

5. MECANICĂ CUANTICĂ

5.1. Radiația termică

5.1.1. Radiația termică și luminiscenta

Schimbul de energie dintre corpuri poate avea loc și prin *emisia* sau *absorbția radiației electromagnetice*. În urma procesului de emisie a radiației corpurile pierd energie iar în urma celui de absorbție acestea câștigă energie. Corpurile pot emite (radia) unde electromagnetice în urma conversiei diferitelor tipuri de energie. *Radiația termică* se obține în urma conversiei energiei interne în energie electromagnetică. Radiațiile emise ca urmare a conversiei oricărui tip de energie în afară de energia internă (termică) poartă numele generic de *luminiscentă*. După natura energiei primare care produce excitarea luminiscenta poate fi de mai multe feluri:

- *fololuminiscentă*, în care excitarea atomilor și moleculelor este provocată de acțiunea diferitelor radiații electromagnetice. În funcție de durata postluminiscentei se poate produce *fluorescența* – la care emisia de lumină durează un timp foarte scurt (de ordinul 10^{-9} s) după încetarea radiației excitatoare, și *fosforescența* – la care emisia durează un timp mai îndelungat (secunde, minute, ore) după suprimarea acestora. O delimitare mai riguroasă a celor două fenomene este posibilă prin studierea procesului de luminiscentă la scară atomică. §

- *catodoluminiscentă*, în care excitarea corpurilor solide se face cu un flux de electroni rapizi (ex. în tuburile catodice).

- *chemiluminiscentă*, la care luminiscenta este produsă pe seama energiei degajate în urma reacțiilor chimice de oxidare lentă (ex. fosforul în aer). Dacă reacțiile chimice sunt de natură biologică fenomenul se numește *bioluminiscentă* și este întâlnit de exemplu la licurici, unele specii de pești, moluște, cefalopode.

- *triboluminiscentă*, în care excitarea se face prin frecare, ruperea unor cristale, sau scuturare. Acest fenomen poate să apară în cazul unor cristale ca zahărul, sulfura de zinc activată cu mangan etc.

- *electroluminiscentă*, la care excitarea este produsă de câmpul electric constant sau alternativ de joasă frecvență.

Radiația termică apare la orice temperatură, dar la temperaturi coborâte sunt emise numai undele electromagnetice având lungime de undă mare (infraroșii). În cazul unui corp emițător, M, aflat într-o incintă vidată cu pereți reflectători (fig. 5. 1) radiația emisă după direcția \vec{u} este reflectată de pereții incintei și cade din nou pe corp, care o poate absorbi total sau parțial. Deci, apare un schimb continuu de energie între corp și radiația care umple incinta. Dacă distribuția energiei între corp și radiație rămâne constantă pentru orice lungime de undă starea sistemului corp-radiație este în echilibru.

Experiența arată că singurul tip de radiație care poate fi în *echilibru* cu corpurile emițătoare este radiația termică. Toate celelalte tipuri de radiație sunt de neechilibru. Proprietatea radiației termice de a fi în echilibru cu corpurile emițătoare se datorește dependenței intensității sale de temperatură. Presupunem că echilibrul dintre corp și radiație este distrus iar corpul emite mai multă energie decât absoarbe. Energia internă a corpului scade, ceea ce conduce la o scădere a temperaturii. Aceasta va determina o reducere a energiei emise de corp. Temperatura corpului va scădea până când energia

emisă de corp devine egală cu energia absorbită. Dacă echilibrul este distrus în sens invers, adică este emisă mai puțină energie decât cea absorbită, temperatura corpului va crește până la restabilirea echilibrului.

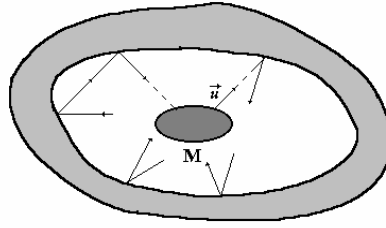


Fig. 5. 1. Reprezentarea schematică a sistemului corp-radiație.

În cazul luminiscentei situația se prezintă în mod cu totul diferit. Considerând pentru exemplificare chemiluminiscenta, în acest caz prin absorbția energiei emise în reacția chimică nu se modifică sensul în care se desfășoară reacția chimică. Dacă absorbția crește și reacția devine mai rapidă, dar în același sens. Echilibrul se stabilește doar după ce reactanții se consumă complet și radiația datorită proceselor chimice este înlocuită cu radiația termică. Deci, dintre toate tipurile de radiații, doar radiația termică poate fi în echilibru cu corpul emițător. Legile termodinamicii putându-se aplica doar stărilor și proceselor de echilibru și radiația termică verifică unele legi generale care rezultă din principiile termodinamicii.

Pentru a defini *intensitatea radiației* se consideră că radiația electromagnetică conținută în cavitatea din fig. 5. 1 se propagă în toate direcțiile cu viteza c . Se numește intensitatea radiației în punctul M (oarecare) și în direcția \vec{u} , $I(M, \vec{u})$ *energia radiantă* dW care traversează în *intervalul de timp* dt *elementu de arie* dS , (situat în jurul punctului M , perpendicular pe direcția \vec{u}), după toate direcțiile cuprinse în unghiul solid $d\Omega$:

$$I(M, \vec{u}) = \frac{dW}{dt dS d\Omega}. \quad (5.1)$$

Din relația (5.1) se observă că dacă starea sistemului nu este o stare de echilibru, intensitatea ar reprezenta energia dW care traversează elementul de arie dS în intervalul de timp cuprins între t și $t + dt$, care depinde de momentul t . La echilibru, intensitatea nu mai depinde de timp. De asemenea, se observă că dacă elementul de arie $d\vec{S} = dS\vec{n}$ nu este perpendicular pe \vec{u} , (adică $\vec{n} \cdot \vec{u} \neq 0$), în formula intensității, $I(M, \vec{u})$, apare proiecția elementului de arie $d\vec{S}$ pe direcția normală la \vec{u} , adică $d\vec{S} \cdot \vec{u} = dS \cos\theta$, unde θ este unghiul dintre \vec{n} (normala la dS) și \vec{u} , iar $\vec{n} \cdot \vec{u} = \cos\theta$.

5.1.2. Legile radiației termice

Legea Kirchhoff. G. R. Kirchhoff a demonstrat că *la echilibru termodinamic, intensitatea I a radiației nu depinde nici de punctul M și nici de direcția \vec{u} , nici de natura chimică a pereților cavității și nici de forma geometrică a cavității. Singura mărime de care depinde intensitatea I este temperatura T .*

Pentru a demonstra această afirmație se consideră o a doua cavitate legată de prima, de formă geometrică arbitrară și cu pereții confecționați din orice material, dar având

aceeași temperatură, T , ca și prima cavitate. În a doua cavitate se consideră un punct arbitrar M' și o direcție arbitrară determinată de versorul \vec{u} . Cele două cavități fiind legate între ele, radiația se propagă între cele două cavități în ambele sensuri reflectându-se pe pereții interiori ai fiecăreia. La echilibru, energia radiantă dW care trece în intervalul de timp dt din prima cavitate, spre a doua trebuie să fie egală cu energia dW' care trece în intervalul de timp dt din a doua cavitate în prima. Dacă această egalitate nu ar avea loc, ar trece energie de la o cavitate la alta, deși au aceeași temperatură, ceea ce contravine principiului al doilea al termodinamicii. Deci,

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dW'}{dt}. \quad (5.2)$$

Ținând seama de *legea sinusurilor* din optică, care poate fi scrisă sub forma

$$dS \cdot d\Omega = dS' \cdot d\Omega' \quad (5.3)$$

în urma împărțirii membru cu membru a relațiilor (5.2) și (5.3) rezultă:

$$I(M, \vec{u}) = \frac{dW}{dt dS d\Omega} = \frac{dW'}{dt dS' d\Omega'} = I'(M', \vec{u}). \quad (5.4)$$

Întrucât radiația la echilibru termic este *omogenă* (I este independent de M) și *izotropă* (I este independent de \vec{u}), cele două cavități având forme diferite și pereți constituiți din materiale diferite, rezultă independența lui I de forma cavității și natura pereților.

O altă mărime care caracterizează radiația termică este *emitanța*, R_T , care reprezintă intensitatea emisă de suprafața unui corp după toate direcțiile (într-un unghi solid de 4π). Emitanța este o funcție universală de temperatură.

Radiația termică constă din unde care au frecvențe ν , (sau lungimi de undă λ), diferite. Dacă dI este intensitatea emisă de un corp în intervalul de frecvențe $d\nu$, atunci *intensitatea spectrală* I_ν se definește cu relația:

$$I_\nu = \frac{dI}{d\nu}. \quad (5.5)$$

Asemănător, *emisivitatea spectrală* a corpului este definită prin relația:

$$r_\lambda = \frac{dR}{d\lambda} \text{ sau } r_\nu = \frac{dR}{d\nu} \quad (5.6)$$

unde dR este emitanța corespunzătoare intervalului spectral $d\lambda$. Între intensitate și emisivitate există relațiile:

$$R_T = \pi I \text{ și } r_\nu = \pi I_\nu. \quad (5.7)$$

Evident,

$$r_\nu d\nu = r_\lambda d\lambda \quad (5.8)$$

sau

$$r_\nu = r_\lambda \left| \frac{d\lambda}{d\nu} \right| = r_\lambda \frac{c}{\nu^2} = r_\lambda \frac{\lambda^2}{c}. \quad (5.9)$$

Dacă intensitatea dI din intervalul spectral $d\nu$ cade pe suprafața unui corp și o parte dI^a este absorbită de corp, atunci mărimea adimensională

$$a_{\nu, T} = \frac{dI^a}{dI} \quad (5.10)$$

se numește *absorbanța* corpului. Absorbanța unui corp este funcție de frecvență și de temperatură.

Prin definiție $a_{\nu,T} \leq 1$. În cazul unui corp total absorbant pentru toate frecvențele $a_{\nu,T} = 1$. Un astfel de corp se numește *corp negru*. Un corp pentru care $a_{\nu,T} = \text{constant} < 1$ se numește *corp cenușiu*.

Între emisivitatea și absorbanta unui corp există o relație bine definită, legea Kirchhoff: raportul dintre emisivitatea și absorbanta nu depinde de natura corpului, acesta fiind o *funcție universală de frecvență și temperatură*, aceeași pentru toate corpurile, adică:

$$\frac{r_{\nu,T}}{a_{\nu,T}} = f(\nu, T). \quad (5.11)$$

Mărimile $r_{\nu,T}$ și $a_{\nu,T}$ pot varia între limite diferite pentru corpuri diferite, dar raportul lor este același pentru toate corpurile. Deci, dacă un corp absoarbe o cantitate de energie mai mare va emite o cantitate de energie mai mare. În cazul unui corp negru $a_{\nu,T} = 1$. Astfel, din legea Kirchhoff, funcția universală $f(\nu, T)$ este chiar emisivitatea corpului negru.

În studiile experimentale este convenabil uneori să se exprime funcția universală $f(\nu, T)$ cu ajutorul lungimii de undă λ în locul frecvenței ν , astfel:

$$f(\nu, T) = \varphi(\lambda, T) \left| \frac{d\lambda}{d\nu} \right| = \frac{c}{\nu^2} \varphi(\lambda, T) = \frac{\lambda^2}{c} \varphi(\lambda, T). \quad (5.12)$$

În natură nu există corpuri negre. Negrul de carbon și de platină au absorbanta $a_{\nu,T}$ apropiată de unitate, într-un domeniu limitat de frecvențe. Absorbanta acestora este mult mai mică decât unitatea în domeniul infraroșu îndepărtat al spectrului. Totuși, este posibil să se construiască un dispozitiv ale cărui proprietăți să fie apropiate de acelea ale unui corp negru. Un astfel de dispozitiv este o cavitate închisă care are un orificiu foarte mic (fig. 5. 2). Radiația pătrunde prin orificiu în cavitate și se reflectă de mai multe ori pe pereții acesteia înainte de a ieși prin același orificiu.

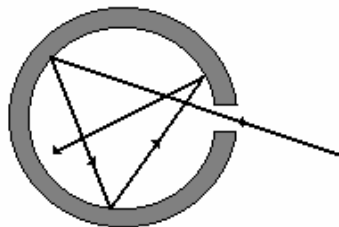


Fig. 5. 2. Reprezentarea schematică a unui corp negru.

Obținând spectrul acestei radiații cu ajutorul unei rețele de difracție și măsurând intensitatea diferitelor porțiuni ale spectrului se poate determina experimental forma funcției universale $f(\nu, T)$ sau $\varphi(\lambda, T)$. Rezultatul unor astfel de experiențe este prezentat în fig. 5. 3, unde fiecare curbă este reprezentată pentru o anumită temperatură T a corpului negru. Aria închisă de curbă este proporțională cu emitanța radiantă a corpului negru la temperatura corespunzătoare.

Pentru explicarea teoretică a curbelor experimentale (fig. 5. 3) trebuie introduse două noi mărimi, și anume *densitatea de energie radiantă* și *presiunea radiației*.

Densitatea de energie radiantă și presiunea radiației. Energia dW care traversează în intervalul de timp dt elementul de suprafață dS sub incidență oblică θ se găsește în cilindrul de generatoare $c \cdot dt$.

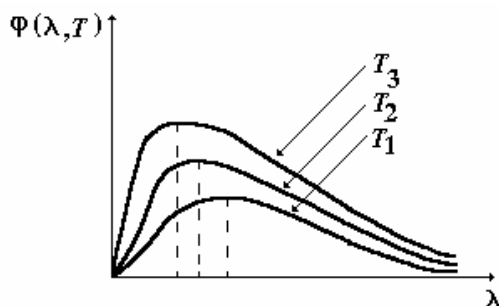


Fig. 5. 3. Dependența funcției universale $\varphi(\lambda, T)$ de lungimea de undă, λ , pentru diferite valori ale temperaturii, $T_1 < T_2 < T_3$.

Volumul acestui cilindru este deci $c \cdot \cos \theta \cdot dt \cdot dS$ (fig. 5. 4) iar *densitatea de energie radiantă*, cu direcția de propagare în unghiul solid $d\Omega$, este egală cu energia radiantă dW raportată la volum:

$$dw = \frac{dW}{c \cdot \cos \theta \cdot dt \cdot dS} = \frac{I}{c} d\Omega. \quad (5.13)$$

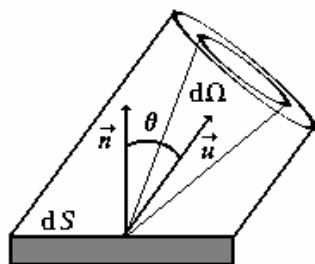


Fig. 5. 4. Element de volum.

Întrucât la echilibru termic intensitatea radiației este independentă de direcție în urma integrării relației (5.13) după toate direcțiile de propagare se obține *densitatea totală de energie radiantă*:

$$w(T) = \frac{I(T)}{c} \int d\Omega = \frac{4\pi I(T)}{c} = \frac{4R(T)}{c}. \quad (5.14)$$

Pentru deducerea relației (5.14) s-a considerat că intensitatea radiației, I , deci și densitatea de energie, w , sunt funcții numai de temperatură.

La fel ca și în cazul intensității radiației, densitatea de energie, w , se poate descompune spectral, astfel că *densitatea de energie spectrală* este definită de relația:

$$w_\nu(T) = \frac{dw}{d\nu} = \frac{4f(\nu, T)}{c}. \quad (5.15)$$

Radiația electromagnetică este caracterizată pe lângă energie și de *impuls*. Impulsul asociat unei radiații cu energia dW este egal cu $\frac{dW}{c}$, direcția vectorului impuls

coincizând cu direcția de propagare a radiației. Impulsul radiației care cade în intervalul de timp dt pe elementul de suprafață dS este:

$$\frac{dW}{c} = \frac{I}{c} \cos\theta \cdot dt \cdot dS \cdot d\Omega. \quad (5.16)$$

Componenta normală la elementul de suprafață a impulsului se obține prin înmulțire cu $\cos\theta$. Raportând componenta normală a impulsului la unitatea de timp și unitatea de suprafață se obține contribuția radiației incidente, cu direcția de propagare în unghiul solid $d\Omega$, la presiunea radiației: $\frac{I}{c} \cos^2\theta \cdot d\Omega$. În urma integrării după toate

direcțiile incidente ($0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$) se obține contribuția radiației incidente totale la presiune

$$p_{inc} = \frac{I}{c} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \cos^2\theta \cdot \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{2\pi I}{c} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\theta \cdot \sin\theta d\theta = \frac{2\pi I}{3c}. \quad (5.17)$$

Pentru a calcula presiunea totală a radiației trebuie să ținem seama și de reculul provocat de emisia radiației asupra peretelui cavității. Deci, la echilibru presiunea totală a radiației este dată de relația:

$$p = 2p_{inc} = \frac{4\pi I}{c} \cdot \frac{1}{3} = \frac{w(T)}{3}. \quad (5.18)$$

Legea Stefan-Boltzmann. În anul 1879 Joseph Stefan, (experimental), iar în 1884 Ludwig Boltzmann, (teoretic, pe baza considerațiilor termodinamice) au descoperit legea dependenței de temperatură a emitanței corpului negru:

$$R_T = \int_0^{\infty} f(\nu, T) d\nu = \sigma T^4, \quad (5.19)$$

unde σ este o constantă (Stefan-Boltzmann), aceasta având valoarea (găsită experimental) $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ iar T este temperatura absolută. Pentru deducerea pe baza principiilor termodinamice a dependenței de temperatură a emitanței corpului negru Boltzmann a considerat că energia internă, \mathcal{E}_i și respectiv lucrul mecanic într-un proces reversibil, \mathcal{L}_{rev} pot fi scrise sub forma:

$$\mathcal{E}_i(T) = Vw(T) \quad (5.20)$$

$$\mathcal{L}_{rev} = p dV = \frac{w(T)}{3} dV. \quad (5.21)$$

Ținând seama de relațiile (5.20) și (5.21) primul principiu al termodinamicii poate fi exprimat astfel:

$$dQ_{rev} = d\mathcal{E}_i + p dV = Vdw + \frac{4}{3} w dV. \quad (5.22)$$

Pe baza principiului al doilea al termodinamicii:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{V}{T} \frac{dw}{dT} dT + \frac{4}{3} \frac{w}{T} dV \quad (5.23)$$

unde S este entropia, (parametru de stare care are o diferențială totală exactă, $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$), rezultă succesiv:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \frac{dw}{dT} \right) = \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{w}{T} \right), \quad (5.24)$$

$$\frac{dw}{dT} = 4 \frac{w}{T}. \quad (5.25)$$

În urma separării variabilelor din relația (5.25)

$$\frac{dw}{w} = 4 \frac{dT}{T} \quad (5.26)$$

și respectiv integrării, se obține:

$$w = aT^4 \quad (5.27)$$

Din relațiile (5.14) și (5.26) în final rezultă:

$$R_T = \frac{c}{4} w = \frac{c}{4} aT^4 = \sigma T^4. \quad (5.28)$$

Legea Wien. În anul 1893 Wilhelm Wien a demonstrat, pe baza teoriei electromagnetismului și a principiilor termodinamicii că funcția de distribuție spectrală trebuie să fie de forma:

$$f(\nu, T) = \nu^3 F \left(\frac{\nu}{T} \right) \quad (5.29)$$

unde F este o funcție de raportul dintre frecvență și temperatură. Relația (5.29) poate fi scrisă și cu ajutorul funcției $\varphi(\lambda, T)$ sub forma:

$$\varphi(\lambda, T) = \left(\frac{c}{\lambda} \right)^3 F_1 \left(\frac{c}{\lambda T} \right) \frac{d\nu}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda^5} \Psi(\lambda T) \quad (5.30)$$

unde $\Psi(\lambda T)$ este o funcție de produsul λT . Cu ajutorul relației (5.30) se poate stabili o relație între lungimea de undă, λ_m corespunzătoare maximului funcției $\varphi(\lambda, T)$ și temperatura T . Pentru aceasta se derivează expresia funcției $\varphi(\lambda, T)$ în raport cu λ și se anulează derivata:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi(\lambda, T)}{d\lambda} &= \frac{1}{\lambda^5} T \Psi'(\lambda T) - \frac{5}{\lambda^6} \Psi(\lambda T) \\ &= \frac{1}{\lambda^6} [\lambda T \Psi'(\lambda T) - 5 \Psi(\lambda T)] = 0 \end{aligned} \quad (5.31)$$

rezultând o ecuație care are soluția:

$$\lambda_m T \Psi'(\lambda_m T) - 5 \Psi(\lambda_m T) = 0. \quad (5.32)$$

Ecuația (5.32) se poate restrânge sub forma:

$$\Phi(\lambda_m T) = 0 \quad (5.33)$$

care are soluția, cunoscută și sub numele de legea deplasării Wien:

$$\lambda_m T = b \quad (5.34)$$

unde b este o constantă (Wien) și are valoarea, (găsită experimental) $b = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$.

