nu,T} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \quad (1.53)$$

Din relația (1.52) rezultă că în regiunea frecvențelor mici predomină emisia stimulată față de cea spontană (cazul laserelor).

1.2. Efectul fotoelectric

Efectul fotoelectric constă în eliberarea de electroni dintr-un corp, sub influența luminii. Pentru stabilirea legilor efectului fotoelectric se folosește o incintă vidată în care se găsesc doi electrozi, electrodul iradiat fiind de obicei un metal alcalin. Între catodul K iradiat și anodul A se aplică o diferență de potențial.



Se trasează caracteristica $I = I(U)$ pentru diferite fluxuri ale luminii incidente și pentru diferite frecvențe ale acesteia. Se obțin următoarele legi ale efectului fotoelectric:

1) Intensitatea curentului fotoelectric de saturație I_s este proporțională cu fluxul luminos care cade pe catod.

2) Tensiunea de frânare U_f variază liniar cu frecvența ν a radiației incidente; ea nu este dependentă de fluxul luminos. Prin tensiune de frânare se înțelege tensiunea necesară pentru anularea curentului din circuit.

3) Pentru o anumită valoare a frecvenței, ν_0 , numită prag fotoelectric, tensiunea de frânare este nulă. Pentru $\nu < \nu_0$ efectul fotoelectric nu se mai produce. ν_0 este o caracteristică a metalului.

4) Efectul fotoelectric este practic instantaneu; electronii sunt emiși din metal după 10^{-9} s de la iluminarea acestuia.

Fizica clasică nu poate explica aceste legi. Clasic, ne-am fi așteptat ca la creșterea fluxului luminos electronul extras să aibă viteze mai mari. Experiența arată că la creșterea intensității luminii se mărește numai numărul de electroni emiși în unitatea de timp, dar nu și energia lor. Energia electronilor emiși depinde numai de frecvența luminii incidente (nu și de intensitate).

În 1905 Albert Einstein nu numai că a postulat caracterul cuantic al proceselor de absorbție și emisie a radiației (ipoteză introdusă de Planck), ci a susținut că astfel de proprietăți sunt inerente naturii radiației însăși (energia dintr-un fascicul de lumină monocromatică sosește în porții de valoare $h\nu$; această cuantă de energie poate fi transferată complet unui electron atunci când acesta este încă în metal).

Celebra ecuație a efectului fotoelectric dată de Einstein exprimă conservarea energiei:

$$h\nu = w_{ex} + E_{cin} \quad (1.54)$$

unde w_{ex} este lucrul mecanic de extracție pentru scoaterea electronului din metal și reprezintă o constantă caracteristică a metalului. Din relația (1.54) se constată că energia electronilor emiși crește liniar cu frecvența, dar este independentă de intensitatea luminii. Numărul de electroni emiși este proporțional cu numărul cuantelor incidente și deci cu intensitatea luminii. Pentru o anumită tensiune de frânare U_f electronii nu mai ajung la anod, deoarece lucrul forțelor electrostatice compensează energia cinetică a electronilor ieșiți din metal:

$$eU_f = \frac{mv^2}{2} \quad (1.55)$$

Din relațiile (1.54) și (1.55) rezultă:

$$h\nu = w_{ex} + eU_f \Rightarrow U_f = \frac{h}{e}\nu - \frac{w_{ex}}{e} \quad (1.56)$$

Din panta dreptei $U_f = f(\nu)$ se poate determina raportul $\frac{h}{e}$ din care se obține constanta lui Planck $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s. Millikan a verificat experimental relația (1.54), trasând curbele de variație a energiei cinetice a electronilor emiși în funcție de frecvența radiației incidente, pentru diferite metale, obținând drepte paralele din a căror pantă a determinat constanta lui Planck. Pentru frecvența de prag ν_0 rezultă:

$$E_{cin} = \frac{mv^2}{2} = eU_f = 0 \Rightarrow h\nu_0 = w_{ex}$$

Astfel relația (1.54) se poate scrie sub forma:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{mv^2}{2} \quad (1.57)$$

În cadrul teoriei electromagnetice ondulatorii (teorie clasică) întârzierea emisie de fotoelectroni variază în raport cu intensitatea luminii de la 10^{-6} s la 10^6 s, valori mult mai mari decât cele experimentale.

1.3. Efectul Compton

În anul 1923 Arthur Compton a constatat că radiațiile X difuzate (împrăștiate) de electronii „liberi” din atomii grafitului sau parafinei sunt formate atât din radiații ce nu și-au modificat lungimea de undă, cât și din radiații care și-au mărit lungimea de undă. Prin electroni „liberi” se înțeleg acei electroni a căror energie de legătură cu atomul de care aparțin este mai mică decât energia fotonului incident. Electronii de valență ai elementelor ușoare (Li, Be, B) sunt slab legați în atom, putând fi considerați ca electroni „liberi”. Fenomenul nu poate fi explicat pe baza teoriei ondulatorii (clasice).

Energia

$$E = mc^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} c^2 \quad (1.58)$$

și impulsul

$$p = mv = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} v \quad (1.59)$$

sunt caracteristici corpusculare ale unei particule relativiste, iar pulsația ω și vectorul de undă \vec{k} sunt specifice fenomenelor ondulatorii. Eliminând viteza v între relațiile (1.58) și (1.59) obținem:

$$p^2 = \frac{m_0^2 v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \Rightarrow p^2 - p^2 \frac{v^2}{c^2} = m_0^2 v^2 \Rightarrow \frac{v^2}{c^2} = \frac{p^2}{m_0^2 c^2 + p^2}$$

$$E^2 = \frac{m_0^2 c^4}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{m_0^2 c^4}{1 - \frac{p^2}{m_0^2 c^2 + p^2}} \Rightarrow \boxed{E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \quad (1.60)$$

Energia unui foton este:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.61)$$

