

## Capitolul 4

# Mecanică cuantică

### 4.1 Unde și particule. Ideile fundamentale ale mecanicii cuantice

Newton a considerat că lumina are un caracter corpuscular și că este formată dintr-un jet de particule. În prima jumătate a secolului XIX a fost pus în evidență caracterul ondulatoriu al luminii, fapt ce a permis integrarea opticii în teoria electromagnetică. S-a arătat că viteza luminii depinde de constantele  $\varepsilon_0$  și  $\mu_0$ , iar fenomenul de polarizare a fost interpretat ca o manifestare a caracterului vectorial și transversal al unde electromagnetice.

Din studiul radiației corpului negru, Planck a emis ipoteza cuantificării energiei, astfel că pentru o undă electromagnetică de frecvență  $\nu$  singurele energii posibile sunt multipli de  $h\nu$ . Einstein a adoptat ipoteza că lumina este formată din corpusculi numiți fotoni care posedă energia  $h\nu$ . Astfel a fost explicat efectul fotoelectric și efectul Compton. Aceste rezultate conduc la concluzia că interacția unei unde electromagnetice cu materia se face prin procese elementare în care radiația pare a fi constituită din corpusculi.

#### 4.1.1 Dualitatea undă-corpusul

Fenomenele tipice ondulatorii puse în evidență prin experiențele de interferență și difracție a electronilor sunt inexplicabile din punct de vedere corpuscular. Analizând binecunoscuta experiență Young vom ajunge la

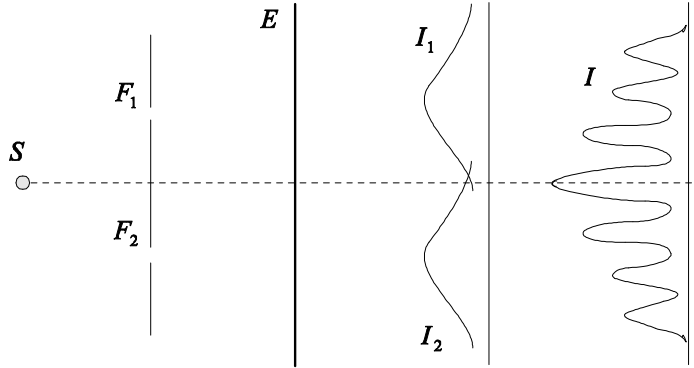


Figura 4.1: Experimentul Young.  $I_1$  este intensitatea luminoasă dată de fanta  $F_1$ ,  $I_2$  este intensitatea luminoasă dată de fanta  $F_2$ , iar  $I$  este intensitatea luminoasă dată de ambele fante

următoarea concluzie: interpretarea completă a fenomenului nu se poate obține considerând numai aspectul corpuscular sau numai aspectul ondulatoriu. Schema experienței este arătată în Fig.4.1.

Lumina emisă de sursa  $S$  cade pe fantele  $F_1$  și  $F_2$  după care lumina ajunge pe ecranul  $E$ . Dacă se obturează fanta  $F_2$  pe ecran se obține o intensitate luminoasă  $I_1(x)$ . În același fel dacă se obturează fanta  $F_1$  se obține intensitatea  $I_2(x)$ . Când fantele sunt deschise se observă pe ecran un sistem de franje de interferență. Se constată că intensitatea  $I(x)$  nu corespunde sumei intensităților produse de  $F_1$  și  $F_2$ .

$$I(x) \neq I_1(x) + I_2(x) \quad (4.1)$$

Din punct de vedere corpuscular se poate explica forma intensităților  $I_1(x)$  și  $I_2(x)$  prin interacția fotonilor cu marginile fantelor. Problema care se pune este aceea de a explica forma intensității  $I(x)$  când ambele fante sunt deschise. O ipoteză ar să se considere interacția dintre fotonii ce trec prin fantele  $F_1$  și  $F_2$ . O astfel de ipoteză ne conduce la concluzia că dacă se diminuează intensitatea sursei  $S$  până ce pe ecran ajunge câte un singur foton, interacția dintre fotonii proveniți de la cele două fante dispare și deci ar trebui să dispară și figura de interferență.

Interpretarea rezultatului din punct de vedere al teoriei ondulatorii este simplă. Intensitatea luminoasă a unui punct pe ecran este proporțională cu pătratul modului amplitudinii câmpului electric. Dacă

$E_1(x)$  și  $E_2(x)$  reprezintă amplitudinile intensităților câmpului electric produs în punctul de coordonată  $x$  produs pe ecran de fantele  $F_1$  și  $F_2$  atunci:

$$E(x) = E_1(x) + E_2(x) \quad (4.2)$$

Ținând cont de faptul că intensitatea luminoasă este proporțională cu modulul pătrat al amplitudinii câmpului electric rezultă:

$$I(x) \sim |E(x)|^2 = |E_1(x) + E_2(x)|^2 \quad (4.3)$$

Cum  $I_1(x) \sim |E_1(x)|^2$  și  $I_2(x) \sim |E_2(x)|^2$  formula arată că  $I(x) \neq I_1(x) + I_2(x)$ . Intensitatea  $I(x)$  depinde de diferența de fază dintre  $E_1$  și  $E_2$ . Dacă se micșorează intensitatea sursei  $S$ , franjele de interferență obținute ar trebui să-și diminueze intensitatea.

Trebuie remarcat că dacă sursa  $S$  emite fotoni unul câte unul nici predicțiile teoriei ondulatorii, nici cele ale teoriei corpusculare nu sunt verificate în practică.

Astfel, în acest caz, dacă se acoperă ecranul cu o placă fotografică și se mărește suficient de mult timpul de expunere pentru a fi înregistrați un număr mare de fotoni, franjele de interferență nu dispar. Rezultatul experienței conduce la un paradox aparent care în cadrul teoriei corpusculare nu poate fi explicat. Deoarece interacția dintre fotoni este exclusă ei trebuie considerați în mod separat. Dar atunci nu se poate înțelege de ce fenomenele se schimbă când avem o singură fantă față de cazul când ambele sunt deschise. Astfel, interpretarea pur corpusculară a fenomenului nu poate explica apariția figurii de interferență.

Din contră, dacă placa fotografică este expusă un timp suficient de scurt atunci se constată că pe ea apar doar puncte de impact local. Acest lucru nu poate fi interpretat în cadrul unei teorii pur ondulatorii. Din punct de vedere corpuscular apariția punctelor de impact este datorată ciocnirii fotonilor cu placa fotografică.

Dacă înregistrarea punctelor de impact ale fotonilor cu placa fotografică este urmărită în timp se constată că acestea se repartizează într-o manieră aleatorie, iar când un număr suficient de mare de fotoni ajung pe ecran repartitia pare a avea un aspect continuu. Densitatea punctelor de impact poate fi legată de existența franjelor de interferență. Acolo unde densitatea punctelor de impact este mare se obțin maxime de interferență, iar acolo unde densitatea punctelor de impact este mică sau

chiar nulă se obțin minime de interferență. Putem spune că prin înregistrarea fotonilor pe ecran în timp, se reconstituie figura de interferență.

Trebuie remarcat că în cursul experimentului nu s-a încercat să se determine prin ce fantă trece fiecare foton ce ajunge pe ecran. Pentru a obține acest lucru vom plasa fotomultiplicatori în spatele fantelor  $F_1$  și  $F_2$ . Vom constata că dacă fotonii pleacă de la sursa  $S$  unul câte unul fiecare foton va atinge unul din detectori, adică un singur detector va da semnal. Evident detectorii vor absorbi fotonii care nu vor mai ajunge la ecran. Dacă unul din detectori este îndepărtat cel care va rămâne va înregistra un mare număr de fotoni. Pe ecran însă nu se va mai forma o figură de interferență deoarece una din fante este obturată.

Analiza precedentă arată că este imposibil de a explica fenomenele observate printr-o singură teorie fie corpusculară fie ondulatorie. Cele două aspecte par că se exclud reciproc. Pentru a surmonta dificultățile trebuie să revizuiți conceptele fizicii clasice și să admitem că experiența cotidiană nu mai este valabilă în domeniul microscopic. De exemplu una din caracteristicile esențiale a domeniului microscopic este aceea că efectuarea unei măsurători asupra unui sistem îl perturbă de o manieră fundamentală. În cazul domeniului macroscopic suntem obișnuiți cu ideea că putem face influența aparatului de măsură suficient de mică pentru a putea fi neglijată.

Dacă ne referim la experimentul anterior, un foton care trece printr-o fantă se comportă diferit dacă cealaltă fantă este închisă sau deschisă. În plus, dacă dorim să vedem pe unde trece un foton îl împiedicăm să ajungă la ecran. Putem spune că e imposibil să se observe figura de interferență și să stabilească în același timp prin ce fantă trece fotonul. Din acest motiv trebuie să renunțăm la ideea că fotonul trece printr-o fantă bine determinată. Pe de altă parte fotonii ce ajung pe ecran reconstituie în timp figura de difracție. Din acest motiv nu vom ști dinainte cu certitudine unde vor lovi fotonii ecranul.

Singurul lucru care poate fi spus este că un foton va atinge ecranul într-un punct cu o probabilitate care este proporțională cu intensitatea  $I(x)$  adică proporțională cu  $|E(x)|^2$ . Aceasta duce la ideea că noțiunea de traiectorie nu are sens. În plus nu mai este valabilă nici ideea clasică conform căreia mișcarea unei particule este determinată de condițiile inițiale.

Putem introduce noțiunea de dualitate undă-corpusul:

1. Aspectele ondulatorii și corpusculare sunt inseparabile. În unele

cazuri avem o comportare ondulatorie, în altele corpusculară.

2. Previziunile asupra comportării unui foton se pot face numai probabilistic.

3. Informația asupra unui foton la momentul  $t$  este dată de unda  $E(\vec{r}, t)$ , soluție a ecuației Maxwell. Spunem că această undă caracterizează starea fotonului la momentul  $t$ .  $E(\vec{r}, t)$  este interpretată ca o amplitudine de probabilitate pentru ca un foton să-și manifeste prezența în punctul  $\vec{r}$  la momentul  $t$ . Probabilitatea aceasta este proporțională cu  $|E(\vec{r}, t)|^2$ . Ecuațiile Maxwell fiind liniare și omogene principiul de superpoziție este valabil. Astfel, dacă  $\vec{E}_1$  și  $\vec{E}_2$  sunt cele două soluții ale ecuațiilor Maxwell atunci expresia

$$\vec{E} = \lambda_1 \vec{E}_1 + \lambda_2 \vec{E}_2 \quad (4.4)$$

unde  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$  sunt constante este și ea soluție a acestor ecuații.

Ca o concluzie la cele discutate anterior trebuie să remarcăm că teoria permite doar calculul probabilității ca un eveniment să se producă.

Paralel cu descoperirea fotonilor, studiul spectrelor de emisie și absorbție ale atomilor pune în evidență un fapt pe care fizica clasică nu-l poate explica. Spectrele sunt formate din linii fine, adică atomii nu emit și nici nu absorb decât fotoni de frecvență bine determinată. Aceasta se explică considerând că energia este cuantificată. Bohr a formulat primele reguli de calcul ale cuantelor absorbite. În 1923 de Broglie a emis ipoteza că particulele materiale ca și fotonii pot avea un aspect ondulatoriu. Experimentele lui Davisson și Germer au venit să confirme aspectul ondulatoriu al materiei arătând că figurile de interferență se pot obține cu ajutorul electronilor. Pornind de la ipoteza lui de Broglie vom extinde asupra tuturor particulelor toate noțiunile introduse în cazul fotonilor.

### 4.1.2 Funcția de undă. Conceptul de stare

Având în vedere cele discutate mai sus putem trage următoarele concluzii:

1. Conceptul de traiectorie trebuie substituit cu cel de stare la momentul  $t$ . Starea cuantică a unui sistem este caracterizată de o funcție de stare  $\Psi(\vec{r}, t)$  care conține toate informațiile posibile asupra particulei. Pentru o particulă mărimea  $\Psi(\vec{r}, t)$  poartă numele și de funcție de undă.

2.  $\Psi(\vec{r}, t)$  este interpretată ca o amplitudine de probabilitate de localizare. Remarcăm că  $\Psi(\vec{r}, t)$  înlocuiește  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  din discuția anterioară. Astfel, probabilitatea ca o particulă dată să se găsească la momentul  $t$  într-un element de volum  $dv = dxdydz$  caracterizat de vectorul de poziție  $\vec{r}$  este proporțională cu elementul de volum  $dv$  și are valoarea  $d\mathcal{P}(\vec{r}, t)$ . Interpretând pe  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$  ca o densitate de probabilitate de localizare putem scrie:

$$d\mathcal{P}(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv = P dv \quad (4.5)$$

Astfel, în experimentul prezentat cu ajutorul dispozitivului Young putem considera că  $\Psi_{F_1}$  este funcția de undă provenind din  $F_1$ ,  $\Psi_{F_2}$  este funcția de undă provenind din  $F_2$ . Când ambele fante sunt deschise, funcția de undă este:  $\Psi = \Psi_{F_1} + \Psi_{F_2}$ , iar densitatea de probabilitate de localizare a fotonului este:

$$P \sim |\Psi_{F_1} + \Psi_{F_2}|^2 \quad (4.6)$$

În cazul că doar o singură fantă este deschisă densitățile de probabilitate de localizare sunt  $P_1 \sim |\Psi_{F_1}|^2$  și  $P_2 \sim |\Psi_{F_2}|^2$ . Atunci:

$$P \neq P_1 + P_2 \quad (4.7)$$

Interpretarea dată modului pătrat al funcției de stare conduce la concluzia că probabilitatea pentru a găsi particula în spațiu la momentul  $t$  este egală cu 1.

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv = 1 \quad (4.8)$$

Relația 4.8 poartă numele de condiție de normare. Acest fapt impune anumite condiții care trebuiesc îndeplinite de  $\Psi(\vec{r}, t)$ :

- Funcția  $\Psi(\vec{r}, t)$  trebuie să tindă la zero la distanțe mari.
- Funcția  $\Psi(\vec{r}, t)$  nu trebuie să aibă singularități fiindcă integrala nu ar avea fără sens. Ea trebuie să fie o funcție continuă și derivabilă (să nu prezinte vârfuri).
- Funcția  $\Psi(\vec{r}, t)$  trebuie să aibă o evoluție în timp astfel încât condiția de normare să fie îndeplinită la orice moment de timp.

Se poate remarca astfel diferența dintre modul de caracterizarea a stării clasice și a stării cuantice. Starea în cazul unei particule clasice este

caracterizată la momentul  $t$  de şase parametri:  $x, y, z, v_x, v_y, v_z$ . Starea cuantică a unei particule este determinată de o infinitate de parametri: valorile în diverse puncte a funcţiei  $\Psi(\vec{r}, t)$ . Noţiunii clasice de traiectorie îi este substituită noţiunea de funcţie de undă. Existenţa acestei funcţii de undă este expresia proprietăţilor ondulatorii. Spre deosebire de undele clasice (sonore de exemplu), funcţia de undă este o mărime abstractă a cărei interpretare este de natură statistică.

Înainte de a discuta mai în detaliu despre conceptul cuantic de stare vom revedea încă o dată principalele caracteristici ale stării unei particule clasice:

1. Starea particulei la un moment dat este caracterizată de şase parametri aşa cum am precizat mai înainte (trei de poziţie şi trei de viteză). Din cunoaşterea stării rezultă toate proprietăţile particulei (energie, impuls etc ).
2. Starea poate fi aflată prin măsurători simultane asupra poziţiei şi impulsului.
3. Influenţa aparatelor de măsură poate fi făcută să fie extrem de mică, astfel încât o măsurătoare să nu influenţeze starea particulei.
4. Variabilele de poziţie şi impuls pot fi înlocuite cu alte şase variabile (evident ca provenind din acestea).
5. Cunoaşterea stării la un moment dat şi a factorilor externi ce acţionează asupra particulei determină cunoaşterea în mod univoc a evoluţiei sale în timp.

Pentru a înţelege mai bine noţiunea de stare vom descrie în continuare încă două experimente.

Primul dintre ele se referă la difracţia particulelor pe o fantă. Să considerăm că un flux de particule trece printr-o fantă extrem de îngustă pentru a putea fi pus în evidenţă caracterul ondulatoriu al particulelor. Deşi o astfel de experienţă nu a fost efectiv realizată, se poate prevedea rezultatul care se obţine pe baza cunoaşterii comportării microparticulelor în alte situaţii. S-a efectuat totuşi un experiment cu electroni care este analogul celui de interferenţă cu biprisma Fresnel. Un fir metalic foarte subţire încărcat pozitiv este pus în faţa unui fascicol de electroni care îl deviază din drumul lor. Pe un ecran sau pe o placă fotografică se obţine o figură analoagă cu cea dată de lumina care străbate o biprismă Fresnel.

După trecerea prin fantă particulele ajung pe ecranul  $E$  (Fig.4.2). Pe acest ecran se obţine o figură de difracţie similară cu cea obţinută în

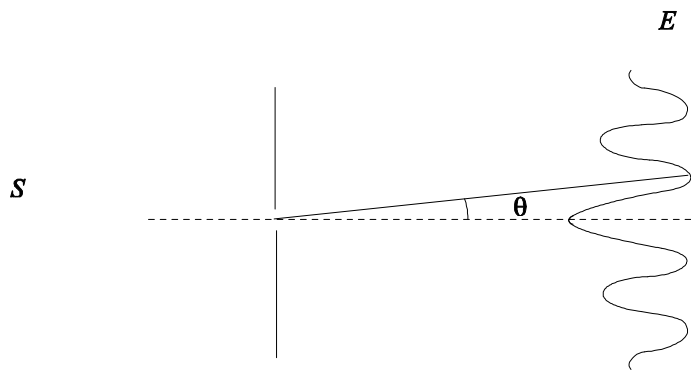


Figura 4.2: Difrakția unui fascicol de particule pe o fantă

cazul trecerii luminii (care poate fi considerată ca fiind formată dintr-un flux de fotoni).

Deoarece particulele trec prin fantă poziția acestora în momentul trecerii este cunoscută cu o precizie egală cu  $\Delta y \simeq d$  unde  $d$  este deschiderea fantei. Pe ecran se constată că majoritatea particulelor sunt deviate în interiorul unghiului  $\theta$ . Din teoria difracției se știe că:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{d}$$

Pentru particulele materiale, conform ipotezei lui de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.9)$$

O deviație  $\theta \neq 0$  după trecerea particulei prin fantă implică faptul că  $p_y \neq 0$ . Intervalul în care poate varia componenta  $p_y$  corespunde devierii în cazul deschiderii  $\theta$  și este dat de:

$$\Delta p_y \simeq p \sin \theta = \frac{h}{\lambda} \sin \theta \quad (4.10)$$

Astfel se observă că:

$$\Delta y \Delta p_y = d \frac{h}{\lambda} \sin \theta \simeq h \quad (4.11)$$

Relația dintre nedeterminările  $\Delta y$  și  $\Delta p_y$  arată că poziția și impulsul particulelor nu pot fi măsurate simultan. Relația poartă numele de

relația de nedeterminare a lui Heisemberg. Cu cât deschiderea fantei este mai mică cu atât incertitudinea în determinarea impulsului este mai mare. Pentru a micșora incertitudinea în determinarea impulsului trebuie lărgită fanta. Aceasta însă implică o creștere în nedeterminarea poziției.

Trebuie remarcat că înainte de trecerea particulei prin fantă  $p_y = 0$ . După trecere, adică după localizarea particulei, particula dobândește un impuls paralel cu ecranul. Aceasta înseamnă că procesul de măsurare (în acest caz al poziției), afectează proprietățile microsistemului.

### 4.1.3 Principiul descompunerii spectrale

Vom considera o altă experiență simplă de optică în care intervine polarizarea luminii. Aceasta permite introducerea unor concepte fundamentale cu privire la măsurarea mărimilor fizice. O undă monocromatică plană a cărei direcție de polarizare este descrisă de vectorul unitar  $\vec{e}_p$  este trimisă pe un analizor (polarizor). Oz desemnează direcția de propagare a acestei unde. Analizorul transmite unda dacă este polarizată paralel cu axa Ox și o absoarbe dacă este polarizată paralel cu axa Oy (Fig. 4.3). Interpretarea clasică a acestei experiențe (descriere valabilă pentru unde luminoase) este următoarea: Unda polarizată este caracterizată de un câmp electric sub forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \vec{e}_p \exp[i(kz - \omega t)] \quad (4.12)$$

unde  $E_0$  este amplitudinea, intensitatea luminoasă  $I$  fiind proporțională cu  $|E_0|^2$ . După trecerea prin analizorul  $A$ , se obține o undă polarizată după axa Ox:

$$\vec{E}'(\vec{r}, t) = E'_0 \vec{e}_x \exp[i(kz - \omega t)] \quad (4.13)$$

a cărei intensitate  $I'$  este proporțională cu  $|E'_0|^2$  și este dată de legea lui Malus:

$$I' = I \cos^2 \theta \quad (4.14)$$

Să considerăm că facem ca intensitatea  $I$  să devină suficient de mică pentru ca fotonii să ajungă unul câte unul pe analizor (Plasăm detectorul după analizor). Nu vom înregistra o "fracție de fotoni": fotonul

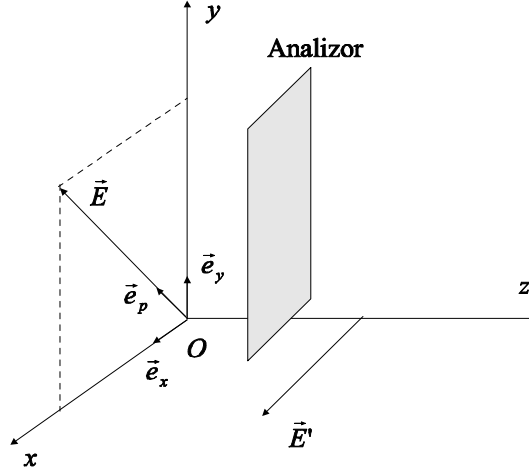


Figura 4.3: Undă luminoasă care trece printr-un analizor (polarizor).

fie trece prin analizor fie este absorbit în totalitate. Nu putem preciza cu certitudine dacă fotonul ce ajunge pe analizor va fi absorbit sau va trece; nu putem cunoaște decât probabilitatea corespunzătoare ca el să fie absorbit sau lăsat să treacă.

Dacă pe analizor cade un număr mare  $N$  de fotoni, detectorul va înregistra un număr  $N \cos^2 \theta$  de fotoni. Astfel, probabilitatea ca fotonul să treacă de analizor este egală cu  $\cos^2 \theta$ , iar probabilitatea ca fotonul să nu treacă de analizor este  $1 - \cos^2 \theta = \sin^2 \theta$ . Rezultă că:

1. Aparatul de măsură nu poate furniza decât anumite rezultate privilegiate pe care le vom numi *rezultate proprii*. Din experiența de mai sus rezultă că nu există decât două rezultate posibile: fotonul trece prin analizor sau este absorbit. Spunem că există o cuantificare a rezultatului de măsură în contradicție cu formula clasică în care  $I'$  poate varia continuu, când  $\theta$  variază.

2. Fiecare rezultat corespunde unei stări particulare a sistemului, care face parte dintr-o mulțime de stări numite stări proprii. În cazul de mai sus există două stări proprii caracterizate prin vectorii de polarizare:

$$\begin{aligned}\vec{e}_p &= \vec{e}_x \\ \vec{e}_p &= \vec{e}_y\end{aligned}$$

Dacă  $\vec{e}_p = \vec{e}_x$  avem certitudinea că fotonul va trece prin analizor; Dacă  $\vec{e}_p = \vec{e}_y$  fotonul este absorbit.

Correspondența între rezultatele proprii și starea proprie este următoarea: dacă sistemul se găsește înainte de măsurare într-o stare proprie, rezultatul măsurătorii este determinat cu o probabilitate egală cu 1.

3. Dacă starea dinainte de măsurătoare este oarecare, nu putem prezice decât probabilitatea de obținere a rezultatelor proprii. Pentru a găsi această probabilitate descompunem starea sistemului (în cazul nostru starea fotonului) într-o combinație liniară a diverselor stări proprii. Astfel:

$$\vec{e}_p = \vec{e}_x \cos \theta + \vec{e}_y \sin \theta \quad (4.15)$$

Așa cum am discutat mai înainte  $\cos^2 \theta$  reprezintă probabilitatea ca fotonul să treacă prin analizor iar  $\sin^2 \theta$  reprezintă probabilitatea ca fotonul să fie absorbit ( $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$ ). Rezultă că probabilitatea de a obține un rezultat propriu este proporțională cu pătratul modulului coeficientului atașat vectorului stării proprii corespunzătoare.

Această regulă poartă numele de principiul de descompunere spectrală.

Trebuie remarcat că descompunerea depinde de tipul aparatului de măsură deoarece se face utilizând starea proprie ce-i corespunde. În Fig.4.3 ambele axe Ox și Oy sunt fixate de analizor.

4. După trecerea prin analizor lumina este complet polarizată având vectorul de polarizare  $\vec{e}_x$ . Dacă dispunem după primul analizor un altul,  $A'$  având aceeași axă optică, toți fotonii ce trec prin analizorul  $A$ , vor trece prin  $A'$ . Aceasta se datorează faptului că după ce traversează analizorul  $A$  fotonul este într-o stare proprie caracterizată de vectorul de polarizare  $\vec{e}_x$ . Există o schimbare bruscă a stării particulei: după măsurare starea este definită prin vectorul  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  colinear cu vectorul  $\vec{e}_x$ . Astfel măsurarea perturbă sistemul microscopic într-un mod fundamental.

Principiul de descompunere spectrală se aplică și în cazul măsurării unei mărimi fizice oarecare  $A$ . Rezultatele formează un ansamblu de date proprii pe care-l notăm cu  $\{a\}$ . Fiecărui rezultat propriu îi este asociată o stare proprie caracterizată de o funcție proprie  $\Psi_a(\vec{r})$ .

Pentru o funcție de stare  $\Psi(\vec{r}, t)$  probabilitatea  $\mathcal{P}_a$  de a obține la momentul  $t$  prin măsurare valoarea proprie  $a$ , se obține descompunând  $\Psi(\vec{r}, t)$  după  $\Psi_a(\vec{r})$ :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_a c_a \Psi_a(\vec{r}) \quad (4.16)$$

Generalizând cele discutate anterior rezultă:

$$\mathcal{P}_a = \frac{|c_a|^2}{\sum_a |c_a|^2} \quad (4.17)$$

Pentru un sistem fizic există o serie de mărimi ce pot fi măsurate; ele poartă numele de observabile. Ele sunt mărimi ce apar și în cazul clasic și care sunt măsurate folosind aparate macroscopice. Starea sistemului se modifică în timpul măsurătorii. Răspunsul obținut la măsurarea unei variabile nu este univoc deoarece sistemul ascultă de legi statistice care sunt determinate de condițiile experienței.

Există mărimi pentru care găsim orice valoare posibilă (poziție, impuls) iar pentru altele (de exemplu energia unui electron într-un atom) numai anumite valori. Observabilele pentru care la măsurare obținem orice valoare posibilă poartă numele de măsurabile necuantificabile. Observabilele care la măsurare dau doar valori discrete poartă numele de mărimi cuantificabile.

În cazul clasic din cunoașterea poziției și impulsului rezultă cunoașterea tuturor celorlalte observabile. În cazul cuantic cunoașterea simultană a poziției și impulsului acestor mărimi nu e posibilă și de aceea nu rezultă și cunoașterea celorlalte observabile. Din acest motiv pentru a cunoaște starea sistemului trebuie cunoscută statistica tuturor observabilelor.

## 4.2 Aparatul matematic al mecanicii cuantice

### 4.2.1 Spațiul funcțiilor de undă

**Structura spațiului funcțiilor de undă** Interpretarea probabilistică a funcției de undă  $\Psi(\vec{r}, t)$  a unei particule a fost dată în secțiunea precedentă.  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv$  reprezintă probabilitatea ca la momentul  $t$  particula să se găsească în volumul  $dv$  centrat pe punctul determinat de vectorul de poziție  $\vec{r}$ . Probabilitatea de a găsi particula în tot spațiul impune condiția:

$$\iiint |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv = 1 \quad (4.18)$$

Ansamblul funcțiilor de undă este inclus în clasa de funcții de modul pătrat integrabil. Aceste funcții trebuie să îndeplinească în plus și așa numitele condiții care rezultă din interpretarea funcției de undă. Astfel:

a) condiția de normare se poate realiza numai dacă funcția de undă este finită în tot spațiul, adică dacă este mărginită. Ea trebuie să tindă la zero atunci când  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ .

b) deoarece particula din punct de vedere fizic se poate afla într-un singur loc la un moment dat este necesar ca funcția de undă să fie o funcție univocă de  $\vec{r}$ .

c) funcțiile de undă trebuie să fie continue și derivabile, deoarece nu pot exista discontinuități în probabilitatea de a găsi particula într-un punct, iar variația acestora trebuie să fie lină.

d) deoarece semnificație fizică are doar pătratul modulului, funcțiile de undă sunt definite până la un factor de fază  $\exp i\varphi$ .

Vom nota cu  $\mathcal{F}$  ansamblul funcțiilor de undă.

În cazul general al unor sisteme complexe formate nu neapărat dintr-o particulă starea este caracterizată de o funcție de stare sau vector de stare (noțiune ce generalizează noțiunea de funcție de undă). Funcția de stare aparține unui spațiu abstract  $\mathcal{E}$  numit spațiul stărilor, care este de fapt un subspațiu Hilbert.

În continuare ne vom axa asupra studiului funcțiilor de undă  $\Psi$  din spațiul  $\mathcal{F}$ , multe din proprietățile obținute pentru acestea putându-se generaliza pentru funcțiile de stare.

Se demonstrează că  $\mathcal{F}$  satisface proprietățile unui spațiu vectorial.