Formula Rayleigh-Jeans. Fizicienii englezi Lord Rayleigh și James Jeans au încercat să deducă expresia densității de energie spectrală $w(\nu, T)$ pe baza teoremei distribuției uniforme a energiei pe grade de libertate, din fizica statistică. Ei au făcut ipoteza că

fiecărui mod de oscilație îi corespunde energia kT , unde k este constanta Boltzmann ($\frac{kT}{2}$ pentru energia electrică și $\frac{kT}{2}$ pentru energia magnetică a undei). Întrucât radiația termică de echilibru dintr-o cavitate este un sistem de unde staționare trebuie aflat *numărul de moduri de oscilație din unitatea de volum* a cavității; modurile de oscilație reprezentând configurații stabile ale câmpului electromagnetic din cavitate. Într-o cavitate rezonantă având dimensiunile a, b și d pot oscila doar undele cu frecvențele:

$$v_{lmn}^2 = \frac{c^2}{4} \left[\left(\frac{l}{a} \right)^2 + \left(\frac{m}{b} \right)^2 + \left(\frac{n}{d} \right)^2 \right] \quad (5.35)$$

unde l, m și n sunt numere întregi. Ținând cont de relația dintre frecvență și modulul vectorului de undă:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi v}{c} \quad (5.36)$$

și că

$$\beta^2 = \beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2 \quad (5.37)$$

se poate scrie expresia frecvențelor de oscilație (5.35) sub forma:

$$v_{lmn}^2 = \frac{c^2}{4\pi^2} (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2). \quad (5.38)$$

În urma identificării relațiilor (5.35) și (5.38) rezultă:

$$\beta_x = \pi \frac{l}{a}, \quad \beta_y = \pi \frac{m}{b}, \quad \beta_z = \pi \frac{n}{d}. \quad (5.39)$$

Reprezentând stările (modurile de oscilație) ale radiației de echilibru în spațiul vectorului de undă, β , se observă că fiecare stare ocupă o celulă cu laturile $\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{d}$. Pentru a calcula numărul modurilor de oscilație trebuie numărate în spațiul β celulele cu laturile $\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{d}$ care pot fi construite. Pentru evaluarea numărului de moduri de oscilație din cavitatea de volum $V = abd$ cu frecvența mai mică decât o valoare v (cu $\beta < \frac{2\pi v}{c}$) se construiește în spațiul β (axele fiind $\beta_x, \beta_y, \beta_z$) o sferă de rază β și din cele 8 cadrane se alege doar cel cu toate coordonatele ($\beta_x, \beta_y, \beta_z$) pozitive și se împarte la volumul unei celule $\frac{\pi^3}{abd}$. Deci, numărul de celule este:

$$N = \frac{1}{8} \frac{4\pi \left(\frac{2\pi v}{c} \right)^3}{\pi^3} = \frac{4\pi v^3}{3 c^3} V. \quad (5.40)$$

Numărul de moduri de oscilație din unitatea de volum se obține împărțind numărul de moduri de oscilație din cavitate, dat de relația (5.40), la volumul cavității și înmulțind cu numărul stărilor de polarizare (2):

$$N_v = \frac{8\pi v^3}{3 c^3}. \quad (5.41)$$

Ținând seama de relația (5.41) se poate calcula numărul de moduri de oscilație din unitatea de volum și unitatea de domeniu de frecvențe sub forma:

$$\rho(v) = \frac{dN_v}{dv} = \frac{8\pi v^2}{c^3}. \quad (5.42)$$

Astfel, densitatea de energie spectrală, calculată de Rayleigh-Jeans este dată de relația:

$$w(v, T) = \rho(v)kT = \frac{8\pi v^2}{c^3} kT. \quad (5.43)$$

Ținând seama de relația (5.42) formula funcției universale devine (Rayleigh-Jeans):

$$f(v, T) = \frac{c}{4} w(v, T) = \frac{8\pi v^2}{4c^2} kT = \frac{2\pi v^2}{c^2} kT. \quad (5.44)$$

Relația (5.44) este în acord cu experiența doar pentru frecvențe mici. Era de așteptat să nu fie verificată pentru orice frecvență, deoarece formula Rayleigh-Jeans (5.44) este în dezacord cu legea Stefan-Boltzmann, adică:

$$R_T = \int_0^{\infty} f(v, T) dv = \frac{2\pi kT}{c^2} \int_0^{\infty} v^2 dv \rightarrow \infty \neq \sigma T^4. \quad (5.45)$$

Întrucât conform *formulei Rayleigh-Jeans* pentru $v \rightarrow \infty$, $R_T \rightarrow \infty$, acest rezultat a purtat în fizică numele de *catastrofa ultravioletă*.

5.1.3. Formula Planck

În anul 1900 Max Planck reușește să stabilească forma explicită a funcției universale, $f(v, T)$ în urma introducerii *ipotezei cuantelor de energie*, care este în contradicție cu fizica clasică. El a calculat densitatea de energie spectrală cu ajutorul formulei:

$$w(v, T) = \rho(v) \langle \varepsilon \rangle \quad (5.46)$$

unde $\langle \varepsilon \rangle$ este *energia medie a oscilatorilor* care emit radiația termică. În statistica clasică, (Boltzmann), valoarea medie a energiei se calculează conform relației:

$$\langle W \rangle = \frac{\int_0^{\infty} W \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) d\Omega}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) d\Omega}, \quad (5.47)$$

unde $d\Omega$ este *elementul de volum din spațiul fazelor*.

Planck a considerat că energia poate lua doar valori discrete, adică:

$$W = n\varepsilon, \quad (5.48)$$

unde n este un număr natural iar ε reprezintă *cuanta de energie*.

Datorită variației discrete a energiei, Planck a înlocuit în expresia lui $\langle W \rangle$ integralele prin sume, astfel că:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon \exp\left(-\frac{n\varepsilon}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\varepsilon}{kT}\right)}. \quad (5.49)$$

Notând cu

$$z = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (5.50)$$

relația (5.49) devine:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon z \sum_{n=0}^{\infty} n z^{n-1}}{\sum_{n=0}^{\infty} z^n} = \frac{\varepsilon z \frac{d}{dz} \sum_{n=0}^{\infty} z^n}{\sum_{n=0}^{\infty} z^n} \quad (5.51)$$

unde

$$\sum_{n=0}^{\infty} z^n = 1 + z + z^2 + \dots = \frac{1}{1-z}, \quad (5.52)$$

este o progresie geometrică având un număr infinit de termeni, cu rația $z < 1$. Ținând seama de suma progresiei geometrice, relația (5.51) devine:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon z \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1-z} \right)}{\frac{1}{1-z}} = \frac{\varepsilon z}{1-z} = \frac{\varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)} = \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1}. \quad (5.53)$$

În urma înlocuirii expresiei lui $\langle \varepsilon \rangle$ în relația (5.46) rezultă:

$$w(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1}. \quad (5.54)$$

Comparând rezultatul obținut (relația (5.54)) cu expresia legii Wien (paragraful 5.5) se observă că ε trebuie să fie o funcție liniară de frecvență, adică:

$$\varepsilon = h\nu \quad (5.55)$$

unde $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ J·s este constanta Planck. Ținând seama de expresia lui ε se obține:

$$w(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}, \quad (5.56)$$

care poartă numele de *formula Planck*. De asemenea, se poate scrie:

$$f(\nu, T) = \frac{w(\nu, T)c}{4} = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (5.57)$$

Formula Planck poate fi exprimată și funcție de variabilele ω sau respectiv λ sub forma:

$$f(\omega, T) = \frac{h\omega^3}{8\pi^3 c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\omega}{2\pi kT}\right) - 1} \quad (5.58)$$

$$\varphi(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}. \quad (5.59)$$

Rezultatul obținut pentru formula Planck este în concordanță cu cele experimentale (fig. 5.5). Toate legile prezentate anterior formulei Planck se pot obține din formula Planck.

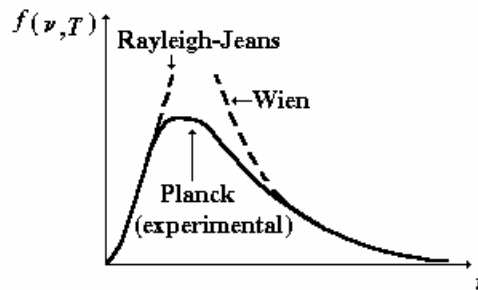


Fig. 5.5. Dependența de frecvență a funcției universale $f(\nu, T)$.

Astfel, formula Rayleigh-Jeans rezultă din formula Planck în cazul $h\nu \ll kT$:

$$f(\nu, T) \approx \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots - 1} = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} kT. \quad (5.60)$$

Legea Wien se obține în cazul când $h\nu \gg kT$, adică: $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \gg 1$, iar unitatea poate fi neglijată față de exponențială:

$$f(\nu, T) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (5.61)$$

Legea Stefan-Boltzmann se obține integrând formula Planck pe tot domeniul de frecvențe:

$$R_T = \int_0^{\infty} f(\nu, T) d\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (5.62)$$

Pentru calculul integralei din relația (5.62) se face schimbarea de variabilă $x = \frac{h\nu}{kT}$.

Astfel, se obține $\nu = \frac{kT}{h} x$ și $d\nu = \frac{kT}{h} dx$. Ținând seama că:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (5.63)$$

rezultă în final:

$$R_T = \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \cdot \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} = \frac{2\pi k^4 T^4}{c^2 h^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 \quad (5.64)$$

unde

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,65465 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (5.65)$$

este chiar constanta Stefan-Boltzmann.

Legea de deplasare Wien, care se referă la poziția maximului curbei de distribuție a energiei, se obține anulând derivata funcției $\varphi(\lambda, T)$ în raport cu λ :

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^6} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \left[-5 + \frac{hc}{\lambda kT} \frac{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \right] = 0. \quad (5.66)$$

Făcând schimbarea de variabilă

$$y = \frac{hc}{\lambda kT} \quad (5.67)$$

ecuația (5.66) devine:

$$\exp y(y - 5) + 5 = 0, \quad (5.68)$$

care, rezolvată prin metode numerice, are o singură rădăcină reală:

$$\frac{hc}{\lambda_m kT} = 4,965, \quad (5.69)$$

de unde

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4,965k} = b = 0,2896 \cdot 10^{-2} \text{ mK}. \quad (5.70)$$

Pirometria optică. *Pirometria optică* cuprinde metodele utilizate pentru măsurarea temperaturilor înalte folosindu-se relațiile dintre temperatură și emitanță (totală sau spectrală). Instrumentele utilizate în acest scop poartă numele de *pirometre cu radiație totală* (care înregistrează toată radiația emisă de corpul studiat) sau *pirometre optice* (care înregistrează radiația emisă într-un domeniu îngust de frecvențe).

Metodele pirometrice pot fi aplicate pentru măsurarea temperaturii corpurilor solide, lichide și gazoase care pot fi asimilate cu o precizie foarte bună cu un corp negru și care să se găsească într-o stare de echilibru termodinamic.

Dacă se utilizează pirometria optică pentru determinarea temperaturii corpurilor care nu sunt negre și care radiază în condiții de neechilibru, trebuie să se țină seama de proprietățile acestor corpuri, adică să se facă corecții. În pirometrie se cunosc mai multe metode, funcție de legile pe care se bazează: metoda bazată pe legea de distribuție a emisivității după lungimea de undă, metoda strălucirii, metoda radiației.

5.2. Fenomene în care se manifestă structura corpusculară a radiației electromagnetice

Primele fapte experimentale care au impus o revizuire radicală a teoriei Maxwell-Lorentz și o *revenire* la vechea teorie corpusculară a lui Newton sunt *efectul fotoelectric* și *efectul Compton*.

5.2.1. Efectul fotoelectric

Efectul fotoelectric este interpretat ca un transfer de energie de la cuanta de lumină (foton) la electron, sau, o ciocnire-foton electron cu anihilarea fotonului.

Efectul fotoelectric la metale. Pentru prima dată efectul fotoelectric a fost pus în evidență de Heinrich Hertz în anul 1887. El a constatat că în urma iluminării unei sfere încărcată negativ a unui eclator cu radiația provenită de la un arc descărcarea dintre cele două sfere apare mai rapid pentru un potențial dat.

Studiul *efectului fotoelectric extern* poate fi făcut și cu ajutorul montajului experimental prezentat în fig. 5. 6. Celula C, confecționată din cuarț pentru a fi transparentă și în ultraviolet este vidată și circuitul este închis de sarcinile electrice smulse de radiațiile luminoase din catodul K și culese de anodul A. Experimental se măsoară dependența intensității curentului electric de tensiunea aplicată U , intensitatea luminoasă P și frecvența radiațiilor luminoase ν .

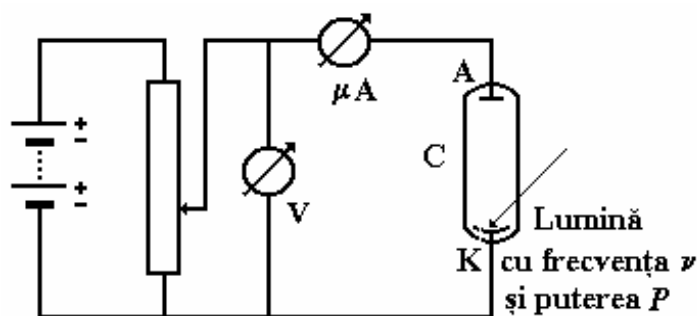


Fig. 5. 6. Montajul experimental utilizat pentru studiul efectului fotoelectric.

Experimental se obțin rezultatele prezentate mai jos.

a) Măsurându-se intensitatea curentului electric care traversează celula funcție de tensiunea U a electrodului colector (A) la o frecvență $\nu = \text{constant}$ și luând intensitatea luminoasă ca parametru, se obține o proporționalitate între *curentul de saturație*, I_s și *fluxul luminos*, P care cade pe catodul celei (fig. 5. 7):

$$I_s = C_1 P. \quad (5.71)$$

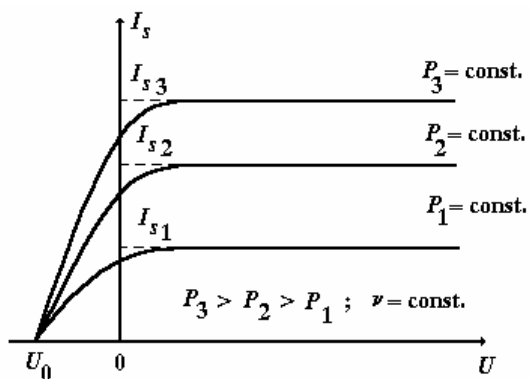


Fig. 5. 7. Dependența curentului, I_s , de tensiunea aplicată celulei U .

Se constată că atunci când $U \rightarrow 0$, I scade fără a se anula când $U = 0$. Intensitatea curentului se anulează doar pentru o valoare negativă a tensiunii, U_0 care nu depinde de fluxul luminos pentru o frecvență constantă. În fig. 5. 8 este prezentată dependența curentului de saturație, I_s , funcție de fluxul luminos, P .

b) Menținând fluxul luminos, P constant și variind curentul I funcție de tensiunea aplicată, U și având frecvența ν ca parametru se constată că tensiunea inversă, U_0 crește liniar cu frecvența ν :

$$U_0 = C_2 \nu. \tag{5.72}$$

Panta dreptei din fig. 5. 8 este o constantă independentă de condițiile experimentale și de materialul catodului, iar frecvența de prag, ν_p depinde de material.

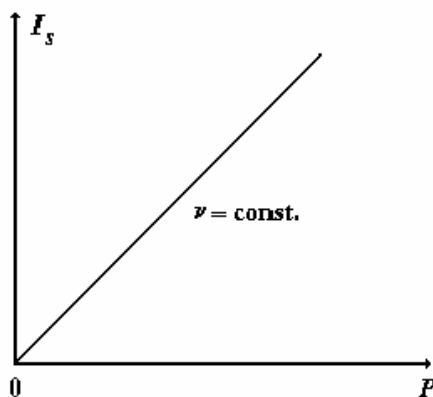


Fig. 5. 8. Dependența curentului de saturație, I_s , de fluxul luminos, P incident pe celulă.

c) Din fig. 5. 7 se observă că U_0 are valoarea zero pentru o valoare de prag a frecvenței ν_p . Sub această valoare a frecvenței nu apare efectul fotoelectric.

d) Emisia fotoelectrică este *instantanee*. Timpul scurs de la iluminare până la emisia *fotoelectronilor* este mai mic decât $3 \cdot 10^{-9}$ s (experiențele efectuate de Kerr și Lawrence).

Aceste rezultate experimentale se explică ușor dacă se admite ipoteza sugerată de Einstein în anul 1905 că efectul fotoelectric reprezintă un transfer de energie de la un foton la un electron. Bilanțul energetic al acestui proces se poate scrie sub forma:

$$h\nu = \mathcal{L}_{ext} + \frac{1}{2}mv^2 \quad (5.73)$$

unde \mathcal{L}_{ext} reprezintă *lucrul de extracție* al metalului. Această energie (lucru de extracție) poate fi măsurată cu ajutorul fenomenului de *emisie termoelectronică*, pentru care se cunoaște legea experimentală Richardson:

$$I_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{L}_{ext}}{kT}\right) \quad (5.74)$$

unde I_s este curentul de saturație, k este constanta Boltzmann, T reprezintă temperatura, iar A este o constantă.