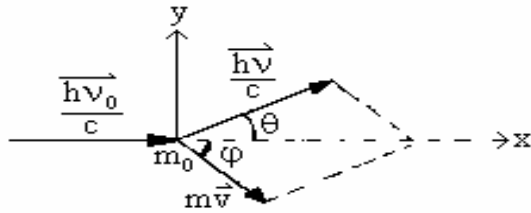
iar impulsul acestuia se obține din relația (1.60) pentru $m_0 = 0$ (masa de repaus a fotonului este nulă):

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (1.62)$$

unde $\hbar = h/2\pi = 1.054 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Ca și efectul fotoelectric, efectul Compton poate fi interpretat corect doar admițând că radiațiile X, asemenea radiațiilor luminoase, au un caracter corpuscular, fiind formate din fotoni cu o energie determinată. Având o masă foarte mică, electronul poate ajunge ușor la

viteze mari și deci calculul privind „ciocnirea” fotonului de energie $h\nu_0$ cu un electron liber trebuie efectuat pe baza teoriei relativității. Pentru simplificarea calculului vom presupune că electronul se află în repaus înainte de „ciocnire”. Legile de conservare pentru energie și impuls se scriu sub forma:



$$h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu + mc^2 \quad (1.63)$$

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} + m\vec{v} \quad (1.64)$$

Proiectând relația (1.64) pe axe de coordonate obținem:

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos \theta + m v \cdot \cos \varphi \quad (1.65)$$

$$0 = \frac{h\nu}{c} \sin \theta - m v \cdot \sin \varphi \quad (1.66)$$

Din (1.65) și (1.66) rezultă:

$$m v c \cos \varphi = h\nu_0 - h\nu \cos \theta$$

$$m v c \sin \varphi = h\nu \sin \theta$$

sau:

$$m^2 v^2 c^2 = h^2 \nu_0^2 - 2h^2 \nu \nu_0 \cos \theta + h^2 \nu^2 \quad (1.67)$$

Din relația (1.63) obținem:

$$mc^2 = h(\nu_0 - \nu) + m_0c^2 \Rightarrow m^2c^4 = h^2(\nu^2 + \nu_0^2 - 2\nu\nu_0) + m_0c^4 + 2m_0c^2h(\nu_0 - \nu) \quad (1.68)$$

Scăzând (1.67) din (1.68) obținem:

$$m^2c^4 - m^2v^2c^2 = h^2\nu^2 + h^2\nu_0^2 - 2h^2\nu\nu_0 + m_0^2c^4 + 2m_0c^2h(\nu_0 - \nu) - h^2\nu_0^2 + 2h^2\nu\nu_0 \cos \theta - h^2\nu^2$$

sau:

$$m^2c^4 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = -2h^2\nu\nu_0(1 - \cos \theta) + 2m_0c^2h(\nu_0 - \nu) + m_0^2c^4 \quad (1.69)$$

Luând în considerare dependența masei de viteză:

$$m^2c^4 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = \left(\frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\right)^2 c^4 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = m_0^2c^4$$

relația (1.69) devine.

$$2h\nu\nu_0(1 - \cos \theta) = 2m_0c^2(\nu_0 - \nu)$$

sau:

$$1 - \cos \theta = \frac{\nu_0 - \nu}{\nu\nu_0} \cdot \frac{m_0c^2}{h} = \frac{m_0c^2}{h} \left(\frac{1}{\nu} - \frac{1}{\nu_0}\right) = \frac{m_0c}{h}(\lambda - \lambda_0)$$

Astfel se obține relația fundamentală a efectului Compton:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\theta) \quad (1.70)$$

Mărimea

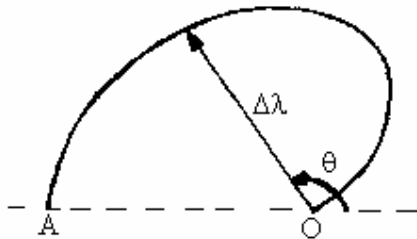
$$\Lambda = \frac{h}{m_0c} = 0,02426 \text{ \AA} \quad (1.70')$$

se numește lungime de undă Compton. Formula fundamentală (1.70) se mai scrie sub forma:

$$\Delta\lambda = \Lambda(1 - \cos\theta) = 2\Lambda \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.71)$$

Se constată că valoarea deplasării Compton $\Delta\lambda$ crește când unghiul de difuzie θ crește de la 0 la π , este independentă de natura substanței difuzante (la unghiuri de difuzie egale) și de lungimea de undă λ_0 a radiației incidente. Intensitatea radiației deplasate crește cu θ și scade cu Z (numărul de ordine al substanței difuzante). Este evident că intensitatea radiației nedepasate scade cu θ și crește cu Z . Intensitatea radiației difuzate la lungimea de undă λ scade dacă λ_0 crește.

Astfel, deși deplasarea $\Delta\lambda$ nu este dependentă de λ_0 , efectul Compton nu poate fi observat în domeniul vizibil, pentru că în acest caz energia fotonului incident $h\nu_0$ este prea mică.



Reprezentând grafic curba de variație a lui $\Delta\lambda$ în funcție de unghiul de difuzie θ se obține:

$$\Delta\lambda = 2\Lambda \sin^2 \frac{\theta}{2} = 2 \frac{h}{m_0c} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$$\theta = \pi \Rightarrow \Delta\lambda_{\max} = \frac{2h}{m_0c} = OA$$

Prin măsurarea distanței OA se poate determina masa de repaus m_0 a electronului. Pe baza acestei metode s-a obținut $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, o valoare concordantă cu cele obținute prin alte metode. Aceasta constituie o confirmare a corectitudinii interpretării date efectului și deci a faptului că radiațiile electromagnetice prezintă o structură discontinuă, fiind formate din fotoni.

1.4. Teoria lui Bohr a atomului de hidrogen

Pentru a explica stabilitatea și spectrul atomilor de hidrogen, Bohr a introdus în anul 1913 două postulate:

1) Electronul se poate roti în jurul nucleului numai pe anumite orbite circulare staționare (atomul poate exista numai într-un șir discret de stări staționare). O orbită este staționară dacă momentul cinetic orbital al electronului este un număr întreg de $\hbar = h/2\pi$:

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.72)$$

În aceste stări staționare energia este constantă; electronul nu absoarbe și nu emite energie (în contradicție cu legile electromagnetismului clasic, în care o sarcină în mișcare accelerată emite un spectru continuu de radiație).

