Capitolul 3

Fundamentele mecanicii cuantice

3.1 Radiația termică

Experiența arată că orice corp încălzit emite radiații electromagnetice (simțite sub formă de căldură). Această emisie apare la orice temperatură mai mare de 0 K, ea fiind continuu distribuită pe toate lungimile de undă. În general procesele care determină o astfel de emisie sunt procese de neechilibru. Dacă această emisie are loc în condiții de echilibru, adică în cazul în care energia emisă este egală cu energia absorbită, temperatura menținându-se constantă radiația poartă numele de radiație termică de echilibru.

La temperaturi joase (sub 500 0 C) cea mai mare parte a radiației este concentrată pe lungimile de undă infraroșii (radiațiile care dau senzația de căldură), iar la temperaturi mai mari (peste 500 0 C) o parte tot mai mare a energiei se deplasează în domeniul lungimilor de undă din vizibil (corpurile devin incandescente). Radiația termică emisă de Soare, a cărui suprafață se află la 6000 K acoperă toate domeniile lungimilor de undă.

3.1.1 Mărimi fundamentale

1 Fluxul energetic Φ . El se defineşte ca raportul dintre energia radiată de corp și timpul în care are loc acest proces:

$$\Phi = \frac{dE}{dt} \tag{3.1}$$

2 Puterea de emisie R(T) este raportul dintre fluxul energetic emis $d\Phi$ de o suprafață elementară și aria acelei suprafețe dS aflată la temperatura T:

$$R\left(T\right) = \frac{d\Phi}{dS} \tag{3.2}$$

O astfel de mărime nu furnizează suficientă informație asupra sistemului considerat (radiație termică) deoarece nu ia în considerație distribuția spectrală a acesteia.

3 Puterea spectrală de emisie $r_{\lambda}(T)$

Energia emisă în unitatea de timp de unitatea de suprafață sub formă de radiații electromagnetice cu lungimea de undă λ cuprinsă în intervalul λ , $\lambda + d\lambda$, dR_{λ} va fi proporțională cu $d\lambda$:

$$dR_{\lambda} = r_{\lambda} \left(T \right) d\lambda \tag{3.3}$$

Mărimea $r_{\lambda}(T)$ poartă numele de putere spectrală de emisie și reprezintă funcția de distribuție a energiei radiate de unitatea de suprafață aflată la temperatura T în funcție de lungimea de undă λ . Atunci:

$$R(T) = \int_0^\infty r_\lambda(T) \, d\lambda \tag{3.4}$$

4 Densitatea volumică a energiei câmpului electromagnetic w se definește ca raportul dintre energia dW a câmpului electromagnetic aflată în volumul dV și acest volum:

$$w = \frac{dW}{dV} \tag{3.5}$$

5 Densitatea spectrală de energie electromagnetică $\rho_{\lambda}(T)$

Energia electromagnetică din unitatea de volum datorată undelor electromagnetice cu lungimile de undă cuprinse în intervalul $\lambda, \lambda + d\lambda$ este proporțională cu $d\lambda$:

$$dw_{\lambda} = \rho_{\lambda} \left(T \right) d\lambda \tag{3.6}$$

Mărimea $\rho_{\lambda}(T)$ poartă numele de densitate spectrală de energie și reprezintă funcția de distribuție a densității volumice a energiei funcție de lungimea de undă. Atunci:

$$w(T) = \int_0^\infty \rho_\lambda(T) \, d\lambda \tag{3.7}$$



Figura 3.1: Unghiul solid $d\Omega$ în jurul direcției care face un unghi θ cu normala la elementul de suprafață.

Să considerăm o cavitate vidată ai cărei pereți sunt menținuți la o temperatură constantă. În condiții de echilibru fluxul de radiație va fi același în orice punct și în orice direcție. Dacă radiația s-ar propaga într-o singură direcție fluxul de energie ar fi egal cu produsul dintre densitatea de energie w și viteza undei electromagnetice c. Însă energia se propagă în toate direcțiile ce trec printr-un punct. Deoarece acestea sunt uniform distribuite în interiorul unui unghi solid egal cu 4π , în jurul unei direcții date, în interiorul unui unghi solid $d\Omega$ (Fig. 3.1) va trece un flux de energie a cărei densitate este:

$$dj = \frac{cw}{4\pi} d\Omega \tag{3.8}$$

Să considerăm o porțiune elementară ΔS din suprafața cavității. Aceasta va emite în interiorul unghiului solid $d\Omega$ din jurul direcției care face un unghi θ cu normala \vec{n} , fluxul de energie:

$$d\Phi = dj\Delta S\cos\theta = \frac{cw}{4\pi}\Delta S\cos\theta\sin\theta d\theta d\varphi \tag{3.9}$$

Aria ΔS emite fluxul de energie în toate direcțiile din interiorul unui unghi solid egal cu 2π .

$$\Delta \Phi = \frac{cw}{4\pi} \Delta S \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{cw}{4} \Delta S \qquad (3.10)$$

Dar fluxul de energie emis de suprafața ΔS mai poate fi scris:

$$\Delta \Phi = R \Delta S \tag{3.11}$$

Din (3.10) și (3.11) rezultă că:

$$R = \frac{cw}{4} \tag{3.12}$$

Ecuația (3.12) trebuie satisfăcută pentru toate componentele spectrale ale radiației. Atunci este adevărată și relația:

$$r_{\lambda}(T) = \frac{c\rho_{\lambda}(T)}{4} \tag{3.13}$$

6 Coeficientul de absorbție $a(\lambda, T)$ se definește ca fracția din energia incidentă pe suprafața unui corp care este absorbită la lungimea de undă considerată:

$$a_{\lambda}(T) = \frac{E_a(\lambda, T)}{E(\lambda, T)}$$
(3.14)

3.1.2 Corpul negru

Corpul negru este definit ca fiind corpul care absoarbe toată energia ce cade pe suprafața sa. Pentru un astfel de corp:

$$a_{\lambda}\left(T\right) = 1\tag{3.15}$$

In natură nu există corpuri perfect negre. Cărbunele și platina au un coeficient de absorbție $a_{\lambda}(T)$ apropiat de unitate într-un domeniu limitat de frecvențe, dar în regiunea infraroșie acest coeficient este mult mai mic ca unitatea. Este posibil să se construiască un dispozitiv ale cărui proprietăți să fie foarte apropiate de cele ale unui corp negru. Să considerăm o cavitate menținută la o temperatură constantă (Fig. 3.2) în care este practicat un mic orificiu. Acest mic orificiu se comportă ca un corp negru. Justificarea este că orice radiație incidentă din afara orificiului va trece prin el și va suferi în interiorul cavității reflexii multiple în interiorul acesteia. La fiecare reflexie o parte din energia radiației este absorbită astfel încât aproape toată energie este absorbită.

Dispozitivul are un coeficient de absorbție foarte apropiat de unitate.

Radiația termică absorbită sau emisă de corpul negru poartă numele de radiație a corpului negru.



Figura 3.2: Corp negru.



Figura 3.3: Dispozitiv pentru studiul radiației corpului negru.

3.1.3 Legile clasice ale radiației termice

Legea lui Kirchhoff

Raportul dintre puterea spectrală de emisie $r_{\lambda}(T)$ și coeficientul de absorbție $a_{\lambda}(T)$ este același pentru toate corpurile aflate la aceiași temperatură și este egal cu puterea spectrală de emisie a corpului negru, fiind funcție doar de temperatura T și lungimea de undă λ .

$$r_{\lambda}(T)/a_{\lambda}(T) = f_{\lambda}(T) \tag{3.16}$$

Demonstrația legii a fost realizată pornind de la considerente termodinamice. Cum pentru un corp negru $a_{\lambda}(T) = 1$, funcțiile $r_{\lambda}(T)$ și $\rho_{\lambda}(T)$ sunt funcții universale de λ și T. Trebuie remarcat că prin orificiul incintei considerate în paragraful precedent vor ieși radiații identice cu cele ale corpului negru. Pentru studiul radiației corpului negru se utilizează dispozitivul din Fig. 3.3.