Notând cu $\mathcal{L}_{ext} = h\nu_p$ și înlocuind în formula Einstein (5.3) rezultă:

$$h(\nu - \nu_p) = \frac{1}{2}mv^2 = e|U_0|, \quad (5.75)$$

relație ce corespunde rezultatului experimental din fig. 5. 9. Evaluând panta dreptei $|U_0| = f(\nu)$ (fig. 5. 9), care este $\frac{h}{e}$, se poate determina constanta Planck. În tabelul 5. 1 sunt date valorile lucrului de extracție pentru câteva metale.

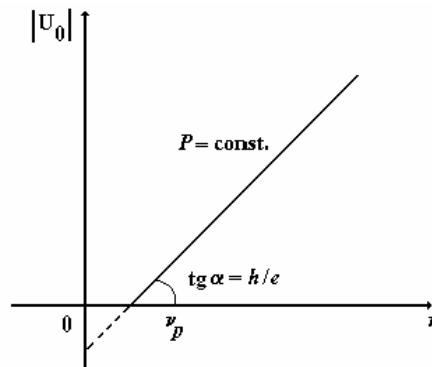


Fig. 5. 9. Dependența tensiunii inverse, U_0 de frecvența radiației incidente, ν .

Tabel 5. 1.

Metal	Cs	Rb	K	Na	Ca	Mg	Zn	Ni	Fe
Lucru de extracție (eV)	2,1	2,2	2,4	2,5	2,3	2,4	3,4	5,0	4,8

Se obișnuiește să se definească *sensibilitatea* unei celule fotoelectrice ca raportul dintre curentul de saturație, I_s și fluxul luminos, P . Considerând că fiecare foton incident eliberează câte un electron, astfel că numărul de fotoni care sosesc pe secundă la anod este $N = \frac{P}{h\nu}$, iar intensitatea curentului de saturație este $I_s = Ne$, sensibilitatea teoretică se exprimă prin:

$$\frac{I_s}{P} = \frac{Ne}{Nh\nu} = \frac{e}{h\nu} = \frac{e}{hc} \lambda. \quad (5.76)$$

În fig. 5. 10 sunt prezentate dependențele de lungimea de undă atât a sensibilității teoretice cât și a celei experimentale. Se observă o diferență esențială între sensibilitatea teoretică și cea experimentală pentru că în realitate nu toți fotonii incidenti reușesc să smulgă câte un electron, majoritatea fotonilor transferând energia lor agitației termice din catod, care se încălzește.

Notând randamentul cuantic η ca raportul dintre numărul de fotoni eficienți (care scot un electron) și numărul de fotoni incidenti expresia sensibilității (5.6) devine:

$$\frac{I_s}{P} = \frac{ne}{N\hbar\omega} = \eta \frac{e}{hc} \lambda. \quad (5.77)$$

Valorile obișnuite ale randamentului cuantic sunt cuprinse în intervalul $\left(\frac{1}{5} \div \frac{1}{500}\right)$.

Randamentul cuantic real, η_r , depinde de lungimea de undă, λ (fig. 5. 11), teoria coerentă a acestuia nefiind încă elaborată.

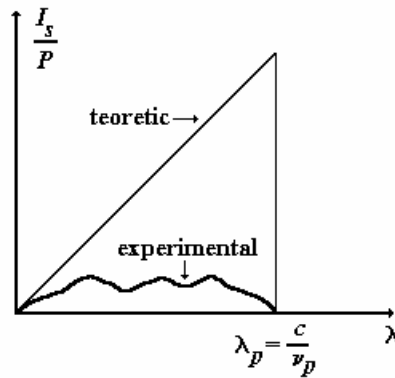


Fig. 5. 10. Graficul sensibilității teoretice și a celei experimentale funcție de lungimea de undă.

Efectul fotoelectric la atomii izolați. Într-un metal atomii sunt legați între ei prin forțe, formând un corp solid. Electronii periferici ai atomilor sunt aproape liberi. Efectul fotoelectric se observă și la atomii izolați, adică în gaze.

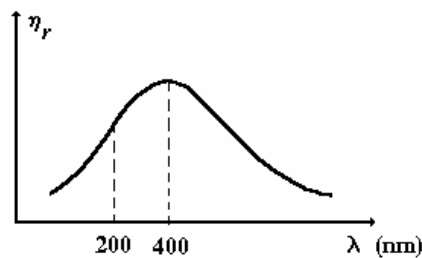


Fig. 5. 11. Graficul randamentului cuantic real funcție de lungimea de undă.

Când se iradiază atomii unui gaz cu lumină ultravioletă (lungime de undă foarte mică) se observă apariția unor electroni în regiunea respectivă. Atomii din care au fost smulși fotoelectronii formează ioni pozitivi care pot fi puși în evidență prin spectroscopia de masă. Se spune că are loc *fotoionizarea* gazului. Un foton cu energia $h\nu$ al unde

incidente poate smulge un electron dintr-un atom doar dacă îi cedează acestuia o energie superioară lucrului de ieșire al electronului din atom, adică:

$$h\nu > W_i = h\nu_i = \frac{hc}{\lambda_i}, \quad (5.78)$$

unde W_i reprezintă *energia de ionizare*. În tabelul 5. 2 sunt prezentate valorile pragului λ_i corespunzătoare fotoionizării în cazul metalelor alcaline și gazelor rare.

Efectul fotoelectric cu radiații X. În cazul efectului fotoelectric produs de radiații optice energiile puse în joc sunt de ordinul a câțiva eV. Efectul fotoelectric se poate produce și sub acțiunea razelor X a căror energie este de ordinul keV. În anul 1922 Maurice de Broglie a ajuns în urma studiului proprietăților fotoelectronilor obținuți cu *raze X* la următoarele concluzii:

a) *Spectrul vitezelor fotoelectronilor este discontinuu*. Deci pentru fiecare electron al atomului există o *energie de legătură* bine determinată. Acest spectru de energie constituie *nivelele de energie* ale atomului.

b) Folosind substanțe moleculare, el a constatat că de fiecare dată a obținut fotoelectronii X ai atomului și nu ai moleculei, indiferent de combinația chimică în care se afla atomul. Adică, *efectul fotoelectric X este independent de natura combinației chimice*, ceea ce sugerează că fotoelectronii X sunt smulși de pe straturile inferioare ale atomului. Doar energiile de legătură ale *electronilor profunzi* ai atomului sunt independente de legăturile chimice. Acestea influențează doar *electronii periferici*.

Tabel 5. 2.

Atom	Cs	Rb	K	Na	Li	Xe	Kr	Ar	Ne	He
$\lambda_i \left(\overset{\circ}{\text{A}} \right)$	3184	2968	2856	2412	2300	1022	885	787	575	504

c) Spectrul de absorbție X al unui anumit element are discontinuități pentru anumite frecvențe (fig. 5. 8), a căror poziție depinde foarte puțin de natura chimică a corpului studiat. Coeficientul de absorbție reprezentat pe ordonata din fig. 5. 12 este definit de relația:

$$\mu = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dz}. \quad (5.79)$$

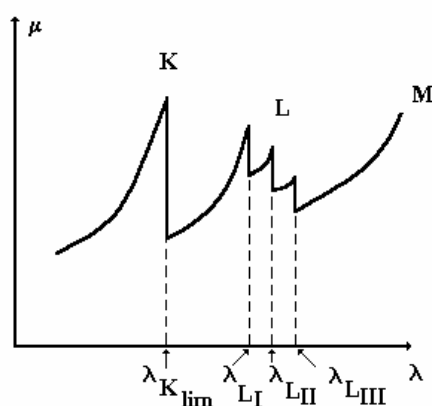


Fig. 5. 12. Spectrul de absorbție X.

În cazul efectului fotoelectric cu raze X ecuația Einstein (5.83) se scrie astfel:

$$h\nu = \mathcal{L}_{ext} + W_K + \frac{1}{2}mv_K^2 \quad (5.80)$$

unde \mathcal{L}_{ext} este lucrul de extracție, W_K este energia de ionizare corespunzătoare electronului de pe nivelul K (cel mai apropiat de nucleu), iar v_K este viteza electronului K. În realitate \mathcal{L}_{ext} (câțiva eV) $\ll W_K$ ($\sim 10^3$ eV), astfel că putem aproxima relația (5.80) sub forma:

$$h\nu \approx W_K + \frac{1}{2}mv_K^2 \quad (5.81)$$

sau

$$h(\nu - \nu_{K_{lim}}) \approx \frac{1}{2}mv_K^2 \quad (5.82)$$

unde

$$\nu_{K_{lim}} = \frac{W_K}{h}. \quad (5.83)$$

Electronul K, cel mai legat de atom, fiind cel mai apropiat de nucleu, nu poate fi scos din atom decât dacă $\nu > \nu_K$, ceea ce este în concordanță cu datele experimentale.

Valoarea $\nu_{K_{lim}} = \frac{W_K}{h}$ coincide cu prima frecvență a discontinuităților spectrului de absorbție X. Aceste concluzii sunt utile și la înțelegerea modului de distribuție a nivelelor energetice din atom și a tranzițiilor atomice (schimburilor energetice) între aceste nivele.

Efectul Auger. Efectul fotoelectric al razelor X crează *vacanțe* (locuri libere) în păturile interne ale atomului. Ca efect al rearanjării electronilor pe nivelele energetice pentru umplerea acestor vacanțe apare *efectul Auger*. Astfel, dacă energia fotonului incident este $h\nu$ relația lui Einstein (5.3) se scrie sub forma:

$$h(\nu - \nu_K) = \frac{1}{2}mv^2 \quad (5.84)$$

și apare o vacanță K (lipsa unui electron în pătura K). Această vacanță K este umplută de un electron L, creându-se o vacanță L. Electronul L, când trece pe pătura K, pierde energia:

$$W_{KL} = h(\nu_K - \nu_L). \quad (5.85)$$

Energia pierdută de electronul L este eliberată sub forma unui foton cu energia:

$$W_{KL} = h\nu_{KL}. \quad (5.86)$$

sau este transferată unui alt electron de pe pătura L, care este expulzat cu energia cinetică

$$W_c = W_{KL} - W_L = h(\nu_K - 2\nu_L). \quad (5.87)$$

Astfel, apare un *efect fotoelectric indirect*, adică fotonul incident provoacă emisia succesivă, de către același atom, a doi electroni, unul K și unul L, care generează efectul Auger. Procesul poate continua, prin umplerea vacanței L cu un electron M, ș. a. m. d. Dacă frecvența ν a fotonului incident este mai mică decât ν_K nu apare electronul K, dar poate apărea electronul L (electronul Auger). Din cele prezentate mai sus se constată că energia electronilor Auger nu depinde de frecvența fotonului incident ci de nivelele atomice ale atomului studiat. Efectul Auger constituie o metodă de studiu a nivelelor atomice.

5.2.2. Efectul Compton

Procesul de *împrăștiere (difuzie) a unui foton pe un electron (cvasi)liber* poartă numele de *efect Compton*. Rezultatul constă în modificarea frecvenței fotonului incident. În anul 1922 A. H. Compton a constatat prin metode spectroscopice, că atunci când un fascicul de radiații X cade pe o țintă, frecvența radiațiilor emergente depinde de unghiul de difuzie θ . Lungimea de undă a radiației emergente este întotdeauna mai mare decât cea a radiației incidente.

Dispozitivul experimental utilizat pentru punerea în evidență a efectului Compton este prezentat în fig. 5. 13, iar în fig. 5. 14 sunt sintetizate principalele rezultate. Ținând seama de rezultatele experimentale prezentate în fig. 5. 14 se pot trage următoarele concluzii:

- Pe lângă lungimea de undă λ_0 a fascicului incident mai apare în urma difuziei o radiație cu lungimea de undă $\lambda > \lambda_0$;
- Diferența $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = f(\theta)$, unde θ este unghiul de difuzie a fotonilor;
- Raportul dintre intensitatea radiației difuzate sub unghiul θ și intensitatea radiației care trece nedifuzată crește cu θ .

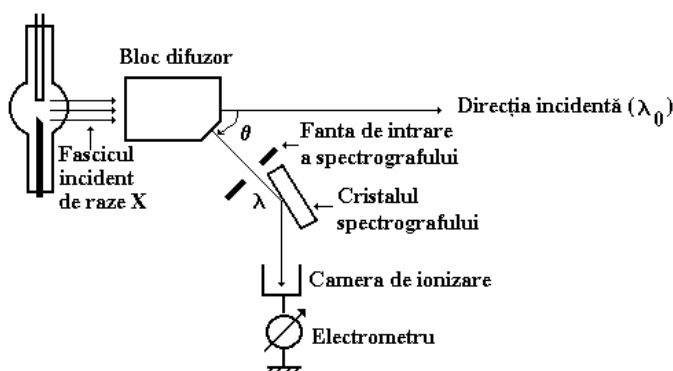


Fig. 5. 13. Schema bloc a dispozitivului experimental utilizat pentru punerea în evidență a efectului Compton.

Toate aceste rezultate experimentale pot fi explicate doar adoptând un model de ciocnire între fotonul incident și electronul *liber*. Fotonul fiind o particulă relativistă, legile de conservare ale energiei și impulsului trebuie scrise în cadrul teoriei relativiste. În fig. 5. 15 sunt reprezentate impulsurile fotonului și electronului înainte și după difuzie.

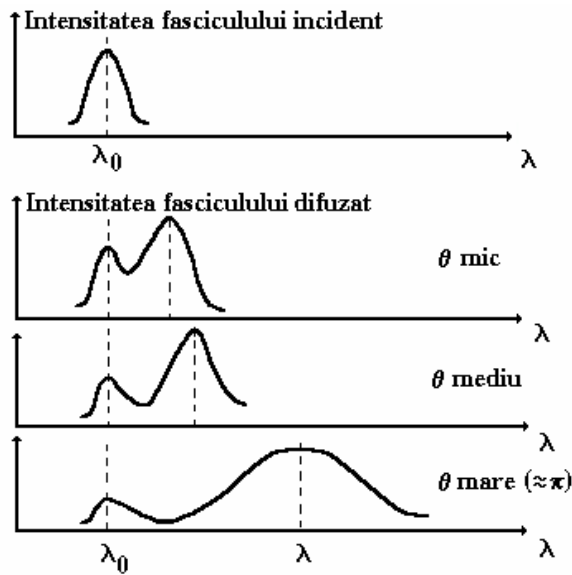


Fig. 5. 14. Dependența intensității fascicului difuzat de unghiul de difuzie θ .

Ținând cont că înainte de difuzie electronul este practic în repaus, legile de conservare ale energiei și impulsului se scriu sub forma:

$$h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu + c\sqrt{p^2 + m_0^2c^2} \quad (5.88)$$

$$\frac{h\vec{\nu}_0}{c} = \frac{h\vec{\nu}}{c} + \vec{p}. \quad (5.89)$$

Proiecțiile relației vectoriale (5.89) pe direcția impulsului fotonului incident (Ox) și pe o direcție perpendiculară (Oy) se scriu:

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos\theta + p \cos\varphi \quad (5.90)$$

$$0 = \frac{h\nu}{c} \sin\theta - p \sin\varphi. \quad (5.91)$$

Pentru a afla frecvența ν a fotonului emergent se ridică la pătrat relațiile (5.90) și (5.91) și se adună membru cu membru, iar în cazul când unghiul φ este mic se obține:

$$c^2 p^2 = h^2\nu_0^2 + h^2\nu^2 - 2h^2\nu\nu_0 \cos\theta. \quad (5.92)$$

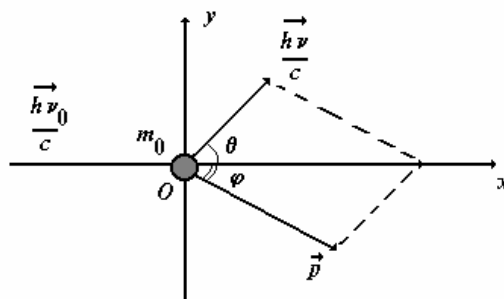


Fig. 5. 15. Diagrama impulsurilor fotonului și electronului înainte și după difuzie.

Ridicând la pătrat și relația (5.89) rezultă:

$$c^2 p^2 = h^2 v_0^2 + h^2 v^2 - 2h v_0 m_0 c^2 - 2h v m_0 c^2 - 2h^2 v v_0. \quad (5.93)$$

Egalând membrii dreپți ai relațiilor (5.92) și (5.93) rezultă:

$$h v v_0 (1 - \cos \theta) = (v_0 - v) m_0 c^2 \quad (5.94)$$

sau

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) = \frac{2h}{m_0 c} \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (5.95)$$

Ultima relație,

$$\Delta \lambda = \frac{2h}{m_0 c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (5.96)$$

explică primele două rezultate experimentale. În relațiile (5.95) și (5.96) $\Lambda_C = \frac{h}{m_0 c}$ poartă numele de *lungime de undă Compton* și încazul electronului are valoarea $\Lambda_C = 2,426 \cdot 10^{-12}$ m. Electronii de recul se deplasează după o direcție care face unghiul φ cu direcția incidentă, dată de:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{h v \sin \theta}{h v_0 - h v \cos \theta} = \frac{\operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}}{1 + \frac{h v_0}{m_0 c^2}}. \quad (5.97)$$

Energia cinetică a electronilor de recul este:

$$W_c = c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2} - m_0 c^2 = h(v_0 - v) = \frac{h v_0 (1 - \cos \theta)}{\frac{m_0 c^2}{h v_0} + 1 - \cos \theta}. \quad (5.98)$$

Existența fotoelectronilor de recul este pusă în evidență experimental studiind traiectoriile acestora în *camera Wilson*. Dacă

$$h v_0 \ll m_0 c^2, \quad (5.99)$$

adică electronul primește o energie foarte mică, relația (5.27) devine:

$$\operatorname{tg} \varphi = \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} \text{ sau } \varphi + \frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{2}. \quad (5.100)$$

Înlocuind (5.100) în relațiile (5.90) și respectiv (5.89) rezultă: $\frac{h v_0}{c} \approx \frac{h v}{c}$, relație care corespunde ciocnirii dintre o bilă ușoară (fotonul) și o sferă grea (electronul).

În camera Wilson *electronii Compton* pot fi deosebiți de *fotoelectroni*, produși în mod egal de razele X, prin faptul că fotoelectronii se deplasează după o direcție perpendiculară pe direcția de propagare a fotonilor inidenți (paralel cu vectorul intensitate câmp electric \vec{E} al undei incidente). Traiectoria fotonului difuzat nu este materializată în camera Wilson. Dar, se poate reconstitui drumul său unind punctul de pornire care este comun cu punctul de pornire al electronului Compton, cu punctul terminus care este comun cu punctul de pornire al fotoelectronului. În acest mod se poate determina unghiul θ . Observarea electronilor Compton a fost făcută simultan cu cea a fotonilor difuzați utilizând tehnicile de detecție și coincidență din fizica nucleară. În celălalt caz limită, când

$h\nu_0 > m_0c^2$, adică $\lambda_0 < \Lambda_C$ rezultă că $\Delta\lambda > \lambda_0$ și fotonul incident cedează cea mai mare parte din energia sa electronului.

5.3. Cuantificarea în sistemele atomice

5.3.1. Existența nucleului atomic. Experiența Rutherford asupra difuziei particulelor α

Astăzi acceptăm că *atomul* este compus dintr-un *nucleu* în care este concentrată întreaga *sarcină pozitivă* a atomului și *electroni*. *Fizica atomică* studiază proprietățile și structura atomilor precum și interacția radiației electromagnetice cu aceștia.