2) Atomul absoarbe sau emite energie numai la trecerea dintr-o stare staționară în altă stare staționară.

Orbita electronului este determinată de condiția de echilibru dinamic (forța centripetă este forța electrostatică):

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{e_0^2}{r^2} \quad (1.73)$$

unde

$$e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (1.74)$$

precum și de condiția de cuantificare a lui Bohr (1.72).

Din relațiile (1.72) și (1.73) rezultă:

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \Rightarrow m \cdot \frac{n^2\hbar^2}{m^2 r^2} = \frac{e_0^2}{r} \Rightarrow r_n = \frac{n^2\hbar^2}{me_0^2} = n^2 r_1 \quad (1.75)$$

unde $r_1 = 0,528 \text{ \AA}$ este raza primei orbite Bohr. Din (1.75) rezultă:

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{n\hbar}{m} \cdot \frac{me_0^2}{n^2\hbar^2} = \frac{e_0^2}{n\hbar} \quad (1.76)$$

Energia totală se exprimă astfel:

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} = \frac{mv^2}{2} - \frac{e_0^2}{r} = \frac{m}{2} \frac{e_0^4}{n^2\hbar^2} - \frac{e_0^2 me_0^2}{n^2\hbar^2} = \frac{me_0^4}{2n^2\hbar^2} - \frac{me_0^4}{n^2\hbar^2}$$

Astfel energia totală a electronului în starea n (pe orbita de ordin n) este:

$$E_n = - \frac{me_0^4}{2n^2\hbar^2} \quad (1.77)$$

Se constată că $E_{\text{pot}} = -2 E_{\text{cin}}$. Semnul minus al energiei totale arată că între electron și nucleu se exercită o forță de atracție, astfel că energia electronului legat de nucleu este mai mică decât energia electronului liber, separat de nucleu. Deci semnul minus arată că electronul se află într-o stare legată în atom. Dependența de numărul întreg $n = 1, 2, 3, \dots$, numit număr cuantic principal, arată că atomul poate avea numai anumite energii (energia este cuantificată). Numai starea fundamentală pentru care

$$E_1 = - \frac{me_0^4}{2\hbar^2} = -13,53 \text{ eV}$$

este stabilă. Stările excitate ($n > 1$) nu sunt stabile și după un timp de ordinul a 10^{-8} s atomul trece din starea excitată în starea fundamentală.

Energia necesară scoaterii unui electron din starea fundamentală ($n = 1$) și transformării lui în electron liber se numește energie de ionizare

$$E_{\text{ioniz}} = E_{\infty} - E_1 = \frac{me_0^4}{2\hbar^2} = - E_1 \quad (1.78)$$

La trecerea atomului de pe un nivel energetic superior k pe un nivel inferior $n < k$ se emite un foton de energie:

$$h\nu_{kn} = E_k - E_n = \frac{me_0^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (1.79)$$

Exprimând în numere de undă, rezultă:

$$\tilde{\nu}_{kn} = \frac{1}{\lambda_{kn}} = \frac{\nu_{kn}}{c} = \frac{me_0^4}{2\hbar^2 ch} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) = \frac{me_0^4}{2 \frac{h^2}{4\pi^2} ch} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

$$\tilde{\nu}_{kn} = \frac{2\pi^2 m e_0^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (1.80)$$

unde

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 m e_0^4}{ch^3} = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (1.81)$$

este constanta lui Rydberg a hidrogenului. S-a presupus că nucleul este fix, lucru care este incorect, deoarece atât nucleul, cât și electronul se rotesc în jurul centrului lor de masă comun. Centrul de masă comun se confundă cu nucleul numai atunci când masa nucleului este infinit de mare față de masa electronului ($\frac{M}{m} = \infty$) și de aceea s-a folosit notația R_∞ .

Calculul corect se face înlocuind în relația (1.81) masa electronului cu masa redusă μ a sistemului electron-nucleu:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \Rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{m}{\frac{m}{M} + 1} \quad (1.82)$$

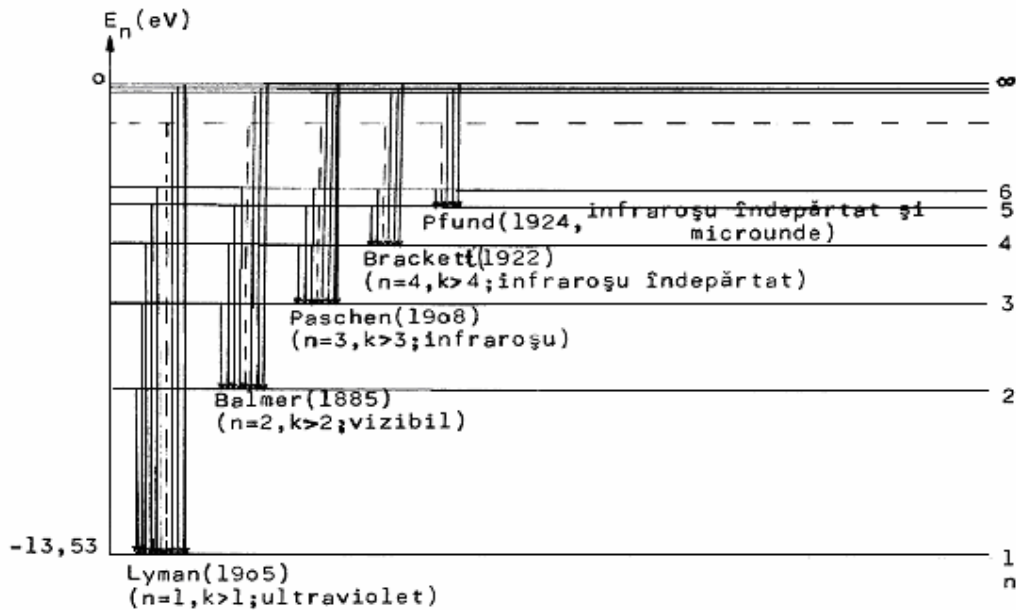
unde M este masa nucleului. Rezultă:

$$R_H = \frac{2\pi^2 \mu e_0^4}{ch^3} = 1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (1.83)$$