Prisma are rolul de la descompune în radiațiile componente undele electromagnetice provenite de la corpul negru. Prin deplasarea colima-



Figura 3.4: Puterea spectrală de emisie $r_{\lambda}(T)$ a corpului negru.

torului, pe detector vor cădea toate componentele radiației emise de corpul negru, astfel că se poate înregistra intensitatea fiecărei porțiuni a spectrului. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig.3.4.

Aria de sub aceste curbe reprezintă puterea de emisie a corpului negru la temperaturile respective. Pe măsura ce temperatura crește, crește și puterea de emisie a corpului negru iar maximul puterii spectrale de emisie se deplasează spre lungimi de undă mai mici.

Legea lui Stefan Boltzmann

Pe baza datelor experimentale fizicianul Josef-Stefan Boltzmann (1825-1893) a stabilit în 1879 că puterea de emisie a oricărui corp este proporțională cu puterea a patra a temperaturii absolute. În 1884 Ludwig Boltzmann a obținut din considerente termodinamice că pentru corpul negru puterea de emisie urmează legea:

$$R\left(T\right) = \sigma T^4 \tag{3.17}$$

unde: $\sigma=5,67\times10^{-8}\;{\rm Wm^{-2}K^{-4}}$ poartă numele de constanta lui Stefan-Boltzmann.

Legea lui Wien

Wien a demonstrat (făcând uz în afară de termodinamică și de teoria electromagnetică a luminii) că densitatea volumică spectrală de energie este:

$$\rho_{\nu}\left(T\right) = \nu^{3}F\left(\nu,T\right) \tag{3.18}$$

unde $F(\nu, T)$ este o funcție a cărei formă nu poate fi găsită pe baza considerentelor termodinamice.

Legea se poate exprima și atunci când densitatea spectrală de energie este exprimată în funcție de lungimea de undă $\rho_{\lambda}(T)$. Pentru aceasta se ține cont că pentru un interval de frecvențe $d\nu$ corespunzător intervalului de lungimi de undă $d\lambda$:

$$\rho_{\lambda}\left(T\right)d\lambda = \rho_{v}\left(T\right)d\nu \tag{3.19}$$

$$\rho_{\lambda}(T) = \rho_{\nu}(T) \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right|$$
(3.20)

În formula de mai sus intervine un modul, deoarece atunci când frecvența ν crește lungimea de undă λ scade și variațiile corespunzătoare celor două mărimi au semne diferite. Cum $\nu = \frac{c}{\lambda}$ rezultă $\left|\frac{d\nu}{d\lambda}\right| = \frac{c}{\lambda^2}$. Atunci relația 3.20 devine:

$$\rho_{\lambda}(T) = \rho_{\nu}(T) \frac{c}{\lambda^2} = \frac{c^4}{\lambda^5} F(\lambda, T)$$
(3.21)

O consecință a acestei relații este *legea deplasării Wien*: lungimea de undă corespunzătoare maximului densității spectrale de energie este invers proporțională cu temperatura absolută.

Pentru a demonstra această lege se pune condiția de maxim: $\frac{d\rho_{\lambda}(T)}{d\lambda} = 0$: introducând totodată o nouă variabilă $\eta = \lambda T$ obținem:

$$\frac{\rho_{\lambda}(T)}{d\lambda} = \frac{-5c^4}{\lambda^6} F(\eta) + \frac{c^4}{\lambda^5} \frac{dF(\eta)}{d\eta} \frac{d\eta}{d\lambda} = 0$$
(3.22)

adică:

$$5f(\eta) - \eta \frac{df(\eta)}{d\eta} = 0 \tag{3.23}$$

Există o anumită valoare a lui η , care satisface ecuația de mai sus și face ca $\rho_{\lambda}(T)$ să fie maximă. Notăm această valoare a lui η cu b. Deoarece funcția $F(\eta)$ nu este cunoscută valoarea constantei b a fost determinată pe cale experimentală. S-a obținut: $b = 0,289 \times 10^{-2}$ mK. Atunci:

$$\lambda_m T = b \tag{3.24}$$

unde λ_m este lunigimea de undă la care densitatea spectrală își atinge maximul. Relația (3.24) arată că are loc deplasarea maximului distribuției către lungimi de undă mai mici când temperatura crește. Aceasta explică de ce un corp capătă culori din ce în ce mai deschise pe măsură ce este încălzit mai puternic.

Legea Rayleigh-Jeans

Vom considera o incintă de volum V ai cărei pereți perfect reflectători sunt încălziți la temperatura T. Deoarece pereții acestei incinte emit unde electromagnetice în aceasta se admite că există un câmp electromagnetic. Acest câmp poate fi descompus în sisteme de unde electromagnetice staționare de diferite frecvențe pe diferite direcții. Fiecare undă staționară reprezintă o undă elementară a câmpului electromagnetic și poartă denumirea de mod de vibrație.

Se poate demonstra în cadrul fizicii clasice că fiecărei unde staționare sau mod de vibrație îi revine o energie medie $\langle \varepsilon \rangle = k_B T$ și ea se compune din energiile medii ale câmpului electric și magnetic egale fiecare cu $\frac{1}{2}k_B T$.

Astfel, calculul energiei câmpului electromagnetic pentru un domeniu de frecvențe $\nu, \nu + d\nu$ se reduce la determinarea numărului modurilor de vibrație dN din acest interval de frecvențe. Exprimând această energie ca $V\rho_{\nu}(T) d\nu$, atunci se poate determina densitatea spectrală de energie $\rho_{\nu}(T)$.

Deoarece forma incintei nu influențează densitatea spectrală de energie, pentru simplificarea demonstrației se consideră că forma cavității este un cub cu latura L. Rezolvarea ecuației undelor aplicând condițiile la limită (cum ar fi anularea perturbațiilor pe pereții cavității) conduce la concluzia că valorile componentelor vectorului de undă \vec{k} iau valori discrete:

$$k_x = n_1 \frac{\pi}{L}; k_y = n_2 \frac{\pi}{L}; k_z = n_3 \frac{\pi}{L}$$
(3.25)

 n_1, n_2, n_3 fiind numere întregi care pot lua valorile 1,2,3,...



Figura 3.5: Spațiul k

Atunci:

$$k^{2} = k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + k_{z}^{2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^{2}$$
(3.26)

sau:

$$(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)\frac{\pi^2}{L^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$$
(3.27)

Se observă că în virtutea relației de mai sus fiecărui ansamblu de numere n_1, n_2, n_3 îi corespunde o lungime de undă. Dacă considerăm un sistem de coordonate cu axele k_x, k_y, k_z (spațiul k) fiecare vector de undă \vec{k} poate fi reprezentat de un nod al unei rețele cubice cu latura $\frac{\pi}{L}$ și volumul elementar $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$. Pornind de la aceste considerații putem calcula numărul total de moduri de vibrație din intervalul (0, k). Cum $k_x > 0, k_y > 0, k_z > 0$ acest număr N este (Fig. 3.5):

$$N = \frac{2 \times \text{volumul unei optimi din sfera de rază }k}{\text{volumul asociat ficărui nod al rețelei}}$$
(3.28)

Factorul 2 ia în considerație existența a două stări de polarizare (o undă polarizată circular dreapta și o undă polarizată circular stânga).

186

Atunci:

$$N = 2\frac{1}{8}\frac{4\pi k^3}{3} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 = \frac{k^3 L^3}{3\pi^2}$$
(3.29)

Deoarece $k = \frac{2\pi}{c}\nu$ relația (3.29) devine:

$$N = \frac{8\pi}{3} \frac{L^3 \nu^3}{c^3} = \frac{8\pi}{3} \frac{V \nu^3}{c^3}$$
(3.30)

unde am ținut cont că L^3 este chiar volumul incintei.

Atunci numărul de moduri de vibrație în cazul că frecvența aparține intervalului $\nu, \nu + d\nu$ este:

$$dN = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} d\nu \tag{3.31}$$

iar energia corespunzătoare este:

$$dE = <\varepsilon > dN = \frac{8\pi V\nu^2}{c^3} <\varepsilon > d\nu \tag{3.32}$$

În cazul teoriei clasice valoarea medie $< \varepsilon >$ a unui mod de vibrație este $k_B T$ astfel că:

$$dE = \frac{8\pi V\nu^2}{c^3} k_B T d\nu \tag{3.33}$$

Dar cum $dE=\rho_{\nu}\left(T\right)Vd\nu$ rezultă că densitatea spectrală de energie este:

$$\rho_{\nu}\left(T\right) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_BT\tag{3.34}$$

Această relație poartă numele de formula Rayleigh-Jeans și ea este în concordanță cu datele experimentale numai în cazul lungimilor de undă mari și nu este respectată în cazul lungimilor de undă mici.