Înainte de efectuarea experienței Rutherford asupra difuziei particulelor α , exista *modelul atomic static*, elaborat de Joseph John Thompson în anul 1898. Conform acestui model electronul cu sarcina $-e$ se deplasează în interiorul unei sfere de sarcină $+e$ și rază r , sarcina pozitivă fiind repartizată uniform în interiorul sferei.

Experiența efectuată de Ernst Rutherford în anul 1911 neagă acest model arătând, în urma calculelor efectuate, că sarcina pozitivă a atomului este concentrată într-un volum mult mai mic decât cel al atomului. Astfel, considerând că particula A cu sarcina electrică Z_1e și masa m_1 se apropie cu viteza v la distanța b , (numită și *parametru de șoc*) de nucleul B cu sarcina Ze și masa $m \gg m_1$, (fig. 5. 16) traiectoria particulei A este curbată, în timp ce nucleul B rămâne fix (fig. 5. 17).

În fig. 5. 17 unghiul de deviație al particulei A (unghiul dintre asimptote) este notat cu φ . Din experiență se constată că traiectoria lui A este hiperbolică.

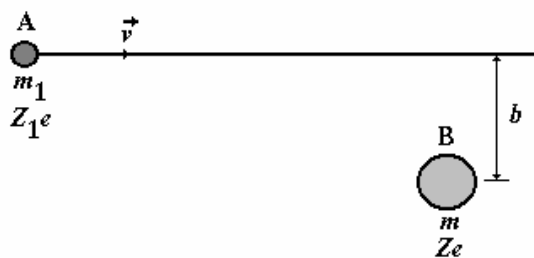


Fig. 5. 16. Reprezentarea schematică a ciocnirii dintre o particulă A și un nucleu B.

Astfel,

$$\varphi + 2\theta = \pi, \quad (5.101)$$

$$b = d \sin \theta, \quad a = d \cos \theta \quad (5.102)$$

$$p = a + d = d(1 + \cos \theta) = \frac{b(1 + \cos \theta)}{\sin \theta}. \quad (5.103)$$

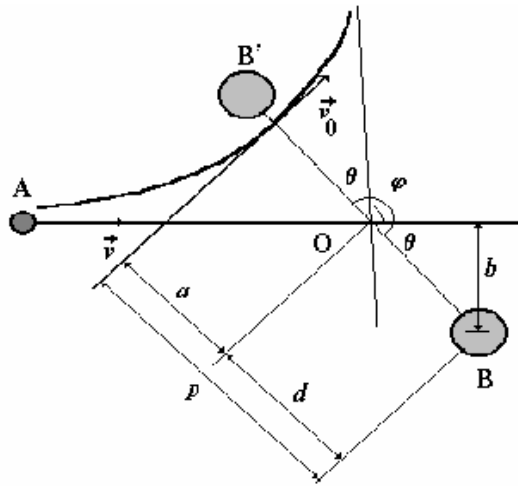


Fig. 5. 17. Deviația particulei A în urma ciocnirii cu nucleul B.

În cazul sistemului particulă-nucleu, legile de conservare ale energiei și respectiv momentului cinetic se scriu sub forma:

$$\frac{1}{2} m_1 v^2 + 0 = \frac{1}{2} m_1 v_0^2 + \frac{ZZ_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 p}, \quad (5.104)$$

$$vb = v_0 p. \quad (5.105)$$

Eliminând raportul $\frac{v_0}{v}$ între relațiile (5.104) și (5.105) rezultă:

$$\frac{v_0^2}{v^2} = 1 - \frac{2ZZ_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 p m_1 v^2} = \frac{b^2}{p^2}, \quad (5.106)$$

de unde

$$\frac{2ZZ_1 e^2 \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 b(1 + \cos \theta) m_1 v^2} = 1 - \frac{b^2 \sin^2 \theta}{b^2 (1 + \cos \theta)^2}, \quad (5.107)$$

iar

$$b = \frac{ZZ_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 m_1 v^2} \operatorname{tg} \theta = \frac{ZZ_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 m_1 v^2} \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2}, \quad (5.108)$$

deoarece

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2}. \quad (5.109)$$

Relația (5.108) permite calculul unghiului de deviație φ al particulei cu energia cinetică $\frac{1}{2} m_1 v^2$, având parametru de șoc inițial b . E. Rutherford a folosit rezultatul (5.108) pentru a analiza ciocnirea unei particule α cu un nucleu greu. El a considerat că particulele α sunt sfere dure cu raza a , iar nucleele sunt de asemenea sfere dure și imobile cu raza b (fig. 5. 18). Particulele care pot lovi nucleul sunt situate într-un cilindru de revoluție de axă Ox și rază $(a + b)$, a cărui secțiune dreaptă este aria

$$\sigma = \pi(a + b)^2. \quad (5.110)$$

Notând cu N_p numărul total de proiectile trimise în cursul unei experiențe, ansamblul acestora formează un cilindru paralel cu axa Ox , de secțiune S și decupează în mediul țintă un volum limitat conținând un număr total de particule țintă egal cu N_t .

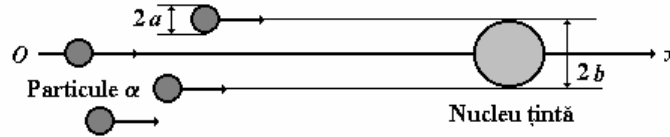


Fig. 5. 18. Reprezentarea schematică a ciocnirii dintre particulele α și nucleul țintă.

Presupunând că proiectilele incidente sunt repartizate uniform în fascicul, adică numărul celor care suferă o ciocnire N_c este proporțional cu volumul celor N_t cilindri de revoluție de secțiune σ . Mai exact, raportul dintre numărul de particule care suferă o ciocnire și numărul proiectilelor, $\frac{N_c}{N_p}$, este egal cu raportul dintre volumele celor N_t cilindri de revoluție și volumul fasciculului întreg, adică:

$$\frac{N_c}{N_p} = \frac{\sigma N_t}{S} \cdot \frac{l}{l} = \frac{\sigma N_t}{S}. \quad (5.111)$$

Notând cu n numărul de ținte din unitatea de volum și cu l grosimea mediului țintă, paralelă la Ox rezultă că:

$$N_t = nSl \quad (5.112)$$

și

$$\frac{N_c}{N_p} = \sigma nl. \quad (5.113)$$

Raportul (5.113) are semnificația unei *probabilități de ciocnire*. Notând cu D debitul particulelor din fascicul, adică numărul de proiectile care traversează secțiunea dreaptă egală cu unitatea, în unitatea de timp și cu t durata experienței, rezultă:

$$N_p = DtS \quad (5.114)$$

și probabilitatea de ciocnire cu o țintă devine:

$$\frac{N_c}{N_t} = \sigma Dt. \quad (5.115)$$

Relațiile (5.113) și (5.115) pot fi verificate experimental. Experimental se pot obține particule monocinetice (cu aceeași viteză). Numărul de proiectile care traversează într-o secundă un element de suprafață dS al secțiunii drepte al fasciculului este NdS . Se consideră că toate proiectilele ale căror traiectorii incidente (înainte de difuzie) traversează o coroană circulară centrată pe țintă, cuprinsă între cercurile de rază b și $b + db$ și de suprafață

$$d\sigma = 2\pi b db. \quad (5.116)$$

Aceste proiectile sunt difuzate după direcții cuprinse în unghiul solid definit de unghiurile plane φ și $\varphi + d\varphi$ (fig. 5. 19), expresia acestuia fiind $2\pi \sin \varphi d\varphi$.

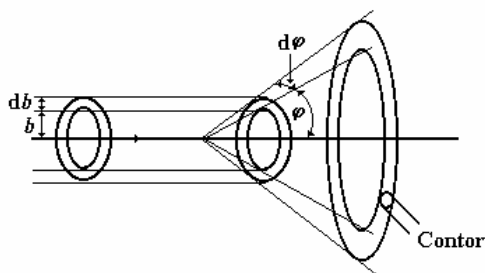


Fig. 5. 19. Difuzia proiectilelor după direcții cuprinse în unghiul solid definit de unghiurile plane φ și $\varphi + d\varphi$.

Secțiunea eficace, $d\sigma$ a procesului de difuzie a proiectilelor în unghiul cuprins între φ și $\varphi + d\varphi$ este proporțională cu unghiul solid $d\Omega$. Diferențind pe σ în raport cu Ω se obține *secțiunea diferențială* a procesului de difuzie după traiectorii deviate cu unghiul φ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin \varphi} \frac{db}{d\Omega} = \frac{2\pi b db}{2\pi \sin \varphi d\varphi}. \quad (5.117)$$

Cunoscând debitul de proiectile, D la traversarea suprafeței egală cu unitatea se poate calcula numărul de proiectile care traversează într-o secundă secțiunea eficace $d\sigma$:

$$dN_1 = D d\sigma = D \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (5.118)$$

iar numărul de particule primite într-o secundă de contor se obține înmulțind dN_1 cu $n l S$, adică

$$dN = n l S dN_1 = n l S D d\sigma = n l S D \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (5.119)$$

Din relația (5.119) se poate obține o măsură experimentală a secțiunii diferențiale eficace:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{n l S D} \cdot \frac{dN}{d\Omega} \quad (5.120)$$

unde $d\Omega$ este unghiul solid sub care se vede fereastra detectorului. Astfel, relația (5.117) permite calculul teoretic al secțiunii diferențiale eficace plecând de la o anumită energie de interacție presupusă pentru interacția particulă proiectil-nucleu țintă, iar relația (5.20) permite determinarea experimentală a aceleiași secțiuni eficace plecând de la măsurarea numărului de particule difuzate. Din compararea celor două valori se pot trage concluzii asupra valabilității ipotezei făcute pentru energia de interacție, secțiunea diferențială făcând legătura între teorie și experiență. În cazul particulelor α (nuclee de heliu cu $Z_1 = 2$) înlocuind relația (5.108) în (5.117) rezultă:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left(\frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 \cdot \frac{1}{2} m_1 v^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}}. \quad (5.121)$$

Măsurătorile efectuate de H. Geiger și E. Marsden au verificat calculele lui Rutherford care sunt conținute în relația (5.121). Astfel, este verificată atât ipoteza

nucleului cvasipunctual cât și valabilitatea *modelului atomic Rutherford (planetar clasic)*, dovedindu-se că $W(r) = \frac{C}{r}$. Pentru parametrul de șoc s-a găsit valoarea de 10^{-14} m.

În concluzie, nucleul este constituit din sarcina pozitivă a atomului și are masa concentrată într-un volum de $10^{12} \div 10^{15}$ ori mai mic decât volumul atomului. Verificările experimentale ale legii $\frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}}$ conduc la concluzia că aceasta nu mai este adevărată

pentru unghiuri de difuzie de ordinul lui π . Aceasta înseamnă că pentru b foarte mic nu mai este importantă *interacția coulombiană* ci devine importantă o altă interacție și anume cea tare, exprimată prin *forțe nucleare* care au o *intensitate mare* și o *rază de acțiune mică*.

5.3.2. Nivele de energie ale electronilor din atomi

a) Ciocniri electroni-atomii

Ciocniri cu electroni lenți. Potențialul de ionizare. Experiența Lenard. În anul 1902 P. Lenard a pus în evidență experimental *nivelele de energie ale atomilor* efectuând următoarele măsurări. El a folosit o triodă care conținea vapori de mercur la presiune foarte scăzută. Pentru ca electronii să nu sufere nici o ciocnire între filament, F și grilă, G (fig. 5. 20) trioda a fost construită în așa fel încât distanța dintre grilă și filament era foarte mică în raport cu distanța dintre grilă și anod. Potențialul plăcii este negativ în raport cu filamentul și nici un electron nu ajunge la placa P (anodul triodei).

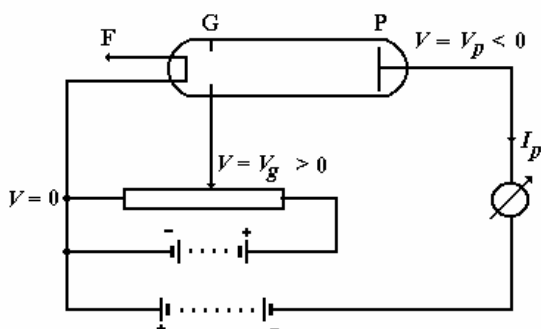


Fig. 5. 20. Montajul experimental în cazul experienței Lenard.

Lenard a măsurat $I_p = f(V_g)$ și a obținut rezultatul prezentat în fig. 5. 21. Se observă că $I_p = 0$ pentru $V_g < 0$ și $I_p > 0$ și crește foarte mult pentru $V_g > 10$ V.

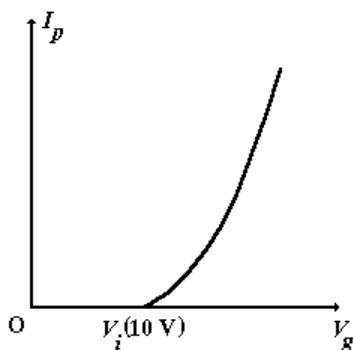


Fig. 5. 21. Caracteristica curent-tensiune în cazul experienței Lenard.

Deoarece placa nu poate colecta decât ionii pozitivi de mercur se observă că aceștia se formează doar dacă electronul emis de filament are o viteză corespunzătoare cel puțin energiei de 10 eV. Aceasta este chiar energia de legătură a electronului cel mai puțin legat de atomul de mercur (*electronul de valență*). Această *energie de ionizare* poate fi scrisă sub forma:

$$W_{ionizare} = eV_{ionizare} = \frac{1}{2}mv^2. \quad (5.122)$$

În concluzie electronii din atomi pot primi doar o energie mai mare decât $W_{ionizare}$. Acest fapt dovedește că electronii sunt legați de atom.

Potențialul de rezonanță. Experiența Franck-Hertz. În anul 1913 J. Franck și G. Hertz au folosit aceeași triodă, dar cu grila foarte apropiată de placă (fig. 5. 22).

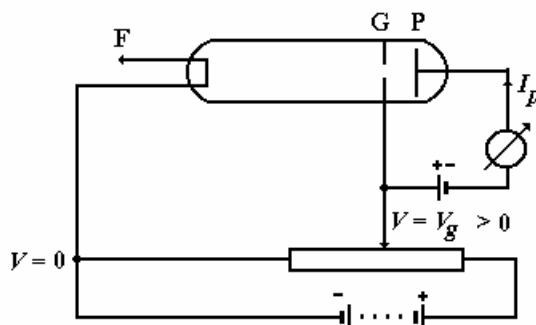


Fig. 5. 22. Montajul experimental în cazul experienței Franck-Hertz.

Între grilă, G și placă, P este aplicată o tensiune $V = V_p - V_g \approx 0$. În această experiență curentul detectat de placă este un curent electronic, iar curba $I_p = f(V_g)$ este caracteristica unei diode în prezența atomilor de mercur (fig. 5. 23). Din curba $I_p = f(V_g)$ se observă că pentru o anumită valoare a potențialului de grilă ($V_g = V_r$) ciocnirea dintre electron și atomul de mercur devine inelastică și în urma ciocnirii electronul își pierde energia (curentul I_p scade). Un astfel de electron nu mai ajunge la placă, deoarece nu poate învinge potențialul V . Dacă $V_g = 2V_r$ un electron suferă două ciocniri succesive cu doi atomi. Pentru $0 < V_g < V_r$ și $V_r < V_g < 2V_r$ electronul nu schimbă energia cu atomii ce care se ciocnește. Rezultatul experienței poate fi interpretat pe baza ipotezei că atomul poate prelua energie de la electron doar într-o cantitate bine determinată: $W_r = eV_r$. Experiența arată că în momentul în care atomul preia de la electron o energie de 4,9 eV (în cazul mercurului), acesta emite radiații cu lungimea de undă $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Faptul că electronul poate să cedeze atomului o energie mai mică decât W_r confirmă ipoteza făcută de N. Bohr asupra nivelelor de energie distribuite discontinuu. De asemenea, faptul că radiația emisă de atom apare simultan cu scăderea curentului evidențiază că aceste nivlele de energie sunt caracterizate de o durată de viață scurtă.

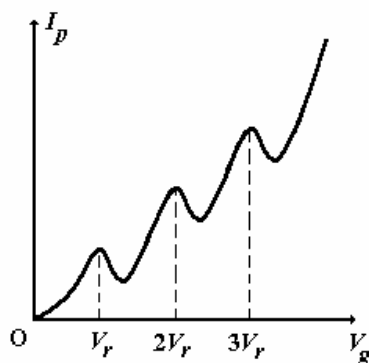


Fig. 5. 23. Caracteristica curent-tensiune în cazul experienței Franck-Hertz.

Aceste rezultate pot fi explicate ținând cont că în urma ciocnirilor inelastice cu electroni, atomii primesc energia de la aceștia și ajung în starea excitată de energie W_2 , de unde revin direct pe nivelul fundamental (dacă nu există nivele intermediare) de energie W_1 , fotonii emiși având energia:

$$h\nu_r = \frac{hc}{\lambda_r} = W_2 - W_1 = eV_r. \quad (5.123)$$

b) Ciocniri cu electroni rapizi. Spectre de raze X. Razele X sunt generate sub acțiunea electronilor rapizi în *tuburile Röntgen* (fig. 5. 14). În astfel de tuburi, în fața catodului se așează o placă metalică și prin bombardarea acestei plăci cu electroni se generează razele X. Energia de excitare a electronilor este cuprinsă în intervalul $(10^5 \div 10^6)$ eV.

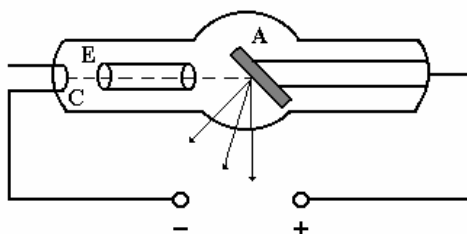
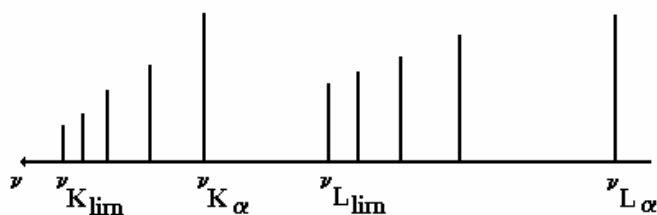


Fig. 5. 24. Reprezentarea schematică a tubului Röntgen.