Această corecție a constantei Rydberg produce o deplasare a spectrului în cazul diferiților izotopi, numită deplasare izotopică. Astfel s-a descoperit deuteriul, care este un izotop al hidrogenului. La atomul de hidrogen $m/M \approx 5 \cdot 10^{-4}$. Relația (1.80) corectată este:

$$\tilde{\nu}_{kn} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (1.84)$$

Pentru diferite valori ale numărului întreg n din (1.84) se obțin următoarele serii spectrale ale atomului de hidrogen:



Liniile seriilor spectrale Lyman, Balmer și Paschen au fost descoperite cu mult timp înaintea lui Bohr. Intensitatea liniilor spectrale scade treptat pe măsură ce se micșorează

lungimea de undă. Nu există o separare netă între seriile spectrale, acestea suprapunându-se parțial. Fiecare serie spectrală are o lungime de undă limită, începând de la care apare apoi spectrul continuu (limita seriei se obține pentru $k = \infty$).

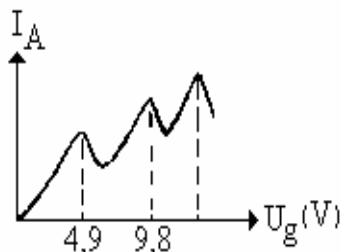
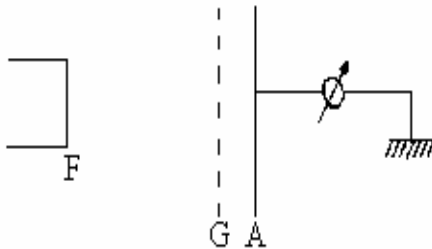
Relația (1.84) se mai scrie astfel:

$$\tilde{\nu} = T(n) - T(k) \quad (1.85)$$

unde $T(n) = \frac{R_H}{n^2}$, $T(k) = \frac{R_H}{k^2}$ se numesc termeni spectrali.

O confirmare directă a existenței nivelelor de energie discrete în atom este dată de principiul de combinare al lui Ritz, descoperit cu opt ani înainte ca teoria lui Bohr să fie expusă. Acest principiu arată că dacă se dau numerele de undă pentru două linii spectrale ale aceleiași serii, diferența lor va fi egală cu numărul de undă pentru o a treia linie spectrală a aceluiași atom (experimental nu se observă toate liniile spectrale determinate pe baza acestui principiu, datorită existenței unor reguli de selecție).

O altă confirmare a teoriei lui Bohr cu privire la existența nivelelor de energie discrete în atom a fost dată de experiențele lui Franck și Hertz din 1913. Prin bombardarea atomilor cu electroni, atomii absorb numai acele porții de energie care corespund exact unei energii de excitare a lor.



Electronii obținuți prin încălzirea unui filament F sunt accelerați de câmpul electric dintre filament și grila G. Placa A din apropierea grilei se află la un potențial mai scăzut decât grila (diferența de potențial dintre grilă și placă fiind de 0,5 V). În interiorul tubului în care se găsesc cei trei electrozi se află vapori de mercur la presiunea de circa 1 torr (1 mm Hg). Dacă diferența de potențial U_g dintre filament și grilă crește, în circuitul plăcii apare un curent care prezintă scăderi bruște pentru valori ale tensiunii egale cu un multiplu de 4,9 V. Fiind încărcată pozitiv în raport cu placa, grila poate capta electronii care și-au pierdut aproape complet energia în urma ciocnirilor inelastice suferite cu atomii de mercur (acești electroni nu pot învinge potențialul de frânare dintre grilă și placă).

În urma ciocnirii inelastice energia electronilor este transferată atomilor de mercur, care trec într-o stare excitată, dar revin la starea inițială după un timp foarte scurt ($\sim 10^{-8}$ s), prin emisia unei radiații cu lungimea de undă $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Pentru $U_g = 9,8 \text{ V}$ are loc o ciocnire neelastică într-un punct aflat la mijlocul distanței dintre filament și grilă, când electronul are energia de 4,9 eV și o altă ciocnire neelastică în apropierea grilei, când electronul accelerat atinge din nou 4,9 eV și pierde această energie, care este preluată de un atom de mercur. Astfel se verifică ipoteza discontinuității stărilor energetice ale atomilor.

Deficiențele modelului Bohr sunt:

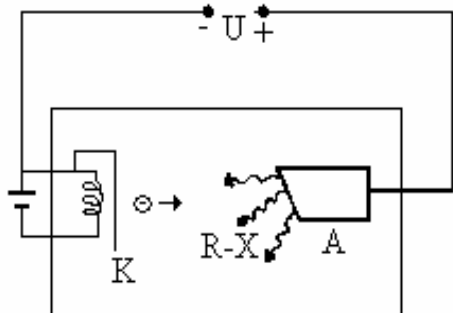
- noțiunea de traiectorie bine definită este necorespunzătoare;
- nu poate fi extins la alți atomi (nici la heliu);
- nu permite calculul intensității liniilor spectrale;
- nu explică structura fină și hiperfină a liniilor spectrale;
- electronul ar putea trece și prin nucleu (evident inacceptabil);

f) nu explică momentul magnetic propriu (viteza liniară a punctelor de pe ecuatorul electronului depășește viteza luminii în vid).

Sommerfeld tratează relativist mișcarea electronului pe o orbită eliptică, justificând existența structurii fine a liniilor spectrale, dar nici modelul său nu este acceptabil, deoarece folosește noțiunea de traiectorie bine definită.