Se definește pe această mulțime operația de adunare a două funcții de undă care stabilește că pentru orice două funcții de undă  $\Psi_1$  și  $\Psi_2$ , există suma  $\Psi_1 + \Psi_2$ , fiind îndeplinite proprietățile:

a) comutativitate:

$$\Psi_1 + \Psi_2 = \Psi_2 + \Psi_1$$

b) asociativitate:

$$(\Psi_1 + \Psi_2) + \Psi_3 = \Psi_1 + (\Psi_2 + \Psi_3)$$

c) există element neutru 0:

$$\Psi + 0 = \Psi$$

d) există element invers  $-\Psi$ , pentru fiecare funcție  $\Psi$ :

$$\Psi + (-\Psi) = 0$$

Se definește înmulțirea cu un scalar (care în general este un număr complex) și care stabilește că oricărei funcții de stare  $\Psi$  și oricărui scalar  $\lambda$  îi corespunde o altă funcție  $\lambda\Psi$  cu proprietățile:

a) asociativitate:

$$(\lambda_1 \lambda_2) \Psi = \lambda_1 (\lambda_2 \Psi)$$

b) prezența elementul unitate:

$$1\Psi = \Psi$$

c) distributivitatea în raport cu adunarea scalarilor:

$$(\lambda_1 + \lambda_2) \Psi = \lambda_1 \Psi + \lambda_2 \Psi$$

d) distributivitatea în raport cu adunarea funcțiilor de undă.

$$\lambda (\Psi_1 + \Psi_2) = \lambda \Psi_1 + \lambda \Psi_2$$

### Produs scalar

**Definiție** Într-un spațiu vectorial tuturor perechilor de două elemente  $\varphi$  și  $\Psi$  luate în această ordine li se poate asocia un număr complex numit produs scalar:

$$(\varphi, \Psi) = \iiint \varphi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) dv \quad (4.19)$$

Proprietățile produsului scalar rezultă din definiția de mai sus:

$$(\varphi, \Psi) = (\Psi, \varphi)^* \quad (4.20)$$

Produsul scalar este liniar în al doilea termen:

$$(\varphi, \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2) = \lambda_1 (\varphi, \Psi_1) + \lambda_2 (\varphi, \Psi_2) \quad (4.21)$$

Produsul scalar este antiliniar în primul termen:

$$(\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2, \Psi) = \lambda_1^* (\varphi_1, \Psi) + \lambda_2^* (\varphi_2, \Psi) \quad (4.22)$$

**Definiție** Funcțiile  $\varphi(\vec{r})$  și  $\Psi(\vec{r})$  sunt ortogonale dacă produsul lor scalar este nul  $(\varphi, \Psi) = 0$

**Definiție** Mărimea  $\sqrt{(\Psi, \Psi)}$  poartă numele de normă și se notează cu  $\|\Psi\|$ .

Din definiția produsului scalar rezultă că:

$$\sqrt{(\Psi, \Psi)} \geq 0$$

Egalitatea cu 0 are loc atunci când  $\Psi = 0$ .

**Baza ortonormată în  $\mathcal{F}$**

**Definiție** Fie un ansamblu de funcții din  $\mathcal{F}$ ,  $u_i(\vec{r}) \in \mathcal{F}$  reprezentat de un indice  $i$  ( $i=1,2,\dots$ ). Ansamblul  $\{u_i(\vec{r})\}$  este ortonormat dacă:

$$(u_i, u_j) = \int_{\infty} u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) dv = \delta_{ij} \quad (4.23)$$

unde  $\delta_{ij}$  este simbolul lui Kroneker:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{pentru } i = j \\ 0, & \text{pentru } i \neq j \end{cases} \quad (4.24)$$

**Definiție** Sistemul de funcții ortonormat  $\{u_i(\vec{r})\}$  este complet dacă singura funcție ortogonală pe sistemul ortonormat este funcția nulă.

Atunci, orice funcție de undă  $\Psi(\vec{r}) \in \mathcal{F}$  se poate descompune în mod unic după ansamblul de funcții  $\{u_i(\vec{r})\}$ :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i u_i(\vec{r}) \quad (4.25)$$

unde coeficienții  $c_i$  sunt numere complexe.

Un astfel de sistem poartă numele de bază ortonormată. Dacă sistemul complet de funcții ortonormate este format dintr-un număr infinit de funcții spunem că spațiul vectorial corespunzător este infinit dimensional.

**Componentele unei funcții de undă în baza  $\{u_i(\vec{r})\}$**

Înmulțim relația 4.25 cu  $u_j^*(\vec{r})$  și integrăm pe tot spațiu. Rezultă:

$$(u_j, \Psi) = \left( u_j, \sum_i c_i u_i \right) = \sum_i c_i (u_j, u_i) = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j \quad (4.26)$$

adică:

$$c_j = (u_j, \Psi) = \iiint u_j^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) dv \quad (4.27)$$

Spunem că ansamblul numerelor  $c_i$  reprezintă funcția  $\Psi(\vec{r})$  în baza  $\{u_i(\vec{r})\}$ .

### Expresia produsului scalar în funcție de componente

Fie  $\varphi(\vec{r})$  și  $\Psi(\vec{r})$  două funcții de undă care se pot dezvolta după funcțiile  $u_i$  astfel:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_i b_i u_i(\vec{r}) \quad (4.28)$$

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_j c_j u_j(\vec{r}) \quad (4.29)$$

Produsul celor două funcții de undă este:

$$(\varphi, \Psi) = \left( \sum_i b_i u_i, \sum_j c_j u_j \right) = \sum_{i,j} b_i^* c_j (u_i, u_j) = \sum_{i,j} b_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i b_i^* c_i \quad (4.30)$$

În particular norma funcției de undă este:

$$\|\Psi\| = (\Psi, \Psi) = \sum_i |c_i|^2 \quad (4.31)$$

## Funcția Dirac

**Definiție** Funcția  $\delta(x)$  a fost introdusă de Dirac în anul 1930 și reprezintă mai degrabă o trecere la limită. Pentru a înțelege funcția  $\delta(x)$  vom considera funcția  $\delta_\alpha(x)$  (Fig. 4.4) definită prin :

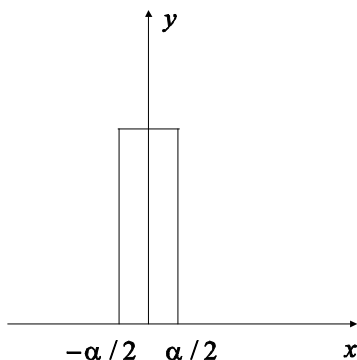
$$\delta_\alpha(x) = \begin{cases} 1/\alpha, & \text{pentru } -\frac{\alpha}{2} < x < \frac{\alpha}{2} \\ 0, & \text{pentru } |x| > \frac{\alpha}{2} \end{cases} \quad (4.32)$$

unde  $\alpha$  este un număr pozitiv.

Calculăm integrala

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_\alpha(x) f(x) dx$$

unde  $f(x)$  este funcția definită într-un interval care-l conține pe  $x = 0$ . Dacă  $\alpha$  este suficient de mic, variația funcției  $f(x)$  pe intervalul de

Figura 4.4: Funcția  $\delta_\alpha(x)$ 

integrare  $\left[-\frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}\right]$  este neglijabilă și  $f(x)$  rămâne practic egală cu  $f(0)$ , astfel că:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_\alpha(x) f(x) dx \simeq f(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_\alpha(x) dx = f(0) \quad (4.33)$$

Aproximația de mai sus este cu atât mai bună cu cât  $\alpha$  este mai mic. Trecem la limită în (4.33) făcând  $\alpha \rightarrow 0$  și definim funcția  $\delta(x)$  prin relația:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0) \quad (4.34)$$

Generalizând se poate defini  $\delta(x - x_0)$ :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0) \quad (4.35)$$

### Proprietăți

Din cele discutate mai sus se pot sintetiza proprietățile funcției  $\delta(x)$ :

- a)  $\delta(x) = 0$  pentru  $x \neq 0$
- b)  $\delta(0)$  are o valoare nemărginit de mare
- c)  $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0)$
- d) Punând în (4.35)  $f(x) \equiv 1$  rezultă:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \quad (4.36)$$

$$\text{e) } \delta(-x) = \delta(x)$$

$$\text{f) } \delta(cx) = \frac{1}{|c|} \delta(x)$$

$$\text{g) } x\delta(x) = 0$$

Proprietățile enunțate la punctele e) , f) , g) se demonstrează prin multiplicarea ambilor termeni ai egalității printr-o funcție  $f(x)$ , după care se integrează; rezultă că rezultatele obținute sunt egale.

**Teoremă** *Orice sistem ortonormat complet de funcții (o bază ortonormată) generează o funcție  $\delta(x)$ .*

Fie  $\{u_n(x)\}$  un sistem de funcții ce formează o bază ortonormată în spațiul funcțiilor de undă  $\mathcal{F}$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_i^*(x) u_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (4.37)$$

Deoarece o funcție de undă se poate exprima în funcție de componentele sistemului ortonormat:

$$\Psi(x') = \sum c_i u_i(x') \quad (4.38)$$

unde:

$$c_i = \int_{-\infty}^{+\infty} u_i^*(x) \Psi(x) dx \quad (4.39)$$

Înlocuind (4.39) în (4.38):

$$\Psi(x') = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \sum_i u_i^*(x) u_i(x') \right] \Psi(x) dx \quad (4.40)$$

rezultă că:

$$\sum_i u_i^*(x) u_i(x') = \delta(x - x') \quad (4.41)$$

### Baze ortonormate continue

**Definiție** *Numim bază ortonormată continuă ansamblul de funcții  $\{w_\alpha(\vec{r})\}$  descris prin parametrul  $\alpha$  care variază continuu satisfăcând relațiile:*

$$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \iiint w_\alpha^*(\vec{r}) w_{\alpha'}(\vec{r}) dv = \delta(\alpha - \alpha') \quad (4.42)$$

$$\int w_{\alpha}^* (\vec{r}) w_{\alpha} (\vec{r}') d\alpha = \delta (\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.43)$$

Proprietatea definită prin relația (4.42) este cea de ortonormare iar proprietatea definită prin relația (4.43) este cea de completitudine. Pentru funcțiile de undă definite pe axa Ox

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w_{\alpha}^* (x) w_{\alpha} (x') d\alpha = \delta (x - x') \quad (4.44)$$

Menționăm cazul particular important în care sistemul complet de funcții îl constituie mulțimea funcțiilor Fourier:

$$f_k (x) = \frac{\exp (ikx)}{\sqrt{2\pi}} \quad (4.45)$$

Relația (4.44) se scrie în acest caz:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp [ik (x - x')] dk = \delta (x - x') \quad (4.46)$$

**Funcția  $\delta$  definită în spațiul tridimensional** Ea se notează simplu  $\delta (\vec{r})$  și este definită printr-o relație analoagă relației (4.34):

$$\iiint \delta (\vec{r}) f (\vec{r}) dv = f (0) \quad (4.47)$$

Mai general:

$$\iiint f (\vec{r}) \delta (\vec{r} - \vec{r}_0) dv = f (\vec{r}_0) \quad (4.48)$$

Ea se poate descompune în:

$$\delta (\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta (x - x_0) \delta (y - y_0) \delta (z - z_0) \quad (4.49)$$

### Descompunerea în componente

Punem:

$$\Psi (\vec{r}) = \int \Psi (\vec{r}') \delta (\vec{r}' - \vec{r}) dv' \quad (4.50)$$

Considerăm că  $\delta (\vec{r}' - \vec{r})$  este exprimată de (4.43). Se obține:

$$\Psi (\vec{r}) = \iiint \Psi (\vec{r}') \left[ \int w_{\alpha}^* (\vec{r}') w_{\alpha} (\vec{r}) d\alpha \right] dv' \quad (4.51)$$

Deoarece:

$$\Psi(\vec{r}) = \int c(\alpha) w_{\alpha}(\vec{r}) d\alpha \quad (4.52)$$

prin comparare cu relația (4.51) se obține:

$$c(\alpha) = \iiint w_{\alpha}^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') dv' \quad (4.53)$$

**Expresia unui produs scalar în funcție de componente** Fie două funcții de undă care sunt descompuse în baza ortonormată  $w_{\alpha}(\vec{r})$ :

$$\varphi(\vec{r}) = \int b(\alpha) w_{\alpha}(\vec{r}) d\alpha \quad (4.54)$$

$$\Psi(\vec{r}) = \int c(\alpha') w_{\alpha'}(\vec{r}) d\alpha' \quad (4.55)$$

Produsul lor scalar este:

$$(\varphi, \Psi) = \iiint \varphi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) dv$$

$$(\varphi, \Psi) = \iiint \left[ \int b(\alpha) w_{\alpha}(\vec{r}) d\alpha \right] \left[ \int c(\alpha') w_{\alpha'}(\vec{r}) d\alpha' \right] dv$$

$$(\varphi, \Psi) = \int \left\{ \left[ \int b^*(\alpha) c(\alpha') d\alpha' \right] \left[ \iiint w_{\alpha}(\vec{r}) w_{\alpha'}(\vec{r}) dv \right] \right\} d\alpha$$

Ultima integrală este:

$$\int w_{\alpha}(\vec{r}) w_{\alpha'}(\vec{r}) dv = \delta(\alpha - \alpha') \quad (4.56)$$

și astfel:

$$(\varphi, \Psi) = \int b^*(\alpha) c(\alpha) d\alpha \quad (4.57)$$

În particular:

$$(\Psi, \Psi) = \int |c(\alpha)|^2 d\alpha \quad (4.58)$$

## 4.2.2 Operatori

### Definiție și proprietăți

Un operator dintr-un spațiu vectorial pune în corespondență un vector al spațiului cu un alt vector al spațiului.

$$\varphi \rightarrow \chi$$

$$\chi = A\varphi \quad (4.59)$$

**Definiție** Spunem că operatorul  $A$  este liniar dacă pentru orice numere complexe  $c_1$  și  $c_2$ :

$$A(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = c_1A\varphi_1 + c_2A\varphi_2 \quad (4.60)$$

Într-un spațiu vectorial pot fi definiți operatorii:

a) operatorul unitate  $I$ :

$$I\varphi = \varphi \quad (4.61)$$

b) operatorul nul  $0$ :

$$0\varphi = 0 \quad (4.62)$$

Un operator liniar transformă vectorul nul în vector nul:

$$A0 = 0 \quad (4.63)$$

### Operații cu operatori

Putem defini următoarele operații cu operatori:

a) Suma a doi operatori  $C = A + B$

$$C\varphi = A\varphi + B\varphi \quad (4.64)$$

b) Înmulțirea unui operator cu un scalar (număr complex)  $\lambda$ ,  $C = \lambda A$

$$C\varphi = \lambda A\varphi = \lambda(A\varphi) \quad (4.65)$$

c) Înmulțirea a doi operatori  $C = AB$

$$C(\varphi) = A(B\varphi) \quad (4.66)$$

Ordinea factorilor într-un produs de operatori este importantă. În general  $AB \neq BA$ .

**Definiție** *Comutatorul a doi operatori este:*

$$C = [A, B] = AB - BA \quad (4.67)$$

**Proprietățile comutatorului:**

$$[A, B] = -[B, A] \quad (4.68)$$

$$[A, B + C] = [A, B] + [A, C] \quad (4.69)$$

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C \quad (4.70)$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad (4.71)$$

Aceste proprietăți se demonstrează pornind direct de la definiția comutatorului.

**Definiție** *Un operator  $A$  este nesingular dacă există un alt operator  $B$  cu proprietatea că:*

$$AB = BA = I \quad (4.72)$$

Operatorul  $B$  se numește inversul operatorului  $A$  și se notează cu  $A^{-1}$ . Rezultă imediat că:

$$(A^{-1})^{-1} = A \quad (4.73)$$

Dacă operatorul  $A^{-1}$  nu există, operatorul  $A$  este singular.

**Definiție** *Operatorul  $A^+$  este operatorul adjunct al unui operator  $A$  dacă:*

$$(\varphi, A\Psi) = (A^+\varphi, \Psi)$$

**Teoremă** *Operatorul adjunct al unui operator liniar este tot un operator liniar.*

Fie un operator liniar  $A$  și operatorul său adjunct  $A^+$ . Notăm cu:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= A^+\varphi_1 \\ \chi_2 &= A^+\varphi_2 \end{aligned}$$

care sunt definite de relațiile:

$$(\varphi_1, A\Psi) = (A^+\varphi_1, \Psi) = (\chi_1, \Psi)$$

$$(\varphi_2, A\Psi) = (A^+\varphi_2, \Psi) = (\chi_2, \Psi)$$

Notăm cu:  $\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ . Atunci:

$$(A^+\varphi, \Psi) = (\varphi, A\Psi) = (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, A\Psi) = c_1^*(\varphi_1, A\Psi) + c_2^*(\varphi_2, A\Psi)$$

$$(A^+\varphi, \Psi) = c_1^*(A^+\varphi_1, \Psi) + c_2^*(A^+\varphi_2, \Psi) = (c_1A^+\varphi_1, \Psi) + (c_2A^+\varphi_2, \Psi)$$

$$(A^+\varphi, \Psi) = (c_1A^+\varphi_1 + c_2A^+\varphi_2, \Psi)$$

Rezultă:

$$A^+\varphi = c_1A^+\varphi_1 + c_2A^+\varphi_2$$

### Proprietăți ale operatorilor adjuncți

$$\begin{aligned} (A + B)^+ &= A^+ + B^+ \\ (\lambda A)^+ &= \lambda^* A^+ \\ (AB)^+ &= B^+ A^+ \end{aligned}$$

Aceste proprietăți se demonstrează pornind direct de la definiția operatorului adjunct.

**Definiție** Operatorul  $A$  se numește hermitic sau autoadjunct dacă  $A = A^+$ .

$$(\varphi, A\Psi) = (A\varphi, \Psi) = (A\Psi, \varphi)^* \quad (4.74)$$

### Reprezentarea unui operator

Fiind dat un operator liniar și o bază  $u_i(\vec{r})$  îi asociem o serie de numere

$$A_{ij} = (u_i, Au_j) \quad (4.75)$$

În cazul unei baze continue  $w_\alpha(\vec{r})$  avem:

$$A_{\alpha\alpha'} = \iiint w_\alpha(\vec{r}) Aw_{\alpha'}(\vec{r}) dv \quad (4.76)$$

Numerele astfel definite sunt elementele unei matrice pătrate având o mulțime infinită de linii și coloane. Aceste numere caracterizează complet operatorul respectiv.

### 4.2.3 Ecuația cu valori și vectori proprii pentru un operator

#### Vectori proprii

**Definiție** Spunem că  $\Psi$  este un vector propriu operatorului liniar  $A$  dacă:

$$A\Psi = \lambda\Psi \quad (4.77)$$

unde  $\lambda$  este un număr complex.

Ecuația de mai sus poartă numele de ecuația cu valori proprii a operatorului liniar  $A$ . Această ecuație are în general soluții doar pentru anumite valori ale lui  $\lambda$ , numite valori proprii ale operatorului  $A$ .

Observăm că dacă  $\Psi$  este un vector propriu al lui  $A$  cu valoarea proprie  $\lambda$ ,  $\alpha\Psi$  unde  $\alpha$  poate fi și un număr complex este și ea valoare proprie a lui  $A$ .

$$A(\alpha\Psi) = \alpha A\Psi = \alpha\lambda\Psi = \lambda(\alpha\Psi) \quad (4.78)$$

Valoarea proprie  $\lambda$  se numește nedegenerată dacă îi corespunde un vector propriu determinat până la un factor multiplicativ.

Dacă există mai mulți vectori proprii liniari independenți ai lui  $A$  pentru aceeași valoare proprie, spunem despre aceasta că este degenerată; ordinul sau gradul de degenerare este egal cu numărul de vectori proprii liniari independenți care-i sunt asociați.

Dacă  $\lambda$  are gradul de degenerare  $g$ , lui îi corespund  $g$  vectori proprii independenți  $\Psi^{(i)}$ :

$$A\Psi^{(i)} = \lambda\Psi^{(i)} \quad (4.79)$$

Atunci toți vectorii de forma:

$$\Psi = \sum_{i=1}^g c_i \Psi^{(i)} \quad (4.80)$$

sunt vectori proprii ai lui  $A$ :

$$A\Psi = \sum_{i=1}^g c_i A\Psi^{(i)} = \lambda \sum_{i=1}^g c_i \Psi^{(i)} = \lambda\Psi \quad (4.81)$$

În consecință, ansamblul vectorilor proprii ai lui  $A$  constituie un spațiu vectorial de dimensiune  $g$  (care poate fi și infinit) numit subspațiul propriu al valorii proprii  $\lambda$ .

### Determinarea valorilor și vectorilor proprii

Vom face raționamentele într-un spațiu  $N$  dimensional și vom presupune că rezultatele obținute sunt adevărate și într-un spațiu infinit dimensional. Fie  $\{u_i\}$  o bază în spațiul considerat.

Să considerăm ecuația cu vectori și valori proprii:

$$A\Psi = \lambda\Psi \quad (4.82)$$

Scriem  $\Psi$  în funcție de vectorii de bază:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i u_i \quad (4.83)$$

Se înlocuiește (4.83) în (4.82):

$$\begin{aligned} A \sum_{i=1}^N c_i u_i &= \lambda \sum_{i=1}^N c_i u_i \\ c_i \sum_{i=1}^N A u_i &= \lambda \sum_{i=1}^N c_i u_i \end{aligned}$$

Atunci:

$$\begin{aligned}
 c_i \sum_{i=1}^N (u_j, Au_i) &= \lambda \sum_{i=1}^N (u_j, c_i u_i) \\
 c_i \sum_{i=1}^N A_{ji} &= \lambda \sum_{i=1}^N c_i \delta_{ji} \\
 \sum_{i=1}^N (c_i A_{ji} - c_i \lambda \delta_{ji}) &= 0 \\
 \sum_{i=1}^N c_i (A_{ji} - \lambda \delta_{ji}) &= 0
 \end{aligned} \tag{4.84}$$

În (4.84)  $j = 1, 2, 3, \dots, N$

Atunci relațiile (4.84) formează un sistem omogen de  $N$  ecuații algebrice cu  $N$  necunoscute  $c_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ). Pentru ca sistemul să admită o altă soluție decât soluția banală este necesar ca determinantul coeficienților săi să fie nul:

$$\Delta |A_{ji} - \lambda \delta_{ji}| = 0 \tag{4.85}$$

Ecuția de mai sus este numită ecuație caracteristică și permite determinarea tuturor valorilor proprii operatorului  $A$ . Putem explicita ecuația sub forma:

$$\begin{vmatrix}
 A_{11} - \lambda & A_{12} & A_{13} & \dots & A_{1N} \\
 A_{21} & A_{22} - \lambda & A_{23} & \dots & A_{2N} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 A_{N1} & A_{N2} & A_{N3} & \dots & A_{NN} - \lambda
 \end{vmatrix} = 0 \tag{4.86}$$

Această ecuație este de gradul  $N$  în  $\lambda$  și va avea  $N$  rădăcini reale sau imaginare, distincte sau confundate. Se poate demonstra că valorile proprii nu depind de baza aleasă în spațiul cu  $N$  dimensiuni.

**Teoremă** *Valoările proprii unui operator hermitic sunt reale.*

Considerând ecuația (4.82) cu vectori și valori proprii putem scrie:

$$(\Psi, A\Psi) = (\Psi, \lambda\Psi) = \lambda(\Psi, \Psi)$$

$$(\Psi, A\Psi) = (A^+\Psi, \Psi) = (\Psi, A^+\Psi)^* = (\Psi, A\Psi)^*$$

adică  $(\Psi, A\Psi)$  este un număr real. Deoarece  $(\Psi, \Psi)$  este un număr real din relațiile de mai sus rezultă:

$$\lambda = \frac{(\Psi, A\Psi)}{(\Psi, \Psi)}$$

astfel că  $\lambda$  este un număr real.

**Teoremă** *Vectorii proprii ai unui operator hermitic, corespunzători unor valori proprii diferite sunt ortogonali.*

Fie  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$  două valori proprii distincte ale operatorului  $A$ :

$$\begin{aligned} A\Psi_1 &= \lambda_1\Psi_1 \\ A\Psi_2 &= \lambda_2\Psi_2 \end{aligned}$$

Atunci:

$$(\Psi_2, A\Psi_1) = \lambda_1 (\Psi_2, \Psi_1) = (A^+\Psi_2, \Psi_1)$$

Dar  $A^+ = A$ .

$$(A\Psi_2, \Psi_1) = \lambda_1 (\Psi_2, \Psi_1) \quad (4.87)$$

În plus:

$$(A\Psi_2, \Psi_1) = (\lambda_2\Psi_2, \Psi_1) = \lambda_2 (\Psi_2, \Psi_1) \quad (4.88)$$

deoarece  $\lambda_2$  este un număr real. Atunci din (4.87) și (4.88) rezultă:

$$0 = (\lambda_1 - \lambda_2) (\Psi_2, \Psi_1)$$

Deoarece  $\lambda_1 \neq \lambda_2$  rezultă:

$$(\Psi_2, \Psi_1) = 0$$

adică cei doi vectori de stare sunt ortogonali.

## 4.3 Principiile mecanicii cuantice

### 4.3.1 Principiul descrierii stării unui sistem cuantic

*Starea unui sistem este descrisă (în anumite cazuri) cu ajutorul unei funcții  $\Psi$  numită funcție de stare sau vector de stare dintr-un spațiu Hilbert care conține toată informația despre sistem. Aceasta este situația stărilor pure.*

*În cazul cel mai general starea sistemului este caracterizată de mai mulți vectori de stare  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_k$  și ponderile lor asociate  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_k$  ( $\sum_{i=1}^k p_i = 1$ ). Probabilitatea ca sistemul să se afle într-o stare caracterizată de funcția de stare  $\Psi_i$  este egală cu ponderea corespunzătoare  $p_i$ . Acesta este cazul stărilor mixte.*

Observații:

a) Noțiunea de funcție de stare sau vector de stare generalizează noțiunea de funcție de undă. Spațiul funcțiilor de stare este un spațiu Hilbert și poartă numele de spațiul stărilor.

b) Pentru o singură particulă funcția de stare este funcția de undă  $\Psi(\vec{r}, t)$  cu proprietățile enunțate în secțiunea precedentă. Astfel, pătratul modulului funcției de undă este densitatea de probabilitate de localizare a particulei.

c) Pentru un sistem format din  $N$  particule funcția de stare este o funcție ce depinde de vectorii de poziție  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  ai particulelor și de timpul  $t$ . Ea este integrabilă de modul pătrat:

$$\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 dv_1 dv_2 \dots dv_N = 1 \quad (4.89)$$

Mărimea  $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2$  este interpretată ca o densitate de probabilitate de localizare, în sensul că  $P dv_1 \dots dv_n$  este probabilitatea de a găsi la momentul  $t$  particula 1 în elementul de volum  $dv_1$  centrat pe vectorul de poziție  $\vec{r}_1$ , particula 2 în elementul de volum  $dv_2$  centrat pe vectorul de poziție  $\vec{r}_2$  și așa mai departe.

### 4.3.2 Principiul descrierii mărimilor fizice

Mărimile fizice caracteristice unui sistem care pot fi măsurate sunt numite observabile.

Oricărei mărimi observabile  $A$  a unui sistem fizic  $i$  se asociază un operator hermitic care acționează în spațiul funcțiilor de stare a sistemului considerat. Operatorul hermitic respectiv trebuie să admită un sistem complet de vectori proprii.

Valorile proprii ale operatorului asociat observabilei reprezintă singurele valori pe care le poate avea observabila respectivă.

Pentru un sistem de particule, operatorii  $Q_k$  asociați coordonatelor generalizate  $q_k$  și operatorii  $P_k$  asociați impulsurilor  $p_k$  ( $k = 1, 2, \dots, f$ ) satisfac relațiile de comutare:

$$[Q_i, Q_j] = 0 \quad (4.90)$$

$$[P_i, P_j] = 0 \quad (4.91)$$

$$[Q_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (4.92)$$

În cazul observabilelor care au un corespondent clasic (momentul cinetic, energia) operatorul corespunzător se obține înlocuind în expresia clasică coordonatele generalizate și impulsurile generalizate cu operatorii corespunzători. Pentru mărimile fizice (observabile) care nu au un corespondent clasic se utilizează alte modalități de construire a operatorilor respectivi.

Observații:

a) Interpretarea care se dă valorilor proprii unui operator este justificată de faptul că pentru operatorii hermitici valorile proprii sunt reale.

b) Relațiile dintre operatorii impuls și coordonate în mecanica cuantică au fost postulate pornindu-se de la analogia comutatorului cu parantezele Poisson din mecanica clasică.