Spectrele de raze X obținute prezintă următoarele caracteristici (electrodul cilindric E este folosit pentru focalizarea fasciculului electronic):

a) Spectrul unui element oarecare cuprinde *grupe de linii* K, L, M, ... foarte net separate între ele (fig. 5. 25). Aceste grupe formează *serii* care se termină în partea lungimilor de undă scurte la o *frecvență limită*. Astfel, apare grupa K în care se află liniile $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots, K_{lim}$, intensitatea liniilor scăzând spre K_{lim} .

b) Spectrul X al unui element nu depinde de natura legăturilor chimice dintre atomii corpului în care se află elementul. Deci, ca și în cazul efectului fotoelectric al radiațiilor X intervin electronii din *păturile profunde* ale atomilor.



ig. 5. 25. Spectru de raze X caracteristic (spectru de linii).

c) În procesul de bombardare cu un fascicul electronic, atomul primește energie de la electroni și trece pe un nivel energetic excitat, iar excesul de energie este pierdut de atom sub forma unor cuante X, caracteristice atomului care ia parte la procesul de ciocnire atmo-electron. Experiențele de producere a razelor X conduc la ideea că electronii se grupează în atom pe *nivele de energie* în așa fel încât aceste nivele sunt *saturate*. Un electron nu poate trece de pe un nivel saturat pe altul, dar poate trece de pe un nivel saturat pe un nivel pe care s-a creat o *vacanță*. Se mai constată că în atom există *nivele de energie virtuale*, care nu sunt în mod normal ocupate. Un electron poate trece provizoriu pe un astfel de nivel de unde revine pe nivelul de pe care a plecat fie direct, fie în cascadă emițând fotoni cu frecvențe diferite. Conversia energiei electronice în energie electromagnetică (fotoni optici sau X) se face după relația Planck-Bohr:

$$W_m - W_n = h\nu_{nm} \quad (5.124)$$

Radiația de frânare. La producerea razelor X pe lângă *radiația caracteristică* se produce și *radiația de frânare*, care apare în urma frânării puternice a electronilor în anticatod (fig. 5. 9). Virtual, întreaga energie a electronilor accelerați în câmpul dintre catod și anticatod este preluată de anticatod în urma frânării puternice a acestora în materialul anticatodului. Această energie este eliberată sub formă de unde electromagnetice (radiație de frânare).

Studiul experimental al radiației de frânare arată că apare o valoare a lungimii de undă, care depinde de tensiunea de accelerare U (fig. 5. 26). Această concluzie nu poate fi explicată decât pe baza naturii cuantice a radiației. Într-adevăr dacă radiația de frânare este produsă datorită energiei pierdută de un electron când acesta este decelerat, atunci cuanta emisă $h\nu$ nu poate depăși energia unui electron, adică:

$$h\nu \leq eU \quad (5.125)$$

și frecvența radiației nu poate depăși valoarea

$$\nu_{\max} = \frac{eU}{h}, \quad (5.126)$$

căreia îi corespunde lungimea de undă limită:

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eU} = \frac{12390}{U(V)} \left(\overset{\circ}{\text{A}} \right). \quad (5.127)$$

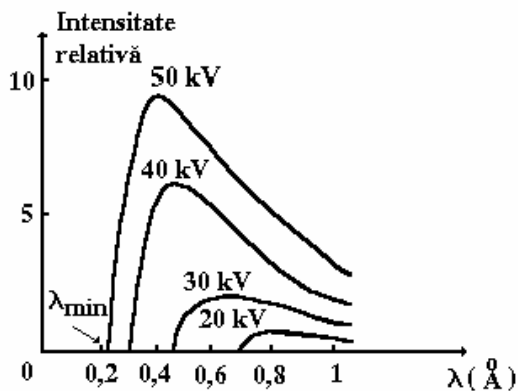


Fig. 5. 26. Spectrul radiației X de frânare (spectru continuu) pentru diferite valori ale potențialului de accelerare.

Radiația Cerenkov. În anul 1934 P. A. Cerenkov a arătat că nu numai sărurile minerale ci și lichidele pure emit radiația luminoasă când sunt iradiate cu substanțe radioactive. El a constatat că toate lichidele cercetate emit radiații cu aproximativ aceeași intensitate și radiația luminoasă are în mod sensibil aceeași compoziție spectrală.

În anul 1937 I. M. Frank și I. E. Tamm au explicat acest fenomen presupunând că particula radioactivă traversează un mediu cu indicele de refracție n în linie dreaptă și cu viteza constantă v . Unda electromagnetică emisă de particula în mișcare polarizează electric atomii a căror sarcini electrice intră în oscilație și aceștia la rândul lor emit unde electromagnetice care sunt în relație de fază definită cu unda emisă de particula aflată în mișcare. Astfel, apare un număr infinit de surse S_1 (fig. 5. 27), care emit cu o întârziere

$\Delta t = \frac{x}{v}$ față de sursa S , care este particula în mișcare.

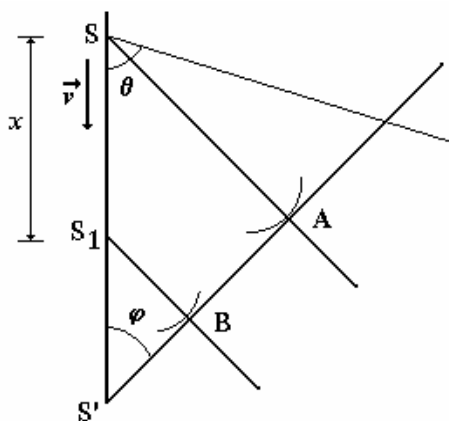


Fig. 5. 27. Reprezentarea schematică a efectului Cerenkov.

Undele sferice emise de diferitele surse punctuale de tipul S_1 sunt tangente la un con care are unghiul din vârf egal cu φ . Din fig. 5. 12 se observă că:

$$SS' = v\Delta t = \frac{v}{c}c\Delta t \quad (5.128)$$

unde $SA = \frac{c}{n} \Delta t$, $n = \frac{c}{v_f}$ este indicele de refracție și v_f este viteza de fază a unde electropmagnetice în mediu. Emisia luminoasă are loc în conul de unghi θ :

$$\cos \theta = \sin \varphi = \frac{SA}{SS'} = \frac{1}{\frac{v}{c} n}, \quad (5.129)$$

deoarece ABS' este planul tangent la frontul de undă, deci perpendicular pe direcțiile de propagare SA și S_1B . Din relația (5.129) rezultă că $vn/c > 1$, adică $v > c/n$ pentru a apărea efectul. S-a obținut rezultatul conform căruia viteza electronului trebuie să fie mai mare decât viteza de fază a undelor electromagnetice în mediul respectiv. Acest fapt este posibil doar dacă electronul are o viteză foarte mare și între electron și atomii mediului au loc ciocniri cu transfer slab de energie.

Observație. Rezultatul $v > c/n$ nu contravine principiilor teoriei relativității restrânse deoarece conform acestor principii viteza de grup (viteza de propagare a energiei electromagnetice) nu poate fi atinsă și depășită de particulele cu masa de repaus nenulă, în timp ce referitor la viteza de fază nu se precizează nimic.

c) Spectroscopia atomică. Spectroscopia studiază radiațiile emise de atomi sau molecule când în *păturile* acestora au loc perturbații.

Spectroscopia optică. Studiile inițiale s-au făcut pentru radiațiile emise de hidrogenul gazos prin care trece un curent electric. Atomul de hidrogen este atomul cel mai ușor, care ocupă prima poziție din tabelul periodic al elementelor. Spectrul radiațiilor electromagnetice emise de hidrogenul atomic în stare gazoasă este un *spectru de linii*. În anul 1885 studiind acest spectru de linii, Balmer a constatat că lungimile de undă ale liniilor hidrogenului din spectrul vizibil verifică relația:

$$\lambda = \lambda_e \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (5.130)$$

unde $n \geq 3$, $\in Z$, iar λ_e este o constantă. *Formula Balmer* (5.130) se poate scrie:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (5.131)$$

unde $R = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ este *constantă Rydberg*. Ritz observă că formula Balmer scrisă sub forma (5.131) frecvența unei linii $\left(\nu = \frac{c}{\lambda} \right)$ poate fi scrisă ca diferența a doi termeni pe care i-a numit *termeni spectrali* $\left(\frac{cR}{2^2} \right)$ și respectiv $\left(\frac{cR}{n^2} \right)$. Astfel, se poate scrie:

$$\nu_{nk} = T_n - T_k. \quad (5.132)$$

Relația (5.132) stă la baza *analizei spectrale* care reprezintă un mijloc de determinare a nivelelor de energie ale atomilor. Astfel, pe baza *principiului Ritz* se poate generaliza formula Balmer pentru întregul spectru al hidrogenului (nu numai în vizibil):

$$\nu_{nk} = cR \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (5.133)$$

unde k și n sunt două numere întregi cu condiția ca $n \geq k + 1$. Diferitele valori ale lui k definesc *seriile spectrale* formate din *linii*, care sunt definite de n . Astfel, pentru $k = 1$, $n \geq 2$ se obțin liniile din seria Lyman; pentru $k = 2$, $n \geq 3$ cele din seria Balmer; pentru $k = 3$, $n \geq 4$ cele din seria Paschen; pentru $k = 4$, $n \geq 5$ cele din seria Brackett; pentru $k = 5$, $n \geq 6$ cele din seria Pfund; pentru $k = 6$, $n \geq 7$ cele din seria Pikerling. Nivelele energetice ale hidrogenului atomic, grupate în serii sunt prezentate în fig. 5. 28. Numărul întreg n , caracteristic nivelului de energie W_n poartă numele de *număr cuantic principal*, iar W_n poate fi scris sub forma:

$$W_n = -h \frac{Rc}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (5.134)$$

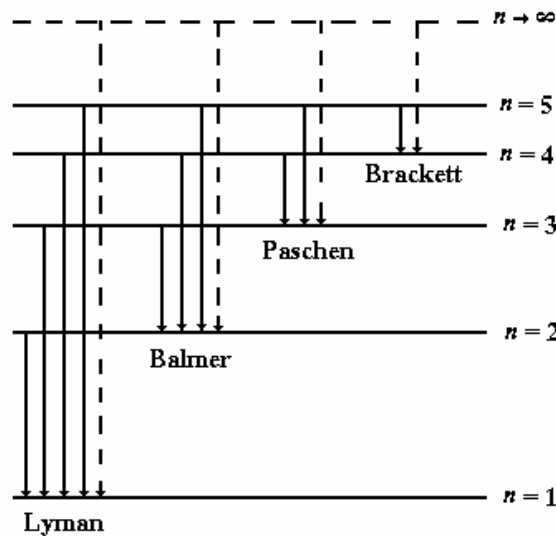


Fig. 5. 28. Reprezentarea schematică a nivelelor energetice ale hidrogenului atomic.

Atomul de hidrogen are un singur electron care ocupă în condiții normale nivelul fundamental ($n = 1$), iar celelalte nivele sunt vide. Acestea sunt ocupate, ca urmare a excitației atomului atâta timp cât durează *timpul de viață* al atomului. Rezultă că limita seriei Lyman corespunde fenomenului de ionizare de pe starea fundamentală. Astfel,

$$W_i = h\nu_{Lyman, \lim} \quad (5.135)$$

și din principiul de combinare a lui Ritz rezultă:

$$\nu_{L \lim} = \nu_{B \lim} + \nu_{L \alpha} = \frac{W_i}{h}. \quad (5.136)$$

Dacă energia W_0 a electronului incident este mai mare ca W_i , electronul atomului este expulzat cu energia cinetică $\frac{1}{2}mv^2$, adică:

$$W_0 = W_i + \frac{1}{2}mv^2 \quad (5.137)$$

Invers, un electron care are energia cinetică $\frac{1}{2}mv^2$ poate fi captat direct pe orbita cu $n = 1$ și energia eliberată sub formă de radiația electromagnetică în domeniul vizibil este egală cu:

$$h\nu = W_i + \frac{1}{2}mv^2 = h\nu_{L_{\text{lim}}} + \frac{1}{2}mv^2. \quad (5.138)$$

Atomul se află în mod natural în starea fundamentală și datorită unor cauze externe, în urma absorbției de energie, trece în stări cu energie mai mare (*stări excitate*). Atomul excitat tinde să revină *spontan* în starea fundamentală, fie în *casadă* (prin stări de energie inferioare), fie *direct*. În ultimul caz atomul emite o *linie de rezonanță*.

Spectroscopia X. Spectrele de absorbție de raze X se obțin trimițând radiația de excitare a anticatodului pe un cristal rotitor și detectând cu o placă fotografică spectrul obținut. Spectrele de raze X dau direct *nivelele de energie de legătură* a electronului pe diferite nivele atomice: W_K, W_L, W_M, \dots , adică termenii spectrali ai *electronilor interni*.

Studiind aceste spectre, *Moseley* găsește următoarea lege experimentală (fig. 5. 29):

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma), \quad (5.139)$$

unde σ este un *coeficient de ecranare*, care se datorește câmpurilor create de electronii aflați între nucleu și electronul de pe un nivel superior. Se constată că $\sigma_K < \sigma_L < \sigma_M$ etc.

Panta dreptei din fig. 5. 29 depinde de pătura electronică (K, L, M, ...).

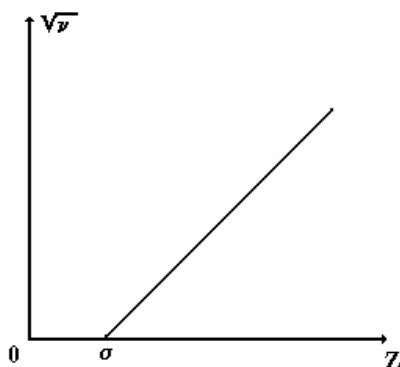


Fig. 5. 29. Reprezentarea grafică a legii Moseley (relația (5.139)).

Ccoeficientul de absorbție al radiațiilor X, este dat de relația:

$$\mu = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx}, \quad (5.140)$$

unde I reprezintă intensitatea radiației și x este distanța parcursă prin mediu. *Spectrele de emisie X* au frecvențele date de principiul de combinare Ritz:

$$\nu_{nk} = T_n - T_k = \frac{Rc(Z - \sigma_k)^2}{k^2} - \frac{Rc(Z - \sigma_n)^2}{n^2}, \quad (5.141)$$

datorită legii Moseley. În cazul *atomilor grei*, când $\sigma_k, \sigma_n \ll Z$ rezultă:

$$\nu_{nk} = RcZ^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (5.142)$$

iar dacă valorile coeficienților de ecranare sunt apropiate ($\sigma_k = \sigma_n$), relația (5.41) devine:

$$v_{nk} = Rc(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (5.143)$$

Spectrele de raze X au condus la două concluzii foarte importante în fizica cuantică:

a) numărul de electroni cu aceeași energie de legătură este limitat, ceea ce sugerează că *păturile electronice profunde* ale atomilor grei sunt toate pline (*complet ocupate*);

b) noțiunea de *număr cuantic principal*, n și *formula Bohr a energiei cuantificate*:

$$W_n = -h \frac{Rc}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (5.144)$$

5.3.3. Teoria semiclassicală a atomului

Teoria Bohr. Legile experimentale găsite pentru spectrul hidrogenului pot fi ușor interpretate deoarece atomul de hidrogen are un singur electron. Această interpretare a fost dată în anul 1913 de Niels Bohr. *Modelul atomic Bohr (cuantificat)* deși azi nu mai este satisfăcător, merită a fi prezentat datorită simplității sale, reprezentând un exemplu bun despre ceea ce în fizică se numește *model*. Câmpul electrostatic al nucleului, în care se află electronul, fiind un *câmp central (energia potențială $U(r) = \frac{C}{r}$) traiectoria electronului este o conică de gradul doi*. Bohr a ales a priori traiectoria cea mai simplă, adică cea *circulară*.

Condiția de cuantificare a momentului cinetic. Alegerea *traiectoriei circulare* a impus o relație între *energia totală* și *momentul cinetic* $L = mvr$ al electronului în mișcarea sa pe traiectoria în jurul nucleului.

Energia potențială electrostatică a electronului cu masa m și sarcina electrică $(-e)$ aflat la distanța r în câmpul electrostatic al nucleului cu sarcina Ze este:

$$U(r) = -\int_0^r F dr = -\int_0^r \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) dr = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (5.145)$$

Din condiția ca mișcarea pe cerc să fie staționară:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (5.146)$$

rezultă expresia momentului cinetic:

$$L = mvr = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 v}. \quad (5.147)$$

Ținând seama de relația (5.147) se poate calcula viteza electronului

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 L} \quad (5.148)$$

și energia totală corespunzătoare

$$W = T + U = \frac{1}{2}mv^2 + U(r) = \frac{1}{2}m \frac{Z^2 e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 L^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 L^2} \quad (5.149)$$

unde s-a înlocuit

$$r = \frac{L}{mv} = \frac{4\pi\epsilon_0 L}{mZe^2}. \quad (5.150)$$

Notând cu n și k două stări atomice particulare și ținând seama de relația (5.44) rezultă:

$$W_k - W_n = \frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{L_n^2} - \frac{1}{L_k^2} \right) = hv_{nk} = \frac{hc}{\lambda_{nk}} = Rhc \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right). \quad (5.151)$$

Pentru ca relația (5.51) să fie adevărată trebuie făcută următoarea ipoteză: valorile momentului cinetic, L_n corespunzătoare stării cu energia, W_n trebuie să fie multipli întregi ai unei constante (cuantă de moment cinetic). Ținând seama de valorile numerice experimentale, N. Bohr a făcut ipoteza că:

$$L_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (5.152)$$

care reprezintă ipoteza de *cuantificare a momentului cinetic* iar \hbar apare ca fiind *cuanta de moment cinetic*. Aceasta este *prima ipoteză Bohr*.

Înlocuind relația (5.152) în (5.151) se obține expresia *constantei Rydberg*:

$$R = \frac{me^4}{64\pi^2 \epsilon_0^2 ch^3} = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (5.153)$$

Cu ajutorul acestui model se poate justifica *semnul negativ al energiei unei stări electronice din atom și energia de zero*, care corespunde electronului aflat la infinit de nucleu cu viteza nulă, adică atomului ionizat. Lungimea de undă limită a fiecărei serii se obține pentru $k \rightarrow \infty$, ceea ce corespunde tranziției în care un atom ionizat inițial se reîntoarce pe nivelul n corespunzător seriei. *Starea cea mai stabilă* este starea cu *energia minimă* obținută pentru $n = 1$; aceasta este *starea fundamentală*. Toate radiațiile din seria

Lyman sunt radiații de rezonanță. Lungimea de undă a seriei Lyman $\lambda_{L_{\text{lim}}} = 912 \text{ \AA}$ corespunde unei tranziții între starea ionizată și starea fundamentală în care se află atomul în mod natural. Energia pusă în joc în această tranziție este egală cu energia minimă ce trebuie furnizată atomului pentru a-l ioniza, adică energia de ionizare $W_i = eV_i$. Se observă că:

$$-W_1 = Rhc = \frac{hc}{\lambda_{\text{lim}}} = eV_i. \quad (5.154)$$

Valorile numerice aflate pentru R și $\lambda_{L_{\text{lim}}}$ permit regăsirea valorii potențialului de ionizare pentru hidrogen: $V_i = 13,6 \text{ V}$. Se verifică din nou că lungimea de undă limită $\lambda_{L_{\text{lim}}}$ este chiar lungimea de undă de prag pentru fotoionizarea aceluiași atom.

Conform relației (5.51) un atom poate emite sau absorbi doar fotoni a căror energie hv_{nk} este egală cu diferența dintre două nivele energetice ale atomului. *Electronul în mișcare pe o orbită în jurul nucleului nu emite și nu absoarbe energie*, aceasta constituind cea de-a doua ipoteză Bohr.