Expresia densității de energie se poate exprima și în funcție de lungimea de undă ținând cont de relația:

$$\rho_{\lambda}\left(T\right) = \rho_{\nu}\left(T\right)\frac{c}{\lambda^{2}} \tag{3.35}$$

Atunci:

$$\rho_{\lambda}\left(T\right) = \frac{8\pi\nu^{2}}{c^{3}}k_{B}T\frac{c}{\lambda^{2}} = \frac{8\pi}{c^{3}}\frac{c^{2}}{\lambda^{2}}k_{B}T\frac{c}{\lambda^{2}}$$
(3.36)



Figura 3.6: Densitatea spectrală de energie. Comparație între curba experimentală și formula Rayleigh-Jeans

Cum
$$\lambda = \frac{c}{\nu}; \nu = \frac{c}{\lambda};$$

 $\rho_{\lambda}(T) = 8\pi \frac{k_B T}{\lambda^4}$
(3.37)

Formula lui Rayleigh-Jeans satisface legea lui Wien:

$$\rho_{\nu}\left(T\right) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_BT = \nu^3\left(\frac{8\pi}{c^3}\frac{T}{\nu}\right) = \nu^3F\left(\frac{T}{\nu}\right)$$
(3.38)

Cu toate acestea ea duce la o concluzie absurdă. Dacă se calculează densitatea de energie totală rezultă că aceasta este infinită:

$$\rho(T) = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty$$
 (3.39)

Aceasta înseamnă că echilibrul între corpurile materiale și radiație se va putea stabili numai la o densitate infinită a radiației. Cu alte cuvinte la echilibru atomii corpului ar trebui să emită energie neîncetat. În Fig. (3.6) sunt arătate pentru o temperatură dată curba teoretică (dată de formula Rayleigh-Jeans) și curba experimentală.

Întrucât această formulă duce la o concluzie care este în flagrantă contradicție cu experiența, această situație a fost numită catastrofa ultravioletă. Referitor la acest subiect Lorentz a afirmat că "Legile fizicii actuale sunt incapabile să explice de ce o sobă emite radiații galbene și nu ultraviolete".

Formula lui Wien

În anul 1896 Wien a propus o formulă care este în bună concordanță cu experiența tocmai în regiunea spectrală în care formula Rayleigh-Jeans nu este aplicabilă. Ea are formele:

$$\rho_{\lambda}(T) = c_1 \frac{\exp(-c_2/\lambda T)}{\lambda^5} \tag{3.40}$$

sau:

$$\rho_{\lambda}(T) = c'_{1}\nu^{3} \exp\left(-c'_{2}\nu/T\right)$$
(3.41)

unde c_1 , c_2 , c'_1 și c'_2 sunt constante. Formula s-a dovedit a fi aplicabilă pentru undele scurte (frecvențe mari).

Astfel la sfârșitul secolului al XIX-lea existau două formule, fiecare dintre ele corespunzând datelor experimentale pentru o regiune limitată a spectrului, nici una neexplicând toată curba teoretică.

3.1.4 Teoria lui Planck

Formula empirică a lui Planck

În octombrie 1900 Planck a propus pentru densitatea spectrală de energie formula:

$$\rho_{\lambda}(T) = c_1 \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1}$$
(3.42)

cu c_1, c_2 constante.

Aceasta formulă a fost prezentată Societății germane de fizică. Ea reprezintă rezultatul unei interpolări între formulele Rayleigh-Jeans și cea a lui Wien.

Când $\lambda T \gg 1$ (lungimi de undă mari și temperaturi ridicate):

$$\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) \simeq 1 + \frac{c_2}{\lambda T}$$
 (3.43)

din (3.42) rezultă:

$$\rho_{\nu}\left(T\right) = \frac{c_1}{c_2} \frac{T}{\lambda^4} \tag{3.44}$$

Această formulă coincide cu formula Rayleigh -Jeans.

Când
$$\lambda T \ll 1$$
, $\frac{c^2}{\lambda T} \gg 1$ și cum $\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) \gg 1$, rezultă:
 $\rho_{\lambda}(T) = c_1 \frac{\exp\left(-\frac{c_2}{\lambda T}\right)}{\lambda^5}$
(3.45)

adică se ajunge la formula lui Wien.

Ipoteza lui Planck

După această prezentare în mai puțin de o săptămână Planck a reuşit să fundamenteze teoretic afirmația sa. El a considerat că formula (3.32) este corectă însă expresia pentru energia medie a unui oscilator este greșită. Astfel densitatea spectrală de energie este:

$$\rho_{\nu}(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} < \varepsilon > \tag{3.46}$$

Pentru calculul energiei medii $\langle \varepsilon \rangle$ Planck a făcut ipoteză că emisia și absorbția undelor electromagnetice de frecvență ν se face astfel încât energia undelor emise și absorbite este un multiplu întreg al unei cantități de energie (cuantă) a cărei mărime este proporțională cu frecvența radiației.

$$\varepsilon = h\nu \tag{3.47}$$

unde $h = 6,623 \times 10^{-34}$ Js este o constantă universală (constanta lui Planck).

Pentru calculul energiei medii a unui mod de oscilație vom considera că probabilitatea ca energia acestuia să fie $nh\nu$ este proporțională cu $\exp\left(-\frac{nh\nu}{k_BT}\right)$ conform legii de distribuție Boltzmann. Atunci energia medie a unui mod de oscilație este:

$$<\varepsilon>=rac{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}nh\nu\exp\left(-nh\nu\beta\right)}{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-nh\nu\beta\right)}$$
(3.48)

1

190

unde $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Se observă că putem scrie:

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} \left[\ln \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-nh\nu\beta\right) \right]$$
 (3.49)

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta h\nu)} = \frac{h\nu \exp(-\beta h\nu)}{1 - \exp(-\beta h\nu)}$$
 (3.50)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(h\nu\beta\right) - 1}$$
 (3.51)

Atunci relația (3.46) devine:

$$\rho_{\nu}(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu\beta) - 1}$$
(3.52)

Din relația lui Planck rezultă legea lui Stefan-Boltzman. Pentru aceasta se calculează densitatea de energie:

$$w(T) = \int_0^\infty \rho_\nu(T) \, d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{\exp(\beta k_B T) - 1}$$
(3.53)

Făcând substituția:

$$x = \frac{h\nu}{k_B T} \tag{3.54}$$

relația (3.53) devine:

$$w(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{k^4 T^4}{h^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$
(3.55)

Cum:

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \tag{3.56}$$

atunci:

$$w(T) = \frac{8\pi^5}{15c^3} \frac{k^4 T^4}{h^3}$$
(3.57)

astfel că:

$$R(T) = \frac{c}{4}w(T) = \frac{8\pi^5}{60c^2}\frac{k^4T^4}{h^3} = \sigma T^4$$
(3.58)

unde constanta lui Stefan Boltzmann este:

$$\sigma = \frac{8\pi^5}{60c^2} \frac{k^4}{h^3} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{k}^{-4}$$

Legile radiației corpului negru furnizează metode de măsurare a temperaturii corpurilor care sunt incandescente. Ansamblul de metode de măsură a temperaturilor bazate pe dependența dintre temperatură și puterea spectrală de emisie a corpului analizat poartă numele de pirometrie optică. Metodele sunt importante pentru corpurile ale căror temperaturi sunt mai mari de 2000 K.

Astfel, pe baza legii lui Wien a fost determinată temperatura la suprafața Soarelui. După efectuarea corecțiilor datorate absorbției luminii în aer se ajunge la concluzia că puterea spectrală de emisie are maximul la lungimea de undă $\lambda_m = 4700$ Å. Acest maxim corespunde unei temperaturi de 6150 °C, astfel că aceasta este temperatura la suprafața Soarelui. Trebuie în plus remarcat că după parcurgerea atmosferei spectrul solar prezintă un maxim la lungimea de undă $\lambda = 5550$ Å, lungimea de undă la care sensibilitatea spectrală a ochiului este maximă.