1.5. Radiația X

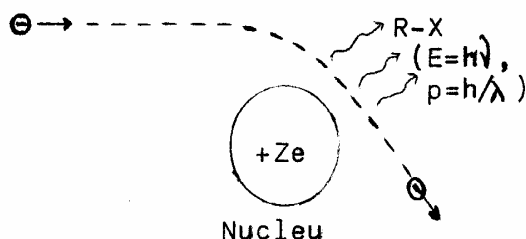
Radiațiile X descoperite de Röntgen în 1895 sunt radiații electromagnetice de mare energie, ale căror lungimi de undă sunt cuprinse între $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ și 10 \AA . Ele sunt produse prin bombardarea unei ținte metalice de către electroni de mare energie.



Un dispozitiv pentru obținerea radiațiilor X este format dintr-un tub de sticlă vidat în care termoelectronii emiși de catodul K bombardează anodul A. Tuburile de puteri mari au un înveliș metallic cu ferestre special amenajate, care pot fi străbătute de radiațiile X emise. Anodul poate fi răcit prin circulație de apă sau de ulei. Radiația X poate fi pusă în evidență cu ajutorul unor ecrane fluorescente (platinocianura de bariu, wolframatul de calciu), al unor plăci fotografice sau cu un detector bazat pe ionizarea unui gaz.

Spectrele de radiații X sunt de două feluri: spectre continue și spectre discrete. Spectrul de raze X emis de anodul bombardat cu electroni rapizi este o suprapunere a unui spectru continuu cu un spectru discret.

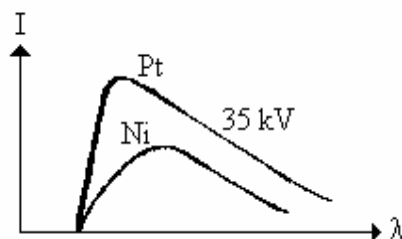
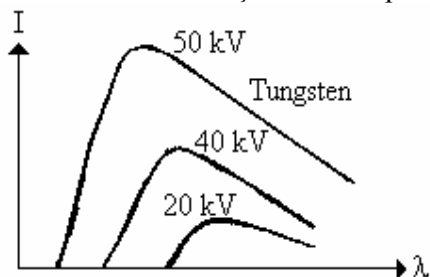
Radiațiile X cu spectru continuu sunt emise de electronii care suferă o frânare din partea nucleelor de sarcină $+Z \cdot e$ din țintă. De aceea aceste radiații se numesc radiații de frânare (Bremsstrahlung).



Înainte de a ajunge în repaus, un electron poate emite mai mulți fotoni. Fotonul de radiație X cu energia cea mai mare (lungimea de undă minimă) corespunde cazului când electronul pierde toată energia sa în cursul unei singure interacțiuni:

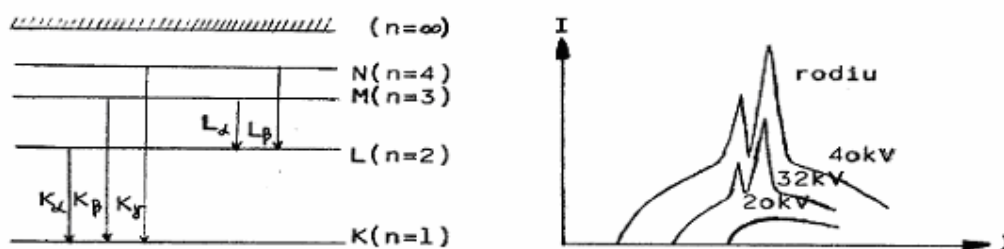
$$h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = eU$$

Am neglijat energia cinetică a electronilor la catod, astfel că atunci când electronii lovesc ținta au o energie cinetică eU , U fiind diferența de potențial aplicată electrozilor, iar e sarcina electronului. Există astfel o frecvență maximă (lungime de undă minimă) care limitează spectrul continuu al radiațiilor X. Această lungime de undă minimă depinde numai de tensiunea de accelerare și nu este dependentă de natura atomului țintă.



Spre lungimi de undă mici intensitatea radiației X are o scădere bruscă, în timp ce pentru lungimi de undă mari scăderea intensității este asimptotică. La creșterea tensiunii de accelerare spectrul continuu de raze X se deplasează în regiunea lungimilor de undă scurte, iar intensitatea radiației emise crește.

Spectrele discrete de raze X, numite și spectre caracteristice de linii, se datorează unui alt tip de interacțiune între electronul accelerat și atomul țintei, prin care unul din electronii cu număr cuantic principal mic aflat pe o pătură electronică interioară este expulzat (smuls) din atom, atomul rămânând într-o stare ionizată, excitată. La revenirea atomului în starea inițială (prin ocuparea nivelului energetic liber de către un electron din păturile electronice exterioare) se emite un foton X caracteristic atomului țintă. Astfel dacă din atomii țintei sunt scoși electronii cei mai legați de nucleele atomilor din țintă, care aparțin păturii K ($n = 1$), atunci electronii aparținând nivelelor superioare de energie ($n = 2, 3, 4, \dots$) vor lua locul acestora, emițând o serie de linii notate cu $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots$, numită serie K. Prin tranziția unui electron din pătura L pe K apare pe L un loc liber care va fi ocupat prin trecerea unui electron de pe păturile M sau N, emițându-se radiațiile X din seria L (L_α, L_β, \dots). Apariția seriei L și a seriilor următoare nu este condiționată de apariția seriei K. Liniile caracteristice K_α, K_β, \dots apar suprapuse peste spectrul continuu și se manifestă la o anumită tensiune de accelerare critică, specifică metalului din care este făcut anodul.



Creșterea în continuare a tensiunii de accelerare duce la o creștere a intensității spectrului cracteristic, fără a modifica poziția maximelor.