Calculul parametrilor caracteristici ai mișcării circulare. Ținând cont de condiția de cuantificare a momentului cinetic (5.152) se pot calcula diferite mărimi care caracterizează mișcarea circulară a electronului în jurul nucleului. Calculele se vor efectua păstrând *numărul atomic* Z în vederea unor generalizări ulterioare. *Viteza electronului* se poate calcula din relația (5.148) sub forma:

$$v_n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 L_n} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{1}{n}, \quad (5.155)$$

de unde se obține:

$$\frac{v_n}{c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \cdot \frac{Z}{n} = \alpha \cdot \frac{Z}{n}, \quad (5.156)$$

unde $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137,04}$, este o constantă adimensională, numită *constanta de structură fină* și reprezintă o măsură a intensității interacției electromagnetice. În cazul electronului atomului de hidrogen, $Z = 1$ și $v \ll c$, ceea ce justifică calculele făcute fără a ține cont de efectele relativiste. *Energia totală* a mișcării are expresia:

$$\begin{aligned} W_n &= \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \\ &= -\frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -m_0 c^2 \frac{\alpha^2}{2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -Rhc \cdot \frac{Z^2}{n^2} \end{aligned} \quad (5.157)$$

unde $m_0 c^2$ este *energia de repaus a electronului*, iar pentru $Z = 1$ și $n = 1$ se regăsește energia stării fundamentale a hidrogenului: $W_1 = -13,6$ eV. Constanta Rydberg este:

$$R = \frac{m_0 c}{h} \cdot \frac{\alpha^2}{2}, \quad (5.158)$$

relație care conține doar constante. *Diametrul orbitei* este:

$$d_n = 2r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{2\hbar\alpha}{me^2} \cdot \frac{n\alpha}{Z} = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar c}{e^2} \cdot \frac{2\hbar}{mc} \cdot \frac{n^2}{Z} = \frac{\Lambda_C}{\pi\alpha} \cdot \frac{n^2}{Z}, \quad (5.159)$$

unde Λ_C este lungimea de undă Compton. Pentru hidrogen în starea fundamentală

$$d_{1H} = \frac{\Lambda_C}{\pi\alpha} = 10^{-10} \text{ m}, \quad (5.160)$$

Frecvența de rotație a electronului este dată de relația:

$$f_n = \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{mZ^2 e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^3} \cdot \frac{1}{n^3} = -\frac{2W_n}{hn} = \frac{4\pi\nu_n}{n}, \quad (5.161)$$

unde $\nu_n = \frac{W_n}{h}$ este *frecvența limită a seriei spectrale* definită de nivelul W_n .

5.3.4. Spinul electronului. Experimentul Stern-Gerlach

Ipoteza spinului electronului. Experiența a arătat că metalele alcaline au linii cu *structură de dublet*. De exemplu, *linia D (galbenă) a sodiului* este un dublet a cărui componente sunt

separate printr-un interval de 6 \AA (cele două linii au lungimile de undă de $588,9953 \text{ nm}$ și respectiv $589,5930 \text{ nm}$). Pentru a ieși din impasul imposibilității explicării teoretice a existenței dubleților metalelor alcaline, W. Pauli a formulat într-un mod prudent și confuz o nouă ipoteză conform căreia *structura de dubleți a spectrelor metalelor alcaline este rezultatul naturii duale a proprietăților cuantice ale electronului, care nu pot fi*

interpretate clasic. În realitate, ipoteza Pauli se reduce la descrierea stării electronului cu ajutorul unui nou număr cuantic suplimentar.

În dezvoltarea acestei idei un pas important a fost făcut de fizicienii J. Uehlenbeck și S. Goudsmidt, care au înlocuit formularea confuză de *natură duală* printr-o reprezentare a rotației electronului în jurul axei proprii, numită mișcare de *spin* (în limba engleză *to spin* înseamnă *a se roti*). Astfel, se atribuie și mișcării de spin un moment cinetic \vec{s} , ale cărui valori sunt cuantificate $s = \pm \frac{\hbar}{2}$, care corespund celor două posibilități de rotație a electronului în jurul axei proprii, în ambele sensuri. Deci, *vectorul moment cinetic de spin* are o singură direcție, cea a axei de rotație, dar două sensuri diferite. Această direcție este perpendiculară pe planul orbitei și în consecință, prin introducerea mișcării de spin a electronului se acceptă că traiectoria acestuia este spațială. Din acest motiv relația $s = \pm \frac{\hbar}{2}$, poartă numele și de *condiția de cuantificare spațială*. Dacă se notează cu Oz axa normală la planul orbitei eliptice, rezultă că numărul proiecțiilor posibile pe această axă a momentului cinetic este egal cu 2.

Electronul în mișcarea sa de spin reprezintă un curent electric circular căruia îi corespunde un *moment magnetic de spin* $\vec{\mu}_s$. În electromagnetism se definește *momentul magnetic* sub forma:

$$\vec{\mu} = IS\vec{n} \quad (5.162)$$

unde I este intensitatea curentului care închide circuitul de arie S , iar \vec{n} este versorul direcției normale la aria închisă de curentul electric. Această mărime permite exprimarea energiei de interacție dintre câmpul magnetic creat de acest curent electric și alte câmpuri magnetice.

Ipoteza electronului în rotație în jurul axei proprii explică dubleteii din seriile spectrale ale atomilor alcalini, dar nu explică toate fenomenele atomice cunoscute azi.

Experiența Stern-Gerlach. În anul 1922 Stern și Gerlach au realizat o experiență pentru punerea în evidență a momentului magnetic de spin, care este considerată azi o experiență fundamentală în fizică. Aceasta indică într-un mod categoric limitele teoriei clasice și constituie unul din fundamentele teoriei cuantice și mai ales a teoriei măsurătorilor. Experiența se bazează pe faptul că dacă atomii unui element se află într-un câmp magnetic neomogen, variabil de la un punct la altul al atomului, \vec{B} , forța magnetică are o rezultantă nenulă \vec{F} care tinde să deplaseze atomul și astfel se obține un mod de a măsura direct momentul magnetic $\vec{\mu}$ al atomului. *Energia potențială de interacție* dintre un atom având momentul magnetic $\vec{\mu}$ și un câmp magnetic de inducție, \vec{B} , este egală cu:

$$W_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (5.163)$$

Forța cu care acționează un câmp magnetic neomogen, de inducție \vec{B} , asupra atomului cu momentul magnetic $\vec{\mu}$ este dată de relația:

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -\text{grad}W_p = \text{grad}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \\ &= \text{grad}(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z). \end{aligned} \quad (5.164)$$

Alegând axa Oz paralelă cu inducția câmpului magnetic și asigurându-ne din punct de vedere experimental ca modulul vectorului \vec{B} să varieze doar după direcția Oz , adică $\vec{B} = \vec{B}(0, 0, B)$ și $\frac{dB}{dz} \neq 0$, relația (5.164) devine:

$$\vec{F} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \vec{u}_z. \quad (5.165)$$

Astfel, observarea deplasării unui atom sub acțiunea unui câmp magnetic neomogen poate furniza o măsură a componentei μ_z a momentului său magnetic, paralelă cu inducția câmpului magnetic exterior. În experiența Stern-Gerlach a fost utilizată tehnica jeturilor atomice, pusă la punct în anul 1911 de Dunoyer, (folosită de acesta pentru verificarea teoriei cinetice a gazelor). Dispozitivul experimental utilizat de Stern și Gerlach este prezentat în fig. 5. 30, în care nu sunt respectate proporțiile, astfel că pentru claritate sunt exagerate dimensiunile perpendiculare pe jetul atomic.

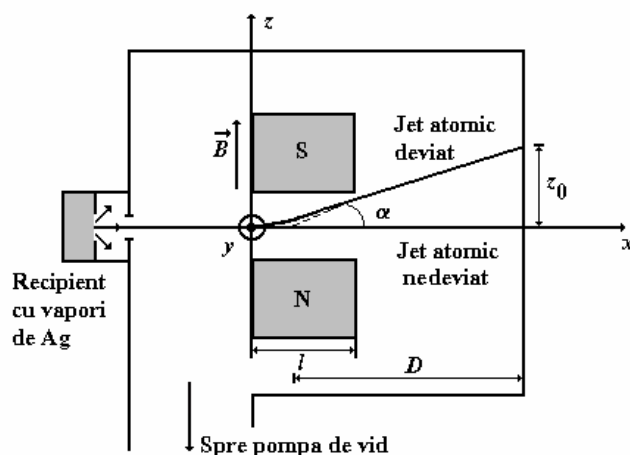


Fig. 5. 30. Schema dispozitivului experimental Stern-Gerlach.

Recipientul în care sunt introduși atomii studiați comunică printr-un mic orificiu cu o incintă de mari dimensiuni în care s-a realizat vid înaintat (presiunea reziduală este mai mică decât 10^{-5} torr, în așa fel încât drumul liber parcurs de atomi între două ciocniri să fie net superior față de dimensiunile incintei). În fig. 5. 31 este prezentată secțiunea din planul yOz a electromagnetului care asigură câmpul magnetic cu inducția variabilă de-a lungul axei Oz . Un atom al jetului având viteza inițială \vec{v} paralelă cu axa Ox și fiind supus acțiunii unei forțe constante perpendiculară pe direcția lui \vec{v} va avea, în spațiul dintre poli, o traiectorie parabolică.

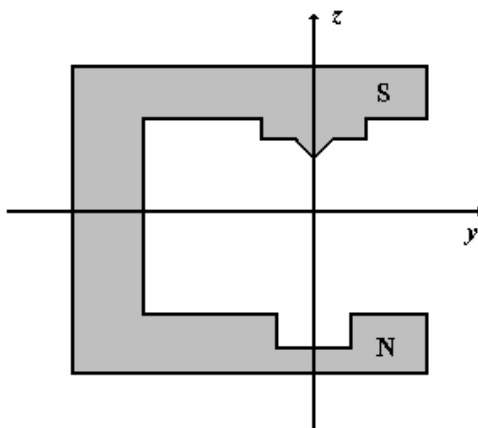


Fig. 5. 31. Secțiunea din planul yOz a electromagnetului utilizat în experiența Stern-Gerlach.

Dacă se alege originea axelor de coordonate și originea timpului la intrarea atomului în spațiul dintre poli, mișcarea atomului este descrisă de ecuațiile:

$$x = vt \quad (5.166)$$

$$z = \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2} \frac{F}{m} t^2. \quad (5.167)$$

Atomul părăsește spațiul dintre poli la momentul

$$t = \frac{l}{v} \quad (5.168)$$

și își continuă mișcarea după o traiectorie rectilinie care face unghiul α cu direcția inițială a vitezei, dat de relația:

$$\operatorname{tg}\alpha = \left. \frac{dz}{dx} \right|_{x=l} = \frac{Fl}{mv^2} \quad (5.169)$$

Punctul de impact al atomilor cu ecranul se află la distanța z_0 de axa Ox și poate fi aflat din relația:

$$z_0 = D \operatorname{tg}\alpha = F \frac{lD}{mv^2}, \quad (5.170)$$

deoarece din construcție $l \ll D$. Evident că dacă atomii au viteze diferite, dar forța care acționează este aceeași, aceștia sunt deviați cu distanțe z_0 diferite. Punctele lor de impact cu ecranul sunt repartizate pe o pată cu suprafață mică, a cărei densitate maximă corespunde vitezei celei mai probabile din jetul atomic. Repartizarea vitezelor v în jetul atomic este diferită de aceea care există într-un gaz în condiții normale deoarece, într-un jet, atomii au fost selecționați după direcția vitezei, paralelă cu Ox . Din teoria cinetică:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}, \quad (5.171)$$

unde k este constanta Boltzmann, T este temperatura absolută iar m este masa atomului. Înlocuind relația (5.171) în (5.170), rezultă:

$$z_0 = F \frac{lD}{3kT} = \frac{lD}{3kT} \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}. \quad (5.172)$$

În relația (5.172) se cunosc toate mărimile în afara lui μ_z . Rezultă că din măsurarea lui z_0 se poate calcula componenta μ_z , paralelă cu \vec{B} , a momentului magnetic

atomic. Componenta μ_z depinde de orientarea momentului magnetic față de direcția lui \vec{B} (paralel cu Oz) și poate fi pozitivă, negativă sau nulă. Conform teoriei clasice a distribuției după coordonate ne așteptăm ca atomii să fie repartizați uniform pe ecran, într-o zonă alungită paralelă cu direcția Oz a inducției câmpului magnetic și simetria în raport cu punctul de impact al jetului pe ecran în absența câmpului magnetic. Cele două extremități trebuie să corespundă valorii maxime a lui μ_z . În realitate, în experiența Stern-Gerlach, efectuată cu atomi de argint, s-au obținut două pete simetrice în raport cu axa Ox (fig. 5. 32). Astfel, contrar previziunilor statisticii clasice, nu s-au observat decât două valori ale lui μ_z și nu apare valoarea $\mu_z = 0$. Dacă se repetă experiența cu alți atomi se observă de fiecare dată două pete distincte și simetrice față de axa Ox . Rezultă că nu există decât două valori posibile, egale și de semn opus pentru μ_z . Aceasta înseamnă că orientarea în spațiu a vectorilor momente magnetice atomice nu poate fi oricare, ci pot apărea doar niște orientări particulare. Fenomenul poartă numele de *cuantificare spațială*.

Atomii utilizați sunt toți în starea fundamentală în care *momentul cinetic orbital* al atomului este nul. Astfel, rezultatul experimental obținut se poate interpreta doar dacă se admite că electronul posedă, pe lângă *momentul cinetic (magnetic) orbital*, caracterizat prin numărul cuantic ℓ și un *moment cinetic (magnetic) propriu*, numit *spin*, care poate avea valorile:

$$s = \pm \frac{\hbar}{2}. \quad (5.173)$$

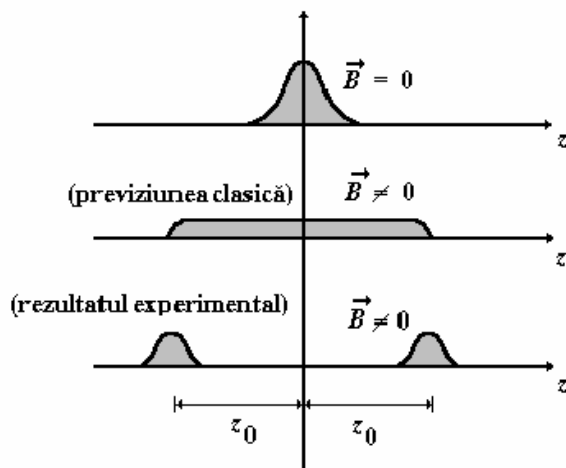


Fig. 5. 32. Forma petelor de pe ecran în cazul experienței Stern-Gerlach.

Se poate afirma că experiența Stern-Gerlach evidențiază că spinul electronului este o proprietate pur cuantică, care nu are analog clasic. Momentul cinetic de spin nu depinde de coordonate.

5.3.5. Procesele de emisie și absorbție

Pentru a studia *procesele de emisie și absorbție* se consideră un câmp electromagnetic de frecvență ω și *densitate spectrală de energie radiantă* $w_\omega(\omega, T)$ care interacționează cu un mediu ce conține atomi cu două nivele de energie W_1 și W_2 (fig. 5.

33) ale căror populații la echilibru termodinamic sunt N_1 și N_2 . Se admite că nivelul W_1 este degenerat de g_1 ori iar nivelul W_2 este degenerat de g_2 ori. La o temperatură suficient de mare, la care se poate aplica statistica Boltzmann, raportul populațiilor celor două nivele este:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2 \exp\left[-\frac{W_2 - W_0}{kT}\right]}{g_1 \exp\left[-\frac{W_1 - W_0}{kT}\right]} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{W_2 - W_1}{kT}\right] = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{kT}\right], \quad (5.174)$$

întrucât între pulsația ω și W_1 și W_2 există relația:

$$\hbar\omega = W_2 - W_1. \quad (5.175)$$

Dacă $W_2 > W_1$, în mod natural $N_2 < N_1$. Starea de *echilibru termodinamic a radiației cu mediul* prin care se propagă este atinsă când numărul proceselor de absorbție a radiației de către mediu este egal cu numărul celor de emisie a radiației de către mediu.

Prin procesul de *absorbție* numărul de atomi de pe nivelul (1) scade în timp conform relației:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{abs} = -B_{12}N_1w_\omega(\omega, T) \quad (5.176)$$

unde B_{12} este *coeficientul de absorbție Einstein*. În relația (5.76) produsul $B_{12}w_\omega(\omega, T)$ reprezintă *probabilitatea de absorbție din unitatea de timp*. Procesul de absorbție (a) este reprezentat în fig. 9. 18. În urma absorbției unui foton are loc tranziția unui atom între nivelele (1)→(2).

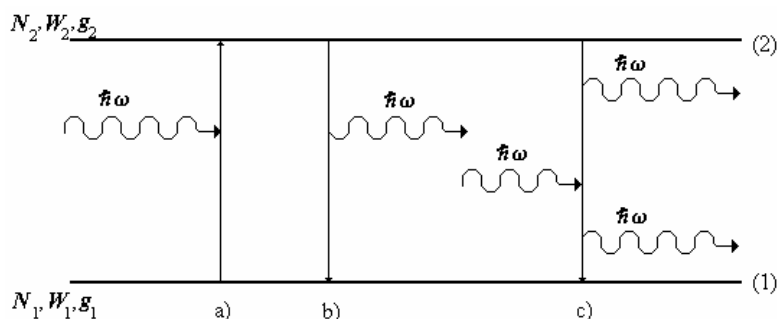


Fig. 5. 33. Diagrama nivelurilor energetice.

Dacă în starea inițială atomul sau molecula se află în starea cu energia $W_2 > W_1$ acesta tinde să treacă pe nivelul cu energia mai mică W_1 emițând un foton cu energia $\hbar\omega = W_2 - W_1$. Aceasta este fenomenul de *emisie spontană* și reprezentat prin procesul (b) din fig. 5. 33.

Scăderea în timp a numărului de atomi din unitatea de volum cu energia W_2 datorită emisie spontane este dat de relația:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{sp} = -A_{21}N_2 \quad (5.177)$$

unde A_{21} reprezintă *probabilitatea de emisie spontană*. În relația (5.77) nu apare densitatea de energie $w_\omega(\omega, T)$ a radiației, acest proces putând avea loc în lipsa câmpului

electromagnetic exterior. Dacă la $t = 0$, populația nivelului superior este $N_2|_{t=0} = N_{20}$, după integrarea ecuației (5.177) rezultă:

$$N_2 = N_{20} \exp[-A_{21}t] = N_{20} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (5.178)$$

unde $\tau = \frac{1}{A_{21}}$ este *timpul de viață pentru emisia spontană* .

Dacă atomul sau molecula se află inițial pe nivelul de energie W_2 și o undă electromagnetică avînd frecvența $\omega = \frac{W_2 - W_1}{\hbar}$ este incidentă pe material, există o probabilitate nenulă ca această undă să stimuleze (să forțeze) atomul pentru a efectua tranziția (2)→(1). În acest caz se emite un foton cu aceeași frecvență ca și cei incidenți, care se adaugă la unda incidentă. Acesta este fenomenul de *emisie stimulată* și este reprezentat prin procesul (c) din fig. 5. 33. Spre deosebire de emisia spontană, cînd atomul emite o undă electromagnetică în relație de fază nedefinită cu cea emisă de alți atomi, în cazul emisie stimulată fotonii emiși de toți atomii sunt în fază cu cel incident.