3.2 Efectul fotoelectric

Prin efect fotoelectric se înțelege emisia electronilor din substanță sub acțiunea luminii. El a fost descoperit experimental în anul 1887 de către Heinrich Rudolf Hertz.

Studiul efectului fotoelectric se realizează cu ajutorul unei instalații de genul celei prezentate în Fig. 3.7.

Tubul de sticlă (1) este vidat și este prevăzut cu o fereastră de cuarț (2) pentru a nu fi împiedicate radiațiile ultraviolete să ajungă pe catodul (3). Sub acțiunea undelor electromagnetice catodul emite electroni care ajung la anodul (4) astfel că în circuitul extern apare un curent care poate fi măsurat cu galvanometrul G. Tensiunea dintre anod și catod se reglează cu potențiometrul P. Cu ajutorul montajului prezentat mai sus se poate determina variația curentului I în funcție de tensiunea aplicată pentru diverse fluxuri de lumină. Rezultatele obținute pentru o anumită frecvență a radiației și diverse fluxuri sunt prezentate în Fig. 3.8a.

Existența unei pante în graficul dependenței I = I(U) arată că electronii pornesc de la catod cu diverse viteze. O parte din acești electroni



Figura 3.7: Instalație pentru studiul efectului fotoelectric: 1- tub vidat, 2-fereastră de cuarț, 3- catod, 4- anod



Figura 3.8: a) Dependența fotocurentului de tensiunea aplicată pentru diverse fluxuri luminoase b) Dependența fotocurentului de tensiunea aplicată pentru radiații luminoase cu frecvențe diferite



Figura 3.9: Dependența tensiunii de frânare funcție de frecvența radiației care produce efectul fotoelectric.

determină un curent în circuit chiar când U = 0, adică au o viteză suficient de mare pentru a ajunge la anod fară a mai fi accelerați. Se observă că pentru o diferență de potențial suficient de mare se obține intensitatea I_s de saturație, ceea ce înseamnă că toți electronii emiși de catod ajung la anod. Curentul de saturație este cu atât mai mare cu cât fluxul de lumină incidentă este mai mare. Dacă tensiunii aplicate între anod și catod îi este schimbată polaritatea, pentru o anumită valoare a ei are loc anularea curentului. Această tensiune U_f poartă numele de tensiune de frânare. Rezultă că tensiunea de frânare este suficientă pentru a nu mai permite unui electron emis cu viteză maximă v_m să ajungă la anod. Putem scrie:

$$\frac{mv_m^2}{2} = eU_f \tag{3.59}$$

În plus, indiferent de valoarea fluxului luminos tensiunea de frânare este aceiași. Dacă se realizează experimente cu lungimi de undă diferite se constată că tensiunea de frânare este cu atât mai mare cu cât frecvența luminii este mai mare (Fig.3.8b).

Dacă se determină dependența tensiunii de frânare funcție de frecvența radiației se constată că aceasta este o dependență liniară, panta acesteia nedepinzând de materialul din care este realizat catodul (Fig.3.9). În plus se constată că există o anumită frecvență de prag ν_p sub care efectul fotoelectric nu mai apare indiferent de valoarea fluxului undei luminoase. S-a constatat totodată că efectul fotoelectric este practic instantaneu (timpul dintre momentul iluminării și momentul apariției curentului este mai mic de 10^{-9} s).

Sintetizând, putem enunța legile experimentale ale efectului fotoelectric.

1. Emisia de electroni are loc imediat ce lumina cade pe suprafața metalului.

2. Intensitatea de saturație a fotocurentului este proporțională cu fluxul luminos ce cade pe catod.

3. Pentru un metal dat există o anumită frecvență de prag ν_p a radiației sub care nu are loc emisia de electroni.

4. Energia cinetică maximă a electronilor emişi depinde liniar de frecvența radiației și este independentă de intensitatea ei.

O abordare clasică a fenomenului nu poate explica aceste legi. Astfel, ne așteptăm ca energia cu care electronul părăsește metalul să fie proporțională cu mărimea fluxului undei electromagnetice. Experimental acest lucru nu se observă deoarece tensiunea de frânare este aceiași indiferent de fluxul undei electromagnetice. Un alt aspect care rămâne neexplicat este acela a timpului de apariție al curentului electric. Astfel, în teoria ondulatorie clasică energia undei electromagnetice este repartizată uniform pe frontul de undă. Pentru a scoate un electron dintr-un atom trebuie să se concentreze suficientă energie pe o regiune de dimensiuni atomice lucru care nu se poate realiza fără o anumită întârziere, mai ales în cazul undelor cu intensități mici.

Explicația fenomenului a fost dată de Einstein în 1905 care a considerat că lumina este formată din fotoni (Einstein a folosit conceptul de cuantă de lumină; termenul de foton a fost introdus în 1926 de G. N. Lewis). El a considerat că fiecare foton are energia:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{3.60}$$

Astfel, efectul fotoelectric este explicat prin absorbția unui foton de către un electron liber din metal. O parte din energia fotonului este folosită la scoaterea acestuia din metal; aceasta poartă numele de lucru de extracție W, restul o regăsim sub formă de energie cinetică a electronului:

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2$$
 (3.61)

Rezultă că pentru a obține electroni liberi:

$$h\nu \geq W$$

adică:

$$\nu \ge \frac{W}{h} \tag{3.62}$$

Mărime
a $\nu_p = \frac{W}{h}$ este frecvența de prag pentru care are loc efectul foto
electric.

Curentul de saturație este determinat de numărul de electroni ce părăsesc catodul în unitatea de timp. Numărul de electroni emiși este proporțional cu numărul de fotoni ce lovesc catodul, adică este proporțional cu fluxul luminos. Atunci și curentul de saturație este proporțional cu fluxul luminos. Ținând cont de relația (3.59) relația (3.61) devine:

$$h\nu = W + eU_f \tag{3.63}$$

de unde:

$$U_f = \frac{h\nu}{e} - \frac{W}{e} \tag{3.64}$$

Se obține astfel dependența liniară a tensiunii de frânare de frecvență (adică dependența liniară a energiei cinetice maxime a electronilor de frecvența radiației). Panta dreptei h/e este aceiași pentru orice metal.

Primele măsurători precise au fost realizate de Millikan între anii 1914-1916. El a măsurat W în funcție de ν și a determinat din panta dreptei pe h obținând valoarea $h = 6,56 \times 10^{-34}$ Js, care coincide foarte bine cu cea determinată de Planck $h = 6,55 \times 10^{-34}$ Js din distribuția spectrală a corpului negru.

3.3 Efectul Compton

A fost descoperit de Compton care a studiat împrăștierea radiației X pe parafină. Radiațiile X au fost descoperite de Röentgen în 1895 și au lungimea de undă de ordinul 10^{-10} m față de 10^{-7} m cât au radiațiile luminoase. Împrăștierea radiațiilor X de către diverse substanțe a fost studiată de către C. G. Barkla în 1909 care a interpretat rezultatele cu ajutorul teoriei electronilor. Unda incidentă acționează asupra electronilor întâlniți și-i obligă să oscileze cu o frecvență egală. Drept rezultat electronii trebuie să emită unde electromagnetice cu aceiași frecvență. Radiația este împrăștiată fără schimbarea frecvenței (împrăștierea Thomson). Rezultatele obținute au fost în bună concordanță cu teoria, cu excepția



Figura 3.10: Instalație pentru punerea în evidența a efectului Compton 1. sursă de raze X 2. colimator 3. blocul de parafină 4. colimator 5. cristal 6. cameră de ionizare detector

unor rezultate anormale obținute pentru radiațiile X dure (corespunzătoare unor lungimi de undă foarte mici). El nu a putut măsura lungimea de undă a radiațiilor împrăștiate.

Acest lucru a fost posibil după anul 1912 când Max von Laue și W. Bragg au arătat că lungimile de undă ale radiațiilor X pot fi măsurate prin difracție pe cristale. Pentru realizarea măsurătorilor, Compton a folosit un dispozitiv similar cu cel prezentat în Fig. (3.10).