### Operatorii poziție și impuls pentru o particulă

Vom considera o particulă aflată într-un câmp de forțe ce derivă dintr-o energie potențială  $V(x, y, z)$ . Notăm cu  $X, Y, Z$  operatorii de poziție și cu  $P_x, P_y, P_z$  operatorii impulsului. Conform principiului descrierii mărimilor fizice între acești operatori există relațiile:

$$[X, Y] = [Y, X] = [X, Z] = 0 \quad (4.93)$$

$$[P_x, P_y] = [P_y, P_z] = [P_z, P_x] = 0 \quad (4.94)$$

$$[x, P_y] = [x, P_z] = [y, P_x] = [y, P_z] = [z, P_x] = [z, P_y] = 0 \quad (4.95)$$

$$[x, P_x] = [y, P_y] = [z, P_z] = i\hbar \quad (4.96)$$

Pentru o particulă funcția de stare este funcția de undă  $\Psi(x, y, z)$ . Alegem operatorii de poziție ca fiind operatori multiplicativi:

$$X = x, \quad Y = y, \quad Z = z \quad (4.97)$$

Atunci:

$$X\Psi(x, y, z) = x\Psi(x, y, z) \quad (4.98)$$

$$Y\Psi(x, y, z) = y\Psi(x, y, z) \quad (4.99)$$

$$Z\Psi(x, y, z) = z\Psi(x, y, z) \quad (4.100)$$

Ei îndeplinesc condițiile anterioare și sunt liniari și hermitici. Într-un caz mai general un operator multiplicativ care depinde doar de poziția particulei și care este definit de funcția reală  $f(\vec{r})$  este hermitic:

$$(\varphi, f\Psi) = \int_{\infty} \varphi^* f\Psi dr^3 = \int (f\varphi)^* \Psi dv = (f\varphi, \Psi)$$

Operatorii atașați impulsurilor trebuie să satisfacă relațiile (4.93), (4.94), (4.95). Ei nu pot fi operatori multiplicativi. Pentru cei trei operatori se aleg formulele:

$$\begin{aligned} P_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ P_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ P_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (4.101)$$

Operatorii impuls satisfac relațiile (4.95). Vom demonstra doar una din aceste relații:

$$\begin{aligned}[X, P_x] \Psi &= (XP_x - P_x X) \Psi = x \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x\Psi) \\ [X, P_x] \Psi &= -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + i\hbar \Psi = i\hbar \Psi\end{aligned}$$

Pentru a demonstra hermiticitatea acestor operatori trebuie arătat că:

$$(\varphi, P_x \Psi) = (P_x \varphi, \Psi) \quad (4.102)$$

unde pentru simplificare vom considera funcțiile  $\varphi$  și  $\Psi$  care depind doar de variabila  $x$ . Atunci:

$$(\varphi, P_x \Psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial (\varphi^* \Psi)}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \right] dx$$

Deoarece funcțiile  $\varphi^*$  și  $\Psi$  tind la zero suficient de rapid când:  $x \rightarrow \pm\infty$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial (\varphi^* \Psi)}{\partial x} dx = \varphi^* \Psi \Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty} = 0$$

și:

$$(\varphi, P_x \Psi) = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left( -i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^* \Psi dx = (P_x \varphi, \Psi)$$

### Valorile proprii și funcțiile proprii a impulsului

Ecuția cu funcții și valori proprii pentru componenta impulsului pe axa Ox este:

$$P_x u(x) = p_x u(x) \quad (4.103)$$

Ținând cont de definiția operatorului  $P_x$  se obține ecuația diferențială:

$$-i\hbar \frac{\partial u(x)}{\partial x} = p_x u(x) \quad (4.104)$$

cu soluția:

$$u(x) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right) \quad (4.105)$$

Astfel oricărei valori proprii  $p_x$  îi corespunde un vector propriu  $u(x)$ . Aceasta înseamnă că spectrul valorilor proprii operatorului este continuu. Funcțiile obținute nu sunt funcții de modul pătrat integrabile și nu aparțin spațiului stărilor. Asemenea funcții pot fi normate în sens general, iar constanta  $C$  trebuie aleasă în așa fel încât:

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^*(p_x, x) u(p'_x, x) dx = \delta(p_x - p'_x) \quad (4.106)$$

Se obține:

$$C^* C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (p_x - p'_x) x\right] dx = \delta(p_x - p'_x) \quad (4.107)$$

Se face schimbarea de variabilă:  $\frac{x}{\hbar} = y$ . Atunci:

$$C^* C \hbar \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(p'_x - p_x) y] dy = \delta(p_x - p'_x) \quad (4.108)$$

Deoarece:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(p'_x - p_x) y] dy = 2\pi \delta(p'_x - p_x)$$

se obține:

$$C^* C \hbar 2\pi \delta(p'_x - p_x) = \delta(p_x - p'_x)$$

Rezultă:

$$2\pi \hbar |C|^2 = 1$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi \hbar}} \quad (4.109)$$

Trebuie remarcat că  $C$  este determinată până la un factor de fază pe care nu-l vom mai considera. Atunci:

$$u(p_x, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right) \quad (4.110)$$

Funcțiile proprii ale impulsului formează un sistem complet. Faptul că spectrul de valori proprii ale impulsului este continuu arată că la măsurarea impulsului pe o axă se poate obține orice valoare, adică impulsul nu este cuantificat. În mod analog se obțin:

$$u(p_y, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_y y\right) \quad (4.111)$$

$$u(p_z, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_z z\right) \quad (4.112)$$

Se poate astfel scrie sistemul complet de funcții proprii comune pentru operatorii impuls:

$$u(\vec{p}, \vec{r}) = u(p_x, x) u(p_y, y) u(p_z, z) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi\hbar})^3} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \vec{r}\right)$$

unde  $\vec{p}$  este vectorul de componente  $p_x, p_y, p_z$ .

### Observabile care comută

Date fiind două observabile  $\mathcal{A}$  și  $\mathcal{B}$  fie:

$$C = [A, B] = AB - BA$$

comutatorul operatorilor asociați. Dacă  $C = 0$  observabilele se numesc *compatibile*, iar dacă  $C \neq 0$ , observabilele se numesc *incompatibile*.

Este foarte importantă următoarea teoremă:

**Teoremă** *Condiția necesară și suficientă ca două observabile  $A$  și  $B$  să comute este ca ele să admită un sistem complet de funcții proprii.*

### Valorile proprii și funcțiile proprii a poziției

Ecuția cu valori și funcții proprii pentru operatorul poziție după axa  $Ox$  este:

$$X v(x) = \lambda v(x) \quad (4.113)$$

Ținând cont de definiția acestui operator rezultă:

$$xv(x) = \lambda v(x) \quad (4.114)$$

sau:

$$(x - \lambda) v(x) = 0 \quad (4.115)$$

Ecuția (4.115) admite soluții doar pentru  $\lambda$  real. Punând  $\lambda = x_0$ ,  $-\infty < x_0 < \infty$ , se obține pentru  $v(x)$ :

$$v(x) = \begin{cases} 0, & x \neq x_0 \\ C, & x = x_0 \end{cases} \quad (4.116)$$

unde  $C$  este un număr complex.

Constanta  $C$  poate fi determinată în același mod ca și în cazul anterior, dintr-o condiție generală de normare.

$$\int_{-\infty}^{\infty} v(x_0, x) v(x'_0, x) dx = \delta(x_0 - x'_0) \quad (4.117)$$

Funcțiile proprii ale operatorului  $x$  care satisfac condițiile de ortonormare sunt:

$$v(x_0, x) = \delta(x - x_0) \quad (4.118)$$

Ca și în cazul impulsului aceste funcții proprii nu aparțin nici ele spațiului stărilor, dar ele formează un sistem complet.

Operatorii  $Y$  și  $Z$  admit funcții proprii de același tip:

$$v(y_0, y) = \delta(y - y_0) \quad (4.119)$$

$$v(z_0, z) = \delta(z - z_0) \quad (4.120)$$

Sistemul complet de funcții proprii comune pentru operatorii de poziție este:

$$v(\vec{r}_0, \vec{r}) = v(x_0, x) v(y_0, y) v(z_0, z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (4.121)$$

## Operatorul energie

O particulă aflată într-un câmp conservativ de forțe are energia potențială  $V(\vec{r})$ . Energia totală a particulei este:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (4.122)$$

și ea se conservă.

În mecanica cuantică energiei îi corespunde operatorul energie, notat cu  $H$ . Pentru obținerea operatorului asociat energiei se înlocuiesc variabilele de poziție și impulsurile cu operatorii corespunzători:

$$\begin{aligned} x &\rightarrow X, & y &\rightarrow Y, & z &\rightarrow Z \\ p_x &\rightarrow P_x, & p_y &\rightarrow P_y, & p_z &\rightarrow P_z \end{aligned}$$

Rezultă că:

$$p_x^2 \rightarrow P_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

și:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rightarrow P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \Delta$$

Operatorul energie este:

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

Operatorul este liniar și hermitic ca o consecință a modului în care este construit. Ecuația cu valori proprii asociată operatorului energie:

$$Hu(\vec{r}) = Eu(\vec{r}) \quad (4.123)$$

sau:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u(\vec{r}) + V(\vec{r}) u(\vec{r}) = Eu(\vec{r}) \quad (4.124)$$

este ecuația Schrödinger independentă de timp pentru o singură particulă.

### 4.3.3 Principiul interpretării statistice

Deoarece mulțimea valorilor proprii ale unui operator poate fi una discretă sau continuă vom considera separat cele două cazuri.

a) *Cazul unui spectru discret*

Dacă toate valorile proprii  $a_n$  ale operatorul  $A$  asociat observabilei  $A$  sunt nedegenerate, fiecăreia îi este asociat un vector propriu  $u_n$ :

$$Au_n = a_n u_n \quad (4.125)$$

Deoarece ansamblul vectorilor proprii, presupuși normați, constituie o bază în spațiul stărilor, funcția de stare se poate scrie ca:

$$\Psi = \sum_n c_n u_n \quad (4.126)$$

La o măsurare a variabilei  $A$  în starea descrisă de funcția  $\Psi$ , probabilitatea de a se obține o valoare  $a_n$  nedegenerată din spectrul discret are valoarea:

$$P(a_n) = |c_n|^2 = |(u_n, \Psi)|^2 \quad (4.127)$$

Dacă valorile proprii  $a_n$  sunt degenerate cu gradul de degenerare  $g_n$ , lor le corespund mai mulți vectori proprii  $u_n^{(i)}$ :

$$Au_n^{(i)} = a_n u_n^{(i)}; \quad i = 1, 2, \dots, g_n \quad (4.128)$$

Atunci:

$$\Psi = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} u_n^{(i)} \quad (4.129)$$

La o măsurare a observabilei  $A$  în starea descrisă de funcția de stare  $\Psi$  normată, probabilitatea  $P(a_n)$  de a obține valoarea  $a_n$  este

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^{(i)}|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |(u_n^{(i)}, \Psi)|^2 \quad (4.130)$$

b) *Cazul unui spectru continuu*

Presupunem că spectrul operatorului  $A$  este continuu și pentru simplificare vom presupune că este nedegenerat.

$$Av_\alpha = \alpha v_\alpha \quad (4.131)$$

unde  $\alpha$  se consideră că variază în mod continuu.

Sistemul ortonormat, în sens generalizat, de vectori proprii  $v_\alpha$  formează o bază continuă în spațiul funcțiilor de stare, astfel că o funcție de stare se exprimă:

$$\Psi = \int c_\alpha v_\alpha d\alpha \quad (4.132)$$

Astfel, la măsurarea unei observabile  $A$  asupra unui sistem aflat în starea  $\Psi$  normată, probabilitatea  $dP(\alpha)$  de a obține rezultatele în intervalul  $\alpha, \alpha + d\alpha$  este:

$$dP(\alpha) = |c(\alpha)|^2 d\alpha = |(v_\alpha, \Psi)|^2 d\alpha \quad (4.133)$$

Observații

a) Se poate verifica faptul că în fiecare caz, suma probabilităților este egală cu 1. Considerăm cazul unui spectru discret în care valorile proprii ale observabilei  $A$  sunt nedegenerate.

$$\begin{aligned} \sum P(a_n) &= \sum_n |c_n|^2 = \sum_n c_n^* c_n = \sum_n c_n^* (u_n, \Psi) = \\ &= \sum_n (c_n u_n, \Psi) = \left( \sum_{n=1} c_n u_n, \Psi \right) = 1 \end{aligned}$$

b) Interpretarea statistică ne permite să afirmăm că dacă două funcții de stare diferă printr-un factor de fază constant ele reprezintă aceeași stare.

Să considerăm doi vectori  $\Psi$  și  $\Psi' = e^{i\alpha}\Psi$ .

$$(\Psi', \Psi') = (e^{i\alpha}\Psi, e^{i\alpha}\Psi) = e^{-i\alpha} e^{i\alpha} (\Psi, \Psi) = 1$$

$$|c'_n|^2 = |(u_n, \Psi')|^2 = |(u_n, e^{i\alpha}\Psi)|^2 = |(u_n, \Psi)|^2 = |c_n|^2$$

c) Fazele relative ale termenilor dintr-o combinație liniară au semnificație fizică. Presupunem:

$$\Psi = \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2 \quad (4.134)$$

unde  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$  sunt numere complexe. Este clar că  $e^{i\alpha_1} \Psi_1$  reprezintă aceeași stare fizică ca și  $\Psi_1$  iar  $e^{i\alpha_2} \Psi_2$  reprezintă aceeași stare fizică ca și  $\Psi_2$ . Dar:

$$\varphi = \lambda_1 e^{i\alpha_1} \Psi_1 + \lambda_2 e^{i\alpha_2} \Psi_2 \quad (4.135)$$

nu descrie aceeași stare ca și  $\Psi$ .

**Valoarea medie a unei observabile într-o stare dată** Predicțiile furnizate de acest principiu sunt probabilistice. Pentru a le verifica este necesar să se facă un număr mare de măsurători în condiții identice, adică să se facă un mare număr de măsurători asupra unui mare număr de sisteme toate în aceleași stări cuantice. Dacă ipotezele sunt corecte, se constată că după un mare număr de experimente identice, proporția acelor care dau un anumit rezultat tinde către proporția calculată din teorie.

Valoarea medie a observabilei  $A$  (vom desemna în continuare prin observabilă nu numai operatorul asociat ci și mărimea fizică respectivă) în starea  $\Psi$  pe care o notăm cu  $\langle A \rangle$  este definită ca valoarea medie a rezultatelor obținute prin efectuarea unui număr mare  $N$  de măsurători asupra observabilei  $A$  pe sisteme aflate în aceeași stare inițială  $\Psi$ .

Vom considera cazul unui operator ale cărui valori proprii sunt discrete și nedegenerate. Deoarece valoarea  $a_n$  se obține cu probabilitatea  $P(a_n)$  valoarea medie obținută în cazul măsurării observabilei  $A$  este:

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n P(a_n) = \sum_n a_n |c_n|^2 \quad (4.136)$$

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n c_n c_n^* = \sum_n a_n c_n (\Psi, u_n) = \sum_n c_n (\Psi, a_n u_n) = \sum_n c_n (\Psi, A u_n) =$$

$$\langle A \rangle = \left( \Psi, \sum_n c_n A u_n \right) = \left( \Psi, A \sum_n c_n u_n \right) = (\Psi, A \Psi)$$

$$\langle A \rangle = (\Psi, A \Psi) \quad (4.137)$$

Presupunem că pentru un sistem aflat în starea  $\Psi$  valorile pe care le găsim la măsurarea lui  $A$  sunt cuprinse într-un interval de lărgime  $\delta A$  ce cuprinde pe  $\langle A \rangle$ . Cu cât  $\delta A$  este mai mic cu atât mai mult rezultatele se concentrează în jurul lui  $\langle A \rangle$ .

Problema care se pune este aceea a definirii lui  $\delta A$ . Considerăm pentru fiecare măsurătoare diferența dintre valoarea obținută și valoarea medie  $\langle A \rangle$ . Pentru a defini  $\delta A$  se poate încerca să se calculeze media acestor diferențe.

$$\langle A - \langle A \rangle \rangle = \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0$$

Deoarece valoarea obținută este nulă pentru a evita acest lucru definim pe  $\delta A$  astfel:

$$(\delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \quad (4.138)$$

Atunci:

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

$$(\delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (4.139)$$

$\delta A$  poartă numele de abatere pătratică medie:

$$\delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

#### 4.3.4 Principiul evoluției temporale

*Evoluția în timp a funcției de stare este descrisă de ecuația Schrödinger temporală:*

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi = \mathcal{H}(t) \Psi(t) \quad (4.140)$$

*unde  $\mathcal{H}(t)$  este operatorul hamiltonian. Când este posibil operatorul hamiltonian este construit pornind de la funcția lui Hamilton. Dacă sistemul evoluează în condiții externe independente de timp, operatorul Hamiltonian coincide cu operatorul energiei.*

### Observații asupra ecuației lui Schrödinger

#### a) Condiții inițiale

Ecuația lui Schrödinger este o ecuație cu derivate parțiale de ordinul întâi în timp. Aceasta înseamnă că fiind dată starea inițială  $\Psi(t_0)$  se poate determina o funcție de stare  $\Psi(t)$  la fiecare moment de timp ulterior. Proprietatea este analoagă cu cea din cazul clasic când cunoașterea condițiilor inițiale determină în mod univoc evoluția sistemului (principiul cauzalității).

#### b) Principiul superpoziției

Ecuația (4.140) este liniară și omogenă. O combinație liniară a mai multor soluții particulare este tot o soluție a ecuației Schrödinger.

Dacă  $\Psi_1$  și  $\Psi_2$  sunt soluții ale ecuației Schrödinger atunci și  $\Psi = \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2$ , unde  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$  sunt numere complexe, este o soluție a ecuației Schrödinger.

#### c) Conservarea probabilității

a) Evoluția în timp a normei funcției de stare.

Hermiticitatea operatorului Hamilton  $\mathcal{H}$  implică faptul că norma vectorului de stare rămâne constantă în timp. Vom arăta că:

$$\frac{d(\Psi, \Psi)}{dt} = 0 \quad (4.141)$$

Efectuând derivata normei funcției de unda se obține:

$$\frac{d}{dt}(\Psi, \Psi) = \left( \frac{d}{dt} \Psi, \Psi \right) + \left( \Psi, \frac{d\Psi}{dt} \right) \quad (4.142)$$

Din ecuația (4.140) rezultă:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H} \Psi \quad (4.143)$$

iar ecuația (4.143) devine:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\Psi, \Psi) &= \left( \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H} \Psi, \Psi \right) + \left( \Psi, \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H} \Psi \right) \\ \frac{d}{dt}(\Psi, \Psi) &= -\frac{1}{i\hbar} (\mathcal{H} \Psi, \Psi) + \frac{1}{i\hbar} (\Psi, \mathcal{H} \Psi) = 0 \end{aligned}$$

deoarece:

$$(\Psi, \mathcal{H}\Psi) = (\mathcal{H}\Psi, \Psi)$$

$\mathcal{H}$  fiind hermitic.

b) Densitatea curentului de probabilitate

Ne limităm la cazul unui sistem format dintr-o singură particulă. Considerăm că particula este descrisă de funcția de stare normată  $\Psi(\vec{r}, t)$ . Atunci densitatea de probabilitate de localizare este:

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (4.144)$$

Probabilitatea  $d\mathcal{P}(r, t)$  de a găsi particula în intervalul infinitesimal  $dv$  centrat pe vectorul de poziție  $\vec{r}$  este:

$$dP(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) dv$$

Integrând pe tot spațiul:

$$\iiint \rho(\vec{r}, t) dv = 1 \quad (4.145)$$

Această relație poate fi interpretată ca fiind relația de conservare a probabilității. Situația este analoagă cu aceea din electromagnetism. Dacă într-un sistem fizic sarcina se repartizează în spațiu cu densitatea volumică  $\rho(\vec{r}, t)$  sarcina totală (adică integrala lui  $\rho(\vec{r}, t)$ ) se conservă în timp. În timp repartiția spațială a sarcinii poate varia datorită curenților.

Conservarea globală a sarcinii se bazează pe o lege de conservare locală: dacă sarcinile  $Q$  conținute într-un volum fix  $V$  variază în timp, suprafața  $S$  care limitează  $V$  este traversată de un curent electric. Legea de conservare a sarcinii se exprimă printr-o relație numită relație de continuitate:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.146)$$

unde  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  este densitatea de curent.

Vom demonstra că este posibil să găsim un vector  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  numit curent de probabilitate care să satisfacă o ecuație de tipul (4.146). Totul se petrece ca și cum am avea de-a face cu un "fluid de probabilitate" cu densitate  $\rho(\vec{r}, t)$  și densitate de curent  $\vec{j}(\vec{r}, t)$ . Dacă probabilitatea cu care o particulă este găsită în volumul fix  $dv$  din jurul lui  $\vec{r}$ , variază în

timp, un curent de probabilitate traversează suprafața ce limitează acel volum.

Presupunem că particula se află într-un câmp potențial ce-i determină o energie potențială  $V(\vec{r}, t)$ . Hamiltonianul sistemului este:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(\vec{r}, t) \quad (4.147)$$

Ecuția Schrödinger este:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (4.148)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^*(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi^*(\vec{r}, t) \quad (4.149)$$

Se înmulțesc, prima ecuație cu  $\Psi^*(\vec{r}, t)$  iar cea de a doua cu  $\Psi(\vec{r}, t)$  și se adună. Se obține:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi \Psi^*) &= -\frac{\hbar^2}{2m} [\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*] \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi \Psi^*) + \frac{\hbar^2}{2m} [\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*] &= 0 \end{aligned} \quad (4.150)$$

Dar:

$$\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^* = \nabla (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*)$$

Atunci:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) + \frac{\hbar}{2mi} \nabla (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = 0 \quad (4.151)$$

Astfel, putem defini curentul de probabilitate ca:

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad (4.152)$$

Atunci, legea locală a conservării probabilității ia forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.153)$$

În cazul particular al mișcării unidimensionale densitatea și curentul de probabilitate vor depinde doar de o singură variabilă  $x$ . Dacă se ține cont că  $\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2$  relațiile (4.151) și (4.152) devin:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(x, t)|^2 + \frac{\hbar}{2mi} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right] \quad (4.154)$$

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left[ \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right] \quad (4.155)$$

*Evoluția în timp a valorii medii a unei observabile*

Fie  $A$  o observabilă. Dacă sistemul se află în starea caracterizată de funcția de stare care depinde explicit de timp  $\Psi(t)$ , valoarea medie a observabilei la momentul  $t$  este:

$$\langle A(t) \rangle = (\Psi(t), A(t) \Psi(t)) \quad (4.156)$$

Se observă că valoarea medie depinde de timp prin intermediul lui  $\Psi(t)$  cât și datorită variației în mod explicit de timp a operatorului  $A(t)$ . În continuare vom presupune implicit această dependență pe care nu o vom mai pune în evidență în mod explicit. Derivând relația (4.156) în raport cu timpul:

$$\frac{d\langle A(t) \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} (\Psi, A\Psi) = \left( \frac{d}{dt} \Psi, A\Psi \right) + \left( \Psi, \frac{\partial A}{\partial t} \Psi \right) + \left( \Psi, A \frac{d\Psi}{dt} \right) \quad (4.157)$$

Deoarece:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}(t) \Psi$$

relația (4.157) devine:

$$\frac{d}{dt} (\Psi, A\Psi) = -\frac{1}{i\hbar} (\mathcal{H}\Psi, A\Psi) + \frac{1}{i\hbar} (\Psi, A\mathcal{H}\Psi) + \left( \Psi, \frac{\partial A}{\partial t} \Psi \right)$$

$$\frac{d}{dt} (\Psi, A\Psi) = -\frac{1}{i\hbar} (\Psi, \mathcal{H}A\Psi) + \frac{1}{i\hbar} (\Psi, A\mathcal{H}\Psi) + \left( \Psi, \frac{\partial A}{\partial t} \Psi \right)$$

Obținem:

$$\frac{d}{dt}(\Psi, A\Psi) = \frac{1}{i\hbar}(\Psi, (A\mathcal{H} - \mathcal{H}A)\Psi) + \left(\Psi, \frac{\partial A}{\partial t}\Psi\right) \quad (4.158)$$

adică:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, \mathcal{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (4.159)$$

Dacă operatorul nu depinde explicit de timp atunci  $\left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle = 0$  și

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, \mathcal{H}] \rangle \quad (4.160)$$

### Cazul sistemului conservativ

Fie un sistem fizic al cărui hamiltonian nu depinde explicit de timp. În acest caz operatorul hamiltonian coincide cu operatorul energie. Spunem că sistemul este conservativ. În mecanica clasică consecința cea mai importantă a acestei situații este conservarea energiei. Spunem că energia totală este o constantă de mișcare. Să considerăm ecuația cu valori proprii pentru energie:

$$Hu_n = E_n u_n \quad (4.161)$$

Vom arăta că dacă se cunosc energiile  $E_n$  și funcțiile proprii corespunzătoare  $\Psi_n$ , ecuația Schrödinger dependentă de timp se rezolvă foarte ușor.

Deoarece  $u_n$  formează o bază în spațiul stărilor funcția de stare se poate scrie ca o dezvoltare după acestea:

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) u_n \quad (4.162)$$

unde:  $c_n(t) = (u_n, \Psi(t))$

Ecuația (4.140) devine:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left( \sum_n c_n(t) u_n \right) = \mathcal{H} \sum_n c_n(t) u_n \quad (4.163)$$

adică:

$$i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) u_n = \sum_n c_n(t) E_n u_n \quad (4.164)$$

Se obțin ecuațiile:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) \quad (4.165)$$

Soluțiile acestor ecuații sunt:

$$c_n(t) = c_n(t_0) \exp \left[ -\frac{iE_n(t-t_0)}{\hbar} \right] \quad (4.166)$$

Soluția generală a ecuației Schrödinger este:

$$\Psi(t) = \sum_n u_n c_n(t_0) \exp \left[ -\frac{iE_n(t-t_0)}{\hbar} \right] \quad (4.167)$$

### Stări staționare

Un caz particular important este acela în care operatorul hamiltonian  $\mathcal{H}$ , este independent de timp și coincide cu operatorul energie  $H$ . Considerăm funcția:

$$\Psi(t) = u_m \exp \left[ \frac{-iE_m t}{\hbar} \right] \quad (4.168)$$

unde  $u_m$  este o funcție proprie a operatorului energiei corespunzătoare valorii  $E_m$ .

Se verifică că la orice moment:

$$H\Psi(t) = E_m \Psi(t)$$

În plus funcția  $\Psi(t)$  verifică și ecuația Schrödinger temporală:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H\Psi(t)$$

Aceasta înseamnă că funcția  $\Psi(t)$  descrie starea unui sistem în care energia acestuia este  $E_m$  la orice moment. O astfel de stare se numește stare staționară.

Într-o stare staționară statistica unei observabile rămâne constantă în timp.

Fie observabila  $A$  care are valorile proprii  $a_n$  cărora le corespund vectorii proprii  $\varphi_n$ . Considerăm cazul când nu avem degenerare:

$$A\varphi_n = a_n\varphi_n \quad (4.169)$$

Statistica observabilei rezultă din descompunerea funcție de stare:

$$\Psi(t) = u_m \exp \left[ -\frac{iE_mt}{\hbar} \right] = \sum_n c_n \varphi_n \quad (4.170)$$

Atunci:

$$c_n = (\varphi_n, \Psi(t)) = \left( \varphi_n, u_m \exp \left[ -\frac{iE_mt}{\hbar} \right] \right) \quad (4.171)$$

Astfel

$$c_n = \exp \left[ -\frac{iE_mt}{\hbar} \right] (\varphi_n, u_m) \quad (4.172)$$

Probabilitatea de a se obține rezultatul  $a_n$  este constantă:

$$|c_n|^2 = |(\varphi_n, u_m)|^2 \quad (4.173)$$

Denumirea de stare staționară provine de la faptul că într-o stare staționară statistica observabilelor este independentă de timp.

### Constante de mișcare

Fie  $A$  o observabilă. Evoluția ei în timp este dată de ecuația:

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} + [A, \mathcal{H}] \quad (4.174)$$

Prin definiție, numim constantă de mișcare observabila a cărei valoare medie este constantă în timp, adică:

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0 \quad (4.175)$$

Pentru aceasta este necesar ca:

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} = 0 \quad (4.176)$$

și:

$$[A, \mathcal{H}] = 0 \quad (4.177)$$

Din relația (4.177) rezultă că  $A$  și  $\mathcal{H}$  sunt compatibile astfel că admit un sistem comun de funcții proprii. Dacă sistemul se află într-o stare în care funcția de stare este funcție proprie comună pentru  $\mathcal{A}$  și  $\mathcal{H}$  sistemul va rămâne în starea respectivă și la un moment ulterior de timp. Dacă operatorul  $A$  nu depinde explicit de timp atunci condiția ca observabila respectivă să rămână constantă în timp este ca să fie îndeplinită condiția (4.177).

### Relațiile de incertitudine ale lui Heisemberg

Fie două observabile  $A$  și  $B$ .  $\langle A \rangle = (\Psi, A\Psi)$  este valoarea medie a lui  $A$ , iar  $\langle B \rangle = (\Psi, B\Psi)$  este valoarea medie a lui  $B$ . Definim operatorii hermitici:

$$\Delta A = A - \langle A \rangle \quad (4.178)$$

$$\Delta B = B - \langle B \rangle \quad (4.179)$$

cu semnificația de "abatere de la medie".

Construim operatorul  $C = \Delta A + i\lambda\Delta B$ , liniar, dar care nu este hermitic. Adjunctul operatorului  $C$  este  $C^+ = \Delta A - i\lambda\Delta B$ . Calculăm valoarea medie:

$$\langle CC^+ \rangle = (\Psi, CC^+\Psi) = (C^+\Psi, C\Psi) = |C^+\Psi|^2 \geq 0 \quad (4.180)$$

Se ține cont de relațiile (4.178) și (4.179), și rezultă:

$$\langle CC^+ \rangle = \langle (\Delta A + i\lambda\Delta B)(\Delta A - i\lambda\Delta B) \rangle$$

$$\langle CC^+ \rangle = \langle (\Delta A)^2 \rangle + \lambda^2 \langle (\Delta B)^2 \rangle - i\lambda \langle \Delta A \Delta B - \Delta B \Delta A \rangle \quad (4.181)$$

$$\langle CC^+ \rangle = \langle (\Delta A)^2 \rangle + \lambda^2 \langle (\Delta A)^2 \rangle - i\lambda \langle [\Delta A, \Delta B] \rangle \quad (4.182)$$

Astfel, în relația (4.182) intervin abaterile pătratice medii ale lui  $A$  și  $B$ . Atunci:

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (4.183)$$

$$\langle (\Delta B)^2 \rangle = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \quad (4.184)$$

De asemenea:

$$[\Delta A, \Delta B] = [A - \langle A \rangle, B - \langle B \rangle] = [A, B] \quad (4.185)$$

Din (4.180), (4.182) și (4.185) rezultă că:

$$f(\lambda) = \langle (\Delta A)^2 \rangle + \lambda^2 \langle (\Delta B)^2 \rangle - i\lambda \langle [A, B] \rangle \geq 0 \quad (4.186)$$

Deoarece  $f(\lambda)$  este reală și pozitivă rezultă că  $\langle [A, B] \rangle$  este un număr pur imaginar. Funcția are un minim pentru

$$\lambda_0 = \frac{i \langle [A, B] \rangle}{2 \langle (\Delta B)^2 \rangle} \quad (4.187)$$

Valoarea minimă a funcției  $f(\lambda)$  este:

$$f(\lambda_0) = \langle (\Delta A)^2 \rangle + \frac{1}{4} \frac{\langle [A, B] \rangle^2}{\langle (\Delta B)^2 \rangle} \quad (4.188)$$

Deoarece valoarea funcției este pozitivă atunci:

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq -\frac{1}{4} \langle [A, B] \rangle^2 \quad (4.189)$$

Se notează cu  $\delta A$  și  $\delta B$  abaterile pătratice medii:

$$\delta A = \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}$$

$$\delta B = \sqrt{\langle (\Delta B)^2 \rangle}$$

Dacă se ține cont că  $[A, B]$  este pur imaginar rezultă:

$$\delta A \delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle| \quad (4.190)$$

În particular pentru variabilele canonic conjugate, ca de exemplu  $(X, P_x)$ , se obține:

$$\langle [X, P_x] \rangle = i\hbar \quad (4.191)$$

Atunci:

$$\delta X \delta P_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.192)$$

De multe ori această relație se scrie

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

iar în locul lui  $\hbar$  se folosește simplu constanta Planck  $h$ . Relațiile de tipul  $\Delta x \Delta p \geq \hbar$  și  $\Delta x \Delta p \geq h$  au fost găsite inițial în urma sintezei bazei experimentale. În aceste relații, noțiunea de "incertitudine" nu este precizată. Dacă se definește "incertitudinea" ca "abaterea pătratică medie" se obțin relațiile (4.192).