Scăderea în timp a numărului de atomi de pe nivelul (2) datorită procesului de emisie stimulată este dată de relația:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{st} = -B_{21}N_2w_\omega(\omega, T) \quad (5.179)$$

unde B_{21} este *coeficientul Einstein pentru emisia indusă* iar $B_{21}w_\omega(\omega, T)$ reprezintă *probabilitatea de emisie indusă* .

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

$$B_{12}N_1w_\omega(\omega, T) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2w_\omega(\omega, T) \quad (5.180)$$

de unde:

$$w_\omega(\omega, T) = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{N_1}{N_2} - B_{21}} = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - B_{21}}. \quad (5.181)$$

Conform legii Stefan-Boltzmann a radiației corpului negru: $w_\omega(\omega, T) = aT^4$, iar prin trecere la limită se obține: $\lim_{T \rightarrow \infty} w_\omega \rightarrow \infty$. Ținînd seama de relația $w_\omega(\omega, T) = aT^4$, din (5.181) rezultă:

$$B_{12} \frac{g_1}{g_2} = B_{21} \text{ sau } g_1 B_{12} = g_2 B_{21}. \quad (5.182)$$

Cu relațiile (5.182) și (5.181) densitatea spectrală de energie se scrie:

$$w_\omega(\omega, T) = \frac{g_2 A_{21}}{g_1 B_{12}} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (5.183)$$

În cazul cînd $\hbar\omega/kT \ll 1$ expresia (5.183) trebuie să fie identică cu formula Rayleigh-Jeans pentru radiația corpului negru, adică:

$$\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT = \frac{g_2 A_{21}}{g_1 B_{12}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \dots - 1} \quad (5.184)$$

de unde se obține:

$$B_{12} = A_{21} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3} = \frac{1}{\tau} \frac{g_2}{g_1} \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3}. \quad (5.185)$$

Relațiile (5.182) și (5.185) ne permit calculul coeficienților Einstein B_{12} și B_{21} măsurând experimental pe τ .

5.4. Proprietăți ondulatorii ale microparticulelor. caracterul universal al dualității undă-corpusul

5.4.1. Ipoteza de Broglie

Dualitatea undă-corpusul este proprie atât radiației electromagnetice cât și microparticulelor.

Studiul propagării undelor electromagnetice arată că în cazul propagării într-un spațiu închis se formează *unde staționare*, iar soluțiile ecuațiilor undelor sunt discontinue, adică depind de niște numere întregi. Se obțin valori maxime ale amplitudinilor doar pentru un șir de valori particulare ale frecvenței, corespunzătoare modurilor de oscilație ale câmpului electromagnetic din cavitate. Acesta este un exemplu de ecuații pentru funcții continue cu soluții discontinue. Pornind de la acest rezultat Louis de Broglie și-a imaginat că fenomenele ondulatorii pot explica valorile discrete ale energiei stărilor atomice ca soluții discontinue ale unor ecuații continue. Aceasta a dus la generalizarea și la cazul electronilor, a proprietăților ondulatorii ale fotonilor, în anul 1923 de către Louis de Broglie. Așa cum undelor electromagnetice cu lungimea de undă λ li s-a asociat impulsul

fotonilor $p = \frac{h}{\lambda}$, de Broglie a propus ca particulelor materiale (cu masa de repaus nenulă)

cu impulsul $p = mv$ să li se asocieze o undă cu lungimea de undă (de Broglie):

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \quad (5.186)$$

Pe baza acestei idei s-au pus, doi ani mai târziu, bazele *mecanicii cuantice ondulatorii*. Astfel, se întrevide posibilitatea unei *teorii unificate* în care *substanța* și *radiația* să reprezinte două aspecte ale aceleiași forme a materiei. Louis de Broglie atașează mișcării unei particule libere cu energia W și impulsul \vec{p} o *undă plană* descrisă de funcția:

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp[i(\omega t - \vec{\beta} \cdot \vec{r})] \quad (5.187)$$

unde *pulsăția* ω și *vectorul de undă* $\vec{\beta}$ sunt legate de energia particulei și respectiv impulsul acesteia prin relațiile:

$$W = \hbar\omega, \quad (5.188)$$

$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n} = \vec{\beta} \hbar \vec{n} = \hbar \vec{\beta}. \quad (5.189)$$

Ținând seama de relațiile (5.188) și (5.189) expresia (5.187) devine:

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp\left[\frac{i}{\hbar}(Wt - \vec{p} \cdot \vec{r})\right]. \quad (5.190)$$

Pentru a afla legătura dintre propagarea undelor asociate și mișcarea mecanică a particulelor se alege axa Ox drept axă de propagare a undelor asociate iar relația se scrie sub forma:

$$\psi(x, t) = A \exp[i(\omega t - \beta \cdot x)] \quad (5.191)$$

unde

$$\varphi = \omega t - \beta \cdot x \quad (5.192)$$

reprezintă *faza undei*. Se consideră un punct de coordonată x în care faza are valoarea φ . Coordonata acestui punct este determinată de ecuația (5.192) care semnifică faptul că în decursul timpului faza φ se deplasează cu viteza de fază, v_f . Aceasta se obține prin diferențierea în raport cu timpul a ecuației (5.192), adică:

$$v_f = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{\beta}. \quad (5.193)$$

În cazul când această viteză variază cu β se spune că unda este supusă fenomenului de *dispersie*. Spre deosebire de undele electromagnetice, *undele asociate de Broglie sunt supuse dispersiei în vid*. Acest rezultat decurge din relațiile: $W = \hbar\omega$, $\vec{p} = \hbar\vec{\beta}$ deoarece există o relație între energia W și impulsul \vec{p} . Pornind de la relația relativistă dintre impuls și energie care se dezvoltă după raportul $\frac{v}{c}$, în cazul când $v \ll c$, se obține:

$$W = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} \approx m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + \dots, \text{ iar în final rezultă: } \omega \approx \frac{m_0 c^2}{\hbar} + \frac{\hbar \beta^2}{2m_0} + \dots,$$

viteza de fază funcție de β fiind dată de relația:

$$v_f = \frac{\omega}{\beta} = \frac{m_0 c^2}{\hbar \beta} + \frac{\hbar \beta}{2m_0}. \quad (5.194)$$

Pentru a stabili o relație directă între undă și particulă se consideră că particulei i se asociază un *grup de unde* format din *unde monocromatice* de tipul (5.190) sau (5.191). Prin grup de unde se înțelege o superpoziție de unde cu lungimi de undă și direcții de propagare foarte puțin diferite. Se alege direcția de propagare a undelor axa Ox . Conform definiției grupului de unde se poate exprima oscilația rezultantă sub forma:

$$\psi(x, t) = \int_{\beta_0 - \Delta\beta}^{\beta_0 + \Delta\beta} A(\beta) \exp[i(\omega t - \beta \cdot x)] d\beta \quad (5.195)$$

unde $\beta_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ este *numărul de undă* în jurul căruia se repartizează diferitele valori β ale undelor din grup, iar $\Delta\beta \ll \beta_0$. Dezvoltând în serie pe ω în funcție de β se obține:

$$\omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{d\beta}\right)_0 (\beta - \beta_0) + \dots \text{ unde } \omega_0 = \beta_0 c. \text{ Înlocuind dezvoltarea în relația (5.195) și}$$

adunând și respectiv scăzând la exponent expresia $\beta_0 x$, rezultă:

$$\begin{aligned}
 \psi(x, t) &= \int_{\beta_0 - \Delta\beta}^{\beta_0 + \Delta\beta} A(\beta) \exp \left\{ i \left[t \left(\omega_0 + \left(\frac{d\omega}{d\beta} \right)_0 (\beta - \beta_0) \right) - \beta \cdot x \right] \right\} d\beta \\
 &= 2A(\beta_0) \cdot \Delta\beta \cdot \frac{\sin \left\{ \left[t \left(\frac{d\omega}{d\beta} \right)_0 - x \right] \Delta\beta \right\}}{\left[t \left(\frac{d\omega}{d\beta} \right)_0 - x \right] \Delta\beta} \exp[i(\omega_0 t - \beta_0 x)] \quad (5.196) \\
 &= A(x, t) \exp[i(\omega_0 t - \beta_0 x)].
 \end{aligned}$$

Expresia amplitudinii $A(x, t)$ conține și lărgimea intervalului $\Delta\beta$, care este foarte mică, astfel că aceasta variază lent în funcție de timpul t și de coordonata x . Astfel, se poate considera că $A(x, t)$ reprezintă amplitudinea unei unde cvasimonocromatică, iar $(\omega_0 t - \beta_0 x)$ este faza acestei unde. Centrul grupului de unde corespunde coordonatei x

unde se situează maximum de amplitudine: $x = t \left(\frac{d\omega}{d\beta} \right)_0$. Se observă că centrul grupului de

unde se deplasează cu o viteză de grup: $v_g = \frac{dx}{dt} = \left(\frac{d\omega}{d\beta} \right)_0 = \frac{\hbar\beta}{m_0} = \frac{p}{m_0} = v$, adică viteza

de grup este identică cu viteza particulei. Lungimea de undă λ a undelor asociate de

Broglie este dată de relația: $\lambda = \frac{2\pi}{\beta} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0W}}$.

5.4.2. Difracția undelor asociate de Broglie

Primele experiențe de difracție a undelor asociate de Broglie au fost efectuate cu electroni de C. J. Davisson și L. Germer în anul 1927. Ei au studiat difracția unui fascicul de electroni pe suprafața unui cristal. Observând intensitatea fasciculului de electroni în funcție de unghiul de difuzie (fig. (5. 34) ei au constatat că distribuția unghiulară a electronilor era foarte asemănătoare cu distribuția undelor difractate. În dispozitivul din fig. (5. 34) tunul electronic servește drept sursă de electroni, iar detectorul, D este un cilindru Faraday conectat la un galvanometru. Numărul de electroni este calculat cu ajutorul intensității curentului electric. Electronii utilizați în experiența Davisson-Germer au energia mică, astfel că cea mai mare parte dintre aceștia sunt difracți de o rețea plană (stratul superficial al cristalului).

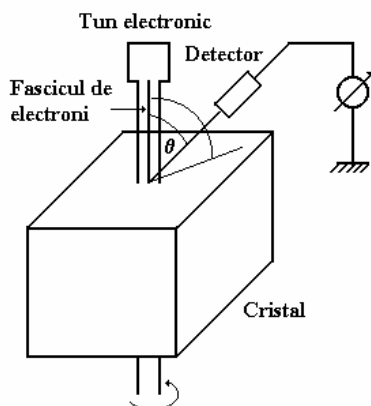


Fig. 5. 34. Reprezentarea schematică a experienței Davisson-Germer.

Rezultatele experienței lor sunt explicate de relația Bragg pentru difracția razelor X pe cristale: $2d \sin \theta = n\lambda$, unde: $n = 1, 2, 3, \dots$, d este distanța dintre planele cristalului, iar λ este lungimea de undă a undelor asociate electronilor, adică: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$, U reprezentând tensiunea electrică de accelerare a electronilor în tunul electronic. De fapt, pe baza celor prezentate mai înainte Davisson și Germer au verificat experimental relația:

$$\sqrt{U} \sin \theta = \frac{n\lambda}{2d\sqrt{2me}} = \text{const.}, \quad (5.197)$$

Difracția undelor asociate de Broglie este utilizată la studiul structurii cristaline. Astfel, difracția de electroni este utilă mai ales în studiul fenomenelor de suprafață deoarece electronii fiind particule încărcate electric nu pătrund adânc în cristal; electronii lenți pătrunzând doar în primul strat atomic pot da informații despre structura acestuia.

Neutronii, neavând sarcină electrică, pătrund mult mai adânc și dau informații despre structura internă a cristalului. Difracția neutronilor este utilă și pentru că aceștia sunt difuzați diferit de atomi diferiți, interacția dintre neutroni și atom depinzând și de nucleul atomului. Această particularitate deosebește rezultatele obținute cu difracția de raze X, care interacționează doar cu electronii atomului, neputându-se deosebi atomii între ei. Neutronii având moment magnetic propriu, aceștia interacționează cu momentele magnetice atomice și diagramele obținute prin difracție de neutroni reflectă ordinea magnetică devenind o tehnică foarte precisă de studiu a substanțelor magnetice aflate în stare solidă.

5.4.3. Interferența undelor asociate. Microscopul electronic

Interferența undelor asociate de Broglie a fost obținută într-o experiență asemănătoare cu cea din optică în cazul undelor electromagnetice, cunoscută sub denumirea de divizarea frontului de undă cu biprisma Fresnel (fig. (5. 35)).

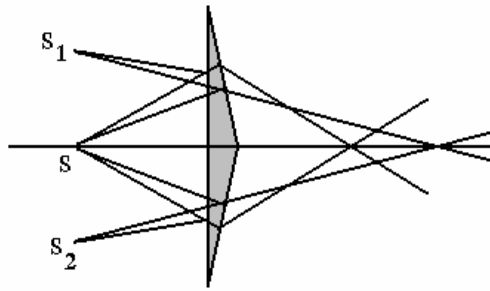


Fig. 5. 35. Biprisma Fresnel.

În acest caz două prisme de unghi foarte mic asigură suprapunerea undelor emise de aceeași sursă, ca și cum ar fi emise de sursele S_1 și S_2 .

Experiențele corespunzătoare pentru electroni efectuate de Möllenstadt și Düker în anul 1954, Faget și Fert în 1956 au condus la construirea microscopului electronic. În aceste experiențe se așează în calea fasciculului de electroni un fir subțire de metal, F încărcat pozitiv (fig. (5. 36)). Fasciculul electronic este emis în punctul S de un tun electronic. Electronii fiind atrași de firul F sunt deviați de la traiectoriile lor astfel că într-un punct M aflat în spatele firului F se întâlnesc electroni care au ocolit prin dreapta și prin stânga firul, ca și cum ar fi fost emiși de sursele S_1 și S_2 .

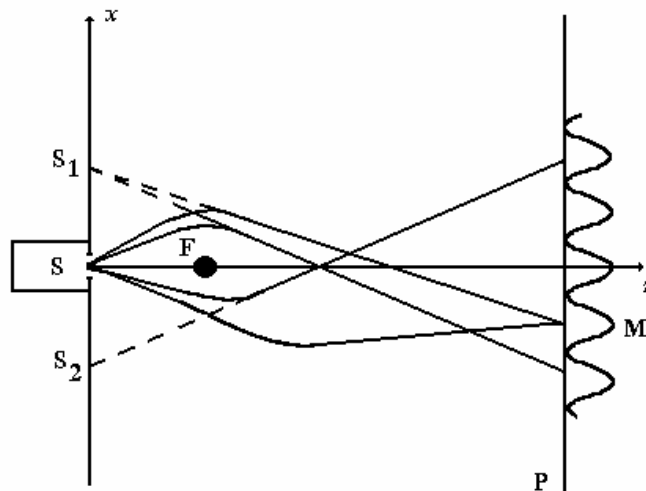


Fig. 5. 36. Reprezentarea schematică a interferenței undelor de Broglie asociate electronilor.

Pe ecranul P se formează o figură de interferență în sensul că electronii se grupează în grămezi separate prin spații neocupate. Undele asociate sunt utilizate în construcția microscopului electronic, care are avantajul că nu are limitată puterea de rezoluție (distanța minimă dintre două puncte care pot fi observate separat). Din optică se știe că puterea de rezoluție depinde de lungimea de undă a radiației utilizate. Puterea de rezoluție este limitată în cazul optic datorită domeniului de lungimi de undă care este limitat. În cazul undelor asociate lungimea de undă poate fi micșorată foarte mult prin mărirea impulsului particulei (accelerarea acesteia).

5.4.4. Caracterul universal al dualității undă-corpusul

Explicația faptului că aceleași sisteme fizice au în unele cazuri o comportare ondulatorie și în alte cazuri o comportare corpusculară a dat-o Max Born. Conform explicației formulată de Born întregul curs al evenimentelor este determinat de *legi statistice*. Legătura dintre cele două *aspecte, corpuscular și ondulatoriu*, într-un punct din spațiu este dată de *intensitatea undei electromagnetice* în acel punct, calculată cu ajutorul metodelor opticii electromagnetice. Asemănător, *probabilitatea de localizare* a unui electron într-un punct din spațiu este dată de *amplitudinea undei de Broglie asociată stării* respective a electronului. Dacă, într-un punct din spațiu, amplitudinea undei asociate este nulă, atunci probabilitatea de a găsi electronul în acel punct este practic nulă.

Între aspectul ondulatoriu și cel corpuscular al unui sistem fizic există o relație universală de corespondență exprimată de *cuadrivectorul*:
$$\left[\vec{p}, \frac{i}{c} W \right] = \hbar \left[\vec{\beta}, \frac{i}{c} \omega \right].$$
 Din

mecanică se știe că noțiunea de *particulă* implică un *impuls* bine determinat și o *poziție* bine determinată la un moment dat. Pentru a vedea ce implică în cazul unui electron, de exemplu, acceptarea simultană atât a aspectului ondulatoriu cât și a celui corpuscular se studiază figura de difracție produsă în urma trecerii electronilor printr-o fantă (fig. (5. 37). Întrucât fanta are o lărgime finită Δx apare o incertitudine a poziției prin care trec electronii prin fantă egală chiar cu lărgimea fantei Δx . Din punct de vedere corpuscular, difracția poate fi explicată prin faptul că la trecerea prin fantă impulsul electronului capătă o componentă Δp_x după direcția perpendiculară pe direcția de deplasare incidentă, având modulul

$$\Delta p_x = p \sin \alpha, \quad (5.198)$$

unde α este unghiul de deviere. Întrucât $p = \frac{h}{\lambda}$ și ținând seama de condiția de difracție

$$2\Delta x \sin \alpha = \lambda, \quad (5.199)$$

rezultă după înlocuirea în relația (5.99):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{\hbar}{2}. \quad (5.200)$$

Relația (5.200) se numește *relația de incertitudine Heisenberg*. Din această relație se observă că precizarea poziției electronului cu ajutorul fantei (ceea ce implică o imprecizie Δx) conduce la o componentă a impulsului după direcția perpendiculară pe direcția inițială de mișcare incidentă, Δp_x , care apare ca o imprecizie în determinarea impulsului particulei. Conform relației (5.200) *constanta lui Planck, h* apare ca o *limită absolută* (care nu poate fi depășită) pentru *măsurarea simultană, cu precizie, a poziției și impulsului* unei particule. Astfel, în mecanica cuantică, operația de măsurare a unei mărimi fizice caracteristică unui sistem fizic, capătă o importanță deosebită. Apare importantă *interacția* dintre *sistemul* pe care vrem să-l măsurăm și *instrumentul de măsură*. Constanta Planck, h devine un *criteriu de comportare clasică (undă sau particulă)* sau *cuantică (undă și particulă)* a sistemului fizic.