Instalația constă dintr-o sursă de raze X (1) în care acestea se obțin prin bombardarea unui anod din molibdem cu electroni, un colimator (2) făcut din plumb (plumbul nu permite trecerea radiațiilor X), blocul de parafină (3), un alt colimator realizat dintr-o serie de plăcuțe de plumb, un cristal (5) și o cameră de ionizare utilizată ca detector (6). Compton a studiat radiația împrăștiată sub diverse unghiuri. În Fig. 3.11 sunt prezentate rezultatele obținute pentru diverse unghiuri de împraștiere. Dacă anodul este realizat din molibden atunci alături de linia principală a molibdenului ($\lambda_0 = 0,712$ Å) se constată că există o lungime de undă deplasată spre lungimi de undă mai mari.

Valoarea deplasării depinde de unghiul de difuzie și anume crește cu creșterea acestui unghi. Când unghiul de difuzie crește, intensitatea liniei nedeplasate scade, iar intensitatea liniei deplasate crește. Diferența dintre lungimile de undă a radiației împrăștiate și a radiației incidente este:

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0$$



Figura 3.11: Rezultatele obținute în cazul împrăștierii razelor X pentru diferite unghiuri de difuzie în cazul unui anod de molibden. A - reprezintă linia caracteristică a molibdenului iar B - reprezintă linia deplasată

și se numește deplasarea Compton. Experimental s-a constatat că:

$$\Delta \lambda = 2\Lambda \sin^2 \frac{\theta}{2} \tag{3.65}$$

unde Λ este o constantă universală independentă de lungimea de undă λ_0 și θ .

$$\Lambda = 2,42626 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Rezultatul poate fi explicat considerând că radiația este de natură pur corpusculară, fiind formată din fotoni. Astfel, Compton a presupus că linia deplasată este datorată împrăștierii fotonilor de către electronii slab legați de atomii țintei. Deoarece energia de legătură a acestor electroni este mult mai mică decât energia fotonilor corespunzători radiației X, împrăștierea poate fi considerată ca fiind făcută pe electroni liberi.

Dacă un foton cu energia $\frac{hc}{\lambda}$ lovește un electron el va pierde o parte din energia sa astfel că în final el va avea energia $\frac{hc}{\lambda} < \frac{hc}{\lambda_0}$. Rezultă că $\lambda > \lambda_0$, adică lungimea de undă a fotonului împrăștiat este mai mare

decât cea a fotonului incident. Pentru a putea calcula deplasarea Compton este necesar să facem unele considerații asupra naturii fotonilor.

Conform teoriei relativității masa unei particule care se deplasează cu viteza v este:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$
(3.66)

unde $\beta = (v/c)^2$. Deoarece fotonul se mişcă cu viteza $c, \beta = 1$ și numitorul formulei de mai sus devine nul. Dacă masa de repaus a fotonului ar avea o valoare finită (adică ar fi diferită de zero) s-ar obține masa de mișcare $m = \infty$. Rezultă că masa de repaus a fotonului trebuie să fie egală cu zero.

Pentru determinarea impulsului fotonului vom considera relația relativistă care leagă energia particulei de impuls:

$$E = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2} \tag{3.67}$$

În această relație, dacă se consideră $m_0 = 0$ se obține:

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$$
(3.68)

Dacă direcția de propagare a undei este dată de vectorul \vec{k} impulsul fotonului are aceiași direcție:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \tag{3.69}$$

Presupunem că înainte de ciocnire electronul este în repaus, adică impulsul electronului este nul. Considerând că impulsul fotonului era înainte de ciocnire $\hbar \vec{k_0}$, după ciocnire impulsul fotonului devine $\hbar \vec{k}$, iar cel al electronului $m\vec{v}$. Procesul este reprezentat în Fig. 3.12.

Aplicând legile de conservare a energiei și impulsului în cazul relativist, se obține:

$$h\nu_0 + m_0 c^2 = h\nu + mc^2 \tag{3.70}$$

$$\hbar \vec{k}_0 = \hbar \vec{k} + m \vec{v} \tag{3.71}$$

Se scrie conservarea impulsului pe componente:

$$mv\cos\varphi = \frac{h\nu_0}{c} - \frac{h\nu}{c}\cos\theta \tag{3.72}$$



Figura 3.12: Împrăștierea unui foton pe un electron liber

$$mv\sin\varphi = \frac{h\nu}{c}\sin\theta \tag{3.73}$$

unde s-a ținut cont că $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c}$. Se ridică cele două relații la pătrat și se adună. Se obține:

$$m^{2}v^{2} = \left(\frac{h\nu_{0}}{c} - \frac{h\nu}{c}\cos\theta\right)^{2} + \frac{h^{2}\nu^{2}}{c^{2}}\sin^{2}\theta \qquad (3.74)$$

de unde rezultă:

$$h^{2}\nu_{0}^{2} - 2h^{2}\nu\nu_{0}\cos\theta + h^{2}\nu^{2} = m^{2}v^{2}c^{2}$$
(3.75)

Relația (3.70) se scrie:

$$h(\nu_0 - \nu) + m_0 c^2 = mc^2 \tag{3.76}$$

Ridicând la pătrat și această relație se obține:

$$h^{2}\nu_{0}^{2} - 2h^{2}\nu_{0}\nu + h^{2}\nu^{2} + 2m_{0}c^{2}h\left(\nu_{0} - \nu\right) = m^{2}c^{4} - m_{0}^{2}c^{4} = m^{2}v^{2}c^{2} \quad (3.77)$$

Scăzând relația (3.77) din (3.75) rezultă:

$$(\nu_0 - \nu) m_0 c^2 = h \nu \nu_0 (1 - \cos \theta)$$
(3.78)

Se împarte relația (3.78) la $\nu\nu_0m_0c$ și ținând cont că $\lambda\,=\,c/\nu$ și $\lambda_0=c/\nu_0$ rezultă:

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{2h}{m_0 c} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$
(3.79)

Comparând relația (3.79) cu (3.65) rezultă că $\Lambda = \frac{h}{m_0 c}$. Mărimea Λ poartă denumirea de lungime de undă Compton.

Formula (3.79) arată că deplasarea Compton nu depinde de lungimea de undă a radiației incidente. Doarece $\Lambda = 0,0242$ Å deplasarea nu este observată în vizibil unde lungimile de undă sunt de ordinul 10³ Å. Când electronii sunt împrăștiați pe electronii puternic legați, energia și impulsul sunt schimbate practic cu întreg atomul. Deoarece masa atomului este mult mai mare decât cea a electronului, deplasarea Compton corespunzătoare acestui proces este neglijabilă. Astfel se poate explica existența componentei nemodificată având aceiași lungime de undă λ_0 cu radiația incidentă.

3.4 Modele atomice

3.4.1 Serii spectrale

Prin spectru atomic se înțelege ansamblul lungimilor de undă λ_i (sau frecvențelor ν_i) ale radiațiilor electromagnetice monocromatice emise sau absorbite de un corp. Spectrele pot fi continue dacă radiația electromagnetică conține toate lungimile de undă dintr-un interval dat (spectru de bandă) sau pot fi discrete dacă conține numai anumite lungimi de undă. În cazul corpurilor gazoase pe lângă spectrul de linii pot apare și spectre de bandă. Dacă se utilizează spectroscoape cu putere de rezoluție foarte mare se constată că benzile sunt formate dintr-o mulțime de linii foarte apropiate.