Relații analoage se pot scrie și pentru componentele după axele Oy și Oz. Relația (4.192) arată că dacă comutatorul a două observabile nu este zero ele nu pot fi măsurate simultan cu o precizie foarte bună. Cunoașterea uneia din observabile determină o incertitudine mare în cunoașterea celei de-a doua observabile. În cazul particular considerat rezultă că poziția și impulsul unei particule nu pot fi măsurate simultan cu oricare precizie.

O altă relație care poate fi demonstrată este relația de incertitudine timp-energie.

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar \quad (4.193)$$

Dacă o particulă se află într-o stare cu energia  $E$ ,  $\Delta t$  este "timpul mediu de viață" al particulei pentru această stare.  $\Delta E$  este "lărgimea naturală a nivelului energetic".

### 4.3.5 Principiul preparării stării

Așa cum am discutat anterior, o măsurătoare realizată asupra unui sistem cuantic modifică starea acestuia. În urma măsurătorii sistemul ia valori bine determinate pentru observabila măsurată.

*Se consideră cazul în care pentru  $A$  se obține o valoare proprie  $a_n$ . Starea sistemului imediat după această măsurătoare este dată de vectorul propriu  $u_n$  asociat lui  $a_n$ .*

Observații:

a) Dacă în continuare se efectuează din nou o măsurare asupra lui  $\mathcal{A}$  vom găsi același rezultat  $a_n$  iar starea sistemului este caracterizată de vectorul de stare  $u_n$ .

$$Au_n = a_n u_n$$

b) Principiul afirmă producerea unui salt al funcției de stare în urma unei măsurători, în contrast cu evoluția lină a vectorului de stare când asupra sistemului nu se acționează. Rezultatul este diferit față de situația întâlnită în cazul fizicii clasice, unde efectuarea unei măsurători se poate realiza în așa fel încât practic să nu se modifice starea sistemului.

c) Starea în care ajunge sistemul după o măsurătoare este bine determinată numai dacă valoarea  $a_n$  este o valoare proprie nedegenerată a observabilei  $\mathcal{A}$ . Dacă starea este degenerată, principiul spune doar că vectorul de stare este un vector propriu al operatorului pentru valoarea proprie  $a_n$ .

d) Starea obținută în urma măsurătorii este determinată nu numai de starea anterioară măsurătorii ci și de interacția dintre sistem și aparatul de măsură. Situația este diferită de cea din fizica clasică unde rezultatele unei măsurători depind numai de proprietățile sistemului și permit determinarea stării.

## 4.4 Ecuația Schrödinger unidimensională

Problemele unidimensionale prezintă interes deoarece există numeroase cazuri unidimensionale, dar și deoarece altele mai complicate pot fi reduse la tipuri de probleme unidimensionale. Vom considera cazul în care particula de masă  $m$  se deplasează într-o regiune din spațiu în care forțele

ce acționează asupra ei derivă dintr-o energie potențială  $V$ . Ecuația Schrödinger temporală devine:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi \quad (4.194)$$

Dacă  $V$  nu depinde de timp soluția ecuației Schrödinger este de forma:

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} u(x) \quad (4.195)$$

unde funcția  $u(x)$  satisface ecuația cu valori și funcții proprii pentru energie (ecuația Schrödinger atemporală):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x)u(x) = Eu(x) \quad (4.196)$$

Ecuația (4.196) se mai poate scrie sub forma:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] u(x) = 0 \quad (4.197)$$

Deoarece aceasta este o ecuație diferențială liniară de ordinul doi, ea are două soluții liniar independente pentru orice energie  $E$ . Aceasta înseamnă că ordinul maxim de degenerare al energiei este doi.

Presupunem că expresia energiei potențiale are discontinuități doar de speța întâi și că este mărginită inferior. Soluția ecuației (4.197) trebuie să satisfacă condițiile:

a) Funcția  $u(x)$  trebuie să fie mărginită pentru a putea fi îndeplinită condiția de normare:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx = 1 \quad (4.198)$$

b) Considerând că  $V(x)$  este finită în regiunile în care căutăm soluțiile ecuației Schrödinger, rezultă că și derivata a doua  $\frac{d^2 u(x)}{dx^2}$  este finită. Funcția  $u(x)$  precum și prima ei derivată trebuie să fie funcții continue.

Deoarece  $V(x)$  și  $E$  sunt mărimi reale, dacă  $u(x)$  este o soluție a ecuației Schrödinger atemporale atunci și conjugata  $u^*(x)$  este o soluție a ecuației. Din acest motiv rezultă că partea reală cât și partea imaginară a lui  $u(x)$  sunt soluții ale ecuației Schrödinger.

În cazul unidimensional, densitatea de probabilitate este:

$$P(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |u(x)|^2 \quad (4.199)$$

Densitatea curentului de probabilitate este:

$$j = \frac{\hbar}{2im} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \quad (4.200)$$

Ținând cont de relația (4.195) rezultă expresia densității curentului de probabilitate:

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left( u^* \frac{du}{dx} - u \frac{du^*}{dx} \right) \quad (4.201)$$

În cazul în care energia potențială este o funcție pară  $V(x) = V(-x)$ , funcția proprie  $\Psi(x)$  corespunzătoare unei valori proprii nedegenerate  $E$  a energiei, este fie pară fie impară. Fie  $u(x)$  o soluție a ecuației (4.196). Schimbăm în această ecuație pe  $x$  cu  $-x$  și ținem cont că  $V(x) = V(-x)$ . Funcția  $u(-x)$  satisface ecuația:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(-x)}{dx^2} + V(x)u(-x) = Eu(-x) \quad (4.202)$$

Se observă că funcția  $u(-x)$  satisface aceeași ecuație ca și  $u(x)$ . Dacă  $E$  este o valoare proprie nedegenerată a ecuației Schrödinger atunci între cele două funcții trebuie să existe relația:

$$u(x) = \lambda u(-x) \quad (4.203)$$

Astfel:

$$u(-x) = \lambda u(x) = \lambda^2 u(-x) \quad (4.204)$$

Rezultă:

$$\lambda = \pm 1$$

Soluția  $u(x)$  fiind unică ea este fie o soluție pară  $u(-x) = u(x)$  fie una impară  $u(-x) = -u(x)$ .

Dacă  $E$  este o valoare proprie degenerată,  $u(x)$  nu are o paritate bine determinată. Totuși se pot construi două soluții liniar independente care sunt pară, respectiv impară:

$$u_+(x) = \frac{u(x) + u(-x)}{2}$$

$$u_-(x) = \frac{u(x) - u(-x)}{2}$$

Rezultă că pentru o energie potențială definită pe un interval simetric în jurul originii sau pe întreaga axă este suficient să se rezolve ecuația Schrödinger doar în regiunea pozitivă. Se ține cont că soluția impară se anulează în origine în timp ce în cazul soluției impare prima derivată a acesteia se anulează în origine.

#### 4.4.1 Particulă liberă

În acest caz  $V = 0$ , și ecuația Schrödinger atemporală devine:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E u(x) = 0 \quad (4.205)$$

Notăm  $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$ . Atunci soluția acestei ecuații este:

$$u(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx} \quad (4.206)$$

Pentru ca soluția să fie finită este necesar ca parametrul  $k$  să fie real (în caz contrar una din exponențiale va tinde la infinit când  $x \rightarrow \infty$  și nu va mai fi îndeplinită condiția de mărginire. Atunci  $k^2 > 0$  și  $E > 0$ . Se observă că pentru orice valoare a energiei există o soluție a ecuației  $u(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}$  atemporală, adică spectrul energetic al particulei libere este continuu și se întinde de la 0 la  $+\infty$ . Fiecare valoare proprie a energiei este dublu degenerată deoarece există două funcții proprii liniar independente  $u_1(x) = e^{ikx}$  și  $u_2(x) = e^{-ikx}$ . Acestora le corespund două soluții ale ecuației Schrödinger temporale:

$$\Psi_1(x, t) = A_1 \exp \left[ i \left( kx - \frac{Et}{\hbar} \right) \right] = A_1 \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (p_x x - Et) \right] \quad (4.207)$$

$$\Psi_2(x, t) = A_2 \exp \left[ i \left( -kx - \frac{Et}{\hbar} \right) \right] = A_2 \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (p_x x + Et) \right] \quad (4.208)$$

unde am considerat că:

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{p_x}{\hbar} \quad (4.209)$$

Ele reprezintă două unde plane monocromatice de pulsații  $\omega = \frac{E}{\hbar}$ . Acestea sunt chiar unde de Broglie asociate particulei. Prima dintre ele corespunde unei unde (particule) care se deplasează în sensul pozitiv al axei, iar cea de-a doua unei unde (particule) care se deplasează în sensul negativ al axei.

Remarcăm că  $u_1(x) = e^{ikx}$  corespunde unei (particulei) ce se deplasează în sensul pozitiv al axei, iar  $u_2(x) = e^{-ikx}$  corespunde unei (particulei) ce se deplasează în sensul negativ al axei.

Trebuie observat că cele două funcții  $u_1(x) = e^{ikx} = e^{\frac{ip_x x}{\hbar}}$  și  $u_2(x) = e^{-ikx} = e^{-\frac{ip_x x}{\hbar}}$  sunt funcții proprii ale impulsului:

$$P_x u_1 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} = -i\hbar \frac{ip_x}{\hbar} e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} = p_x u_1$$

$$P_x u_2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{-\frac{ip_x x}{\hbar}} = -i\hbar \left(-\frac{ip_x}{\hbar}\right) e^{-\frac{ip_x x}{\hbar}} = -p_x u_2$$

Densitatea de probabilitate corespunzătoare unei dată de ecuația (4.207) este:

$$P = |\Psi_1(x, t)|^2 = |A_1|^2 \quad (4.210)$$

Aceasta este independentă de timp și de poziție. Din acest motiv poziția particulei pe axa Ox rămâne complet nedeterminată. Această concluzie este în acord cu principiul de incertitudine Heisenberg, deoarece am considerat o particulă cu un impuls  $p_x^2 = \sqrt{2mE}$  bine determinat ( $\Delta p_x = 0$ ). În acest caz nedeterminarea în poziție este infinită  $\Delta x = \infty$ .

Densitatea curentului de probabilitate este:

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left( u^* \frac{du}{dx} - u \frac{du^*}{dx} \right) = \frac{\hbar k}{m} |A_1|^2 = v |A_1|^2 \quad (4.211)$$

Soluțiile de mai sus nu pot reprezenta o stare reală a particulei deoarece nu sunt integrabile în modul pătrat.

Se pot construi și alte soluții ale ecuației particulei libere. Astfel putem să considerăm o suprapunere de un număr finit de unde de Broglie:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^n A_j e^{\frac{i}{\hbar}(p_{xj}x - E_j t)} \quad (4.212)$$

Funcția de mai sus nu mai este atașată unei valori bine determinate a impulsului și nici a energiei. Funcția construită dintr-un număr finit de unde de Broglie este neintegrabilă în modul pătrat și reprezintă o stare ideală.

Pentru descrierea unei stări reale a particulei trebuie considerată o suprapunere continuă de unde de Broglie:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \varphi(p) e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - Et)} dp \quad (4.213)$$

Această funcție este un pachet de unde de Broglie. Pachetul de unde este caracterizat de funcția  $\varphi(p)$ . Impulsul nu mai este bine determinat chiar dacă funcția  $\varphi(p)$  poate avea valori diferite de zero într-un interval din jurul unei valori  $p_0$ .

#### 4.4.2 Groapa de potențial cu pereți infiniți

Să considerăm că particula se află într-o gropă de potențial cu pereți infiniți (Fig.4.5):

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{pentru } x < 0 \text{ și } x > a \\ 0 & \text{pentru } x \in [0, a] \end{cases} \quad (4.214)$$

Aceasta înseamnă că particula se poate deplasa liber între 0 și  $a$  dar nu poate depăși aceste limite oricât de mare ar fi energia sa. Cum particula se află doar în interiorul gropii de potențial, în exteriorul ei  $\Psi(x, t) = 0$ . Atunci și  $u(x) = 0$  în afara gropii de potențial.

Deoarece funcția  $u(x)$  trebuie să îndeplinească condiția de continuitate, rezultă că  $u(0) = u(a) = 0$ . Ecuația Schrödinger atemporală este pentru  $x \in [0, a]$ :

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E u(x) = 0 \quad (4.215)$$

Notăm  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  și ecuația (4.215) devine:

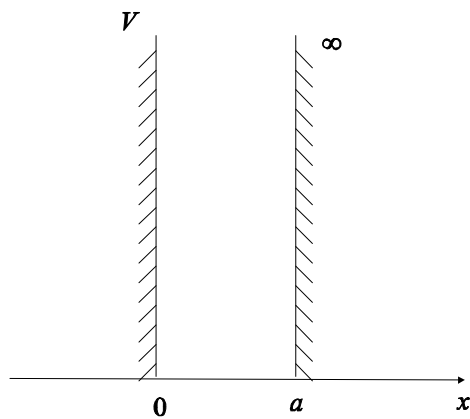


Figura 4.5: Groapa de potențial cu pereți infiniți

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + k^2 u(x) = 0 \quad (4.216)$$

Soluția generală a ecuației de mai sus este:

$$u(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (4.217)$$

Ea trebuie să îndeplinească condițiile de continuitate:

$$\lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x < 0}} u(x) = \lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x > 0}} u(x)$$

$$\lim_{\substack{x \rightarrow a \\ x < a}} u(x) = \lim_{\substack{x \rightarrow a \\ x > a}} u(x)$$

Rezultă:

$$B \cos 0 = 0 \quad (4.218)$$

$$A \sin ka = 0 \quad (4.219)$$

Din ecuația (4.218) rezultă  $B = 0$ , iar din (4.219)

$$ka = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a = n\pi \quad ; \quad n = 1, 2, 3... \quad (4.220)$$

de unde:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3... \quad (4.221)$$

Se constată că valorile pe care le poate lua energia sunt cuantificate. Pentru  $n = 1$  se obține cea mai mică valoare pentru energia pe care o poate avea particula. Starea care are energie minimă poartă numele de stare fundamentală.

Funcțiile proprii ale energiei:

$$u(x) = A \sin kx = A \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (4.222)$$

pot fi normate:

$$\int_0^a |u(x)|^2 dx = 1 \quad (4.223)$$

Rezultă:

$$A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1$$

De aici:

$$|A| = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (4.224)$$

Atunci, funcțiile proprii ale energiei până la un factor de fază sunt:

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (4.225)$$

Astfel, stările staționare sunt caracterizate de funcțiile de undă:

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \left[ \exp \left( -\frac{iE_n t}{\hbar} \right) \right] \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (4.226)$$

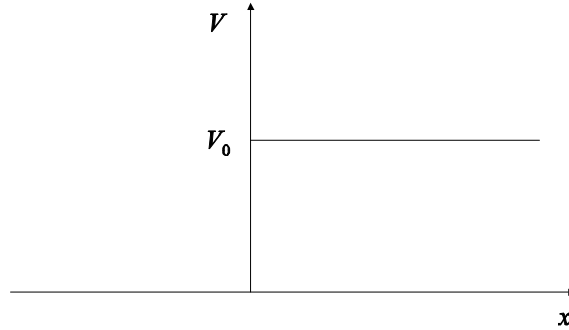


Figura 4.6: Treapta de potențial

### 4.4.3 Treapta de potențial

Fie o particulă de masă  $m$  care se mișcă în sensul axei  $Ox$  într-un câmp de forțe conservativ care derivă dintr-o energie potențială de forma (Fig.4.6):

$$V(x) \begin{cases} 0 & ; \quad x < 0 \\ V_0 & ; \quad x \geq 0 \end{cases} \quad (4.227)$$

Conform mecanicii clasice, particula va fi reflectată pe treapta de potențial dacă  $E < V_0$  și va trece peste aceasta dacă  $E > V_0$ . Deoarece potențialul este independent de timp, mișcarea particulei de energie  $E$  este descrisă de funcții de forma:

$$\Psi(x, t) = u(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (4.228)$$

unde  $u(x)$  este soluție a ecuației Schrödinger atemporale. Vom considera două cazuri:

1) Energia particulei este mai mică decât înălțimea treptei de potențial  $E < V_0$ .

Ecuația Schrödinger în cele două regiuni este:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E u(x) = 0 \quad \text{pentru} \quad x < 0 \quad (4.229)$$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} [V_0 - E] u(x) = 0 \quad \text{pentru} \quad x \geq 0 \quad (4.230)$$

Notând:

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (4.231)$$

$$k_2 = \sqrt{\left[ \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \right]} \quad (4.232)$$

se obțin ecuațiile:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + k_1^2 u(x) = 0 \quad \text{pentru } x < 0 \quad (4.233)$$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} - k_2^2 u(x) = 0 \quad \text{pentru } x \geq 0 \quad (4.234)$$

Soluția  $u(x)$  a ecuației Schrödinger atemporale are două expresii pe cele două intervale:

$$u_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad \text{pentru } x < 0 \quad (4.235)$$

$$u_2(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \quad \text{pentru } x \geq 0 \quad (4.236)$$

Pentru ca funcția  $u_2(x)$  să fie mărginită este necesar ca  $C = 0$ .  
Rezultă:

$$u_2(x) = De^{-k_2x} \quad \text{pentru } x \geq 0 \quad (4.237)$$

Funcția  $u(x)$  precum și prima sa derivată trebuie să fie continue în punctul  $x = 0$ :

$$u_1(0) = u_2(0) \quad (4.238)$$

$$\left. \frac{du_1(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{du_2(x)}{dx} \right|_{x=0} \quad (4.239)$$

Ținând cont de relațiile (4.235) și (4.237) se obține sistemul de ecuații:

$$A + B = D \quad (4.240)$$

$$A - B = i \frac{k_2}{k_1} D \quad (4.241)$$

Condițiile (4.239) și (4.239) sunt îndeplinite pentru toate valorile energiei  $E$  astfel că spectrul este continuu. Din (4.240) și (4.241) rezultă:

$$A = \frac{k_1 + ik_2}{2k_1} D \quad (4.242)$$

$$B = \frac{k_1 - ik_2}{2k_1} D \quad (4.243)$$

Densitatea de curent de probabilitate în regiunea  $x < 0$  este:

$$j = \frac{\hbar}{2im} \left[ u_1^*(x) \frac{du_1(x)}{dx} - u_1(x) \frac{du_1^*}{dx} \right] = \frac{\hbar}{m} k_1 [|A|^2 - |B|^2] \quad (4.244)$$

Revenind la funcția  $u_1(x)$  dată de relația (4.235) se observă că primul termen  $Ae^{ik_1x}$ , în zona  $x < 0$  corespunde unei unde plane incidente, iar al doilea termen  $Be^{-ik_1x}$  corespunde unei unde plane reflectate. Astfel, densitatea curentului de probabilitate poate fi descompusă în doi termeni:

a) densitatea curentului de probabilitate incident:

$$j_{inc} = \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2 \quad (4.245)$$

b) densitatea curentului de probabilitate reflectat:

$$j_{ref} = \frac{\hbar k_1}{m} |B|^2 \quad (4.246)$$

Coeficientul de reflexie, ținând cont de (4.245), (4.246), (4.242) și (4.243) este:

$$R = \frac{j_{ref}}{j_{inc}} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = 1 \quad (4.247)$$

Densitatea de curent de probabilitate în regiunea  $x > 0$  este:

$$j = \frac{\hbar}{2im} \left[ u_2^*(x) \frac{du_2(x)}{dx} - u_2(x) \frac{du_2^*}{dx} \right] = 0 \quad (4.248)$$

Rezultă că are loc o reflexie totală pe treapta de potențial. Rezultatul este în concordanță cu cel obținut în mecanica clasică. Totuși în regiunea  $x > 0$  există o probabilitate de localizare a particulei care scade exponențial cu distanța:

$$P(x) = |u_2|^2 = D^2 e^{-2k_2 x} \quad (4.249)$$

Fenomenul poartă numele de penetrare a treptei de potențial și este în contradicție cu predicțiile mecanicii clasice. Fenomenul este de natură pur cuantică.

2) Energia particulei este mai mare decât înălțimea treptei de potențial  $E > V_0$

Ecuția Schrödinger în cele două regiuni este dată ca și în cazul anterior de expresiile (4.229) și (4.230). Notând:

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (4.250)$$

$$k_2 = \sqrt{\left[ \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \right]} \quad (4.251)$$

acestea devin:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + k_1^2 u(x) = 0 \quad \text{pentru} \quad x < 0 \quad (4.252)$$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + k_2^2 u(x) = 0 \quad \text{pentru} \quad x \geq 0 \quad (4.253)$$

Soluțiile ecuației în cele două regiuni sunt:

$$u_1 = A e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x} \quad \text{pentru} \quad x < 0 \quad (4.254)$$

$$u_2 = C e^{ik_2 x} + D e^{-ik_2 x} \quad \text{pentru} \quad x \geq 0 \quad (4.255)$$

unde  $A, B, C, D$  sunt constante de integrare. Vom considera că particula vine din regiunea negativă a axei  $Ox$ . Din acest motiv în regiunea  $x > 0$  există doar undă transmisă, astfel că  $D = 0$ .

Condițiile de continuitate sunt cele puse în cazul anterior: (4.238) și (4.239). Rezultă sistemul de ecuații:

$$A + B = 0 \quad (4.256)$$

$$k_1(A - B) = C k_2 \quad (4.257)$$

Exprimăm constantele  $B$  și  $C$  în funcție de  $A$ .

$$B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A \quad (4.258)$$

$$C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A \quad (4.259)$$

Densitatea curentului de probabilitate în cele două regiuni este:

a) în regiunea  $x < 0$

$$j_1 = \frac{\hbar k_1}{m} [|A|^2 - |B|^2] \quad (4.260)$$

b) în regiunea  $x \geq 0$

$$j_2 = \frac{\hbar k_2}{m} |C|^2 \quad (4.261)$$

Dacă se ține cont de relațiile (4.258) și (4.259) rezultă că  $j_1 = j_2$  adică densitatea curentului de probabilitate este aceeași de-a lungul întregii axe Ox. Ca și în cazul anterior se poate defini densitatea curentului de probabilitate incident:

$$j_{inc} = \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2 \quad (4.262)$$

reflectat:

$$j_{ref} = \frac{\hbar k_2}{m} |B|^2 \quad (4.263)$$

și transmis:

$$j_{trans} = \frac{\hbar k_2}{m} |C|^2 \quad (4.264)$$

Coeficientul de reflexie este:

$$R = \frac{j_{ref}}{j_{inc}} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2} = \frac{\left[1 - \left(1 - \frac{V_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2}{\left[1 + \left(1 - \frac{V_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2} \quad (4.265)$$

Coeficientul de transmisie este:

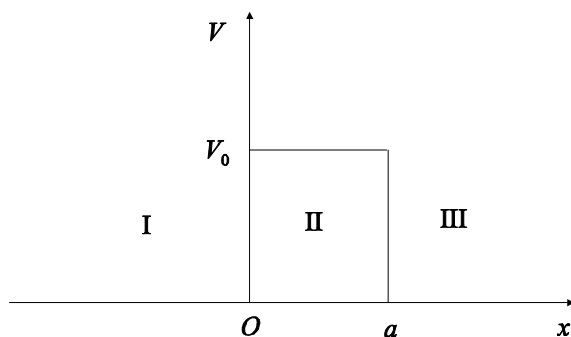


Figura 4.7: Bariera de potențial

$$T = \frac{j_{trans}}{j_{inc}} = \frac{k_2}{k_1} \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2} = \frac{4 \left(1 - \frac{V_0}{E}\right)}{\left[1 + \left(1 - \frac{V_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2} \quad (4.266)$$

Se observă că:

$$R + T = 1 \quad (4.267)$$

Se constată că o particulă cu energie mai mare decât înălțimea treptei de potențial se poate reflecta ( $R \neq 0$ ), transmisia ei fiind  $T < 1$ . Acest rezultat diferă de cel clasic, conform căruia o particulă având  $E > V_0$  va trece sigur peste o treaptă de potențial.

Dacă particula vine dinspre treapta de potențial se găsește că noii coeficienți de reflexie și transmisie sunt egali cu cei găsiți în cazul anterior. Aceasta înseamnă că reflexia parțială nu este datorată unei creșteri în valoare a energiei potențiale în direcția mișcării ci este datorată saltului energiei potențiale.

#### 4.4.4 Bariera de potențial

Vom considera mișcarea unei particule în cazul în care energia potențială are forma unei bariere dreptunghiulare (Fig. 4.7).

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pentru } x < 0 \\ V_0 & \text{pentru } 0 \leq x \leq a \\ 0 & \text{pentru } x > a \end{cases} \quad (4.268)$$

Conform mecanicii clasice, o particulă de energie totală  $E$ , incidentă pe această barieră, va fi reflectată întotdeauna dacă  $E < V_0$  și transmisă dacă  $E > V_0$ . În regiunile  $x < 0$  și  $x > a$  particula este liberă iar ecuația Schrödinger este:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E u(x) = 0 \quad (4.269)$$

Punând  $k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$  soluțiile ecuației în cele două regiuni sunt:

$$u_1(x) = A e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x} \quad \text{pentru } x < 0 \quad (4.270)$$

$$u_3(x) = C e^{ik_1 x} \quad \text{pentru } x > a \quad (4.271)$$

Soluția în regiunea  $x > a$  nu conține undă reflectată deoarece am considerat că particula vine din regiunea negativă spre bariera de potențial.

Densitatea curentului de probabilitate în regiunea  $x < 0$  este:

$$j_1 = j_{inc} - j_{refl} = \frac{\hbar k_1}{m} [|A|^2 - |B|^2] \quad (4.272)$$

și în regiunea cu  $x > a$  este:

$$j_3 = \frac{\hbar k_1}{m} |C|^2 \quad (4.273)$$

Considerăm cazul în care energia particulei este mai mică decât înălțimea barierei de potențial, adică  $E < V_0$ . Ecuația Schrödinger în intervalul  $x \in (0, a)$  este:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} [V_0 - E] u(x) = 0 \quad (4.274)$$

Notând cu:

$$k_2^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \quad (4.275)$$

soluția ecuației în această regiune este:

$$u_2(x) = Fe^{k_2x} + Ge^{-k_2x} \quad (4.276)$$

Din condițiile de continuitate și derivabilitate puse în punctul  $x = 0$

$$u_1(0) = u_2(0) \quad (4.277)$$

$$\left. \frac{du_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{du_2}{dx} \right|_{x=0} \quad (4.278)$$

rezultă ecuațiile:

$$A + B = F + G \quad (4.279)$$

$$ik_1(A - B) = k_2(F - G) \quad (4.280)$$

Din condițiile de continuitate și derivabilitate puse în punctul  $x = a$ :

$$u_2(a) = u_3(a) \quad (4.281)$$

$$\left. \frac{du_2}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{du_3}{dx} \right|_{x=a} \quad (4.282)$$

rezultă ecuațiile:

$$Fe^{k_2a} + Ge^{-k_2a} = Ce^{ik_1a} \quad (4.283)$$

$$k_2(Fe^{k_2a} - Ge^{-k_2a}) = iCk_1e^{ik_1a} \quad (4.284)$$

Din (4.279) și (4.280) se obține:

$$F = \frac{1}{2} \left( 1 + i \frac{k_1}{k_2} \right) A + \frac{1}{2} \left( 1 - i \frac{k_1}{k_2} \right) B \quad (4.285)$$

$$G = \frac{1}{2} \left( 1 - i \frac{k_1}{k_2} \right) A + \frac{1}{2} \left( 1 + i \frac{k_1}{k_2} \right) B \quad (4.286)$$

Din 4.283 și 4.284 rezultă:

$$F = \frac{1}{2} \left( 1 + i \frac{k_1}{k_2} \right) Ce^{ik_1a} e^{-k_2a} \quad (4.287)$$

$$G = \frac{1}{2} \left( 1 - i \frac{k_1}{k_2} \right) C e^{ik_1 a} e^{k_2 a} \quad (4.288)$$

Din (4.285) și (4.286) se obține:

$$\left( 1 + i \frac{k_1}{k_2} \right) C e^{ik_1 a} e^{-k_2 a} = \left( 1 + i \frac{k_1}{k_2} \right) A + \left( 1 - i \frac{k_1}{k_2} \right) B \quad (4.289)$$

Din (4.286) și (4.287) se obține:

$$\left( 1 - i \frac{k_1}{k_2} \right) C e^{ik_1 a} e^{k_2 a} = \left( 1 - i \frac{k_1}{k_2} \right) A + \left( 1 + i \frac{k_1}{k_2} \right) B \quad (4.290)$$

Coeficientul de transmisie este:

$$T = \frac{j_{trans}}{j_{inc}} = \frac{|C|^2}{|A|^2} \quad (4.291)$$

Din ecuațiile (4.289) și (4.290) se va calcula raportul  $C/A$ :

$$\frac{C}{A} = \frac{4ik_1 k_2}{(k_2 + ik_1)^2 e^{-k_2 a} - [(k_2 - ik_1)^2 e^{k_2 a}]} e^{-ik_1 a}$$

$$\frac{C}{A} = \frac{4ik_1 k_2}{k_2^2 (e^{-k_2 a} - e^{k_2 a}) - k_1^2 (e^{-k_2 a} - e^{k_2 a}) + 2ik_1 k_2 (e^{-k_2 a} + e^{k_2 a})} e^{-ik_1 a}$$

Vom exprima acest raport cu ajutorul funcțiilor hiperbolice:

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\frac{C}{A} = \frac{2ik_1 k_2 e^{-ik_1 a}}{-(k_2^2 - k_1^2) \sinh k_2 a + 2ik_1 k_2 \cosh k_2 a} \quad (4.292)$$

Atunci, coeficientul de transmisie este:

$$T = \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_2^2 - k_1^2)^2 \sinh^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2 \cosh^2 k_2 a}$$

Deoarece  $1 + \sinh^2 k_2 a = \cosh^2 k_2 a$

$$T = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_2^2 + k_1^2)^2 \sinh^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2} \quad (4.293)$$

Deoarece:

$$k_1^2 + k_2^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

$$k_1^2 k_2^2 = \frac{4m^2}{\hbar^4} E(V_0 - E)$$

coeficientul de transmisie pentru bariera de potențial devine:

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2 k_2 a + 4E(V_0 - E)} \quad (4.294)$$

Coeficientul de reflexie este:

$$R = 1 - T = \frac{V_0^2 \sinh^2 k_2 a}{V_0^2 \sinh^2 k_2 a + 4E(V_0 - E)} \quad (4.295)$$

Ecuatiile de mai sus conduc la concluzia că o particulă are o anumită probabilitate de a "trece printr-o barieră". Din punct de vedere al mecanicii clasice, bariera de potențial este complet opacă. Efectul de penetrare a unei bariere de către o particulă este numit efect tunel. Pe baza acestui efect este explicată emisie  $\alpha$  din nuclee precum și emisie autoelectronică.