Datorită sarcinii mari a nucleului, electronii cei mai apropiați de nucleu sunt legați aproape exclusiv de nucleu și de aceea se mișcă asemenea electronului din atomul de hidrogen. Din acest motiv spectrele de radiații X nu depind de natura combinației chimice în care intră atomul țintei. Aplicând modelul lui Bohr pentru tranziția K_α avem:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R Z^{*2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

unde $Z^* = Z - 1$, deoarece electronul de pe pătura L este ecranat față de nucleu de electronul rămas pe pătura K. Amintim că pătura K completă conține 2 electroni, iar faptul că se reprezintă mai multe tranziții pe nivelul K se datorează existenței mai multor atomi în materialul țintei, fiecare atom putând fi excitat și dezexcitat în mod diferit. Relația de mai sus poate fi pusă sub forma formulei lui Moseley:

$$\nu = cR(Z-1)^2 \cdot \frac{3}{4} \Rightarrow \sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{3}{4}} cR (Z-1), \quad A = \sqrt{\frac{3}{4}} cR, \quad Z_0 = 1$$

$$\sqrt{\nu} = A (Z - Z_0) \tag{1.86}$$

unde Z_0 este constanta de ecranare.

Liniile spectrale ale radiațiilor X au o structură fină analoagă cu spectrele elementelor alcaline. Radiațiile X se folosesc la controlul nedistructiv al defectelor de fabricație din

piesele turnate, sudate, forjate, în studiul defectelor la anvelope cu cord metalic, în radiografie, la terapia cu raze X, la studiul cristalelor pe baza fenomenului de difracție etc.

1.6. Unde de Broglie. Experiența lui Davisson și Germer

În anul 1924 L. De Broglie a emis ipoteza unei unde asociate particulelor elementare (electroni, protoni, atomi, molecule) în mișcare. Această undă a fost numită „undă de Broglie”. De Broglie a arătat că același dualism undă- particulă pe care-l manifestă radiația îl poate manifesta și substanța. Legătura corpuscul-undă dintre o particulă caracterizată prin impulsul \vec{p} și energia E și unda asociată caracterizată prin vectorul de undă \vec{k} și pulsația unde ω este dată de relațiile:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} = \frac{\hbar}{\lambda} \quad (1.87)$$

$$E = \hbar \omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = mc^2 \quad (1.88)$$

Existența undelor de Broglie evidențiază o simetrie în natură: undele de Broglie sunt asociate particulelor cu masa de repaus nenulă, așa cum undele electromagnetice sunt asociate fotonilor (particule cu masa de repaus nulă).

Legătura dintre funcția de undă asociată unei particule libere în mișcare (forma cea mai simplă a unei unde asociate într-un punct \vec{r} , la momentul t , este aceea a unei unde armonice plane) și caracteristicile corpusculare ale particulei este dată de relația:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}, \quad k = \frac{p}{\hbar} \Rightarrow \Psi = A \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})} \quad (1.89)$$

Funcția de undă corespunzătoare unui „grup de unde” se scrie sub forma:

$$\Psi = \int A(\vec{k}') e^{i(\omega' t - \vec{k}'\vec{r})} d\vec{k}' \Rightarrow \Psi = \int A\left(\frac{\vec{p}'}{\hbar}\right) e^{\frac{i}{\hbar}(E't - \vec{p}'\vec{r})} d\left(\frac{\vec{p}'}{\hbar}\right) \quad (1.90)$$

unde $A(\vec{k}')$ are valori apreciabile numai în jurul valorii celei mai probabile a lui \vec{k} .

De Broglie a pornit de la analogia formală dintre principiul lui Fermat din optică și principiul lui Maupertuis din mecanica analitică. Principiul lui Fermat arată că traiectoria reală a razei de lumină care unește două puncte P_1, P_2 oarecare este determinată de condiția ca drumul optic (produsul dintre drumul geometric și indicele de refracție) corespunzător să fie staționar, adică:

$$\delta \int_{P_1}^{P_2} n dl = 0 \Rightarrow \delta \int_{P_1}^{P_2} \frac{\lambda_0}{\lambda} dl = 0 \quad (1.91)$$

unde $\lambda = \lambda_0 / n$.

Principiul lui Maupertuis este un caz particular al principiului lui Hamilton și se aplică sistemelor conservative. Deoarece $T + U = E = \text{const.}$, E fiind energia totală a sistemului, rezultă:

$$L = T - U = T - (E - T) = 2T - E$$

Acțiunea Hamilton devine:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt = \int_{t_1}^{t_2} 2T dt - \int_{t_1}^{t_2} E dt = \int_{t_1}^{t_2} 2T dt - E(t_2 - t_1)$$

Deoarece $E = \text{const.}$, $t_2 - t_1 = \text{const.}$, rezultă o relație care exprimă principiul lui Maupertuis:

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} 2T dt = 0 \quad (1.92)$$

Această relație poate fi pusă sub forma:

$$\delta S = \delta \int_1^2 2T dt = \delta \int_1^2 2 \cdot \frac{mv^2}{2} dt = \delta \int_1^2 p dl = 0 \quad (1.93)$$

Comparând relațiile (1.91) și (1.93) rezultă:

$$p = \frac{\text{const.}}{\lambda} \quad (1.94)$$

De Broglie a ales constanta din relația (1.94) egală cu constanta lui Planck, deoarece are dimensiunea unei acțiuni (dimensiunea produsului $p\lambda$). Astfel se obține relația lui de Broglie

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.95)$$

unde λ este lungimea de undă de Broglie a particulei.