Primul care a descompus lumina albă cu ajutorul unei prisme a fost Isaac Newton. În 1752 T. Melvill a arătat că lumina unui gaz incandescent este compusă dintr-un număr discret de lungimi de undă. S-a descoperit totodată că există și linii de absorbție. Astfel, dacă lumina albă trece printr-un strat absorbant se constată că din spectru lipsesc anumite lungimi de undă. În 1859 Kirchhoff a arătat că pentru o anumită substanță lungimile de undă emise coincid cu lungimile de undă absorbite. Acest fapt constituie practic baza analizei chimice prin metoda spectroscopică. La începutul secolului XX s-a stabilit că spectrele de linii sunt emise de atomi sau ioni în timp ce spectrele de bandă sunt emise de molecule. Din acest motiv unele sunt numite spectre atomice iar celelalte spectre moleculare. Existența unui mare număr de linii spectrale a reliefat structura internă complexă a atomului. Pentru a caracteriza poziția unei linii spectrale se poate utiliza lungimea de undă λ sau frecvența $\nu = c/\lambda$. Utilizarea frecvenței este mai adecvată pentru a se pune în evidență regularitățile spectrale. Dar pentru calculul frecvențelor trebuia cunoscută viteza luminii c, a cărei valoare nu era cunoscută cu o precizie suficient de bună. Lungimea de undă însă putea fi măsurată cu o precizie foarte bună până la a şaptea zecimală. Din această cauză în spectroscopie în locul frecvenței se utilizează numărul de undă spectroscopic:

$$\widetilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \tag{3.80}$$

Legea fundamentală a spectroscopiei a fost stabilită în 1908 și poartă numele de principiul de combinare Ritz. În concordanță cu acest principiu numărul de undă spectroscopic $\tilde{\nu}$ asociat unei linii spectrale poate fi determinat de diferența a două mărimi numite termeni spectrali:

$$\widetilde{\nu} = T_n - T_m \tag{3.81}$$

Prin convenție acești termeni spectrali sunt pozitivi și numerotați în așa fel încât dacă crește indicele corespunzător termenului respectiv, acesta scade. Dacă n < m, $T_n > T_m$. Dacă fixăm pe n iar lui m îi atribuim valorile n + 1, n + 2, ... se obține o serie spectrală. Ansamblul seriilor spectrale constituie spectrul (atomic) corespunzător elementului considerat.

Diferența a două numere de undă aparținând aceleiași serii reprezintă de asemenea un număr de undă a unei linii spectrale care poate fi emisă de atom dar care aparține altei serii spectrale:

$$\nu_{nm} = T_n - T_m$$
$$\nu_{n'm} = T_{n'} - T_m$$

Rezultă:

$$\nu_{nn'} = T_n - T_{n'}$$

S-a constatat că nu toate liniile spectrale care s-au obținut pe baza principiului Ritz se observă experimental. Pentru explicarea neapariției unor linii spectrale au fost introduse în mod empiric așa numitele reguli de selecție.

Există expresii analitice pentru majoritatea termenilor spectrali ai majorității elementelor. Pentru atomul de hidrogen termenii spectrali sunt dați cu o mare precizie de formula:

$$T_n = \frac{R_H}{n^2}$$
 $n = 1, 2, ...$ (3.82)

unde R_H este constanta lui Rydberg pentru hidrogen și are valoarea determinată experimental:

$$R_H = 10967876 \text{ m}^{-1} \tag{3.83}$$

Pornind de la expresiile (3.81) și (3.82) se pot obține următoarele serii spectrale:

Seria Lymann

$$\tilde{\nu}_{1m} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{m^2} \right) \qquad n = 2, 3, 4...$$
 (3.84)

Această serie a fost descoperită în 1916 de Lymann în regiunea ultravioletă a spectrului.

Seria Balner

$$\widetilde{\nu}_{2m} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \qquad m = 3, 4, 5..$$
(3.85)

Primele patru linii ale acestei serii se găsesc în vizibil și sunt notate cu H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} ; toate celelalte se situează în ultraviolet. Balner a reușit să obțină formula (3.85).

Seria Paschen

$$\widetilde{\nu}_{3m} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right) \qquad m = 4, 5, 6...$$
(3.86)

Această serie a fost prevăzută în 1908 de Ritz și a fost observată anul următor de Paschen în regiunea infraroșie a spectrului.

Seria Brackett

$$\widetilde{\nu}_{4m} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right) \qquad m = 5, 6, 7...$$
(3.87)

Seria Pfund

$$\widetilde{\nu}_{5m} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{m^2} \right) \qquad m = 6, 7, 8, \dots$$
(3.88)

Aceste două serii spectrale se situează în infraroșul îndepărtat. Pentru metalele alcaline termenii spectrali au forma

$$T_n = \frac{R}{\left(n+\alpha\right)^2} \tag{3.89}$$

unde α este o constantă.

Existența seriilor spectrale nu poate fi explicată în nici un fel cu ajutorul fizicii clasice.

3.4.2 Modelul Rutherford

Un mare număr de fapte experimentale au arătat că materia este alcătuită din sarcini pozitive și negative. Repartiția acestora în cadrul atomului a constituit obiectul a numeroase modele. Primul model propus a fost cel a lui Thomson din 1897 care considera atomul de formă sferică, sarcina pozitivă fiind repartizată omogen, iar în interiorul acestuia aflându-se sarcinile negative.

Rutherford a efectuat o serie de experiențe cu privire la împrăștierea particulelor α pe foițe metalice. Experiențele au demonstrat că majoritatea particulelor sunt deviate cu unghiuri foarte mici de la direcția inițială; o mică parte sunt deviate cu unghiuri foarte mari. Rutherford a ajuns la concluzia că aproape toată masa atomului este concentrată întrun nucleu, iar electronii se mișcă în jurul acestuia. Elaborând o teorie a difuziei particulelor α și confruntând această teorie cu rezultatele experimentale a ajuns la concluzia (valabilă și astăzi) că nucleul concentrează aproape întreaga masă atomică și are dimensiuni de ordinul a 10^{-14} m. Din punct de vedere al fizicii clasice un astfel de atom nu este stabil deoarece sarcinile electrice aflate în mișcare accelerată emit unde electromagnetice. Atunci raza traiectoriei electronului s-ar micșora și electronul ar cădea pe nucleu într-un timp $\Delta t < 10^{-10}$ s.

3.4.3 Modelul Bohr

Bohr a prezentat modelul său în anul 1913. El a admis existența modelului planetar considerând pentru simplificare că orbitele electronilor sunt circulare.

La baza teoriei structurii atomului stau două postulate:

Postulatul I: Atomii și sistemele atomice se pot găsi un timp îndelungat numai în stări bine determinate - numite stări staționare - în care acestea nu emit și nici nu absorb energie. În aceste stări sistemele atomice posedă energii care formează un șir discret.

$$E_1, E_2, ..., E_n$$

Astfel Bohr a postulat că sistemele atomice nu se pot găsi în toate stările prevăzute de mecanica clasică și în plus în contradicție cu electrodinamica clasică, nu pot emite radiații în aceste stări.

Postulatul II: Energia unui atom nu poate varia decât discontinuu prin trecerea dintr-o stare staționară E_n în altă stare staționară E_m . Acest lucru se realizează prin emisia sau absorția unui foton. Frecvența acestuia este dată de relația:

$$\nu_{nm} = \frac{E_m - E_n}{h}$$

dacă fotonul este absorbit ($E_m > E_n$) sau:

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h}$$

dacă fotonul este emis ($E_m < E_n$).

Pentru a putea calcula efectiv valoarea nivelelor de energie a atomului de hidrogen, Bohr a mai adoptat un postulat suplimentar:

Postulatul III: Dintre toate orbitele circulare posibile electronul se află pe acelea pe care momentul său cinetic este un număr întreg de $\frac{h}{2\pi}$ (condiția de cuantificare a orbitelor circulare). Astfel:

$$L = mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$
 $n = 1, 2, 3, ...$

Considerăm pentru început un electron care se mișcă în jurul unui nucleu (pe care-l considerăm inițial infinit de greu) pe o orbită circulară (Fig. 3.13).



Figura 3.13: Electron aflat pe o orbită circulară în jurul nucleului

Pentru ca electronul să rămână pe o orbită circulară este necesar ca forța de atracție coulombiană ce acționează asupra electronului datorită interacției electrostatice cu nucleul de sarcină Ze să fie egală cu forța centrifugă:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \tag{3.90}$$

Din relația (3.90) se obține viteza electronului pe traiectorie:

$$v = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 rm}} \tag{3.91}$$

Perioada de mişcare pe orbită este:

$$T = \frac{2\pi r}{v} = 2\pi \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon_0^2 m}{Ze^2}} r^{3/2}$$
(3.92)

Energia totală a sistemului este suma dintre energia cinetică și energia potențială:

$$E = E_C + E_p = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$
(3.93)

Tinând cont de expresia vitezei (3.91) relația (3.93) devine:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{3.94}$$

Ținând cont de condiția de cuantificare:

$$mvr = n\hbar \tag{3.95}$$

și de expresia vitezei (3.91) se obține raza orbitei:

$$r_n = \frac{(4\pi\varepsilon_0)\,mn^2h^2}{Ze^2}\tag{3.96}$$

Atunci expresia energiei totale devine:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4}{8m\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, \dots$$
(3.97)

Astfel energia totală a electronului în atomul de hidrogen poate avea doar anumite valori discrete care sunt determinate de numărul n. Numărul de nivele discrete este infinit. Numărul n poartă numele de număr cuantic principal.