În cazul când  $E \ll V_0$

$$T \simeq \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2 k_2 a + 4E(V_0 - E)} \simeq \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2 k_2 a}$$

Când  $k_2 a \gg 1$ :

$$\sinh^2 k_2 a \simeq \frac{e^{2k_2 a}}{4} \gg 1$$

Coeficientul de transmisie devine:

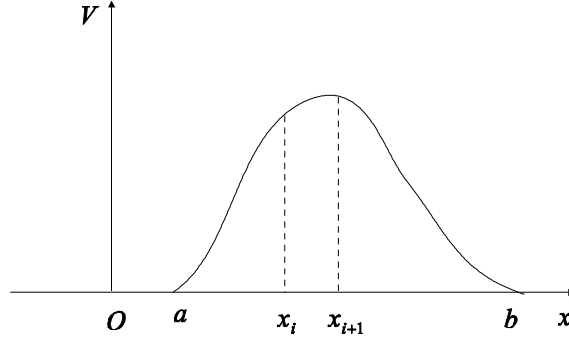


Figura 4.8: Barieră de potențial de o formă oarecare

$$T \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2k_2 a} \ll 1 \quad (4.296)$$

*Cazul unei bariere de potențial de o formă arbitrară*

Considerăm o barieră de potențial ca în Fig.4.8.

Împărțim domeniul în intervale  $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$  astfel încât să considerăm trecerea particulei printr-o succesiune de bariere de potențial. Alegem  $\Delta x_i$  astfel încât:

$$\sqrt{\frac{2m(V_i - E)}{h^2}} \Delta x_i \gg 1 \quad (4.297)$$

Astfel, coeficientul de transmisie pentru bariera de lățime  $\Delta x_i$  poate fi aproximat cu:

$$T_i = 16 \frac{E(V_i - E)}{V_i^2} e^{-\frac{1}{\hbar} \sqrt{8m(V_i(x) - E)} \Delta x_i}$$

Exponențiala este factorul predominant, astfel încât:

$$T_i \sim \exp \left( -\frac{1}{\hbar} \sqrt{8m(V_i(x) - E)} \Delta x_i \right) \quad (4.298)$$

Atunci

$$T = \prod_i T_i = \prod_i e^{-\frac{1}{\hbar} \sqrt{8m(V_i(x) - E)} \Delta x_i} = e^{-\frac{1}{\hbar} \sum_i \sqrt{8m(V_i(x) - E)} \Delta x_i}$$

Făcând ca numărul de intervale în care este împărțit domeniul barierei să tindă spre infinit în relația de mai sus suma se înlocuiește cu o integrală. Se obține:

$$T = T_0 \exp \left( -\frac{1}{\hbar} \int_a^b \sqrt{8m(V(x) - E)} dx \right) \quad (4.299)$$

unde  $T_0$  este constantă.

## 4.5 Oscilatorul armonic liniar

Oscilatorul liniar este un sistem ideal care constă dintr-o particulă de masă  $m$ , de dimensiuni neglijabile, ce se poate deplasa sub influența unei forțe elastice dirijată după o axă:

$$F = -kx \quad (4.300)$$

unde  $k$  este constanta de elasticitate. Deoarece forțele elastice sunt conservative ele derivă dintr-o energie potențială de forma:

$$V(x) = \frac{kx^2}{2} \quad (4.301)$$

O astfel de energie potențială este foarte importantă deoarece poate fi utilizată în aproximarea energiilor potențiale în vecinătatea unei poziții de echilibru stabil. În poziția de echilibru stabil energia potențială a sistemului este minimă. Considerând poziția de echilibru ca fiind originea sistemului de coordonate se dezvoltă  $V(x)$  în serie Taylor în jurul acestui punct:

$$V(x) = V(0) + x \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=0} + \frac{1}{2} x^2 \left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x=0} \quad (4.302)$$

Deoarece în  $x = 0$  energia potențială are un minim, atunci  $\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=0} = 0$ . Alegând  $V(0) = 0$  (prin aceasta se fixează nivelul de zero al energiei potențiale) atunci (4.302) devine:

$$V(x) = \frac{1}{2} x^2 \left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x=0} \quad (4.303)$$

adică energia potențială este de forma dată de (4.301).

Ecuția Schrödinger atemporală este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} u = Eu \quad (4.304)$$

Punând  $k = m\omega^2$  ecuația (4.304) devine:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) u = 0 \quad (4.305)$$

Efectuăm schimbarea de variabilă:

$$\xi = \beta x \quad (4.306)$$

Ecuția (4.305) devine:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + \left( \frac{2mE}{\hbar^2 \beta^2} - \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2 \beta^4} \xi^2 \right) u = 0 \quad (4.307)$$

Punem condiția ca valoarea coeficientului lui  $\xi^2$  să fie 1. Rezultă:

$$\beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (4.308)$$

Notăm:

$$\lambda = \frac{2mE}{\hbar^2 \beta^2} = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (4.309)$$

Ecuția (4.307) devine:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2) u = 0 \quad (4.310)$$

Pentru studierea comportării asimptotice (pentru valori mari ale variabilei  $x$ , și deci și a variabilei  $\xi$ ), notăm  $\xi^2 = v$ . Astfel:

$$\frac{du}{d\xi} = \frac{du}{dv} \frac{dv}{d\xi} = 2\xi \frac{du}{dv} = 2\sqrt{v} \frac{du}{dv}$$

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} = 2 \frac{du}{dv} + 4v \frac{d^2 u}{dv^2}$$

Ecuția (4.310) devine:

$$4v \frac{d^2 u}{dv^2} + 2 \frac{du}{dv} + (\lambda - v)u = 0 \quad (4.311)$$

sau prin împărțire la  $v$  se obține:

$$4 \frac{d^2 u}{dv^2} + \frac{2}{v} \frac{du}{dv} + \left( \frac{\lambda}{v} - 1 \right) u = 0 \quad (4.312)$$

Vom considera această ecuație în regiunea asimptotică pentru  $x$  foarte mare. Atunci și variabila  $v$  este foarte mare astfel că vom neglija termenii ce-l conțin pe  $v$  la numitor. În această regiune, ecuația devine:

$$4 \frac{d^2 u}{dv^2} - u = 0 \quad (4.313)$$

Ecuația are soluția:

$$u(v) = Ae^{-\frac{v}{2}} + Be^{\frac{v}{2}}$$

Deoarece soluția trebuie să fie mărginită  $B = 0$  și rezultă:

$$u = Ae^{-\frac{v}{2}} = Ae^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (4.314)$$

Din acest motiv pentru ecuația (4.312) vom căuta o soluție de tipul:

$$u(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H(\xi) \quad (4.315)$$

Atunci:

$$\frac{du}{d\xi} = -\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} H(\xi) + e^{-\frac{\xi^2}{2}} \frac{dH(\xi)}{d\xi}$$

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} = (\xi^2 - 1) e^{-\frac{\xi^2}{2}} H(\xi) - 2\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} \frac{dH(\xi)}{d\xi} + e^{-\frac{\xi^2}{2}} \frac{d^2 H(\xi)}{d\xi^2}$$

Rezultă astfel ecuația pentru  $H(\xi)$ :

$$\frac{d^2 H(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH(\xi)}{d\xi} + (\lambda - 1)H(\xi) = 0 \quad (4.316)$$

Deoarece energia potențială este o funcție simetrică  $V(x) = V(-x)$ , funcțiile proprii trebuie să aibă o paritate bine determinată. Vom discuta cele două cazuri separat.

Alegem pentru soluția pară  $H(\xi)$  o serie care conține numai puteri pare ale lui  $\xi$ :

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^{2k} \quad (4.317)$$

Se înlocuiește (4.317) în (4.316) și se obține:

$$\sum_{k=0}^{\infty} 2k(2k-1)a_k \xi^{2(k-1)} - \sum_{k=0}^{\infty} 4ka_k \xi^{2k} + \sum_{k=0}^{\infty} (\lambda-1)a_k \xi^{2k} = 0 \quad (4.318)$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} [2(k+1)(2k+1)a_{k+1} - (4k+1-\lambda)a_k] \xi^{2k} = 0 \quad (4.319)$$

Ecuația este satisfăcută dacă coeficienții fiecărei puteri se anulează. Se obține astfel o relație de recurență între coeficienții seriei:

$$a_{k+1} = \frac{4k+1-\lambda}{2(k+1)(2k+1)} a_k \quad (4.320)$$

Dacă  $a_0 \neq 0$ , toți coeficienții pot fi determinați. Problema care se pune este aceea a convergenței seriei. Dacă seria are un număr infinit de termeni se observă că pentru valori mari ale lui  $k$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{4k+1-\lambda}{2(k+1)(2k+1)} \rightarrow \frac{1}{k+1} \quad (4.321)$$

Seria are în regiunea asimptotică o comportare asemănătoare cu cea a seriei care se obține prin dezvoltarea funcției  $\exp \xi^2$ :

$$e^{\xi^2} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \dots + \frac{\xi^{2k}}{k!} + \dots$$

deoarece raportul coeficienților puterilor  $\xi^{2(k+1)}$  și  $\xi^{2k}$  este tot  $1/(k+1)$ .

Atunci, în domeniul asimptotic soluția ar fi de forma:

$$u(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} e^{\xi^2} = e^{\frac{\xi^2}{2}} \quad (4.322)$$

și nu ar mai îndeplini condiția de mărginire.

Din acest motiv este necesar ca la un moment dat unul din termenii seriei să devină nul. Aceasta face ca restul termenilor seriei să fie nuli. În acest fel seria se transformă într-un polinom. Fie  $N$  ordinul ultimului termen al seriei diferit de zero și  $N + 1$  ordinul primului termen nul. Pentru aceasta este necesar ca:

$$4N + 1 - \lambda = 0$$

Rezultă:

$$\lambda = 4N + 1 \quad ; \quad N = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.323)$$

Astfel, fiecărei valori a lui  $N$  îi corespunde o valoare pară a funcției  $H(\xi)$ .

Pentru soluția impară se alege:

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k \xi^{2k+1} \quad (4.324)$$

care înlocuită în (4.316) dă:

$$\sum_{k=0}^{\infty} [2(k+1)(2k+3)b_{k+1} - (4k+3-\lambda)b_k] \xi^{2k+1} = 0 \quad (4.325)$$

Rezultă relația între coeficienți:

$$b_{k+1} = \frac{4k+3-\lambda}{2(k+1)(2k+3)} b_k \quad (4.326)$$

Ca și în cazul anterior pentru a fi realizată condiția de mărginire este nevoie ca seria să devină un polinom, adică de la un anumit grad încolo coeficienții să fie nuli. Considerând că pentru  $k = N$  se obține ultimul termen diferit de zero, este necesar ca

$$\lambda = 4N + 3 \quad ; \quad N = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.327)$$

Pentru aceste valori ale lui  $\lambda$  soluția ecuației Schrödinger este impară. Din relațiile (4.323) și (4.327) rezultă că  $\lambda$  trebuie să fie de forma:

$$\lambda = 2n + 1 \quad ; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.328)$$

Paritatea soluției este dată de paritatea numărului  $n$ . Ținând cont de expresia lui  $\lambda$  dată de relația (4.309) se obțin următoarele valori permise pentru energia oscilatorului armonic:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (4.329)$$

Nivelele energetice sunt echidistante:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \quad (4.330)$$

Chiar pentru  $n = 0$  oscilatorul armonic liniar are o energie  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$  diferită de zero. Valoarea acestei energii a nivelului fundamental poartă denumirea de energie de zero a oscilatorului armonic liniar. Această energie este corelată direct cu principiul de nedeterminare Heisenberg. În mecanica clasică energia cea mai joasă ar fi zero care corespunde particulei aflată în origine. Acest lucru este imposibil conform relațiilor de nedeterminare Heisenberg.

Funcțiile proprii ale energiei sunt de forma:

$$u(\xi) = N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi) \quad (4.331)$$

unde  $H_n(\xi)$  este un polinom de gradul  $n$  care satisface ecuația:

$$\frac{d^2 H(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH(\xi)}{d\xi} + 2nH(\xi) = 0 \quad (4.332)$$

Polinoamele care satisfac ecuația (4.332) poartă numele de polinoame Hermite. Ele sunt definite până la o constantă multiplicativă arbitrară. Constanta se alege în așa fel încât cea mai mare putere  $\xi^{2n}$  ce apare în  $H(\xi)$  să aibă coeficientul  $2^n$ . Există mai multe moduri de a determina polinoamele Hermite.

a) Polinoamele Hermite sunt generate astfel:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n (e^{-\xi^2})}{d\xi^n} \quad (4.333)$$

Se obțin polinoamele:

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

b) Polinoamele Hermite pot fi determinate pornind de la funcția generatoare:

$$S(s, \xi) = e^{-s^2 + 2s\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \quad (4.334)$$

Aceasta înseamnă că dacă funcția  $\exp(-s^2 + 2s\xi)$  se dezvoltă în serie după puterile lui  $s$ , coeficienții puterilor lui  $s$  sunt  $1/n!$  din polinoamele Hermite.

a) Pentru calculul diferitelor polinoame Hermite, se poate utiliza o formulă de recurență. Astfel:

$$H_{n+1}(\xi) = (-1)^{n+1} e^{\xi^2} \frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}} (e^{-\xi^2}) = -(-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}} (e^{-\xi^2})$$

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

unde:

$$\frac{d^n}{d\xi^n} (\xi e^{-\xi^2}) = \xi \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) + n \frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} (e^{-\xi^2})$$

Rezultă:

$$\frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}} (e^{-\xi^2}) = -2 \left[ \xi \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) + n \frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} (e^{-\xi^2}) \right]$$

Atunci:

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi(-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) - 2n(-1)^n \left[ \frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} (e^{-\xi^2}) \right] e^{\xi^2}$$

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi) \quad (4.335)$$

Funcțiile proprii ale ecuației Schrödinger posedă proprietatea de ortogonalitate în intervalul  $(-\infty, +\infty)$ .

Pornind de la expresia funcțiilor proprii ale energiei dată de formula (4.331) unde  $\xi = \beta x$  atunci:

$$u(x) = N_n e^{-\frac{\beta x^2}{2}} H_n(\beta x) \quad (4.336)$$

Condiția de normare este:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u_n(\beta x)|^2 dx = 1 \quad (4.337)$$

Aceasta înseamnă că:

$$\frac{|N_n|^2}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi) d\xi = 1 \quad (4.338)$$

Considerăm două funcții generatoare ale polinoamelor Hermite:

$$S(s, \xi) = e^{-s^2+2s\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(\xi) \quad (4.339)$$

$$S(t, \xi) = e^{-t^2+2t\xi} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{t^m}{m!} H_m(\xi) \quad (4.340)$$

Se înmulțesc relațiile (4.339) și (4.340) și se obține:

$$S(s, \xi)S(t, \xi) = e^{-s^2+2s\xi} e^{-t^2+2t\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \frac{t^m}{m!} H_n(\xi) H_m(\xi) \quad (4.341)$$

Se înmulțește egalitatea cu  $e^{-\xi^2}$  și se integrează între  $-\infty$  și  $\infty$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} S(s, \xi) S(t, \xi) d\xi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \frac{t^m}{m!} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi \quad (4.342)$$

Integrala din stânga este:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} S(s, \xi) S(t, \xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2 + 2(s+t)\xi - (s+t)^2} e^{2st} d\xi$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} S(s, \xi) S(t, \xi) d\xi = e^{2st} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\xi-s-t)^2} d(\xi-s-t) = e^{2st} \sqrt{\pi}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} S(s, \xi) S(t, \xi) d\xi = \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2st)^n}{n!}$$

Astfel:

$$\sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2st)^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{s^n t^m}{n! m!} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi \quad (4.343)$$

Rezultă:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi = 0$$

dacă  $n \neq m$  și:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \quad (4.344)$$

dacă  $n = m$ .

Din (4.338) și (4.344) rezultă:

$$N_n = \sqrt{\frac{\beta}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \quad (4.345)$$

Vom realiza o comparație a comportării unui oscilator clasic cu energia  $E$  și a unui oscilator cuantic cu aceeași energie.

Un oscilator clasic are energia  $E = \frac{m\omega^2 x_0^2}{2}$  unde  $x_0$  reprezintă amplitudinea mișcării. Oscilatorul clasic se deplasează doar între punctele  $x_0$  și  $-x_0$ . Probabilitatea de a găsi o particulă între coordonatele  $x$  și  $x + dx$  este egală cu raportul dintre timpul în care particula se află în acel interval și perioadă:

$$P(x) dx = \frac{2dx}{Tv} \quad (4.346)$$

Pentru a exprima această probabilitate vom ține cont că din ecuația de mișcare  $x = x_0 \sin \omega t$  și din  $v = x_0 \omega \cos \omega t$  rezultă:

$$\frac{x^2}{x_0^2} + \frac{v^2}{x_0^2 \omega^2} = 1 \quad (4.347)$$

Din această relație se află  $v$  care se introduce în (4.346) și rezultă:

$$P(x) dx = \frac{1}{\pi \sqrt{x_0^2 - x^2}} dx \quad (4.348)$$

Trecând la variabila  $\xi = \beta x$  și ținând cont că:

$$P(x) dx = P(\xi) d\xi$$

densitatea de probabilitate de localizare în variabila  $\xi$  este:

$$P(\xi) = \frac{1}{\pi \sqrt{\xi_0^2 - \xi^2}} \quad (4.349)$$

Pentru a putea reprezenta această densitate de probabilitate trebuie să vedem care este valoarea lui  $\xi_0$  pentru diferitele energii pe care le poate avea oscilatorul cuantic (comparația trebuie făcută între oscilatori care au aceiași energie). Atunci:

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \frac{m \omega^2 x_0^2}{2} = \frac{m \omega^2 \xi_0^2}{2 \beta^2} = \frac{\hbar \omega \xi_0^2}{2}$$

de unde rezultă

$$\xi_0 = \sqrt{2n + 1} \quad (4.350)$$

În Fig. 4.9 sunt reprezentate densitățile de probabilitate funcție de poziția oscilatorului în cazul clasic și cuantic. Astfel, pentru cazul stării fundamentale densitatea de probabilitate cuantică este maximă în  $x = 0$ , în timp ce particula clasică are densitatea de probabilitate minimă. Pe măsură ce  $n$  crește acordul între densitățile de probabilitate clasică și cuantică se îmbunătățește.

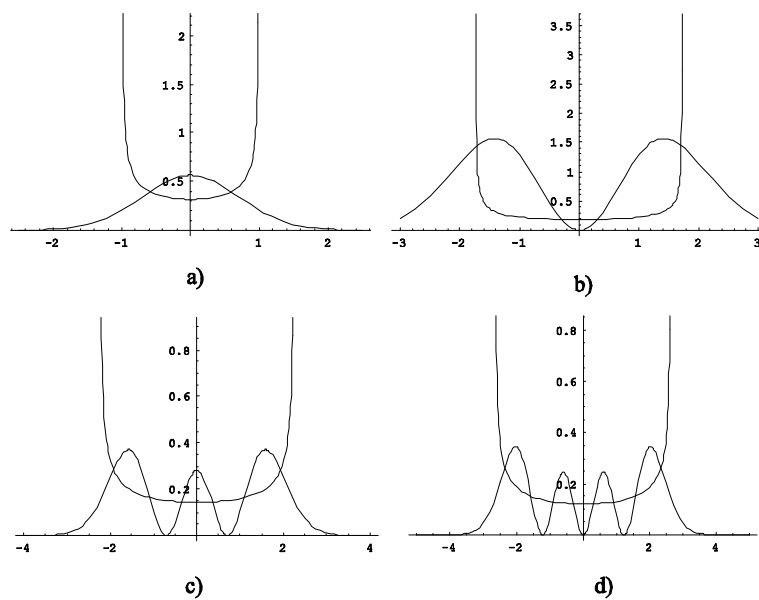


Figura 4.9: Comparație între densitatea de probabilitate clasică și cuantică pentru diverse valori ale lui  $n$  ( $n = 0$  cazul a,  $n = 1$  cazul b,  $n = 2$  cazul c,  $n = 3$  cazul d)

## 4.6 Momentul cinetic

### 4.6.1 Momentul cinetic orbital

Să considerăm o particulă de masă  $m$ . Se notează cu  $\vec{p}$  impulsul ei și cu  $\vec{r}$  vectorul de poziție în raport cu originea fixă  $O$ . În mecanica clasică momentul cinetic se definește astfel:

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (4.351)$$

În mecanica cuantică operatorul atașat momentului cinetic orbital se notează cu  $\vec{L}$ ; componentele sale se obțin înlocuind variabilele clasice  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ , cu operatorii atașați acestora. Se obține:

$$L_x = YP_z - ZP_y \rightarrow L_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (4.352)$$

$$L_y = ZP_x - XP_z \rightarrow L_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (4.353)$$

$$L_z = XP_y - YP_x \rightarrow L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (4.354)$$

Pe scurt putem nota:

$$\vec{L} = -i\hbar(\vec{r} \times \nabla) \quad (4.355)$$

Pătratului momentului cinetic  $l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$  îi corespunde operatorul:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (4.356)$$

În cazul aplicațiilor este nevoie să exprimăm operatorul moment cinetic în coordonate sferice  $(r, \theta, \varphi)$ :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (4.357)$$

Rezultă:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (4.358)$$

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \quad (4.359)$$

$$\varphi = \arctan \frac{y}{x} \quad (4.360)$$

Atunci:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Dar din (4.358), (4.359), (4.360) rezultă:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r} \quad (4.361)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{xz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \quad (4.362)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2 + y^2} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \quad (4.363)$$

Atunci:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

În același mod se calculează și celelalte derivate parțiale  $\partial/\partial y$  și  $\partial/\partial z$ .  
Rezultă:

$$L_x = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (4.364)$$

$$L_y = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (4.365)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.366)$$

În plus operatorul pătratului momentului cinetic este:

$$L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (4.367)$$

Se observă că operatorii  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  sunt operatori unghiulari, care nu acționează asupra coordonatei radiale. Prin urmare acești operatori comută cu orice operator care depinde de  $r$ :

$$[L_x, F(r)] = [L_y, F(r)] = [L_z, F(r)] = [\vec{L}, F(r)] = 0$$

### Relațiile dintre componente

Vom arăta că operatorii atașați componentelor momentului cinetic nu comută între ei:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad (4.368)$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad (4.369)$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (4.370)$$

sau:

$$\vec{L} \times \vec{L} = i\hbar \vec{L} \quad (4.371)$$

Verificăm prima relație. Pentru aceasta vom ține cont de relațiile de comutare dintre operatorii de poziție, operatorii impuls și operatorii poziție și impuls. În plus ținem cont de identitățile:

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$$

Astfel:

$$[L_x, L_y] = [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z]$$

$$[L_x, L_y] = [yp_z, zp_x] - [yp_z, xp_z] - [zp_y, zp_x] + [zp_y, xp_z]$$

Calculăm pe rând cei patru comutatori:

$$[yp_z, zp_x] = y[p_z, zp_x] + [y, zp_x]p_z = yz[p_z, p_x] + y[p_z, z]p_x = -i\hbar yp_x$$

$$[yp_z, xp_z] = y[p_z, xp_z] + [y, xp_z]p_z = yx[p_z, p_z] + y[p_z, x]p_z = 0$$

$$[zp_y, zp_x] = z[p_y, zp_x] + [z, zp_x]p_y = z[z, p_x]p_y + z[p_y, z]p_x = 0$$

$$[zp_y, xp_z] = z[p_y, xp_z] + [z, xp_z]p_y = x[z, p_z]p_y + [z, x]p_zp_y = i\hbar xp_y$$

Astfel:

$$[L_x, L_y] = i\hbar[xp_y - yp_x] = i\hbar L_z$$

În plus:

$$[L_x, L^2] = [L_y, L^2] = [L_z, L^2] = 0$$

Vom demonstra prima dintre aceste relații:

$$[L_x, L^2] = [L_x, L_x^2 + L_y^2 + L_z^2] = [L_x, L_x^2] + [L_x, L_y^2] + [L_x, L_z^2]$$

$$\begin{aligned} [L_x, L^2] &= L_x[L_x, L_x] + [L_x, L_x]L_x + L_y[L_x, L_y] + \\ &\quad [L_x, L_y]L_y + L_z[L_x, L_z] + [L_x, L_z]L_z \end{aligned}$$

$$[L_x, L^2] = i\hbar L_y L_z + i\hbar L_z L_y - i\hbar L_z L_y - i\hbar L_y L_z = 0$$

În deducerea ultimelor relații nu s-a făcut apel la forma explicită a operatorilor  $L_x, L_y, L_z$  ci s-au folosit doar relațiile de comutare dintre aceștia.

Din relațiile anterioare rezultă că pot fi găsite funcțiile proprii comune ale lui  $L^2$  și componentei  $L_z$ .

### Valori și funcții proprii pentru $L^2$ și $L_z$

Problema cu valori proprii asociată operatorului  $L^2$  este:

$$L^2 Y = \lambda \hbar^2 Y \quad (4.372)$$

S-a ales această formă deoarece în  $L^2$  apare factorul  $\hbar^2$ . Numărul  $\lambda$  este un număr real adimensional. Ecuația care trebuie rezolvată este:

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y - \lambda Y = 0 \quad (4.373)$$

Interesează doar soluțiile care satisfac condițiile de derivabilitate și mărginire. Condiția care operează efectiv este condiția de mărginire a soluțiilor în punctele  $\theta = 0$  și  $\theta = \pi$ , puncte în care coeficienții ecuațiilor sunt singulari. Soluțiile există doar dacă  $\lambda = l(l+1)$  cu  $l = 0, 1, 2, \dots$ . Funcțiile proprii sunt armonicele sferice.

Pentru  $m \geq 0$ :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_{lm}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad (4.374)$$

Indicele  $m$  ia valori întregi:  $m = 0, 1, 2, \dots, l$ .

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (4.375)$$

Notând  $w = \cos \theta$

$$P_{lm}(w) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \frac{1}{2^l l!} (1-w^2)^{\frac{n}{2}} \frac{d^{l+m}}{dw^{l+m}} (w^2-1)^l \quad (4.376)$$

Funcțiile  $P_{lm}(W)$  se numesc funcții Legendre asociate.

Pentru cazul în care  $m \leq 0$  adică  $m = -l, -l+1, \dots, -2, -1$  vom ține cont că:

$$Y_{e,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{em}^*(\theta, \varphi) \quad (4.377)$$

Am preferat această construcție deoarece se evită apariția unor ambiguități în calculul funcțiilor sferice. Alte proprietăți ale funcțiilor sferice sunt:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi + 2\pi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (4.378)$$

unde  $P_l(x)$  reprezintă Polinoamele Legendre. Ele pot fi calculate astfel:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (4.379)$$

Sunt valabile următoarele proprietăți de ortonormare:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'} \quad (4.380)$$

$$\int_0^\pi P_{lm}(\cos \theta) P_{l'm}(\cos \theta) \sin(\theta) d\theta = \delta_{ll'} \quad (4.381)$$

Atunci:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.382)$$

Se observă că pentru fiecare valoare proprie  $l(l+1)\hbar^2$  există un număr de  $2l+1$  funcții proprii independente.

Funcțiile sferice sunt funcții ce formează un sistem ortonormat complet de funcții de variabile  $\theta$  și  $\varphi$ . Orice funcție ce depinde de  $\theta$  și  $\varphi$  poate fi dezvoltată în funcție de  $Y_{lm}$ .

Deoarece  $L^2$  și  $L_y$  comută se constată că  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  sunt funcții proprii și pentru  $L_z$ :

$$L_z Y_{lm} = -i\hbar \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \varphi} = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.383)$$

În concluzie valorile proprii ale operatorului  $L^2$  sunt:

$$l(l+1)\hbar^2 \quad (4.384)$$

unde  $l$  poartă denumirea de număr cuantic orbital iar valorile pe care le poate lua sunt numere întregi:  $0, 1, 2, 3, \dots$ . Aceasta semnifică faptul că mărimea momentului cinetic orbital este cuantificată iar valoarea lui este  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ .

Valorile proprii ale operatorului  $L_z$  sunt  $m\hbar$  unde  $m$  poartă numele de număr cuantic magnetic și poate lua valorile întregi  $0, \pm 1, \dots, \pm l$ , adică pentru un  $l$  dat există  $2l+1$  valori pentru acest număr cuantic. Aceasta semnifică faptul că pe lângă mărimea momentului cinetic este cuantificată și orientarea momentului cinetic (datorită cuantificării proiecției sale pe o axă).

Datorită relațiilor de comutare nu există funcții proprii comune pentru  $L_x$  și  $L_z$  pentru  $L_y$  și  $L_z$ . Rezultă că funcțiile proprii definite anterior nu sunt funcții proprii pentru  $L_x$  și  $L_y$ , dar există un set de funcții proprii comune pentru  $L^2$  și  $L_z$ . Echivalența dintre toate direcțiile face posibil să considerăm că valorile proprii ale operatorilor  $L_x$  și  $L_y$  sunt tot  $m\hbar$ .