Pe baza relațiilor (1.87), (1.88) și (1.95) se pot determina viteza de fază v_f și viteza de grup v_g :

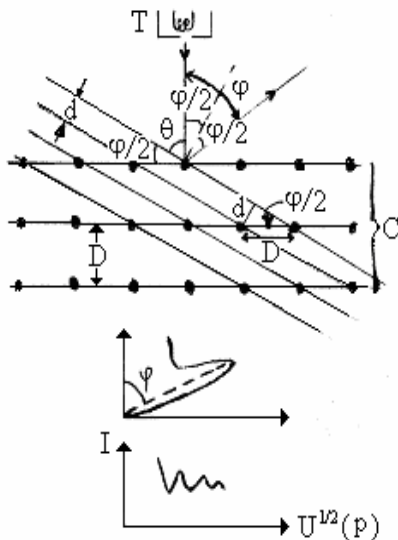
$$v_f = \frac{\lambda}{T} = \lambda v = \frac{h}{p} \cdot \frac{mc^2}{h} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v} \quad (1.96)$$

$$(v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v})$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} = \frac{c^2 \cdot 2p}{2\sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}} = \frac{pc^2}{E} = \frac{mvc^2}{mc^2} = v \quad (1.97)$$

Se constată că viteza de fază este mai mare decât viteza luminii în vid, fapt care nu contrazice teoria relativității. Teoria relativității cere ca viteza de propagare a energiei (viteza de grup) să nu depășească viteza luminii în vid. Din (1.97) rezultă că viteza de grup este egală cu viteza particulei.

Ipoteza lui de Broglie a fost verificată experimental de Davisson și Germer.



Un tun electronic T, între ai cărui electrozi (catod și anod) se aplică tensiunea acceleratoare U, trimite în direcție normală pe un monocristal de nichel C un fascicul de electroni de energie

$$\frac{p^2}{2m} = eU$$

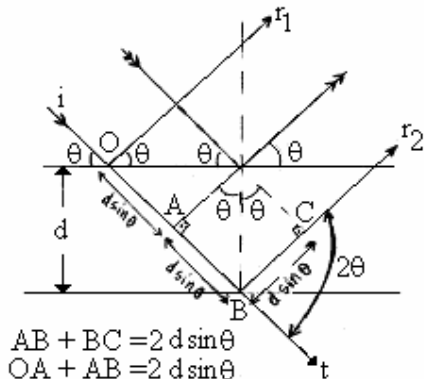
Din această relație valabilă în cazul nerelativist rezultă că impulsul p al fiecărui electron este dependent de tensiunea U:

$$p = \sqrt{2meU} = \text{const.} \cdot U^{1/2}$$

S-a constatat că pentru o valoare dată a impulsului p există un unghi la care reflexia electronilor este maximă. În diagrama polară la fiecare unghi ϕ se duce din origine un segment de lungime egală cu intensitatea fasciculului de electroni reflectați la acel unghi.

Dacă se menține incidența normală a electronilor pe cristal și același unghi φ , variind numai impulsul electronilor (prin modificarea tensiunii acceleratoare), se constată că intensitatea este maximă pentru anumite valori ale impulsului, care formează un șir discret.

Este interesant de comparat aceste rezultate cu cele obținute la difracția razelor X pe cristale.



Un plan atomic dintr-un cristal reflectă radiația la fel cum o rază de lumină este reflectată de o oglindă. Dacă diferența de drum $2d \cdot \sin \theta$ între razele care se reflectă pe două plane atomice consecutive este un număr întreg de lungimi de undă, atunci aceste raze interferă constructiv:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \text{ (relația lui Bragg)}$$

Dacă se menține θ constant, rezultă:

$$1/\lambda = \text{const. } n,$$

adică există numai un șir discret de valori $1/\lambda$ pentru care se observă maxime de difracție.

Fenomenul este identic cu cel observat la reflexia electronilor pe monocristal. Rezultă că $1/\lambda$ trebuie să fie proporțional cu p , adică unui electron de impuls p i se poate asocia o undă cu lungimea de undă λ . Distanța interatomică la nichel, $D = 2,15 \text{ \AA}$, s-a determinat pe baza unor experiențe cu raze X. Pentru o energie a electronilor incidenti $eU = 54 \text{ eV}$, primul maxim de difracție ($n = 1$) apare la $\varphi = 50^\circ$. Din prima figură de pe pagina anterioară rezultă:

$$\theta + \frac{\varphi}{2} = 90^\circ \Rightarrow \sin \theta = \sin \left(90 - \frac{\varphi}{2} \right) = \cos \frac{\varphi}{2}$$

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{d}{D} \Rightarrow d = D \sin \frac{\varphi}{2} = 2,15 \sin \frac{50}{2} \text{ \AA} = 0,91 \text{ \AA}$$

$$\theta = 90^\circ - \frac{50^\circ}{2} = 65^\circ$$

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \Rightarrow \lambda = 2 \cdot 0,91 \cdot \sin 65^\circ = 1,65 \text{ \AA}$$

Relația lui Bragg mai poate fi pusă sub forma:

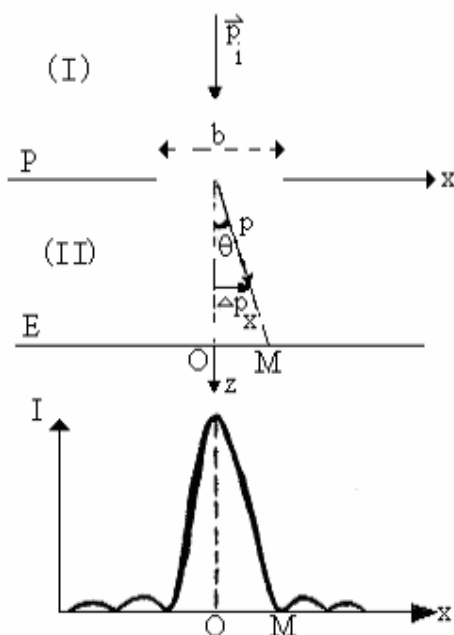
$$2D \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\varphi}{2} = n\lambda \Rightarrow D \cdot \sin \varphi = n\lambda$$

Calculând lungimea de undă asociată electronilor incidenti pe baza relației lui de Broglie rezultă $\lambda = h/p = h/\sqrt{2meU} = 1,67 \text{ \AA}$, pentru $eU = 54 \text{ eV}$. Prin compararea celor două rezultate se constată că ipoteza de Broglie este confirmată experimental. Dacă se calculează energia cinetică corespunzătoare lungimii de undă $\lambda = 1,65 \text{ \AA}$ rezultă $55,3 \text{ eV}$. Diferența de potențial $(55,3 - 54) \text{ V} = 1,3 \text{ V}$ se numește potențial de accelerare efectiv al nichelului. Difracția electronilor pe cristale este posibilă deoarece lungimea de undă asociată electronului este de același ordin de mărime cu constanta de rețea a cristalului. Au fost obținute figuri de difracție și cu protoni, neutroni, molecule de hidrogen etc. Fenomenul de difracție este caracteristic unei particule individuale. Acest lucru a fost evidențiat într-o experiență în care electronii trec în mod individual printr-o foiță cristalină, obținându-se după o expunere îndelungată aceeași figură de difracție ca și în cazul în care un fascicul de electroni suferă simultan difracția pe cristal.