Unul din successele teoriei lui Bohr constă în faptul că a reușit să interpreteze materialul empiric acumulat în domeniul spectroscopiei, referitor la spectrul hidrogenului și al metalelor alcaline. Astfel, dacă se aplică cel de-al doilea postulat Bohr când atomul trece din starea energetică E_n în starea energetică E_m rezultă că acesta emite un foton cu energia $h\nu_{nm}$:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m = \frac{Z^2 e^4}{8m\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$
(3.98)

În cazul hidrogenului Z = 1 şi:

$$\nu_{nm} = \frac{e^4}{8m\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$
(3.99)

sau:

$$\tilde{\nu}_{nm} = \frac{e^4}{8m\varepsilon_0^2 h^2 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$
(3.100)

Comparând relația (3.100) cu relațiile (3.84-3.88) rezultă pentru constanta Rydberg expresia:

$$R_H(\infty) = \frac{Z^2 e^4}{8m\varepsilon_0^2 h^2 c} \tag{3.101}$$



Figura 3.14: Montajul experimental utilizat în experimentul Frank și Hertz

Valoarea teoretică este mai mare decât cea determinată în mod experimental. Acest rezultat se datorează faptului că s-a considerat că nucleul are o masă infinită. Dacă se consideră că masa nucleului este M atunci în locul masei electronului m trebuie introdusă masa redusă:

$$m_r = \frac{m}{1 + m/M} \tag{3.102}$$

astfel că:

$$R = \frac{R\left(\infty\right)}{1 + m/M} \tag{3.103}$$

Corecția realizată este de ordinul a 10^{-3} .

O altă predicție a teoriei a fost punerea în evidență a deuteriului datorită deplasării existente în liniile spectrale ale hidrogenului (1 proton) și deuteriului (1 proton + 1 neutron). Descoperirea s-a realizat în 1932 de către Urey. Tot Urey a descoperit și apa grea D₂O care are proprietăți sensibil diferite față de apa obișnuită. Ea se utilizează ca moderator (încetinește neutronii rapizi) în reactorii nucleari. Apa naturală conține o fracție de $1/10^{18}$ apă grea.

3.4.4 Experimentul Frank şi Hertz

Existența nivelelor de energie discrete ale atomului a fost confirmată experimental în anul 1914 de fizicienii James Frank și Gustav Hertz. Montajul folosit în acest experiment este arătat în Fig. 3.14.



Figura 3.15: Dependența curentului anodic în funcție de tensiunea dintre catod și grilă

Un tub umplut cu vapori de mercur la presiuni scăzute (1 torr) conține trei electrozi: catodul C, anodul A și o grilă G. Electronii proveniți de la catodul încălzit (prin emisie termoelectronică) sunt accelerați la o diferență de potențial aplicată între catod și grilă. Această diferență de potențial poate fi variată cu ajutorul potențiometrului P. Un câmp electric invers, slab (determinat de o diferență de potențial de 0,5 V) este aplicat înte grilă și anod pentru a încetini mișcarea electronilor către anod.

A fost măsurată dependența curentului anodic în funcție de tensiunea dintre catod și grilă. Curentul a fost măsurat cu galvanometrul G iar tensiunea cu voltmetrul V. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 3.15.

Inițial curentul crește atingând un maxim la tensiunea de U = 4,9V, apoi curentul scade brusc și după ce atinge un minim crește din nou. Valori maxime ale curentului se mai obțin la U = 9,8 V și U = 14,7V. O astfel de curbă care dă dependența curentului de tensiune poate fi explicată prin existența unor nivele discrete de energie ale atomilor, astfel încât atomii pot absorbi energie numai în cantitățile $\Delta E_1 = E_2 - E_1$, $\Delta E_2 = E_3 - E_2$, ... unde E_1, E_2, E_3 sunt energiile stărilor staționare ale atomului.

Cât timp energia electronului este mai mică decât ΔE_1 , ciocnirea dintre electron și atomul de mercur este elastică. Deoarece masa elec-

tronului este mult mai mică decât cea a atomului de mercur, energia electronului nu se schimbă după ciocnire. O parte din electroni cad pe grilă, ceilalți trec prin aceasta și ajung pe anod producând un curent Iîn circuit. Cu cât viteza electronilor care ajung la grilă este mai mare (adică cu cât tensiunea dinte catod și grilă este mai mare) o fracție mai mare din numărul electronilor emiși de catod vor trece de grilă astfel că și curentul I va crește. Când energia electronului căpătată în spațiul dintre catod și grilă atinge valoarea ΔE_1 , ciocnirea nu va mai fi elastică și electronii care se ciocnesc cu atomii cedează energia ΔE_1 , și continuă mișcarea cu viteze mult mai mici. Astfel numărul de electroni care vor atinge anodul se va diminua.

Atomul care s-a ciocnit cu un electron primește o energie ΔE_1 și trece într-o stare excitată. Valoarea de 4,9 eV corespunde primului potențial de ionizare în atomul de mercur. După un timp de ordinul a 10^{-8} s atomul ajunge în starea fundamentală emițând un foton cu frevența $\nu = \Delta E_1/h$.

Pentru tensiuni ce depăşesc 9,8 V electronii pot pierde energia de 9,8 eV prin două ciocniri inelastice cu atomii de mercur. Ca rezultat curentul va scădea din nou.

Ca o concluzie se poate spune că experimentul a reprezentat o confirmare a postulatelor Bohr.

3.5 Ipoteza de Broglie

Ipoteza a fost formulată de Louis de Broglie în 1924 cu ocazia prezentării la Paris a tezei sale de doctorat "Cercetări asupra teoriei cuantelor". El a emis ipoteza că particulele pot avea și proprietăți ondulatorii așa cum radiația are proprietăți corpusculare.

În reprezentarea corpusculară se atribuie unei particulei o energie Eși un impuls p. În reprezentarea ondulatorie se lucrează cu frecvența ν și lungimea de undă λ . Dacă cele două reprezentări sunt aspecte diferite ale aceluiași obiect atunci legătura dintre mărimile care-l caracterizează sunt aceleași ca pentru un foton:

$$E = h\nu \tag{3.104}$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \tag{3.105}$$

De Broglie a propus ca unei particule să i se asocieze o undă plană cu frecvența ν și lungimea de undă λ determinate de relațiile:

$$\nu = \frac{E}{h} \tag{3.106}$$

şi:

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{3.107}$$

Ideea lui de Broglie oferă o explicație cantitativă postulatului al treilea al lui Bohr. Astfel, într-o stare staționară, unda asociată electronului trebuie să fie o undă staționară iar lungimea circumferinței traiectoriei trebuie să corespundă unui număr întreg de lungimi de undă. Astfel:

$$n\lambda = 2\pi r;$$
 $n = 1, 2, ...$ (3.108)

Ținând cont de relația (3.107) care dă lungimea de undă, din (3.108) se obține:

$$n\frac{h}{p} = 2\pi r$$

şi:

$$L = pr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar \tag{3.109}$$

Astfel, se poate asocia unei particule o undă plană numită undă de Broglie:

$$\Psi\left(\vec{r},t\right) = C \exp\left[i\left(\omega t - \vec{k}\,\vec{r}\right)\right] \tag{3.110}$$

Deoarece $E = h\nu = \frac{h}{2\pi}2\pi\nu = \hbar\omega$ rezultă:

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \tag{3.111}$$

 $\operatorname{Cum}\,\lambda=\frac{h}{p}:$

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar} \tag{3.112}$$

Atunci relația (3.110) devine:

$$\Psi\left(\vec{r},t\right) = C \exp\left[i\left(\frac{E}{\hbar}t - \frac{\vec{p}\,\vec{r}}{\hbar}\right)\right] \tag{3.113}$$

Undele de Broglie prezintă dispersie în vid, adică viteza de fază depinde de lungimea de undă sau vectorul de undă. Pentru o particulă liberă putem exprima impulsul în funcție de k:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$$

Se poate astfel exprima energia în două moduri:

$$E = \hbar\omega \tag{3.114}$$

$$E = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \tag{3.115}$$

Rezultă:

$$\omega = \frac{\hbar}{2m_0}k^2 \tag{3.116}$$

Atunci viteza de fază este:

$$\nu_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m_0} = v_f(k) \tag{3.117}$$

Pentru a stabili o relație între mișcarea particulei și evoluția în timp a undei, de Broglie a considerat că particulei trebuie să i se asocieze o undă cuasimonocromatică sau un grup de unde. Aceasta se justifică prin faptul că deplasarea acestora în spațiu poate fi considerată ca o perturbație de durată finită. Calculând viteza de grup (cea care caracterizează propagarea energiei):

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{hk^2}{2m_0}\right) = \frac{hk}{m_0} = \frac{p}{m_0} = v$$
 (3.118)

rezultă că ea coincide cu viteza particulei.