### 4.6.2 Teoria generală a momentului cinetic

Spunem că operatorul  $\vec{J}$  reprezintă un moment cinetic dacă:

a) operatorii  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$  sunt operatori hermitici și sunt asociați cu observabile reale.

b) este adevărată relația:

$$\vec{J} \times \vec{J} = i\hbar\vec{J} \quad (4.385)$$

Definind operatorul pătrat al momentului cinetic  $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  este adevărată relația de comutare:

$$[J_z, J^2] = 0 \quad (4.386)$$

fapt ce arată că operatorii  $J_z$  și  $J^2$  vor avea un set comun de funcții proprii pe care le vom nota cu  $\Psi_{\lambda m}$ :

$$J^2\Psi_{\lambda m} = \lambda\hbar^2\Psi_{\lambda m} \quad (4.387)$$

$$J_z\Psi_{\lambda m} = m\hbar\Psi_{\lambda m} \quad (4.388)$$

Valorile  $\lambda$  și  $m$  sunt legate între ele. Astfel:

$$J^2\Psi_{\lambda m} = J_x^2\Psi_{\lambda m} + J_y^2\Psi_{\lambda m} + J_z^2\Psi_{\lambda m}$$

Atunci:

$$(\Psi_{\lambda m}, J^2\Psi_{\lambda m}) = (\Psi_{\lambda m}, J_x^2\Psi_{\lambda m}) + (\Psi_{\lambda m}, J_y^2\Psi_{\lambda m}) + (\Psi_{\lambda m}, J_z^2\Psi_{\lambda m})$$

$$(\Psi_{\lambda m}, \lambda\hbar^2\Psi_{\lambda m}) = (J_x\Psi_{\lambda m}, J_x\Psi_{\lambda m}) + (J_y\Psi_{\lambda m}, J_y\Psi_{\lambda m}) + (J_z\Psi_{\lambda m}, J_z\Psi_{\lambda m})$$

și:

$$\lambda\hbar^2|\Psi_{\lambda m}|^2 \geq |J_z\Psi_{\lambda m}|^2 = m^2\hbar^2|\Psi_{\lambda m}|^2$$

Rezultă:

$$\lambda \geq m^2 \quad (4.389)$$

Definim operatorii:

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad (4.390)$$

$$J_- = J_x - iJ_y \quad (4.391)$$

unul fiind adjunctul celuilalt  $J_+ = J_-^\dagger$ , sau  $J_- = J_+^\dagger$

Există o serie de relații pe care le satisfac acești operatori:

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+ \quad (4.392)$$

$$[J_z, J_-] = -\hbar J_- \quad (4.393)$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad (4.394)$$

$$[J^2, J_\pm] = 0 \quad (4.395)$$

Vom demonstra relația (4.392):

$$[J_z, J_+] = [J_z, J_x + iJ_y] = [J_z, J_x] + i[J_z, J_y] = i\hbar J_y + i(-i\hbar J_x)$$

$$[J_z, J_+] = J_x + iJ_y$$

Alte relații îndeplinite de acești operatori sunt:

$$J^2 - J_z^2 = J_+ J_- - \hbar J_z \quad (4.396)$$

$$J^2 - J_z^2 = J_- J_+ + \hbar J_z \quad (4.397)$$

Vom demonstra relația (4.396):

$$J^2 - J_z^2 = J_x^2 + J_y^2$$

$$J^2 - J_z^2 = J_x^2 - iJ_x J_y + iJ_x J_y + J_z^2 - iJ_y J_x + iJ_y J_x$$

$$J^2 - J_z^2 = J_x (J_x - iJ_y) + iJ_y (J_x - iJ_y) + i(J_x J_y - J_y J_z)$$

$$J^2 - J_z^2 = (J_x + iJ_y) (J_x - iJ_y) + i[J_x, J_y] = J_+ J_- - \hbar J_z$$

Deoarece  $[J_z, J_+] = \hbar J_+$ , atunci:

$$J_z J_+ - J_+ J_z = \hbar J_+$$

și:

$$J_z J_+ = J_+ J_z + \hbar J_+$$

$$J_z J_+ \Psi_{\lambda m} = J_+ J_z \Psi_{\lambda m} + \hbar J_+ \Psi_{\lambda m} = J_+ m \hbar \Psi_{\lambda m} + \hbar J_+ \Psi_{\lambda m}$$

$$J_z J_+ \Psi_{\lambda m} = (m + 1) \hbar J_+ \Psi_{\lambda m} \quad (4.398)$$

Astfel,  $J_+ \Psi_{\lambda m}$  este o funcție proprie a operatorului  $J_z$  căreia îi corespunde valoarea proprie  $(m + 1) \hbar$ . Din acest motiv operatorul poartă numele de operator de creștere. În mod analog se demonstrează că:

$$J_z J_- \Psi_{\lambda m} = (m - 1) \hbar J_- \Psi_{\lambda m} \quad (4.399)$$

Astfel,  $J_- \Psi_{\lambda m}$  este o funcție proprie a operatorului  $J_z$  căreia îi corespunde valoarea proprie  $(m - 1) \hbar$ . Din acest motiv operatorul poartă numele de operator de descreștere.

$$J^2 J_{\pm} \Psi_{\lambda m} = J_{\pm} J^2 \Psi_{\lambda m} = \lambda \hbar^2 J_{\pm} \Psi_{\lambda m} \quad (4.400)$$

deoarece  $[J^2, J_{\pm}] = 0$ . Atunci,  $J_{\pm} \Psi_{\lambda m}$  este o funcție proprie a lui  $J^2$  corespunzătoare valorii proprii  $\lambda \hbar^2$  și a operatorului  $J_z$  corespunzătoare valorii proprii  $(m + 1) \hbar$ .

Relația  $m^2 \leq \lambda$  arată că trebuie să existe o valoare maximă a lui  $m$  pe care o vom nota cu  $m_{\max}$  pentru care:

$$J_+ \Psi_{\lambda m_{\max}} = 0 \quad (4.401)$$

Atunci  $(m_{\max} + 1)^2 \geq 0$ . Trebuie să existe și o valoare minimă a lui  $m$  notată cu  $m_{\min}$  pentru care:

$$J_- \Psi_{\lambda m_{\min}} = 0 \quad (4.402)$$

Atunci:  $(m_{\min} - 1)^2 \geq 0$

Aplicăm operatorul  $J_-$  relației (4.401) și ținem cont de  $J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$  care rezultă din (4.397):

$$J_- J_+ \Psi_{\lambda m_{\max}} = (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) \Psi_{\lambda m_{\max}} = \hbar^2 (\lambda - m_{\max}^2 - m_{\max}) \Psi_{\lambda m_{\max}} = 0$$

Rezultă:

$$\lambda = m_{\max} (m_{\max} + 1) \quad (4.403)$$

Aplicând apoi operatorul  $J_+$  relației (4.403) rezultă:

$$\lambda = m_{\min} (m_{\min} - 1) \quad (4.404)$$

Din relațiile (4.403) și (4.404) rezultă:

$$m_{\max} = -m_{\min}$$

Notăm cu  $j = m_{\max}$  și  $-j = m_{\min}$ . Atunci valoarea lui  $\lambda$  se scrie:

$$\lambda = j(j + 1) \quad (4.405)$$

Dacă operatorul  $J^2$  admite valorile proprii  $j(j + 1)\hbar^2$  atunci operatorul  $J_z$  admite mai multe valori proprii care încep de la valoarea  $-j\hbar$  și ajung la valoarea  $j\hbar$  din  $\hbar$  în  $\hbar$ . Acest lucru este posibil numai dacă  $j$  este un număr întreg sau semiîntreg. Pentru un  $j$  fixat numărul  $m$  poate lua  $2j + 1$  valori:

$$-j, -j + 1, -j + 2, \dots, j - 2, j - 1, j$$

În continuare vom discuta modul în care acționează operatorii de creștere și de descreștere. Deoarece:

$$J^2 J_- \Psi_{jm} = j(j + 1)\hbar^2 J_- \Psi_{jm}$$

și  $J_- \Psi_{\lambda m} \neq 0$  este o funcție proprie operatorului  $J_z$  corespunzătoare valorii proprii  $(m - 1)\hbar$  atunci putem scrie:

$$J_- \Psi_{jm} = \alpha_{jm} \hbar \Psi_{j(m-1)} \quad (4.406)$$

Astfel:

$$(J_- \Psi_{jm}, J_- \Psi_{jm}) = (\alpha_{jm}^* \hbar \Psi_{j(m-1)}, \alpha_{jm} \hbar \Psi_{j(m-1)}) = |\alpha_{jm}|^2 \hbar^2$$

$$(\Psi_{jm}, J_+ J_- \Psi_{jm}) = (\Psi_{jm}, (J^2 - J_z^2 + \hbar J_z) \Psi_{jm}) = |j(j+1 - m^2 + m)|^2 \hbar^2$$

Rezultă:

$$j(j+1) - m^2 + m = |\alpha_{jm}|^2$$

Atunci:

$$\alpha_{jm} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \quad (4.407)$$

Putem scrie:

$$J_- \Psi_{jm} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \hbar \Psi_{j(m-1)} \quad (4.408)$$

Pentru a determina și modul de acțiune al operatorului  $J_+$ , vom aplica acest operator egalității (4.408):

$$J_+ J_- \Psi_{jm} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \hbar J_+ \Psi_{j(m-1)}$$

$$(J^2 - J_z^2 + \hbar J_z) \Psi_{jm} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \hbar J_+ \Psi_{j(m-1)}$$

$$(j+m)(j-m+1) \hbar^2 \Psi_{jm} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \hbar J_+ \Psi_{j(m-1)}$$

$$J_+ \Psi_{j(m-1)} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \hbar \Psi_{jm}$$

Se înlocuiește  $m$  cu  $m+1$  și se obține:

$$J_+ \Psi_{jm} = \sqrt{(j+m+1)(j-m)} \hbar \Psi_{j(m+1)} \quad (4.409)$$

## 4.7 Mișcarea în câmp central de forțe

O particulă se află într-un câmp central de forțe dacă particula are o energie potențială care nu depinde decât de distanța dintre particulă și centrul de forță. Pentru aceasta operatorul energiei este de forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \quad (4.410)$$

Din acest motiv problema are simetrie sferică astfel că operatorul Laplace se scrie în coordonate sferice:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (4.411)$$

sau dacă se ține cont de definiția operatorului pătrat al momentului cinetic:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (4.412)$$

Ecuția cu funcții și valori proprii pentru energie este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial r} \right) - \frac{L^2 \Psi(\vec{r})}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (4.413)$$

Ținem cont că operatorii  $L^2$  și  $L_z$  nu acționează asupra variabilei radiale  $r$ . Se observă că:

$$\begin{aligned} [H, L^2] &= 0 \\ [H, L_z] &= 0 \\ [L^2, L_z] &= 0 \end{aligned}$$

Prin urmare, este posibil să se găsească funcțiile proprii comune ale operatorilor  $H$ ,  $L^2$  și  $L_z$ . Deoarece funcțiile proprii comune ale operatorilor  $L^2$  și  $L_z$  sunt funcțiile sferice  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  soluțiile ecuației Schrödinger sunt de forma:

$$\Psi(\vec{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.414)$$

Deoarece:

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.415)$$

din ecuația (4.413) se obține:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (4.416)$$

Pentru a o rezolva efectiv, trebuie cunoscută forma lui  $V(r)$ . Vom face câteva considerații asupra formei potențialului  $V(r)$ .

Considerăm că la o distanță foarte mare interacția nu se mai simte, astfel că dacă particula se îndepărtează de centrul de forță, forța de interacție devine nulă și putem considera că energia potențială este zero. Aceasta reprezintă de fapt alegerea nivelului de zero al energiei potențiale:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0 \quad (4.417)$$

În vecinătatea centrului de forță ( $r \rightarrow 0$ ) vom considera că:

$$V(r) = -\frac{a}{r^\alpha}, \quad \alpha < 2, \quad (a > 0) \quad (4.418)$$

Fie o particulă care se află într-o mică regiune din jurul centrului de forță  $r = 0$  (de rază  $r_0$ ). Nedeterminarea în valorile coordonatelor este  $r_0$ . În consecință, nedeterminarea în valoarea impulsului este de ordinul  $\frac{\hbar}{r_0}$ . Atunci, valoarea medie a energiei cinetice în această stare este de ordinul  $\frac{\hbar^2}{mr_0^2}$ . Valoarea medie a energiei potențiale este  $-\frac{a}{r^\alpha}$ .

Presupunem  $\alpha > 2$ . Suma  $\frac{\hbar^2}{mr_0^2} - \frac{a}{r_0^\alpha}$  care reprezintă energia medie ia valori negative, care în modul pot fi arbitrar de mari (energia tinde la minus infinit) când  $r \rightarrow 0$ . Aceasta înseamnă că și valorile proprii ale operatorului energie pot fi arbitrar de mari. Mișcarea unei particule ce corespunde unei valori  $|E|$  arbitrar de mari este localizată într-o mică regiune a spațiului din jurul originii. Particula cade în centrul de forță adică în punctul  $r = 0$ . Dacă  $\alpha < 2$  energia nu poate lua valori negative arbitrar de mari. Spectrul discret conține valori negative dar finite ale energiei. În acest caz nu este posibilă căderea particulei în centrul de forță.

Pentru a studia ecuația radială vom face următoarea substituție:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \quad (4.419)$$

Ecuația (4.416) devine:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + V(r)u(r) + \frac{l(l-1)u(r)}{r^2} = Eu(r) \quad (4.420)$$

sau:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u(r) = 0 \quad (4.421)$$

Ecuația de mai sus este identică ca formă cu ecuația Schrödinger unidimensională, cu următoarele precizări:

a) rolul energiei potențiale este jucat de expresia:

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad (4.422)$$

numită energie potențială efectivă. Ultimul termen poartă numele de termen centrifugal.

b) variabila  $r$  ia numai valori pozitive.

c) Pentru ca funcția radială  $R(r)$  să fie finită în origine se impune condiția ca  $u(r)$  să tindă la zero când  $r \rightarrow 0$ .

Vom examina în continuare soluțiile în vecinătatea originii și la infinit.

În origine  $V_{ef}(r)$  are un pol de ordin doi când  $l \neq 0$ . Excepție face cazul când  $l = 0$ . Soluția în vecinătatea originii este de forma:

$$u(r) = r^t \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k, \quad a_0 \neq 0 \quad (4.423)$$

Condiția ca  $u(r) = 0$  când  $r \rightarrow 0$  este îndeplinită dacă  $t > 0$ .

În vecinătatea originii, deoarece termenul centrifugal este predominant, ecuația ia forma aproximativă:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u = 0 \quad (4.424)$$

Din același motiv vom considera în vecinătatea originii ca soluție termenul cel mai mare (predominat) din (4.423), adică pe  $r^l$ . Înlocuind pe  $u$  cu  $r^l$  în (4.424) se obține ecuația:

$$t(t-1) - l(l+1) = 0 \quad (4.425)$$

Ea admite ca soluții:

$$\begin{cases} t_1 = l+1 \\ t_2 = -l \end{cases}$$

Soluția acceptabilă este  $t_1 = l+1$ , deoarece cealaltă soluție face ca  $u$  să tindă la infinit în apropierea originii. Astfel, funcția radială este de forma:

$$R(r) = r^l \quad (4.426)$$

Când  $r$  este foarte mare, forma aproximativă a ecuației este:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}u = 0 \quad (4.427)$$

Există două cazuri:

a) Energia pozitivă :  $E > 0$ . Notând cu  $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  soluția ecuației (4.427) este de forma

$$u(r) = C_1 e^{-ik_1 r} + C_2 e^{ik_1 r} \quad (4.428)$$

Funcția radială este:

$$R(r) = \frac{C_1}{r} e^{-ik_1 r} + \frac{C_2}{r} e^{ik_1 r} \quad (4.429)$$

și reprezintă o suprapunere de unde progresive și regresive. Soluția este mărginită oricare ar fi constantele  $C_1$  și  $C_2$ .

b) Energia este negativă  $E < 0$ . Notăm cu  $k_2^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} > 0$ . Soluția ecuației (4.428) este:

$$u(r) = D_1 e^{-k_2 r} + D_2 e^{k_2 r} \quad (4.430)$$

Pentru ca soluția să fie mărginită este necesar ca la distanțe foarte mari  $D_2 = 0$ .

Deoarece  $E$  și  $l$  sunt fixați, există o singură soluție a ecuației radiale. Soluția generală a ecuației radiale  $R(r) = u(r)/r$  conține funcția  $u(r)$  de forma 4.430 cu precizarea că mărimile  $D_1$  și  $D_2$  nu sunt constante,

ci funcții care depind de  $E$  și  $l$ . Fiind mărginită în origine rezultă că și forma asimptotică a soluției este bine precizată. Rezultă că pentru fiecare soluție mărginită în origine raportul  $\frac{D_2}{D_1}$  la distanță mare este bine determinat de  $E$  și  $l$ .

a)  $E < 0$

$$\frac{D_2}{D_1} = f(E, l)$$

În general  $f \neq 0$ , adică soluția mărginită în origine, nu este automat mărginită și la distanțe mari. Dacă  $f \neq 0$ , energia  $E$  corespunzătoare nu este valoare proprie. Valorile proprii ale energiei sunt cele pentru care  $f(E, l) = 0$ .

Ecuția  $f(E, l) = 0$  admite un număr finit de soluții  $E_{l_1}, E_{l_2}, \dots, E_{l_k}$ . Totalitatea rădăcinilor ecuației  $f(E, l) = 0$  corespunde domeniului de valori ale lui  $l(0, 1, 2, 3, \dots)$  și formează o mulțime discretă.

b)  $E > 0$

În acest caz, ambele soluții particulare sunt finite și nu trebuie să se facă nici o ipoteză suplimentară cu privire la valorile pe care le admite  $E$  (energia poate lua orice valoare și spectrul este continuu).

Din comportarea asimptotică a soluției, se vede că în cazul  $E > 0$  integrala:

$$\int_0^{\infty} r^2 R_{El}^2 dr$$

este divergentă. Soluțiile ecuației Schrödinger pentru  $E > 0$  nu descriu stări reale ale particulei, ci stări idealizate. Totuși, din suprapuneri de astfel de funcții, se pot construi funcțiile care să descrie stările reale ale particulei.

#### 4.7.1 Stări staționare pentru particula în câmp coulombian

Se consideră un atom hidrogenoid, cu un nucleu cu sarcina  $Ze$  și un electron cu sarcina  $-e$ . Energia potențială a sistemului este:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.431)$$

Deoarece atomul se consideră stabil este necesar ca energia totală a sistemului să fie negativă. Din acest motiv vom nota:

$$E = -|E| \quad (4.432)$$

Ecuția (4.421) devine:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[ -|E| + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \frac{\hbar^2}{2m_e} \right] u(r) = 0 \quad (4.433)$$

Se face schimbarea de variabilă:

$$\rho = 2kr \quad (4.434)$$

și ecuația (4.434) devine:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left[ -\frac{m_e |E|}{2\hbar^2 k^2} + \frac{Ze^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 \rho \hbar^2 k} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0 \quad (4.435)$$

Constanta  $k$  trebuie să fie în așa fel aleasă astfel încât forma ecuației să fie cât mai simplă. Fie:

$$\frac{m_e |E|}{2\hbar^2 k^2} = \frac{1}{4}$$

astfel încât forma lui  $k$  este:

$$k = \frac{\sqrt{2m_e |E|}}{\hbar} \quad (4.436)$$

Se notează:

$$\lambda = \frac{Ze^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 k} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}} \quad (4.437)$$

Ecuția (4.435) devine:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left[ -\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0 \quad (4.438)$$

Forma ecuației în zona asimptotică ( $\rho$  este foarte mare) este:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{1}{4} u = 0 \quad (4.439)$$

Soluția ecuației este de forma:

$$u_a = D_1 e^{-\frac{1}{2}\rho} + D_2 e^{\frac{1}{2}\rho} \quad (4.440)$$

În cazul soluției generale,  $D_1$  și  $D_2$  sunt funcții de  $\rho$ . Pentru ca soluția să fie mărginită, este nevoie ca  $D_2 = 0$ .

$$u_a \sim e^{-\frac{1}{2}\rho} \quad (4.441)$$

Din acest motiv, vom considera o soluție de forma

$$u = f e^{-\frac{1}{2}\rho} \quad (4.442)$$

Se obține ecuația pentru  $f$ :

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} - \frac{df}{d\rho} + \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0 \quad (4.443)$$

Pe baza a ce s-a discutat anterior este nevoie ca

$$f \sim \rho^{l+1}, \quad \rho > 0 \quad (4.444)$$

Atunci:

$$f(\rho) = \rho^{l+1} g(\rho) \quad (4.445)$$

Ecuația satisfăcută de  $g$  este:

$$\rho \frac{d^2 g}{d\rho^2} + [2l + 2 - \rho] \frac{dg}{d\rho} + [\lambda - l - 1]g = 0 \quad (4.446)$$

Alegem funcția  $g$  de forma:

$$g(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \rho^k, \quad C_0 \neq 0 \quad (4.447)$$

care se înlocuiește în (4.446):

$$\sum_{k=0}^{\infty} [k(k-1)C_k \rho^{k-1} + (2l+2-\rho)kC_k \rho^{k-1} + (\lambda-l-1)C_k \rho^k] = 0$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{[k(k+1) + 2(l+1)(k+1)] C_{k+1} + (\lambda - l - 1 - k) C_k\} \rho^k = 0 \quad (4.448)$$

Se obține o relație între coeficienții sumei:

$$C_{k+1} = \frac{k + l + 1 - \lambda}{(k+1)(k+2l+2)} C_k \quad (4.449)$$

Pentru  $k$  suficient de mare raportul dintre doi coeficienți succesivi este:

$$\frac{C_{k+1}}{C_k} \sim \frac{1}{k+1} \quad (4.450)$$

Acest raport este același cu al coeficienților sumei:

$$e^\rho = 1 + \frac{1}{1!}\rho + \frac{1}{2!}\rho^2 + \dots + \frac{1}{k!}\rho^k + \frac{1}{(k+1)!}\rho^{k+1} + \dots$$

Astfel, pentru valori mari ale lui  $\rho$  suma se comportă ca seria  $e^\rho$ . Atunci, în domeniul asimptotic

$$u(r) \sim \rho^{l+1} e^{\frac{\rho}{2}}$$

fapt ce este inacceptabil, deoarece în acest caz partea radială devine nemărginită.

Pentru ca  $u(r)$  să fie mărginită trebuie ca seria să se întrerupă, adică  $g(\rho)$  să fie un polinom. Fie  $n_r$  puterea maximă a lui  $\rho$  în funcția  $g(\rho)$ :

$$n_r + l + 1 - \lambda = 0 \quad (4.451)$$

Numărul cuantic  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  poartă numele de număr cuantic radial:

$$\lambda = n_r + l + 1$$

Introducem notația  $\lambda = n$ , unde  $n$  poartă numele de număr cuantic principal. Deoarece  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  și  $l = 0, 1, 2, \dots$  atunci  $n$  ia valorile  $1, 2, 3, \dots$

Din relația  $n = n_r + l + 1$  obținem:

$$l = n - n_r - 1$$

adică:

$$l \leq n - 1 \quad (4.452)$$

Astfel, când  $n$  este fixat,  $l$  poate lua valorile  $0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Odată ce parametrul  $\lambda$  este fixat și valorile proprii ale energiei sunt determinate:

$$\frac{Ze^2}{4\varepsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}} = n \quad (4.453)$$

Rezultă:

$$E_n = -\frac{m_e}{2\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.454)$$

Nivelele energetice obținute prin rezolvarea ecuației Schrödinger sunt cele găsite cu ajutorul modelului Bohr. Formula nivelelor Bohr este numai un rezultat aproximativ al teoriei cuantice. Pentru ca predicțiile teoretice în cazul atomului de hidrogen să coincidă cu observațiile experimentale trebuie luate în considerare următoarele:

a) masa nucleului trebuie considerată finită, deși este mult mai mare decât masa electronului. Din acest motiv în relația (4.454) masa  $m_e$  a electronului trebuie înlocuită cu masa redusă  $\frac{m_e M}{m_e + M}$ .

b) spectrul de energie este afectat de efectele relativiste în comportarea electronului (structură fină). Aceste efecte sunt legate de existența spinului și a momentului magnetic propriu al electronului.

c) Prezența momentului magnetic nuclear determină o nouă despicare a nivelelor de structură fină, nivelele având astfel o structură hiperfină.

O caracteristică a energiei nivelelor obținute este că acestea depind doar de numărul cuantic principal  $n$  și prin urmare sunt degenerate în raport cu numerele cuantice  $l$  și  $m$ . Astfel, pentru fiecare valoare a lui  $n$  numărul cuantic orbital poate lua valorile  $0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Pentru fiecare valoare a lui  $l$ , numărul cuantic  $m$  poate lua  $2l + 1$  valori. Prin urmare degenerarea totală este:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (4.455)$$

Degenerarea în raport cu  $m$  există pentru orice potențial central. Degenerarea în raport cu  $l$  este specifică câmpului coulumbian.

O altă exemplificare este oferită de spectrul atomilor alcalini. Aceste metale (Li, Na, K, Rb și Cs) au un singur electron de valență care poate fi ușor înlăturat. Aceasta sugerează faptul că atomii alcalini pot fi considerați ca și atomi hidrogenoizi, în condițiile în care electronul de valență se găsește într-un potențial datorat restului atomului (nucleul și cei  $Z - 1$  electroni). La distanțe mari acest potențial este practic un potențial central coulumbian (proporțional cu  $1/r$ ). La distanțe mici potențialul deviază de la comportarea coulumbiană deoarece sarcina negativă a celor  $Z - 1$  electroni este distribuită spațial în jurul nucleului, ecranându-l.

Considerând că într-o sferă de rază  $r$  avem  $N$  electroni, atunci sarcina efectivă a nucleului și a electronilor interni sferei de rază  $r$  este:

$$eZ^* = eZ - eN(r) \quad (4.456)$$

Atunci:

$$V(r) = -e \int \frac{Z^*(r)}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{eZ^*}{4\pi\epsilon_0} f\left(\frac{1}{r}\right) \quad (4.457)$$

Funcția  $f\left(\frac{1}{r}\right)$  se dezvoltă în serie și se rețin primii doi termeni astfel că (4.458) devine:

$$V(r) = -\frac{e^2 Z^*}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{A}{r^2} \quad (4.458)$$

unde  $Z^*$  și  $A$  sunt două constante.

Dacă în ecuația radială se introduce noul potențial putem face ca noua ecuație să fie identică cu prima punând:

$$l'(l' + 1) = l(l + 1) - \frac{2m_e}{\hbar^2} A \quad (4.459)$$

Valorile proprii ale energiei vor fi:

$$E_{nl} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^2 Z^* m_e}{(n_r + l' + 1)} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (4.460)$$

unde  $l' = l + \sigma(l)$

Atunci:

$$E = \frac{1}{h^2} \frac{m_e Z^{*2} \varphi_0^4}{[n + \sigma(l)]^2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (4.461)$$

Se constată că degenerarea după  $l$  se ridică și se obțin  $n$  subnivele distincte.

### 4.7.2 Funcțiile proprii pentru atomul de hidrogen

Relația (4.446) poate fi identificată cu ecuația:

$$\frac{d^2 g}{dz^2} + \left(\frac{c}{z} - 1\right) \frac{dg}{dz} - \frac{a}{z} g = 0 \quad (4.462)$$

dacă se pune  $z = \rho$ ,  $a = l + 1 - \lambda$ ,  $c = 2(l + 1)$

Coefficienții ecuației (4.462) au poli de ordinul întâi. Soluțiile ecuației se pot exprima prin serii de puteri ale variabilei  $z$ , care conțin cel mult un număr finit de puteri negative.

$$g = z^\beta \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^{k+\beta} \quad (4.463)$$

Înlocuind (4.463) în relația (4.462) se obține:

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_k (\beta + k) (\beta + k - 1 + c) z^{k+\beta-2} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k (\beta + k + a) z^{k+\beta-1}$$

sau

$$\begin{aligned} & c_0 \beta (\beta - 1 + c) z^{\beta-2} + \sum_{k=0}^{\infty} c_{k+1} (\beta + k + 1) (\beta + k + c) z^{k+\beta-1} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} c_k (\beta + k + a) z^{k+\beta-1} \end{aligned} \quad (4.464)$$

Pentru ca această egalitate să fie adevărată este necesar ca:

$$\beta (\beta - 1 + c) = 0 \quad (4.465)$$

$$c_{k+1} (\beta + k + 1) (\beta + k + c) = c_k (\beta + k + a) \quad (4.466)$$

Din (4.465) rezultă că  $\beta = 0$ , sau  $\beta = 1 - c$ . Există două soluții liniar independente ale ecuației corespunzătoare celor două valori ale lui  $\beta$ :

$$g_1(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k \quad (4.467)$$

$$g_2(z) = z^{1-c} \sum_{k=0}^{\infty} c'_k z^k \quad (4.468)$$

Cele două soluții sunt liniar independente dacă  $c$  este diferit de un întreg. Dacă  $c = 1$  cele două soluții coincid.

În cazul  $\beta = 0$  raportul coeficienților este:

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} = \frac{k+a}{(k+1)(k+c)} = \frac{a+k}{c+k} \frac{1}{k+1} \quad (4.469)$$

Alegând  $c_0 = 1$  atunci:

$$c_1 = \frac{a}{c}$$

$$c_2 = c_1 \frac{a+1}{c+1} \frac{1}{2} = \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{1}{2!}$$

$$c_3 = \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{1}{3!}$$

$$c_k = \frac{a(a+1)(a+2) \dots (a+k-1)}{c(c+1)(c+2) \dots (c+k-1)} \frac{1}{k!}$$

Relația (4.468) devine:

$$g_1(z) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a(a+1)(a+2) \dots (a+k-1)}{c(c+1)(c+2) \dots (c+k-1)} \frac{1}{k!} z^k = {}_1F_1(a, c, z) \quad (4.470)$$

${}_1F_1(a, c, z)$  poartă numele de funcția hipergeometrică degenerată.

În cazul  $\beta = 1 - c$  raportul coeficienților seriei este:

$$\frac{c'_{k+1}}{c'_k} = \frac{(1-c+k+a)}{(2-c+k+)} \left( \frac{1}{k+1} \right) \quad (4.471)$$

Comparând (4.471) cu (4.469) relația (4.471) se obține din (4.469) dacă se fac înlocuirile:

$$a \rightarrow a + 1 - c$$

$$c \rightarrow 2 - c$$

Considerând  $c'_0 = 1$  se obține:

$$g_2(z) = z^{1-\beta} {}_1F_1(a+1-c, 2-c, z)$$

Dacă  $c$  este întreg doar una din soluțiile  $g_1$  și  $g_2$  are sens. Dacă  $c$  nu este întreg soluția generală este:

$$g(z) = A_1 z^{1-\beta} F_1(a, c, z) + A_2 z^{1-\beta} {}_1F_1(a+1-c, 2-c, z) \quad (4.472)$$

Pentru  $a = -N$  ( $N$  - întreg) funcția se reduce la un polinom de gradul  $N$ . Se observă din (4.469) că pentru  $k = N$ ,  $c_{k+1} = 0$  iar restul coeficienților seriei sunt nuli.