Max Born a dat o interpretare statistică afirmând că pătratul amplitudinii undei asociate electronului într-un anumit loc reprezintă densitatea de probabilitate de a găsi electronul în locul respectiv. Astfel unui maxim de difracție îi corespunde un număr maxim de electroni din punct de vedere corpuscular și o intensitate maximă (pătratul amplitudinii undei asociate electronilor este maxim) din punct de vedere ondulatoriu. Amplitudinea undei asociate unei microparticule se notează cu Ψ și se mai numește funcție de undă (funcție de stare).

1.7. Relațiile de incertitudine ale lui Heisenberg

Presupunem că un electron de impuls $p_i = p_z$, bine determinat, se deplasează pe direcția z . Normal pe direcția z se așează un paravan P cu o fantă de lărgime b pe direcția x , lungimea fantei pe direcția y fiind mult mai mare decât b .



Este o experiență mentală, întrucât nu putem realiza practic o singură fantă cu o lărgime de ordinul a 10^{-10} m, deci de ordinul lungimii de undă asociate mișcării electronului. Dar nu putem aduce vreo obiecție principială acestei experiențe mentale, deoarece difracția electronilor poate avea loc efectiv pe un monocristal care cuprinde un sistem tridimensional de fante cu astfel de dimensiuni. Dacă electronul trece prin fantă, coordonata x este cunoscută cu o imprecizie Δx egală cu lățimea fantei:

$$\Delta x = b \quad (1.98)$$

Precizia determinării coordonatei x a electronului va fi cu atât mai bună, cu cât deschiderea Δx a fantei va fi mai mică.

Fiecare electron suferă fenomenul de difracție la trecerea prin fantă, așa încât în domeniul (II) impulsul electronului nu mai este bine determinat.

Electronul ajunge pe ecranul E într-un punct oarecare; cu cea mai mare probabilitate va ajunge în regiunea maximului central, care se întinde până în punctul M unde apare primul minim de difracție. Componenta Δp_x a impulsului se obține din figură:

$$\Delta p_x = p \cdot \sin \theta \quad (1.99)$$

La studiul difracției Fraunhofer printr-o fantă se obține pentru intensitatea fascicului difractat următoarea relație:

$$I = I_0 \left(\frac{\sin \beta}{\beta} \right)^2, \quad \beta = \frac{\pi}{\lambda} \cdot b \cdot \sin \theta \quad (1.100)$$

Primul minim se produce pentru $\beta = \pi$, deci

$$\frac{\pi}{\lambda} \cdot b \cdot \sin \theta = \pi \Rightarrow \sin \theta = \frac{\lambda}{b} \stackrel{(1.98)}{=} \frac{\lambda}{\Delta x} \quad (1.101)$$

Din relațiile (1.99) și (1.101) rezultă:

$$\frac{\Delta p_x}{p} = \frac{\lambda}{\Delta x} \Rightarrow \Delta p_x \cdot \Delta x = p \cdot \lambda = \frac{h}{\lambda} \cdot \lambda = h \Rightarrow \Delta p_x \cdot \Delta x = h \quad (1.102)$$

Ținând seama și de contribuția celorlalți electroni ce dau maxime de difracție de ordin superior, adică fără a ne limita numai la maximum central și luând puncte mai la dreapta lui M, putem scrie:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx h \quad (1.103)$$

Am obținut astfel relația de incertitudine a lui Heisenberg.

Semnificația relației de mai sus constă în aceea că dacă reușim să măsurăm coordonata x a electronului cu foarte mare precizie, făcând ca $\Delta x \rightarrow 0$, imprecizia determinării componenteii p_x a impulsului devine foarte mare, $\Delta p_x \rightarrow \infty$. Reciproc, dacă dorim ca p_x să fie determinat cât mai exact, $\Delta p_x \rightarrow 0$, trebuie să lărgim cât mai mult fanta: $\Delta x \rightarrow \infty$. Relația (1.103) poate fi extinsă pentru toate cele trei coordonate:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \sim h$$

$$\Delta p_y \cdot \Delta y \sim h$$

$$\Delta p_z \cdot \Delta z \sim h$$

O altă relație de incertitudine este $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$. Această relație arată că imprecizia determinării energiei unei stări cu durata Δt este cu atât mai mare, cu cât durata stării este mai mică. Energia se poate măsura foarte precis numai pentru stările foarte stabile.

Se poate arăta că forma corectă a relațiilor de nedeterminare este:

$$\Delta p_i \cdot \Delta q_i \geq \frac{\hbar}{2} ; \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.104)$$

Relațiile de incertitudine (1.104) arată că în cazul microparticulelor noțiunea de traiectorie este lipsită de semnificație (nu putem ști exact unde se află electronul, putând determina numai probabilitatea de localizare a acestuia).

Introducerea paravanului cu fantă perturbă starea inițială a electronului, deoarece în urma interacțiunii cu fanta electronul este difractat. Astfel interacțiunea unei particule cuantice cu un dispozitiv (aparat) de măsurare (observare) produce perturbarea stării acelei particule. Afirmația că impulsul unei particule în punctul x_i are valoarea p_i nu are sens în mecanica cuantică. Dacă vrem să determinăm foarte precis poziția unei particule, impulsul acesteia va fi perturbat de aparatul de măsură în așa fel încât nu putem cunoaște valoarea sa exactă.