Odată stabilite caracteristicile acestei unde s-a pus problema evidențierii ei experimentale. Pentru aceasta trebuie realizate experimente de interferență și de difracție. Pentru obținerea unor fenomene de difracție și de interferență este necesar ca dimensiunile obstacolelor să fie de ordinul de mărime al lungimii de undă. Dacă lungimea de undă este mult mai mică decât toate dimensiunile acestora aceste efecte sunt neglijabile. De exemplu pentru un corp cu $m = 10^{-6}$ kg ce se deplasează cu viteza v = 1 m/s se obține $\lambda = 6, 6 \times 10^{-18}$ Å și ea este mult mai mică decât orice corp sau apertură. Rezultă că pentru a pune în evidență comportarea ondulatorie a microparticulelor este necesar să se lucreze cu particule cu o masă cât mai mică. Astfel de particule sunt electronii. Pentru ca aceștia să capete o anumită viteză ei vor trebui să fi accelerați la o diferență

de potențial U. Viteza pe care o capătă aceștia este:

$$v = \left(\frac{2eU}{m}\right)^{1/2} \tag{3.119}$$

Lungimea de undă asociată electronului depinde de tensiunea de accelerare astfel:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2meU)^{1/2}}$$
(3.120)

Pentru a exprima lungimea de undă (măsurată în Angstron) în funcție de tensiune (măsurată în volți) se utilizează formula:

$$\lambda = \frac{12,3}{U^{1/2}} \text{ Å}$$
(3.121)

Pentru U = 1 V, $\lambda = 12, 3$ Å, pentru U = 10 V, $\lambda = 3, 89$ Å, pentru U = 100 V, $\lambda = 1, 23$ Å, pentru U = 1000 V, $\lambda = 0, 39$ Å etc.

Lungimile de undă sunt comparabile cu cele ale razelor X, adică cu dimensiunile rețelelor cristaline. Rezultă că pentru a fi puse în evidență proprietățile ondulatorii ale electronilor trebuiesc realizate experimente de difracție pe cristale ca și în cazul razelor X.

Pentru verificarea ipotezei de Broglie au fost realizate două tipuri de experiențe de difracție: difracție pe monocristale și difracție pe pulberi.

3.5.1 Experimentul Davisson şi Germer

În experiența lui Davisson - Germer s-a studiat reflexia electronilor pe fața unui monocristal. Instalația experimentală este prezentată în Fig. 3.16. Electronii proveniți dintr-un filament încălzit sunt accelerați la o diferență de potențial U astfel că la părăsirea tunului electronic au energia eU. Electronii sunt trimiși pe un cristal de nichel, iar cu ajutorul



Figura 3.16: Instalația experimentală în experimentul Davidson și Germer: 1. tun electronic, 2. monocristal de nichel, 3. detector (cilindru Faraday)



Figura 3.17: Împrăștierea unui fascicol de electroni pe două plane cristaline

detectorului (cilindru Faraday) este măsurat curentul determinat de electronii împrăștiați la un unghi θ față de direcția de incidență. Rezultatele obținute pentru electronii cu energia E = 54 eV arată că numărul de particule împrăștiate scade până la 35^0 apoi crește până la unghiul de împrăștiere 50^0 .

Pentru a explica aceste rezultate s-a considerat că electronii suferă o difracție pe rețeaua de plane cristaline a monocristalului aflate la distanța d unul de altul. Astfel, apariția unor maxime în fascicolul de electroni reflectat de monocristal este condiționată de îndeplinirea condiției Bragg (Fig. 3.17):

$$2d\sin\theta = n\lambda;$$
 $n = 1, 2, 3...$ (3.122)

Pentru a pune în evidență maximele fascicolului reflectat se procedează în două moduri:

a) În prima metodă cristalul este bombardat cu un fascicol de electroni monoenergetici (care au toți aceiași lungime de undă λ). Se rotește cristalul și se observă că fascicolul reflectat prezintă maxime în intensitate numai pentru anumite unghiuri θ_1 , θ_2 , θ_3 ... care rezultă din formula Bragg.

b) În cea de a doua metodă se menține neschimbată direcția de incidență și se variază energia electronilor care ajung pe cristal (adică se variază lungimea de undă). Din relația (3.122) se obțin lungimile de undă pentru maximele de reflexie.

$$\lambda = \frac{1}{n} 2d\sin\theta \tag{3.123}$$

Dar:

$$\lambda = \frac{h}{\left(2meU\right)^{1/2}}$$

Atunci:

$$\frac{h}{\left(2meU\right)^{1/2}} = \frac{1}{n}2d\sin\theta$$

sau:

$$U^{1/2} = \frac{nh}{(2me)^{1/2} d\sin\theta} = n \frac{ct}{\sin\theta}$$
(3.124)

Așa dar dacă se variază diferența de potențial de accelerare, când se măsoară intensitatea fascicolului reflectat se obțin o serie de maxime și minime (Fig.3.18). Intensitatea curentului măsurat de detector variază periodic cu rădăcina pătrată $U^{1/2}$, distanța dintre două maxime fiind egală cu $\frac{ct}{\sin \theta}$.



Figura 3.18: Intensitatea curentului măsurat de detector funcție de rădăcina pătrată a tensiunii de accelerare $U^{1/2}$ în experimentul Davidson și Germer.

3.5.2 Experimentul Thomson

Un alt tip de experiment este cel realizat de Thomson în care electronii sunt împrăștiați printr-o fantă subțire de material policristalin. Un fascicol de electroni monoenergetici este îndreptat către o foiță constituită din microcristale orientate haotic. După ce străbat această foiță electronii cad pe o placă fotografică. Din punct de vedere al fizicii clasice ar trebui să se obțină o placă voalată. Imaginea obținută constă dintr-o serie de cercuri concentrice. Cuantic, fenomenul are următoarea explicație:

Condiția de reflexie Bragg este satisfăcută pentru anumite orientări ale cristalelor, corespunzând unor unghiuri de incidență θ . Repartiția microcristalelor în plăcuță fiind haotică undele reflectate iau direcțiile generatoarelor unui con cu vârful în punctul în care fascicolul atinge cristalul (Fig.3.19).

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{\mathrm{R}}{\mathrm{L}} \tag{3.125}$$

Considerând $L \gg R$ atunci tg $2\theta \simeq 2\theta$. Punând condiția de difracție:

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{3.126}$$

Deoarece unghiul θ este considerat foarte mic sin $\theta \simeq \theta$ și din (3.126) și (3.125) rezultă:



Figura 3.19: Experimentul Thomson

$$2\theta = \frac{n\lambda}{d} = \frac{R}{L} \tag{3.127}$$

Atunci:

$$\frac{R}{\lambda} = \frac{nL}{d} \tag{3.128}$$

Ținând cont de expresia lungimii de undă în funcție de tensiunea de accelerare (3.120), din (3.128) se obține:

$$R\sqrt{U} = ct \tag{3.129}$$

Relația (3.129) poate fi foarte ușor verificată experimental; când tensiunea de accelerare crește, diametrele inelelor observate pe placa fotografică se micșorează.

Experimentele lui Thomson stau la baza construcției difractometrelor de electroni. Această metodă de difracție este preferabilă deoarece timpul de expunere pentru înregistrarea unei diagrame de difracție este scurt (de ordinul secundelor).