Astfel, o soluție a ecuației (4.435) este:

$$g(\rho) = {}_1F_1(l+1-\lambda, 2l+2, \rho) \quad (4.473)$$

Pentru ca soluția să fie acceptabilă din punct de vedere fizic este necesar ca funcția obținută să se reducă la un polinom. Așa cum am discutat mai sus este necesar ca:

$$l+1-\lambda = n_r \quad (4.474)$$

atunci:

$$\lambda = -n_r + l + 1 = n \quad (4.475)$$

În acest caz funcția hipergeometrică degenerată se reduce la un polinom:

$$g(\rho) = 1 + \sum_{k=1}^{n-l-1} \frac{(k+l-n)(k-1+l-n) \dots (1+l-n)}{(k+2l+1)(k-1+2l+1) \dots (2+2l)} \frac{\rho^k}{k!} \quad (4.476)$$

Funcțiile radiale au expresiile:

$$R_{nl} = N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l {}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho) \quad (4.477)$$

O altă modalitate de a exprima soluțiile ecuației (4.446) este aceea în care intervin polinoamele Laguerre asociate. Vom defini pentru început polinoamele Laguerre:

$$L_q(\rho) = e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q} (e^{-\rho}) \quad (4.478)$$

Ele pot fi obținute pornind de la funcția generatoare:

$$U(\rho, s) = \frac{\exp[-\rho s / (l - s)]}{l - s} = \sum_{q=1}^{\infty} \frac{L_q(\rho)}{q!} s^q \quad s < 1 \quad (4.479)$$

Ecuația satisfăcută de aceste polinoame este:

$$\left[ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (1 - \rho) \frac{d}{d\rho} + q \right] L_q(\rho) = 0 \quad (4.480)$$

Polinoamele Laguerre asociate  $L_q^p(\rho)$  se definesc prin relația:

$$L_q^p(\rho) = \frac{d^p}{d\rho^p} L_q(\rho) \quad (4.481)$$

Ecuația satisfăcută de aceste polinoame este :

$$\left[ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (p + 1 - \rho) \frac{d}{d\rho} + (q - p) \right] L_q^p(\rho) = 0 \quad (4.482)$$

Se observă că până la o constantă multiplicativă soluția  $g(\rho)$  a ecuației (când  $\lambda = n$ ) este  $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ .

Expresia analitică a acestor polinoame este:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \frac{\rho^k}{k!} \quad (4.483)$$

Comparând expresia polinoamelor asociate cu soluția (4.470) rezultă relația:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!(2l+1)!} {}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho) \quad (4.484)$$

Funcțiile proprii ale energiei au forma:

$$u(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.485)$$

Ele trebuie să îndeplinească condiția de normare:

$$\iiint |u|^2 dv = 1 \quad (4.486)$$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr = 1 \quad (4.487)$$

Dacă se ține cont de relația care exprimă condiția de normare a funcțiilor sferice și dacă partea radială a soluțiilor este exprimată cu ajutorul funcției hipergeometrice degenerate rezultă constanta de normare:

$$N_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!} \left(\frac{2Z}{nr_0}\right)^3} \quad (4.488)$$

unde:

$$r_0 = \frac{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)}{m_e e^2} = 0,53 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (4.489)$$

reprezintă raza primei orbite Bhor.

Putem exprima funcțiile radiale în funcție și de polinoamele Laguerre asociate:

$$R_{nl} = \left\{ \left(\frac{2Z}{nr_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (4.490)$$

Deoarece probabilitatea ca electronul să se afle într-o regiune a spațiului astfel ca  $r \in (r, r+dr)$ ,  $\theta \in (\theta, \theta+d\theta)$ ,  $\varphi \in (\varphi, \varphi+d\varphi)$  este:

$$dP(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \quad (4.491)$$

Prin integrare după  $\theta$  și  $\varphi$  se poate determina probabilitatea ca particula să se afle într-o regiune a spațiului unde  $r \in (r, r+dr)$ . Astfel, ținându-se cont de proprietatea de normare a funcțiilor sferice se obține:

$$dP(r) = R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad (4.492)$$

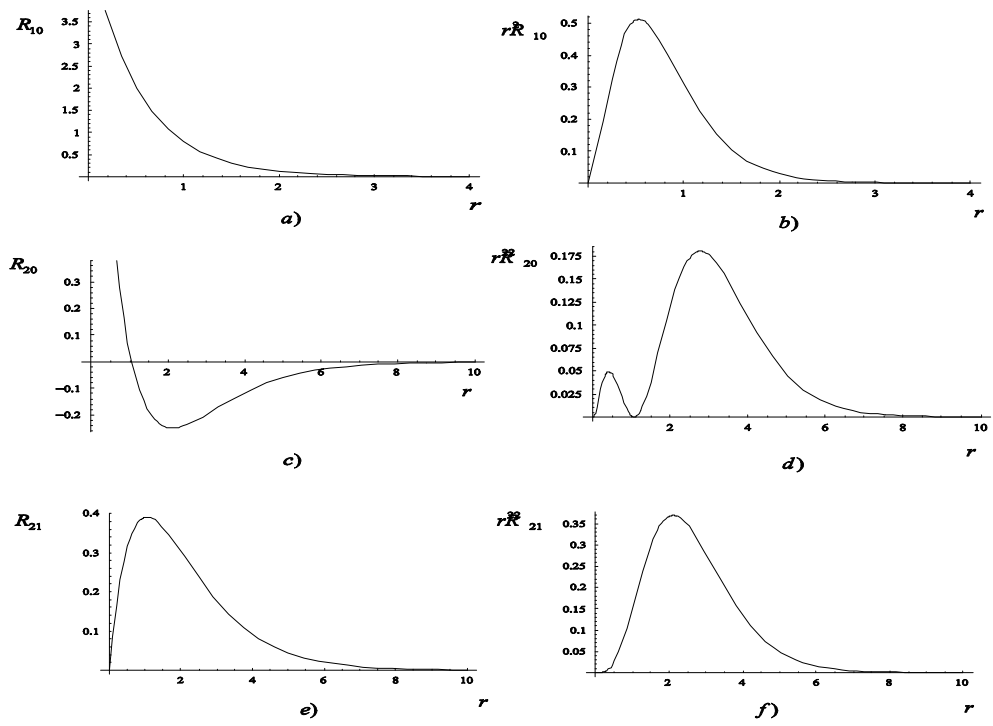


Figura 4.10: Funcțiile radiale: a)  $R_{10}$ , c)  $R_{20}$ , e)  $R_{21}$ , precum și funcțiile de distribuție de probabilitate: b)  $r^2 R_{10}^2$ , d)  $r^2 R_{20}^2$ , f)  $r^2 R_{21}^2$  pentru atomul de hidrogen

Expresiile primelor funcții radiale ale atomilor hidrogenoizi sunt:

$$R_{10} = 2 \left( \frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{Zr}{r_0} \right) \quad (4.493)$$

$$R_{20} = 2 \left( \frac{Z}{2r_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2r_0} \right) \exp \left( -\frac{Zr}{2r_0} \right) \quad (4.494)$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2r_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{r_0} \right) \exp \left( -\frac{Zr}{2r_0} \right) \quad (4.495)$$

$$R_{30} = \left( \frac{Z}{3r_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{2Zr}{3r_0} + \frac{2Z^2r^2}{27r_0^2} \right) \exp \left( -\frac{Zr}{3r_0} \right) \quad (4.496)$$

$$R_{31} = \frac{4\sqrt{2}}{9} \left( \frac{Z}{3r_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{6r_0} \right) \left( \frac{Zr}{r_0} \right) \exp \left( -\frac{Zr}{3r_0} \right) \quad (4.497)$$

$$R_{32} = \frac{4}{27\sqrt{10}} \left( \frac{Z}{3r_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{r_0} \right)^2 \exp \left( -\frac{Zr}{3r_0} \right) \quad (4.498)$$

Reprezentarea unor funcții radiale și a distribuțiilor de probabilitate corespunzătoare pentru atomul de hidrogen sunt date în Fig.4.10.

## 4.8 Spinul electronului

### 4.8.1 Momentul magnetic orbital al electronului

Existența unei sarcini electrice în mișcare este echivalentă cu un curent electric. Atunci, mișcarea unui electron pe o orbită închisă este echivalentă cu o buclă de curent. Unei bucle de curent de arie  $A$  i se poate asocia un moment magnetic:

$$\vec{\mu} = I\vec{A} \quad (4.499)$$

unde  $\vec{A}$  este un vector al unei mărimi care este egală cu suprafața spirei iar direcția lui este perpendiculară pe suprafața acesteia.

Astfel, un electron care se deplasează cu viteza  $\vec{v}$  pe o orbită circulară este echivalent cu un curent de intensitate  $I$ :

$$I = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (4.500)$$

unde:

$$T = \frac{2\pi r}{v} \quad (4.501)$$

este perioada de rotație a electronului pe orbita circulară respectivă. Acest electron determină apariția unui moment magnetic:

$$\mu = I\pi r^2 = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{e}{2m_e}m_e v r = \frac{e}{2m_e}L \quad (4.502)$$

unde  $L = m_e v r$  este momentul cinetic orbital al electronului. Relația (4.502) se poate scrie și cu vectorial:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \quad (4.503)$$

deoarece curentul este în sens invers mișcării electronului (electronul este încărcat negativ). Relația (4.503) se mai poate scrie:

$$\vec{\mu} = -\frac{e\hbar}{2m_e}\frac{\vec{L}}{\hbar} = -\mu_B\frac{\vec{L}}{\hbar} \quad (4.504)$$

unde mărimea  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  are dimensiunea unui moment magnetic.  $\mu_B$  poartă numele de magnetonul Bohr.

$$\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (4.505)$$

Relația (4.504) o considerăm valabilă și în cadrul mecanicii cuantice prin înlocuirea lui  $\vec{\mu}$  și  $\vec{L}$  cu operatorii hermitici corespunzători.

Deoarece operatorul moment cinetic are valorile proprii  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ , valorile proprii ale operatorului moment magnetic sunt:

$$\frac{e\hbar}{2m_e}\sqrt{l(l+1)} \quad (4.506)$$

Componenta  $\mu_z$  a momentului magnetic este:

$$\mu_z = \mu_B \frac{L_z}{\hbar} \quad (4.507)$$

În mod analog, relația din mecanica cuantică este valabilă dacă se înlocuiesc observabilele  $\mu_z$  și  $L_z$  cu operatorii corespunzători. Deoarece valorile proprii ale lui  $L_z$  sunt:  $m_z\hbar : 0, \pm\hbar, \pm2\hbar, \dots \pm l\hbar$  atunci valorile proprii ale lui  $\mu_z$  sunt  $m_z\mu_B$ . Din acest motiv  $m_z$  poartă numele de număr cuantic magnetic.

Definim raportul giromagnetic orbital ca raportul dintre  $\mu_z$  și  $L_z$

$$\gamma_l = \frac{\mu_z}{L_z} = \frac{e}{2m_e} = \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (4.508)$$

Se observă că  $\mu_B = \gamma\hbar$

## 4.8.2 Experimente care au ilustrat spinul electronului

Ipoteza spinului electronului a apărut în urma experimentelor referitoare la comportarea atomilor. Astfel, în 1896 Zeeman a descoperit că în câmp magnetic liniile spectrale se descompun în două sau trei componente. Trebuie remarcat că ecuația Schrödinger prevede o descompunere într-un număr impar de componente. Experiențele făcute arată că majoritatea liniilor spectrale se descompun într-un număr par de componente, prezentând astfel un efect Zeeman anomal.

### Experiența Stern - Gerlach

Inițial experiența a urmărit punerea în evidență a momentului magnetic orbital al atomilor și măsurarea acestuia. Dispozitivul experimental este prezentat în Fig. 4.11.

El constă dintr-un cuptor 1 în care se evaporă un metal ușor fuzibil (argint). Atomii trec printr-un sistem de diafragme 2, iar apoi ajung între polii unui electromagnet 3 care au o formă specială, astfel încât să fie asigurat un gradient puternic al inducției magnetice, chiar pe distanțe foarte mici, comparabile cu dimensiunile liniare ale atomilor.

Asupra unui atom cu momentul magnetic  $\vec{\mu}$  acționează pe direcția  $Oz$  din partea câmpului magnetic o forță  $\vec{F}$  dată de relația:

$$F = \frac{\partial \vec{B}}{\partial z} \vec{\mu} = \frac{\partial B}{\partial z} \mu \cos \theta \quad (4.509)$$

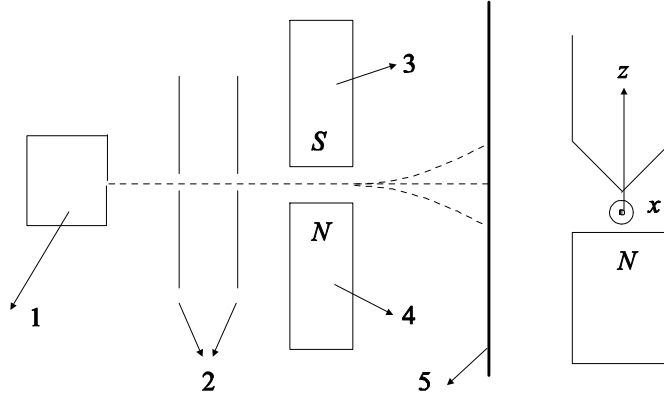


Figura 4.11: Dispozitivul experimental utilizat în experimentul Stern- Gerlach.  
1. cuptor, 2. diafragme, 3, 4. polii magnetului, 5. ecran de observație

unde  $\frac{\partial B}{\partial z}$  este gradientul câmpului magnetic iar  $\theta$  este unghiul dintre  $\vec{B}$  și  $\vec{\mu}$ .

Deviația atomilor  $z_1$  pe un ecran este proporțională cu forța  $F$ , adică:

$$z_1 = kF = k \frac{\partial B}{\partial z} \mu \cos \theta \quad (4.510)$$

Datorită agitației termice momentele magnetice pot avea toate direcțiile posibile și  $\cos \theta$  variază practic între  $(-1, 1)$ . La trecerea printre polii electromagnetului atomii ajunși pe ecranul de observație ar trebui să se dispună simetric față de regiunea de deflexie zero sub forma unei benzi de lățime  $2z_1$  (Fig. 4.12 a).

Experiența a arătat că dispunerea nu are loc sub forma unei benzi ci doar sub forma a două linii înguste așezate simetric față de direcția fascicolului incident (cazul metalelor alcaline; Fig.4.12 b).

Interpretarea rezultatelor nu se poate face considerând că despicarea fascicolului atomic apare datorită interacției dintre momentul magnetic orbital  $\vec{\mu}$  și  $\vec{B}$ .

Chiar admitând o cuantificare a proiecției momentului magnetic pe axa  $Oz$  ar trebui să se observe un număr impar de linii deoarece pentru un  $l$  dat,  $m_z$  poate lua  $2l + 1$  valori distincte.

Mai mult, se observă că pentru atomii aflați în starea fundamentală  $\mu = 0$  apare despicarea fascicolului în două componente. Din mărimea

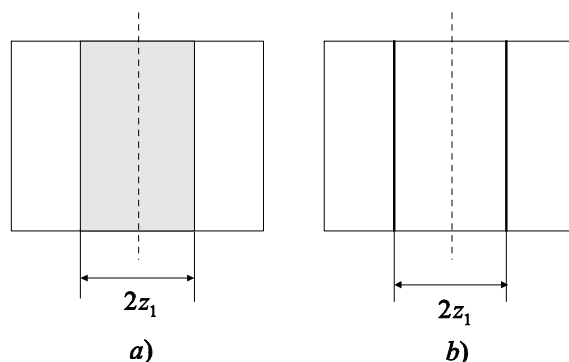


Figura 4.12: a) banda de lățime  $2z_1$  care ar apărea conform teoriei clasice b) linii observate în experimentul Stern-Gerlach

deviației rezultă (pentru atomi monovalenți) un moment magnetic egal cu  $\mu_B$ .

Astfel, ipoteza că acest moment magnetic ar fi un moment magnetic orbital cade. Nici ipoteza că acest moment ar aparține restului atomului nu se confirmă deoarece ionii de argint cărora le lipsește electronul de valență nu prezintă nici un fel de separare în câmp magnetic.

Rezultă că singura ipoteză este aceea că acest moment magnetic al atomului de argint este datorat electronului de valență, momentul magnetic fiind un moment propriu. Existența unui moment magnetic impune și existența unui moment cinetic propriu  $S$  (care a fost numit spin).

### Experiența Einstein - de Hass

Efectul care stă la baza experimentului este un efect magneto-mecanic. O bară feromagnetică este suspendată de un fir de cuarț (Fig. 4.13). Ea se află în interiorul unei bobine. Pe firul de cuarț este prinsă o oglindă pe care cade o rază de lumină provenită de la sursa  $S$ . Raza reflectată cade pe o riglă gradată, mișcarea razei pe aceasta punând în evidență mișcarea firului. Prin bobină se trece un curent suficient de puternic pentru ca proba să se magnetizeze la saturație. Dacă se inversează sensul curentului prin bobină, adică dacă se inversează sensul câmpului magnetic, se constată că are loc o rotire a cilindrului.

Această comportare poate fi explicată dacă se consideră că fiecare electron prezintă un moment magnetic propriu, precum și un moment

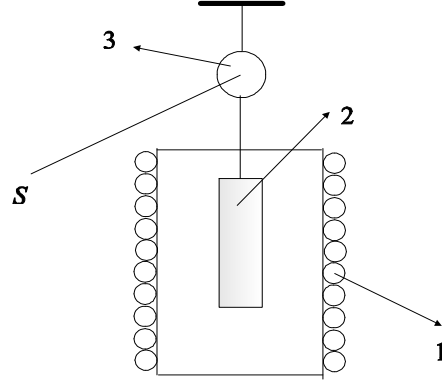


Figura 4.13: Schema de principiu a experimentului Einstein de Hass: 1) bobină 2) bară feromagnetică 3) oglindă

cinetic propriu. Între acestea se presupune o relație analoagă celei din cazul momentului magnetic orbital și momentului cinetic orbital:

$$\gamma_S = \frac{\mu_s}{S_z} = g_S \frac{e}{2m_e} \quad (4.511)$$

unde  $g_S$  este un factor necunoscut. În cazul mișcării orbitale un astfel de factor este  $g_l = 1$ .

Prin inversarea câmpului magnetic, momentul magnetic al electronului se schimbă de la valoarea  $\mu_s$  la valoarea  $-\mu_s$  și deci variază cu  $2\mu_s$ . Această variație conduce la o variație a proiecției momentului cinetic propriu pe axa  $Oz$  și anume:

$$\Delta S_z = \frac{2m_e}{e} \frac{1}{g_S} 2\mu_s \quad (4.512)$$

Relația rămâne valabilă și între variația componentei pe axa  $Oz$  a momentului cinetic rezultat și variația momentului magnetic total.

Deoarece bara magnetică conține un număr mare de electroni, o relație asemănătoare se stabilește între momentul cinetic propriu rezultat și momentul magnetic determinat de totalitatea electronilor din bară. Momentul cinetic total al barei este o mărime conservativă, adică trebuie să rămână constant tot timpul experimentului. Aceasta impune ca bara să capete un moment cinetic de rotație  $I\omega$ , unde  $I$  este momentul

de inerție al barei, iar  $\omega$  este viteza unghiulară. Rezultă:

$$I\omega = \frac{2m_e}{g_S e} 2\mu_T \quad (4.513)$$

unde  $\mu_T$  este momentul magnetic total al cilindrului.

Din datele experimentale se obține  $g_S = 2$ . Atunci:

$$\gamma_S = 2 \frac{e}{2m_e} = 2\gamma_e \quad (4.514)$$

Aceasta reprezintă anomalia giromagnetică a spinului. Dacă se ține cont că  $\mu_S = \mu_B$ ,  $g_S = 2$  și de relația (4.511) rezultă că proiecția momentului cinetic propriu pe axa  $Oz$  este  $S_Z = \hbar/2$ .

### 4.8.3 Ipoteza spinului

Rezultă că faptele experimentale nu pot fi explicate decât prin considerarea unei ipoteze formulată în 1925 de Uhlenbeck și Goudsmith. Ea constă din următoarele afirmații:

a) Electronul posedă un moment cinetic propriu  $\vec{S}$  (moment cinetic de spin) cu componentele  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$ .

b) Pentru a descrie spinul se introduce un spațiu liniar nou în care să acționeze operatorii de spin. Operatorii de spin verifică relațiile de comutare a oricărui moment cinetic.

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z \quad (4.515)$$

$$[S_y, S_z] = i\hbar S_x \quad (4.516)$$

$$[S_z, S_x] = i\hbar S_y \quad (4.517)$$

c) Operatorii  $S_x, S_y, S_z$  comută cu operatorii coordonatelor și ai impulsurilor.

d) Valorile proprii ale operatorului  $S_z$  sunt  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , adică proiecția spinului pe axa  $Oz$  ia numai valorile  $\pm \frac{\hbar}{2}$ .

e) Mărimea momentului cinetic de spin este cuantificată și poate lua numai valorile:

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (4.518)$$

unde  $s = \frac{1}{2}$  este un număr cuantic de spin.

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

$$|\mu_S| = \sqrt{s(s+1)} e \frac{\hbar}{m_e} \quad (4.519)$$

Proiecția  $\mu_{sz}$  a momentului magnetic poate să ia valorile:

$$\mu_{sz} = \frac{e\hbar}{2m_e} = \mu_B \quad (4.520)$$

$$\mu_{sz} = -\frac{e\hbar}{2m_e} = -\mu_B \quad (4.521)$$

Se observă că raportul giromagnetic de spin este:

$$\gamma_S = \frac{|\mu_{sz}|}{|S_z|} = \frac{\mu_B}{\hbar/2} = 2 \frac{e}{2m_e} = 2\gamma_l \quad (4.522)$$

Rezultatul este confirmat de experimentul Einstein - de Hass și poartă numele de anomalia giromagnetică a spinului. Se poate considera că:

$$\vec{\mu}_S = -\gamma_S \vec{S} = -g_S \frac{e}{2m_e} \vec{S} \quad (4.523)$$

Semnul minus apare deoarece  $\vec{\mu}_S$  sunt orientate în sensuri contrare, sarcina electronului fiind negativă.

#### 4.8.4 Teoria lui Pauli a spinului

Pentru mecanica cuantică nerelativistă existența spinului este o ipoteză impusă de experiență, care poate fi înglobată în formalismul general.

Vom arăta că spațiul spinului este bidimensional. Din ipoteza spinului rezultă că valorile proprii pentru oricare din operatorii  $S_x, S_y, S_z$  sunt  $\pm\hbar/2$ . Fie operatorul  $S_z$ . La fiecare din cele două valori proprii corespunde un vector propriu (aici facem ipoteza că valorile proprii sunt nedegenerate). În acest fel  $S_z$  are vectori proprii care formează un sistem complet, adică orice vector din spațiul spinului se poate dezvolta după aceștia.

În locul operatorului  $\vec{S}$  s-a introdus operatorul  $\vec{\sigma}$ , definit prin:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (4.524)$$

Operatorii  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  se numesc operatori Pauli. Relația de definiție arată că acești operatori sunt hermitici și au ca valori proprii numerele  $+1$ , și  $-1$ . Atunci relațiile de comutare se scriu:

$$[\vec{\sigma} \times \vec{\sigma}] = 2i\vec{\sigma} \quad (4.525)$$

sau în detaliu:

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \quad (4.526)$$

$$[\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x \quad (4.527)$$

$$[\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y \quad (4.528)$$

Vom considera pentru operatorii Pauli o reprezentare matriceală. Din relațiile de comutare rezultă matricile lui Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.529)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (4.530)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.531)$$

Funcțiile proprii vor fi de forma:

$$f = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (4.532)$$

Vom considera ecuația cu vectorii și valorile proprii pentru  $\sigma_x$ .

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

Atunci:

$$\begin{pmatrix} \beta \\ \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda\alpha \\ \lambda\beta \end{pmatrix}$$

astfel că:

$$\begin{cases} \beta - \lambda\alpha = 0 \\ \lambda\beta - \alpha = 0 \end{cases} \quad (4.533)$$

Pentru ca sistemul să aibă soluții:

$$\begin{vmatrix} 1 & -\lambda \\ \lambda & -1 \end{vmatrix} = 0 \implies -1 + \lambda^2 = 0; \lambda = \pm 1$$

Rezultă că:

$$\begin{aligned} \lambda &= 1, \alpha = \beta \\ \lambda &= -1, \alpha = -\beta \end{aligned}$$

Vectorii proprii sunt de forma:

$$\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{pentru } \lambda = 1 \quad (4.534)$$

$$\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{pentru } \lambda = -1 \quad (4.535)$$

Mărimea constantei  $\alpha$  se poate determina din condiția de normare.

Rezultă  $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$ .

În același mod putem obține pentru  $\sigma_y$  vectorii proprii și valorile proprii.

Astfel, pentru  $\sigma_y$  se obține:

$$\lambda = 1 \text{ și } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (4.536)$$

$$\lambda = -1 \text{ și } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad (4.537)$$

Pentru  $\sigma_z$  se obține:

$$\lambda = 1 \text{ și } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.538)$$

$$\lambda = -1 \text{ și } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.539)$$

Matricea

$$\sigma^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.540)$$

este legată de operatorul  $S^2$  prin relația:

$$S^2 = \frac{1}{4}\hbar^2(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.541)$$

Rezultă că operatorul  $S^2$  are o singură valoare proprie  $\frac{3}{4}\hbar^2$ , deoarece matricea  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  este matricea unitate.

În acest spațiu putem alege ca bază vectorii proprii ai lui  $S_z$ .

### 4.8.5 Spinori

Spațiul stărilor pentru o particulă fără spin este spațiul funcțiilor de undă. În cazul unei particule cu spin, dacă se face abstracție de mișcarea acesteia, starea ei este descrisă cu ajutorul unor vectori din spațiul bidimensional al spinului. Atunci, în cazul unei particule cu spin, funcția de undă a unei particule va fi descrisă de niște vectori dintr-un spațiu, care este produsul direct dintre spațiul funcțiilor de undă și spațiul spinului. Vectorii din acest spațiu ce caracterizează starea particulei poartă denumirea de **spinori**.

Putem scrie că vectorul care include dependența de poziție și cea de spin este:

$$\Psi_s = \Psi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \quad (4.542)$$

Condiția de normare se scrie:

$$(\Psi_s, \Psi_s) = \int_{-\infty}^{\infty} (\Psi_1^* \Psi_1 + \Psi_2^* \Psi_2) dv = 1 \quad (4.543)$$

Relația de mai sus definește și produsul scalar în spațiul spinorilor. Relația de mai sus trebuie înțeleasă în sensul că dacă  $m_s = \frac{1}{2}$ ,  $\Psi_s = \Psi_1$ , iar dacă  $m_s = -\frac{1}{2}$ ,  $\Psi_s = \Psi_2$ ; atunci expresia  $\Psi_1^* \Psi_1 dv$  poate fi interpretată ca probabilitatea ca electronul să aibă proiecția spinului pe axa  $Oz$  egală

cu  $\frac{\hbar}{2}$  și să se afle în volumul  $dv$ , iar  $\Psi_2^* \Psi_2 dv$  poate fi interpretată ca probabilitatea ca electronul să aibă proiecția spinului pe axa  $Oz$  egală cu  $-\frac{\hbar}{2}$  și ca acesta să se afle în volumul  $dv$ . În general, putem spune că o astfel de funcție de undă depinde de patru variabile  $(x, y, z, s_z)$ .

$$\Psi_s = \Psi_s(x, y, z, s_z) \quad (4.544)$$

## 4.9 Sisteme de particule identice

În mod curent, sistemele fizice sunt formate din mai multe particule: nucleul este o aglomerare de protoni și neutroni, atomul este format din nucleu și electroni, moleculele din atomi. Proprietățile acestor sisteme pot fi înțelese numai pe baza mecanicii cuantice cu condiția ca în cazul sistemelor ce conțin particule identice să se impună o restricție suplimentară funcțiilor de stare - principiul indiscernabilității - care ține seama de imposibilitatea de a distinge microparticulele identice.

Fie un sistem din  $N$  particule identice. Funcțiile de undă vor depinde de coordonatele  $x_i, y_i, z_i$  și coordonatele de spin  $\sigma_i$ . Introducem notația:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \dots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t) = \Psi(1, 2, \dots, N, t) \quad (4.545)$$

Cu  $u_i$  vom nota energia particulei  $i$  într-un câmp exterior iar cu  $w(j, k)$  energia ce apare datorită interacției dintre două particule. Atunci hamiltonianul sistemului este:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(t) \right] + \sum_{j \neq k}^N \sum_{k=1}^N w(i, j) \quad (4.546)$$

Trebuie observat că:

a) În cazul clasic putem distinge particulele identice prin interacțiile ce le au.

b) În cazul cuantic acest lucru nu este posibil din cauza suprapunerii zonelor de localizare, fapt ce conduce la imposibilitatea de a distinge aceste particule. Acest fapt face ca o eventuală numerotare a particulelor la momentul inițial să se piardă în timp.

Indiscernabilitatea particulelor se manifestă prin faptul că mărimile observabile pentru un sistem de particule identice sunt mărimi simetrice la permutarea particulelor sistemului. În particular hamiltonianul

sistemului trebuie să fie simetric la interschimbarea a două particule. Starea unui sistem nu se schimbă prin comutarea a două particule.

Astfel, fiecărei transpoziții îi asociem un operator  $P_{ij}$  în spațiul stărilor unui sistem de particule identice, denumit operator de transpoziție.

$$P_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (4.547)$$

În plus, ținând cont de expresia hamiltonianului:

$$P_{ij}H(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = H(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (4.548)$$

adică operatorul hamiltonian rămâne neschimbat. Mai mult, operatorii simetrici în coordonate și spin comută cu operatorul transpoziție.

Punem condiția ca starea sistemului să nu fie afectată de o transpoziție particulară.

$$P_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \lambda_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \quad (4.549)$$

$$P_{ij}[P_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)] = \lambda_{ij}P_{ij}\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \lambda_{ij}^2\Psi(1, 2, \dots, N) \quad (4.550)$$

Atunci:

$$\lambda_{ij} = \pm 1$$

Rezultă că schimbând două particule între ele avem două tipuri de funcții de stare:

Când  $\lambda_{ij} = 1$  atunci:

$$\begin{aligned} P_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) &= \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \\ &= \Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \end{aligned} \quad (4.551)$$

Funcțiile care îndeplinesc această condiție poartă numele de funcții simetrice la transpoziția  $P_{ij}$ .

Când  $\lambda_{ij} = -1$  atunci:

$$\begin{aligned}
P_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots N) &= \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots N) \quad (4.552) \\
&= -\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots N)
\end{aligned}$$

Funcțiile care îndeplinesc această condiție poartă numele de funcții antisimetrice la transpoziția  $P_{ij}$ .

Definim operatorul permutare  $P$  operatorul care schimbă particula 1 cu particula  $a1$ , particula 2 cu particula  $a2$ , ....particula  $N$  cu particula  $aN$ . Dacă există  $N$  particule există  $N!$  permutări distincte. O permutare este pară dacă numărul de transpoziții ce conduce la acea permutare este par și este impară dacă numărul de transpoziții ce conduce la acea permutare este impar. Funcțiile proprii ale lui  $H$  nu sunt în general funcții proprii pentru toți cei  $N!$  operatori de permutare. Există două stări deosebite ale căror funcții de stare pot fi funcții proprii ale lui  $H$  și ale operatorilor de permutare. Acestea sunt stările total simetrice și total antisimetrice.

O funcție de stare este total simetrică dacă pentru orice operator permutare:

$$P\Psi_S = \Psi_S \quad (4.553)$$

O funcție de stare este total antisimetrică dacă:

$$P\Psi_A = \begin{cases} +\Psi_A & \text{pentru o permutare pară} \\ -\Psi_A & \text{pentru o permutare impară} \end{cases} \quad (4.554)$$

### 4.9.1 Postulatul de simetrizare

Starea unui sistem format din particule identice este descrisă de:

a) funcții de stare complet simetrice în coordonate specifice particulelor cu spini întregi numite bozoni (mezoni, fotoni).

b) funcții de stare complet antisimetrice specifice particulelor cu spin semiîntreg numite fermioni (electroni, neutroni, protoni).

### 4.9.2 Construirea funcțiilor de undă total simetrice sau antisimetrice

Fie două particule identice. Notăm cu  $\Psi(1, 2)$  o funcție proprie a lui  $H$  nesimetrizabilă, ce corespunde valorii proprii  $E$ . Atunci se pot construi

funcțiile proprii simetrice și antisimetrice:

$$\Psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(1, 2) + \Psi(2, 1)] \quad (4.555)$$

$$\Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(1, 2) - \Psi(2, 1)] \quad (4.556)$$

În concordanță cu discuția anterioară funcția de undă este simetrică în cazul unui sistem de doi bozoni și antisimetrică în cazul unui sistem format din doi fermioni.

Un caz special este acela în care hamiltonianul  $H$  al unui sistem de  $N$  particule identice este suma a  $N$  hamiltonieni uniparticulă  $h_i$ .

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (4.557)$$

$$h_i u_\lambda(i) = E_\lambda u_\lambda(i) \quad (4.558)$$

O soluție a ecuației Schrödinger:

$$H\Psi(1, 2, \dots, n) = E\Psi(1, 2, \dots, N) \quad (4.559)$$

este de forma:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = u_\alpha(1)u_\beta(2)\dots u_\nu(N) \quad (4.560)$$

unde  $\alpha, \beta, \dots, \nu$  sunt un set de numere cuantice ce caracterizează stările individuale uniparticulă.

În cazul unui sistem de două particule energia totală  $E$  este suma energiilor individuale.

$$E = E_\alpha + E_\beta \quad (4.561)$$

Funcțiile de undă simetrică și antisimetrică sunt:

$$\Psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_\alpha(1)u_\beta(2) + u_\alpha(2)u_\beta(1)] \quad (4.562)$$

$$\Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_\alpha(1)u_\beta(2) - u_\alpha(2)u_\beta(1)] \quad (4.563)$$

În cazul a  $N$  particule funcția de undă simetrică este:

$$\Psi_S(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P u_\alpha(1) u_\beta(2) \dots u_\nu(N) \quad (4.564)$$

unde sumarea se face pe totalitatea permutărilor posibile.

Funcția de undă antisimetrică se poate scrie sub forma unui determinant numit determinantul Slater.

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(1) & \dots & u_\nu(1) \\ u_\alpha(2) & \dots & u_\nu(2) \\ \vdots & & \vdots \\ u_\alpha(N) & \dots & u_\nu(N) \end{vmatrix} \quad (4.565)$$

Schimbarea a două particule înseamnă permutarea a două linii, fapt ce duce la o schimbare de semn.

### 4.9.3 Principiul de excluziune al lui Pauli

Dacă în determinantul Slater două seturi de numere cuantice  $\alpha$  și  $\beta$  sunt identice, înseamnă că două coloane sunt identice și funcția se anulează.

În consecință o stare cuantică individuală poate fi ocupată doar de un singur fermion. Această afirmație exprimă principiul de excluziune al lui Pauli.

Acest principiu a fost aplicat în scopul determinării modului în care sunt populate nivelele energetice în atomi. Dacă facem abstracție de spin, o stare cuantică determinată de numerele cuantice  $n, l, m$  poate fi populată de doi electroni. Dacă se ia în considerare spinul, starea poate fi caracterizată de numerele cuantice  $n, l, m, m_s$  și poate fi ocupată de un singur electron.

## 4.10 Teoria perturbațiilor

Ca și în mecanica clasică în mecanica cuantică marea majoritate a problemelor nu pot fi rezolvate exact. Rezultă că metodele de aproximare prezintă un mare interes. Metodele de aproximare pot fi împărțite în două categorii după cum hamiltonianul sistemului depinde sau nu de timp.

### 4.10.1 Teoria perturbațiilor independente de timp

Vom discuta cazul în care asupra sistemului acționează o mică perturbație. Vom prezenta teoria perturbației Rayleigh - Schrödinger care analizează modul în care nivelele energetice ale sistemului se modifică sub acțiunea perturbației.

Presupunem că Hamiltonianul sistemului este împărțit în două părți:

$$H = H_0 + H' \quad (4.566)$$

unde  $H_0$  este hamiltonianul sistemului neperturbat iar  $H'$  reprezintă perturbația. Pentru rezolvarea problemei se introduce operatorul:

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda H' \quad (4.567)$$

unde  $\lambda$  este un parametru real. La finalul calculelor se pune  $\lambda = 1$  și se obțin rezultatele corespunzătoare operatorului inițial. Când  $\lambda = 0$  operatorul se reduce la operatorul neperturbat.

Mai mult, considerăm că problema cu funcții și valori proprii în cazul hamiltonianului neperturbat este rezolvată:

$$H_0 \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} \quad (4.568)$$

#### Cazul sistemului nedegenerat

Vom considera problema cu valori și funcții proprii pentru operatorul  $H_0 + \lambda H'$ :

$$(H_0 + \lambda H') \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (4.569)$$

Ideea de bază în acest caz este că funcția de stare  $\Psi_k$  și energia  $E_k$  se pot dezvolta în serie de puteri în funcție de  $\lambda$ :

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \lambda \Psi_k^{(1)} + \lambda^2 \Psi_k^{(2)} + \dots \quad (4.570)$$

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (4.571)$$

Înlocuind relațiile (4.570) și (4.571) în (4.569) se obține:

$$(H_0 + \lambda H') \left( \Psi_k^{(0)} + \lambda \Psi_k^{(1)} + \dots \right) = \left( E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \dots \right) \left( \Psi_k^{(0)} + \lambda \Psi_k^{(1)} + \dots \right)$$

Identificând coeficienții aceluiași puteri ale lui  $\lambda$  se obține:

$$H_0 \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} \quad (4.572)$$

$$H_0 \Psi_k^{(1)} + H' \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \quad (4.573)$$

$$H_0 \Psi_k^{(2)} + H' \Psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \Psi_k^{(0)} \quad (4.574)$$

Ecuția (4.572) reprezintă aproximația de ordin zero, ecuația (4.573) corecția de ordin 1, iar ecuația (4.574) corecția de ordin 2. Ecuția care dă corecția de ordin zero a fost presupusă ca fiind rezolvată. Ecuția (4.573) se scrie:

$$\left( H_0 - E_k^{(0)} \right) \Psi_k^{(1)} + \left( H' - E_k^{(1)} \right) \Psi_k^{(0)} = 0 \quad (4.575)$$

Se efectuează produsul scalar:

$$\left( \Psi_k^{(0)}, \left( H_0 - E_k^{(0)} \right) \Psi_k^{(1)} \right) + \left( \Psi_k^{(0)}, \left( H' - E_k^{(1)} \right) \Psi_k^{(0)} \right) = 0 \quad (4.576)$$

sau:

$$\left( \Psi_k^{(0)}, H_0 \Psi_k^{(1)} \right) - \left( \Psi_k^{(0)}, E_k^{(0)} \Psi_k^{(1)} \right) + \left( \Psi_k^{(0)}, H' \Psi_k^{(0)} \right) - \left( \Psi_k^{(0)}, E_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \right) = 0$$

$$\left( H_0 \Psi_k^{(0)}, \Psi_k^{(1)} \right) - E_k^{(0)} \left( \Psi_k^{(0)}, \Psi_k^{(1)} \right) + \left( \Psi_k^{(0)}, H' \Psi_k^{(0)} \right) - E_k^{(1)} \left( \Psi_k^{(0)}, \Psi_k^{(0)} \right) = 0$$

Deoarece  $H_0 \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)}$  și  $\left( \Psi_k^{(0)}, \Psi_k^{(0)} \right) = 1$  atunci:

$$E_k^{(1)} = \left( \Psi_k^{(0)}, H' \Psi_k^{(0)} \right) \quad (4.577)$$

În mod analog se poate calcula și corecția de ordin doi la energie:

$$E_k^{(2)} = \left( \Psi_k^{(0)}, \left( H' - E_k^{(1)} \right) \Psi_k^{(0)} \right) \quad (4.578)$$

Deoarece funcțiile  $\Psi_k^{(0)}$  formează un sistem complet de funcții proprii atunci:

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} a_{km} \Psi_m^{(0)} \quad (4.579)$$

Înlocuind în (4.573) se obține

$$H_0 \sum_{m=1}^{\infty} a_{km} \Psi_m^{(0)} + H' \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \sum_{m=1}^{\infty} a_{km} \Psi_m^{(0)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \quad (4.580)$$

sau:

$$\left( H_0 - E_k^{(0)} \right) \sum_{m=1}^{\infty} a_{km} \Psi_m^{(0)} + \left( H' - E_k^{(1)} \right) \Psi_k^{(0)} = 0 \quad (4.581)$$

Rezultă:

$$\left( \Psi_l^{(0)}, \left( H_0 - E_k^{(0)} \right) \sum_{m=1}^{\infty} a_{km} \Psi_m^{(0)} \right) + \left( \Psi_l^{(0)}, \left( H' - E_k^{(1)} \right) \Psi_k^{(0)} \right) = 0 \quad (4.582)$$

$$\left( \Psi_l^{(0)}, \left( E_m^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \sum_{m=1}^{\infty} a_{km} \Psi_m^{(0)} \right) + \left( \Psi_l^{(0)}, H' \Psi_k^{(0)} \right) - E_k^{(1)} \left( \Psi_l^{(0)}, \Psi_k^{(0)} \right) = 0$$

Deoarece  $\left( \Psi_l^{(0)}, \Psi_k^{(0)} \right) = \delta_{lk}$  atunci:

$$\left( E_m^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \sum_{m=1}^{\infty} a_{km} \left( \Psi_l^{(0)}, \Psi_m^{(0)} \right) + \left( H'_{lk} - E_k^{(1)} \delta_{lk} \right) = 0 \quad (4.583)$$

unde  $H'_{lk} = \left( \Psi_l^{(0)}, H' \Psi_k^{(0)} \right)$

$$\left( E_l^{(0)} - E_k^{(0)} \right) a_{kl} + (H'_{lk} - E_l^{(1)} \delta_{lk}) = 0 \quad (4.584)$$

Pentru  $k \neq l$

$$a_{kl} = \frac{H'_{lk}}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (4.585)$$

Se observă că  $a_{kk}$  rămâne nedeterminat. Pentru determinarea acestui coeficient se pune condiția de normare pentru funcția  $\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \lambda \Psi_k^{(1)}$ :

$$(\Psi_k, \Psi_k) = \left( \Psi_k^{(0)} + \lambda \Psi_k^{(1)}, \Psi_k^{(0)} + \lambda \Psi_k^{(1)} \right) = 1 \quad (4.586)$$

Ținând cont de expresia funcției  $\Psi_k^{(1)}$  atunci:

$$\left( \Psi_k^{(0)}, \Psi_k^{(0)} \right) + \lambda a_{km} \sum_{m=1}^{\infty} \left( \Psi_k^{(0)}, \Psi_m^{(0)} \right) + \lambda a_{mk}^* \sum_{m=1}^{\infty} \left( \Psi_m^{(0)}, \Psi_k^{(0)} \right) = 1 \quad (4.587)$$

Deoarece am considerat parametrul  $\lambda$  foarte mic atunci termenii care conțin pătratul acestuia se neglijează.

$$1 + \lambda (a_{kk} + a_{kk}^*) = 1 + 2\lambda \operatorname{Re} a_{kk} = 1 \quad (4.588)$$

Relația este îndeplinită pentru  $a_{kk} = 0$ .

### Cazul sistemului degenerat

Dacă o stare este degenerată, unei valori a energiei  $E_k^{(0)}$  îi corespund  $n$  funcții independente  $\Psi_{k\alpha}^{(0)}$  cu  $\alpha = 1, 2, \dots, n$ .

Considerăm funcția de undă a stării perturbate:

$$\Psi_{k\alpha} = \sum_{\alpha=1}^n a_{k\alpha} \Psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \Psi_{k\alpha}^{(1)} \quad (4.589)$$

Energia stării este:

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (4.590)$$

Înlocuind în relația (4.569) se obține:

$$(H_0 + \lambda H') \left( \sum_{\alpha=1}^n a_{k\alpha} \Psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \Psi_{k\alpha}^{(1)} \right) = \left( E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} \right) \left( \sum_{\alpha=1}^n a_{k\alpha} \Psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \Psi_{k\alpha}^{(1)} \right)$$

Ca și în cazul anterior pentru perturbația de ordin unu se obține:

$$\left( H_0 - E_k^{(0)} \right) \Psi_{k\alpha}^{(1)} + \sum_{\alpha=1}^n a_{k\alpha} \left( H' - E_k^{(1)} \right) \Psi_{k\alpha}^{(0)} = 0 \quad (4.591)$$

Alegem corecția la funcția de undă ca fiind:

$$\Psi_{k\alpha}^{(1)} = \sum_{s,\gamma} c_{k\alpha,s\gamma} \Psi_{s\gamma}^{(0)} \quad (4.592)$$

Se înlocuiește (4.592) în (4.591). Atunci:

$$\sum_{s,\gamma} \left( H_0 - E_k^{(0)} \right) c_{k\alpha,s\gamma} \Psi_{s\gamma}^{(0)} + \sum_{\alpha=1}^n a_{k\alpha} \left( H' - E_k^{(1)} \right) \Psi_{k\alpha}^{(0)} = 0 \quad (4.593)$$

Se înmulțește la stânga cu  $\Psi_{k\beta}^{(0)}$  efectuându-se produsul scalar. Atunci:

$$\begin{aligned} & \sum_{s,\gamma} c_{k\alpha,s\gamma} \left( \Psi_{k\beta}^{(0)}, H_0 \Psi_{s\gamma}^{(0)} \right) - \sum_{s\gamma} E_k^{(0)} c_{k\alpha,s\gamma} \left( \Psi_{k\beta}^{(0)}, \Psi_{s\gamma}^{(0)} \right) \\ &= \sum_{\alpha=1}^n a_{k\alpha} \left( \Psi_{k\beta}^{(0)}, H' \Psi_{k\alpha}^{(0)} \right) - E_k^{(1)} \sum_{\alpha=1}^n \left( \Psi_{k\beta}^{(0)}, \Psi_{k\alpha}^{(0)} \right) \end{aligned} \quad (4.594)$$

sau:

$$\begin{aligned} & \sum_{s,\gamma} c_{k\alpha,s\gamma} \left( E_s^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \left( \Psi_{k\beta}^{(0)}, \Psi_{s\gamma}^{(0)} \right) \\ &= \sum_{\alpha=1}^n a_{k\alpha} H_{k\beta,k\alpha} - E_k^{(1)} \sum_{\alpha=1}^n \left( \Psi_{k\beta}^{(0)}, \Psi_{k\alpha}^{(0)} \right) \end{aligned} \quad (4.595)$$

unde

$$H_{k\beta,k\alpha} = \left( \Psi_{k\beta}^{(0)}, H' \Psi_{k\alpha}^{(0)} \right) \quad (4.596)$$

Dacă  $s \neq k$ ,  $\left( \Psi_{k\beta}^{(0)}, \Psi_{s\gamma}^{(0)} \right) = 0$  iar dacă  $s = k$ ,  $E_s^{(0)} - E_k^{(0)} = 0$  astfel că primul membru al ecuației de mai sus este nul. Rezultă:

$$\sum_{\alpha=1}^n a_{k\alpha} \left( H_{k\beta,k\alpha} - E_k^{(1)} \delta_{\beta\alpha} \right) = 0 \quad (4.597)$$

Relațiile (4.597) sunt valabile pentru  $\beta = 1, 2, \dots, n$ . Se obține un sistem de ecuații pe care-l vom scrie desfășurat:

$$\begin{aligned}
a_{k1} \left( H_{k1,k1} - E_k^{(1)} \right) + a_{k2} H_{k1,k2} + \dots + a_{kn} H_{k1,kn} &= 0 \\
a_{k1} H_{k2,k1} + a_{k2} \left( H_{k2,k2} - E_k^{(1)} \right) + \dots + a_{kn} H_{k2,kn} &= 0 \\
a_{k1} H_{kn,k1} + a_{k2} H_{kn,k2} + \dots + a_{kn} \left( H_{kn,kn} - E_k^{(1)} \right) &= 0
\end{aligned}$$

Acesta este un sistem omogen de  $n$  ecuații cu  $n$  necunoscute. Pentru ca acest sistem să fie compatibil este necesar ca determinantul său să fie nul. Rezultă:

$$\begin{vmatrix}
H_{k1,k1} - E_k^{(1)} & H_{k1,k2} & \dots & H_{k1,kn} \\
H_{k2,k1} & H_{k2,k2} - E_k^{(1)} & \dots & H_{k2,kn} \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
H_{kn,k1} & H_{kn,k2} & \dots & H_{kn,kn} - E_k^{(1)}
\end{vmatrix} = 0 \quad (4.598)$$

Se obține astfel o ecuație de gradul  $n$  în  $E_k^{(1)}$ . Rădăcinile ecuației le vom nota cu  $E_{k\alpha}^{(1)}$  unde  $\alpha = 1, 2, 3, \dots, n$ . Dacă există toate cele  $n$  soluții perturbația ridică complet degenerarea, în caz contrar degenerarea este ridicată parțial. Energiile subnivelelor devin:

$$E_{k\alpha} = E_k^{(0)} + E_{k\alpha}^{(1)} \quad (4.599)$$

#### 4.10.2 Metoda perturbațiilor dependente de timp

În cazul unor sisteme supuse unor perturbații dependente de timp energia nu mai este o constantă a mișcării și din acest motiv hamiltonianul sistemului este dependent de timp iar ecuația de mișcare nu poate fi rezolvată exact.

Vom considera că perturbația în timp a hamiltonianului este mică în comparație cu partea staționară a acestuia. Fie un sistem al cărui hamiltonian dependent de timp este:

$$H(t) = H_0 + H'(t) \quad (4.600)$$

unde  $H_0$  este independent de timp și pentru care se presupune că funcțiile proprii  $\Psi_k^0$  și valorile proprii  $E_k^{(0)}$  sunt cunoscute. Aceasta este echivalent

cu a cunoaște stările staționare sistemului și funcțiile de stare corespunzătoare. Ecuația Schrödinger temporală pentru cazul hamiltonianului neperturbat este:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H_0 \Psi(t) \quad (4.601)$$

O soluție generală a acestei ecuații este:

$$\Psi^{(0)}(t) = \sum_k a_k^{(0)} \Psi_k(t) = \sum_k a_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] \quad (4.602)$$

Considerând că ecuația de mai sus este funcția de stare a sistemului dat putem interpreta pe  $|a_k^{(0)}|^2$  ca fiind probabilitatea sistemului să se afle în starea  $k$ . Deoarece funcția  $\Psi^{(0)}(t)$  se presupune normată la unitate, atunci:

$$\sum_k |a_k^{(0)}|^2 = 1 \quad (4.603)$$

În cazul că hamiltonianul este dependent de timp nu există soluții staționare ale ecuației Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H \Psi(t) \quad (4.604)$$

și energia nu se conservă, astfel că nu vom căuta corecții ale nivelelor de energie. În schimb se poate determina în mod aproximativ funcția de undă perturbată  $\Psi$  în funcție de funcțiile neperturbate  $\Psi_k^{(0)}(t)$ . Pentru aceasta vom folosi metoda variației constantelor. Deoarece  $\Psi_k^{(0)}(t)$  formează un set complet de funcții atunci funcția  $\Psi$  se poate scrie ca:

$$\Psi = \sum_k a_k(t) \Psi_k(t) = \sum_k a_k(t) \Psi_k^{(0)} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] \quad (4.605)$$

Ca și în cazul anterior vom considera ecuația Schrödinger pentru un hamiltonian de forma:

$$H(t) = H_0 + \lambda H'(t) \quad (4.606)$$

unde  $\lambda$  este considerat un parametru foarte mic. Atunci, ecuația (4.604) devine:

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_k \left[ \frac{da_k(t)}{dt} - \frac{iE_k}{\hbar} a_k(t) \right] \Psi_k^{(0)} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] \\ &= \sum_k [H_0 + \lambda H'(t)] a_k(t) \Psi_k^{(0)} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] \end{aligned} \quad (4.607)$$

Dacă se ține cont de ecuația neperturbată, rezultă:

$$i\hbar \sum_k \frac{da_k}{dt} \Psi_k^{(0)} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] = \lambda \sum_k H' a_k \Psi_k^{(0)} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] \quad (4.608)$$

unde  $a_k$  depind de timp.

$$i\hbar \sum_k \frac{da_k}{dt} \left( \Psi_n^{(0)}, \Psi_k^{(0)} \right) e^{-\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar}} = \lambda \sum_k a_k \left( \Psi_n^{(0)}, H' \Psi_k^{(0)} \right) e^{-\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar}}$$

Notăm cu:

$$H'_{nk} = \left( \Psi_n^{(0)}, H' \Psi_k^{(0)} \right) \quad (4.609)$$

Cum  $\left( \Psi_n^{(0)}, \Psi_k^{(0)} \right) = \delta_{nk}$ , atunci:

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_k \frac{da_k}{dt} \delta_{nk} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] = \lambda \sum_k a_k H'_{nk} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] \\ & i\hbar \frac{da_n}{dt} \exp \left[ -\frac{iE_n^{(0)}t}{\hbar} \right] = \lambda \sum_k a_k H'_{nk} \exp \left[ -\frac{iE_k^{(0)}t}{\hbar} \right] \\ & i\hbar \frac{da_n}{dt} = \lambda \sum_k a_k H'_{nk} \exp \left[ \frac{i \left( E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right) t}{\hbar} \right] \end{aligned} \quad (4.610)$$

Dacă se notează cu:

$$\omega_{nk} = \frac{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}{\hbar} \quad (4.611)$$

ecuația devine:

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = \lambda \sum_k a_k H'_{nk} \exp(i\omega_{nk}t) \quad (4.612)$$

Pentru toate valorile lui  $n$  mărimea  $\frac{da_n}{dt}$  depinde de toate stările prin intermediul elementului de matrice  $H'_{nk}$ . Din acest motiv vom considera dezvoltarea în serie a lui  $a_k(t)$ :

$$a_k(t) = a_k^{(0)} + \lambda a_k^{(1)} + \lambda^2 a_k^{(2)} + \dots = \sum_s \lambda^s a_k^{(s)}(t) \quad (4.613)$$

Introducând (4.613) în ecuația (4.612) se obține:

$$i\hbar \sum_s \lambda^s \frac{da_n^{(s)}}{dt} = \lambda \sum_k \sum_s \lambda^s a_k^{(s)} H'_{nk} \exp(i\omega_{nk}t) \quad (4.614)$$

Prin egalarea coeficienților lui  $\lambda$  se obțin ecuațiile:

$$\frac{da_n^{(0)}}{dt} = 0 \quad (4.615)$$

$$i\hbar \frac{da_n^{(1)}}{dt} = \sum_k a_k^{(0)} H'_{nk} \exp(i\omega_{nk}t) \quad (4.616)$$

.....

$$i\hbar \frac{da_n^{(s)}}{dt} = \sum_k a_k^{(0)} H'_{nk} \exp(i\omega_{nk}t) \quad (4.617)$$

Din ecuațiile (4.615) rezultă că mărimile  $a_n^{(0)}$  sunt constante. Celelalte mărimi se determină în funcție de acestea.

Considerăm că inițial sistemul se află într-o stare staționară neper-turbată cu energia  $E_i$  caracterizată de funcția de stare  $\Psi_i^{(0)}$ . Atunci  $a_k^{(0)} = \delta_{ki}$ . În acest caz ecuația (4.615) devine:

$$\frac{da_n^{(1)}}{dt} = (i\hbar)^{-1} H'_{ni} \exp(i\omega_{ni}t) \quad (4.618)$$

Atunci:

$$a_n^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \int_0^\tau H'_{ni} \exp(i\omega_{ni}t) dt \quad (4.619)$$

Astfel, în aproximația de ordinul întâi funcția de stare corespunde unei suprapuneri de stări. Mărimea  $|a_n^{(1)}|^2$  reprezintă probabilitatea ca sistemul să se afle în starea  $n$ . Putem interpreta modulul pătrat al coeficientului  $a_n^{(1)}$  ca fiind probabilitatea ca sistemul să facă o tranziție din starea  $i$  în starea  $n$ .

$$P_{i \rightarrow n} = |a_n^{(1)}|^2 \quad (4.620)$$

Dacă perturbația este constantă în timp atunci termenul  $H'_{ni}$  este constant și iese de sub semnul integralei. Rezultă:

$$a_n^{(1)} = \frac{H'_{ni}}{i\hbar} \int_0^\tau \exp(i\omega_{ni}t) dt = \frac{H'_{ni}}{i\hbar} \frac{\exp(i\omega_{ni}\tau) - 1}{i\omega_{ni}} \quad (4.621)$$

Atunci:

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{4 |H'_{ni}|^2 \sin^2 \frac{\omega_{ni}\tau}{2}}{\hbar^2 \omega_{ni}^2} \quad (4.622)$$

Această probabilitate mai poate fi exprimată astfel:

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{2}{\hbar^2} |H'_{ni}|^2 f(\tau, \omega_{ni}) \quad (4.623)$$

unde:

$$f(\tau, \omega) = \frac{2 \sin^2(\omega\tau/2)}{\omega^2} \quad (4.624)$$

Se observă că  $f(\tau, 0) = \tau^2/2$ . Pentru un  $\tau$  fixat funcția prezintă un maxim pentru  $\omega \rightarrow 0$  și are lărgimea la semiînălțime aproximativ egală cu  $2\pi/\tau$ . Punând  $x = \omega\tau/2$  se observă că:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau, \omega) d\omega = \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi\tau \quad (4.625)$$

Vor fi favorizate acele tranziții pentru care  $\Delta\omega = 2\pi/\tau$ , adică pentru care energia se găsește în intervalul  $\Delta E = 2\pi\hbar/\tau$ .

### Tranziția spre un grup de stări. Regula de aur a mecanicii cuantice

În loc să se considere o tranziție către o stare finală  $n$  ne interesează tranziția către un grup de stări  $f$  a căror energie se află în intervalul  $(E_n - \Delta E, E_n + \Delta E)$  centrat pe valoarea  $E_n$ . Acest lucru se întâmplă atunci când au loc tranziții în spectrul continuu de energii.

Vom nota cu  $\rho(E_n)$  densitatea de nivele energetice pe scara energiei, astfel că  $\rho(E_n)dE_n$  reprezintă numărul de stări finale într-un interval energetic  $dE_n$  centrat pe energia  $E_n$ . Vom presupune în continuare că perturbația este constantă în intervalul de timp  $(0, \tau)$ .

Probabilitatea de tranziție în aproximația de ordin unu către grupul de stări finale a căror energie este în intervalul  $(E_n - \Delta E, E_n + \Delta E)$  se obține multiplicând probabilitatea  $P_{i \rightarrow n}$  cu  $\rho(E_n)dE_n$  și apoi integrând în raport cu energia  $E_n$ .

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2}{\hbar^2} \int_{E_n - \Delta E}^{E_n + \Delta E} |H'_{ni}|^2 f(\tau, \omega_{ni}) \rho(E_n) dE_n \quad (4.626)$$

unde:

$$\omega_{ni} = \frac{E_n - E_i}{\hbar} \quad (4.627)$$

Dacă presupunem că  $\Delta E$  este suficient de mic atunci  $H'_{ni}$  și  $\rho(E_n)$  pe intervalul energetic considerat sunt aproximativ constante. Atunci:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2}{\hbar^2} |H'_{ni}|^2 \rho(E_n) \int_{E_n - \Delta E}^{E_n + \Delta E} f(\tau, \omega_{ni}) dE_n \quad (4.628)$$

Putem presupune că durata perturbației este suficient de lungă astfel că  $\Delta E \gg 2\pi\hbar/\tau$  integrala din (4.628) putând fi extinsă de la  $-\infty$  la  $+\infty$ . Rezultă:

$$\int_{E_n - \Delta E}^{E_n + \Delta E} f(\tau, \omega_{ni}) dE_n \simeq \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau, \omega_{ni}) d\omega_{ni} = \hbar \pi \tau \quad (4.629)$$

și relația (4.628) devine:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ni}|^2 \rho(E_n) \tau \quad (4.630)$$

Se poate defini probabilitatea de tranziție în unitatea de timp

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{P_{i \rightarrow f}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ni}|^2 \rho(E_n) \quad (4.631)$$

Formula a fost obținută pentru prima dată de Dirac iar apoi a fost denumită de Fermi "Regula de aur a mecanicii cuantice". Deși a fost stabilită în cazul unei perturbații constante în timp ea poate fi generalizată și în alte cazuri având o aplicabilitate extrem de mare în fizica atomică și nucleară (împrăștiere elastică, interacție cu radiația electromagnetică).