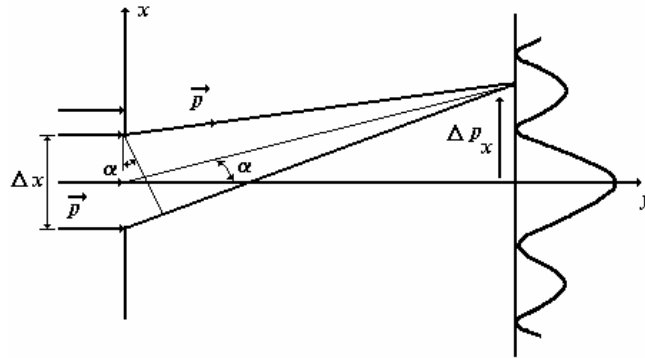


Fig. 5. 37. Trecerea electronilor printr-o fantă.

5.5. Bazele matematice ale mecanicii cuantice

5.5.1. Vectori în spațiul Hilbert

Limbajul mecanicii cuantice este în esență limbajul capitolului din matematică numit *spații vectoriale*. Mecanica cuantică este formulată în cadrul unui spațiu vectorial cu un număr infinit de dimensiuni numit *spațiu Hilbert*, \mathcal{H} .

Spre deosebire de *vectorii ordinari* din *spațiul euclidian tridimensional* \mathcal{E}_3 care sunt segmente de drepte, în \mathcal{H} aceștia sunt *funcții complexe de variabile reale*. Întrucât o dezvoltare completă a proprietăților matematice ale spațiului Hilbert este dificilă, în continuare sunt prezentate proprietățile spațiului \mathcal{H} , prin analogie cu cele ale spațiului \mathcal{E}_3 , care vor fi utilizate în formulările matematice ale acestui curs.

Un *vector* din \mathcal{E}_3 este un *segment de dreaptă orientat*, fiind definit prin *mărime* (modul), $|\vec{v}|$, *direcție* și *sens*, care este dat de suportul segmentului de dreaptă parcurs de la originea segmentului spre vârful său. Două operații comune tuturor spațiilor vectoriale sunt cele de *multiplicare scalară* și de *adunare vectorială*. Multiplicarea unui vector, \vec{v} printr-un scalar r conduce la un nou vector, $r\vec{v}$ a cărui direcție este aceeași cu cea a lui \vec{v} , iar modulul său este egal cu de (r) ori modulul lui $|\vec{v}|$. Multiplicatorii scalari negativi inversează sensul vectorului. Adunarea a doi vectori \vec{v}_1 și \vec{v}_2 conduce la un nou vector, $\vec{v}_1 + \vec{v}_2$. Acest vector se obține așezând originea vectorului \vec{v}_2 în vârful vectorului \vec{v}_1 și se construiește vectorul care unește originea lui \vec{v}_1 cu extremitatea lui \vec{v}_2 . Cele două operații de multiplicare scalară și de adunare vectorială permit formarea *combinațiilor liniare de vectori*. Adică, dacă \vec{v}_1 și \vec{v}_2 sunt doi vectori oarecare din \mathcal{E}_3 , iar r_1 și r_2 doi scalari oarecare din \mathcal{E}_3 (adică, numere reale), atunci combinația lor liniară:

$$\vec{v} = r_1\vec{v}_1 + r_2\vec{v}_2, \quad (5.201)$$

este tot un vector bine definit în \mathcal{E}_3 .

O altă proprietate importantă a multor (dar nu a tuturor) spații vectoriale este *produsul scalar*. În \mathcal{E}_3 produsul scalar a doi vectori \vec{v}_1 și \vec{v}_2 este definit cu ajutorul relației:

$$\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = |\vec{v}_1| \cdot |\vec{v}_2| \cdot \cos\theta, \quad (5.202)$$

unde θ este unghiul format de direcțiile lui \vec{v}_1 și \vec{v}_2 când cei doi vectori au aceeași origine. Geometric, $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2$ poate fi considerat ca produsul dintre $|\vec{v}_1|$ și proiecția

$|\vec{v}_2| \cdot \cos\theta$ a lui \vec{v}_2 pe \vec{v}_1 , sau invers, produsul dintre lungimea lui $|\vec{v}_2|$ și lungimea proiecției $|\vec{v}_1| \cdot \cos\theta$ a lui \vec{v}_1 pe \vec{v}_2 . Din relația (5.202) rezultă că produsul scalar a doi vectori este întotdeauna un scalar; în \mathcal{E}_3 este un număr real. În particular, produsul scalar a unui vector cu el însuși se numește *norma vectorului* și este întotdeauna un număr real nenegativ:

$$\|\vec{v}\| = \vec{v} \cdot \vec{v} = |\vec{v}|^2 \geq 0. \quad (5.203)$$

Se poate arăta, cu ajutorul relației (5.202), că produsul scalar în \mathcal{E}_3 satisface următoarele relații:

$$\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1, \quad (5.204)$$

$$r_1 \vec{v}_1 \cdot r_2 \vec{v}_2 = r_1 r_2 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2, \quad (5.205)$$

$$(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) \cdot (\vec{v}_3 + \vec{v}_4) = \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_3 + \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_4 + \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_3 + \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_4 \quad (5.206)$$

$$|\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2| \leq \sqrt{|\vec{v}_1| \cdot |\vec{v}_1|} \cdot \sqrt{|\vec{v}_2| \cdot |\vec{v}_2|}. \quad (5.207)$$

Conform cu (5.204) produsul scalar este *comutativ*. Relațiile (5.205) și (5.206) ne indică operațiile de *multiplicare scalară* și *adunare vectorială* iar (5.207) se numește *inegalitatea Schwarz*.

Doi vectori sunt *ortogonali* dacă sunt *perpendiculari* unul pe altul. Din relația (5.202), dacă $\theta = \frac{\pi}{2}$, rezultă că \vec{v}_1 și \vec{v}_2 sunt ortogonali dacă și numai dacă:

$$\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0. \quad (5.208)$$

Se poate adopta această proprietate ca definiție pentru ortogonalitate dacă acceptăm că vectorul nul, $\vec{0}$ este ortogonal cu orice vector și cu el însuși.

În cazul unei mulțimi de vectori $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \dots$, adică $\{\vec{v}_i\}$, se pot enunța următoarele definiții:

a) Mulțimea de vectori $\{\vec{v}_i\}$ este *ortonormată* dacă și numai dacă fiecare vector al mulțimii este ortogonal cu fiecare din ceilalți vectori ai mulțimii și fiecare vector are norma egală cu unitatea, adică dacă:

$$\vec{v}_i \cdot \vec{v}_j = \delta_{ij}. \quad (5.209)$$

unde δ_{ij} este *simbolul Kroenecker*,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{dacă } i \neq j \\ 1, & \text{dacă } i = j. \end{cases} \quad (5.210)$$

b) Mulțimea de vectori $\{\vec{v}_i\}$ este *completă* dacă și numai dacă orice vector din \mathcal{E}_3 se poate scrie ca o combinație liniară a vectorilor $\{\vec{v}_i\}$. Cu alte cuvinte $\{\vec{v}_i\}$ este o mulțime completă dacă și numai dacă pentru orice vector \vec{v} din \mathcal{E}_3 există cel puțin o mulțime de scalari $\{r_i\}$ astfel încât:

$$\vec{v} = \sum_i r_i \cdot \vec{v}_i. \quad (5.211)$$

Rezultă că în \mathcal{E}_3 orice mulțime de trei sau de mai mulți vectori necoplanari constituie o mulțime completă.

Un interes deosebit îl prezintă mulțimile de vectori care sunt atât ortonormate cât și complete. O astfel de mulțime formează o *bază ortonormată*. În \mathcal{E}_3 există un număr infinit de baze ortonormate, care diferă unele de altele prin simple rotații, fiecare fiind formate din

trei vectori. Din acest motiv se spune că spațiul \mathfrak{E}_3 este tridimensional. Notând o bază ortonormată tridimensională prin $\{\vec{e}_i\}$, cu $i = 1, 2, 3$, unde

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (5.212)$$

întrucât $\{\vec{e}_i\}$ este completă, pentru orice vector \vec{v} există trei scalari r_1, r_2, r_3 astfel ca:

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^3 r_i \cdot \vec{e}_i. \quad (5.213)$$

Ținând seama de relațiile (5.204)-(5.207) și (5.212) rezultă:

$$\vec{e}_j \cdot \vec{v} = \vec{e}_j \cdot \left(\sum_{i=1}^3 r_i \vec{e}_i \right) = \sum_{i=1}^3 r_i \vec{e}_j \cdot \vec{e}_i = \sum_{i=1}^3 r_i \delta_{ij} = r_j. \quad (5.214)$$

Astfel, coeficienții dezvoltării în baza ortonormată $\{\vec{e}_i\}$ sunt chiar produsele scalare $\vec{e}_j \cdot \vec{v}$, adică:

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^3 (\vec{e}_i \cdot \vec{v}) \cdot \vec{e}_i. \quad (5.215)$$

Această discuție despre \mathfrak{E}_3 nu este completă, dar este suficientă pentru scopul acestui curs. Prin analogie cu cele prezentate în \mathfrak{E}_3 se definește în spațiul Hilbert, \mathfrak{S} un vector ca o funcție complexă ψ de o singură variabilă reală:

$$\psi(x) = u(x) + v(x). \quad (5.216)$$

Cu alte cuvinte un vector din \mathfrak{S} este o lege de corespondență care asociază fiecărui număr real x un număr complex $\psi(x)$. Trebuie menționat că nu toate funcțiile complexe de variabilă reală sunt vectori în \mathfrak{S} . Mai apare o condiție care va fi menționată în cele ce urmează. *Scalarii* în \mathfrak{S} sunt prin definiție, *numere complexe*.

Cele două operații de înmulțire scalară și adunare vectorială sunt definite în concordanță cu regulile cunoscute de adunare și înmulțire a mărimilor complexe. Astfel, dacă $\psi_1(x)$ și $\psi_2(x)$ sunt doi vectori din \mathfrak{S} , iar c_1 și c_2 doi scalari oarecare din \mathfrak{S} , (două numere complexe), atunci *combinația liniară*

$$\psi(x) = c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x) \quad (5.217)$$

este un vector bine definit în \mathfrak{S} . Când se definește un vector $\psi(x)$ din \mathfrak{S} notația se referă la *funcția ψ de variabilă x și nu la punctul de abscisă x* .

Produsul scalar în \mathfrak{S} a doi vectori $\psi_1(x)$ și $\psi_2(x)$ se definește cu relația:

$$(\psi_1, \psi_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx. \quad (5.218)$$

Astfel, pentru a calcula (ψ_1, ψ_2) se înmulțește $\psi_2(x)$ cu complex conjugata lui $\psi_1(x)$ și se integrează rezultatul peste toate valorile lui x . Această mărime se mai numește *intersecția* lui $\psi_1(x)$ cu $\psi_2(x)$, deoarece într-un sens mai larg, este o măsură a gradului de coincidență a celor două funcții de-a lungul axei Ox .

În \mathfrak{S} , *norma vectorului* $\psi(x)$ se definește cu relația:

$$\|\psi(x)\| = (\psi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx \geq 0, \quad (5.219)$$

adică norma unui vector este un număr real nenegativ. De fapt norma unui vector este nulă doar pentru vectori nuli ($\vec{v} = 0, \psi(x) = 0$).

Definiția produsului scalar implică următoarele proprietăți, (prin analogie cu cele prezentate în cazul spațiului \mathcal{E}_3):

$$(\psi_1, \psi_2) = (\psi_2, \psi_1)^*, \quad (5.220)$$

$$(c_1\psi_1, c_2\psi_2) = c_1^*c_2(\psi_1, \psi_2), \quad (5.221)$$

$$(\psi_1 + \psi_2)(\psi_3 + \psi_4) = (\psi_1, \psi_3) + (\psi_1, \psi_4) + (\psi_2, \psi_3) + (\psi_2, \psi_4), \quad (5.222)$$

$$|(\psi_1, \psi_2)| \leq \sqrt{(\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2)}. \quad (5.223)$$

Strict matematic, caracterul de vector este determinat de cele trei operații: înmulțire scalară, adunare vectorială și produsul scalar cu el însuși. Aplicând aceste condiții vectorilor din \mathcal{S} , rezultă o restrângere a mulțimii acestora la funcțiile $\psi(x)$ care au *norma finită*. Deci, $\psi(x)$ este un vector din \mathcal{S} dacă și numai dacă:

$$(\psi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = N^2, \quad N < \infty. \quad (5.224)$$

O condiție analogă a fost impusă vectorilor din \mathcal{E}_3 cărora le corespund segmente de dreaptă (care au o lungime finită). Pe baza celor prezentate mai sus se pot face următoarele afirmații:

a) Dacă $\psi_1(x)$ și $\psi_2(x)$ sunt doi vectori din \mathcal{S} , atunci *produsul scalar* (ψ_1, ψ_2) există în sensul că este un număr complex cu modulul finit. Într-adevăr, conform cu (5.224), $(\psi_1, \psi_1) < \infty$, $(\psi_2, \psi_2) < \infty$, iar din inegalitatea Schwarz (5.223) rezultă:

$$|(\psi_1, \psi_2)| \leq \sqrt{(\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2)} < \infty. \quad (5.225)$$

b) Dacă $\psi_1(x)$ și $\psi_2(x)$ sunt doi vectori din \mathcal{S} , atunci și combinația liniară

$$\psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x) \quad (5.226)$$

este un vector din \mathcal{S} . Într-adevăr,

$$\begin{aligned} (\psi, \psi) &= (c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x), c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)) \\ &= c_1^*c_1(\psi_1, \psi_1) + c_1^*c_2(\psi_1, \psi_2) + c_2^*c_1(\psi_2, \psi_1) + c_2^*c_2(\psi_2, \psi_2) \\ &= |c_1|^2(\psi_1, \psi_1) + |c_2|^2(\psi_2, \psi_2) + 2\text{Re}[c_1^*c_2(\psi_1, \psi_2)] \end{aligned} \quad (5.227)$$

astfel că:

$$(\psi, \psi) = |c_1|^2(\psi_1, \psi_1) + |c_2|^2(\psi_2, \psi_2) + 2|c_1^*c_2| |(\psi_1, \psi_2)|. \quad (5.228)$$

Primii doi termeni din membrul drept sunt mărginiți conform cu (5.222) iar ultimul termen este mărginit conform cu (5.225). Deci, $(\psi, \psi) < \infty$ și conform cu (5.224) și combinația liniară $\psi(x)$ este un vector din \mathcal{S} . Acest rezultat este util deoarece, conform acestuia integralele improprie, care apar în definiția produsului scalar sunt convergente și asigură faptul că operația de formare a combinațiilor liniare a vectorilor din \mathcal{S} să nu poată conduce la funcții care să nu aparțină lui \mathcal{S} .

Doi vectori din \mathcal{S} sunt *ortogonali*, dacă produsul lor este nul, adică:

$$(\psi_1, \psi_2) = 0. \quad (5.229)$$

O mulțime de vectori din \mathfrak{S} , $\{\psi_i(x)\}$, este *ortonormată* dacă și numai dacă fiecare vector al mulțimii are norma egală cu unitatea și este ortogonal cu fiecare din ceilalți vectori ai mulțimii, adică:

$$|(\psi_i, \psi_j)| = \delta_{ij}. \quad (5.230)$$

O mulțime de vectori din \mathfrak{S} , $\{\psi_i(x)\}$, este *completă* dacă și numai dacă orice vector din \mathfrak{S} se poate scrie ca o combinație liniară a vectorilor mulțimii $\{\psi_i(x)\}$. Cu alte cuvinte, $\{\psi_i(x)\}$ este o mulțime completă dacă și numai dacă pentru orice vector $\psi(x)$ din \mathfrak{S} există cel puțin o mulțime de scalari $\{c_i\}$ în așa fel încât vectorul $\psi(x)$ din \mathfrak{S} , să poată fi scris sub forma:

$$\psi(x) = \sum_i c_i \psi_i(x). \quad (5.231)$$

Cele mai utile în mecanica cuantică sunt mulțimile de vectori din \mathfrak{S} ortonormate și complete. O astfel de mulțime se numește *bază ortonormată*. În \mathfrak{S} , ca și în \mathfrak{E}_3 , există o infinitate de baze ortonormate. În timp ce în \mathfrak{E}_3 fiecare din aceste mulțimi conține trei vectori, în \mathfrak{S} fiecare bază conține un număr infinit de vectori. Din acest motiv se spune că spațiul \mathfrak{S} are *dimensiunea infinită*. Dacă $\{\varepsilon_i(x)\}$ este o mulțime de vectori care formează o bază ortonormată, atunci:

$$(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, \dots). \quad (5.232)$$

Întrucât $\{\varepsilon_i(x)\}$ este completă, pentru orice vector $\psi(x)$ din \mathfrak{S} există o mulțime de scalari $\{c_i\}$ în așa fel încât:

$$\psi(x) = \sum_{i=1} c_i \varepsilon_i(x). \quad (5.233)$$

Ținând seama de relațiile (5.220)-(5.223) și (5.232) rezultă:

$$(\varepsilon_j, \psi) = \left(\varepsilon_j, \sum_{i=1} c_i \varepsilon_i \right) = \sum_{i=1} c_i (\varepsilon_i, \varepsilon_j) = c_j. \quad (5.234)$$

Astfel, *coeficienții dezvoltării*, sau *componentele* c_i ale lui $\psi(x)$ în baza ortonormată $\{\varepsilon_i(x)\}$ sun chiar *scalarii* (ε_i, ψ) . Deci relația (5.231) devine:

$$\psi(x) = \sum_{i=1} (\varepsilon_i, \psi) \varepsilon_i(x). \quad (5.235)$$

5.5.2. Operatori în spațiul Hilbert

O *funcție* f este, prin definiție, o *lege de corespondență între două mulțimi de numere*, care asociază fiecărui număr x un alt număr $y = f(x)$. Asemănător, \hat{O} este un *operator* în spațiul Hilbert dacă și numai dacă \hat{O} specifică o *lege de corespondență între două mulțimi de funcții*, adică asociază fiecărui vector $\psi(x)$ din \mathfrak{S} un alt vector $\phi(x)$ din \mathfrak{S} , sau

$$\phi(x) = \hat{O}\psi(x) \quad (5.236)$$

și se spune despre \hat{O} că operează asupra vectorului $\psi(x)$, transformându-l în vectorul $\phi(x)$. Pentru operatori se pot defini operații asemănătoare cu cele pentru vectori. Astfel:

a) Operatorul $C\hat{O}$ transformă un vector $\psi(x)$ în vectorul $C(\hat{O}\psi(x))$ (C fiind un scalar);

b) Operatorul $\hat{O}_1 + \hat{O}_2$ transformă un vector $\psi(x)$ în vectorul $\hat{O}_1\psi(x) + \hat{O}_2\psi(x)$;

c) Operatorul $\hat{O}_1\hat{O}_2$ transformă un vector $\psi(x)$ în vectorul $\hat{O}_1(\hat{O}_2\psi(x))$;

Deci, prin definiție, pentru vectorul $\psi(x)$ din \mathfrak{S} sunt adevărate următoarele ecuații:

$$(C\hat{O})\psi(x) = C(\hat{O}\psi(x)), \quad (5.237)$$

$$(\hat{O}_1 + \hat{O}_2)\psi(x) = \hat{O}_1\psi(x) + \hat{O}_2\psi(x), \quad (5.238)$$

$$(\hat{O}_1\hat{O}_2)\psi(x) = \hat{O}_1(\hat{O}_2\psi(x)). \quad (5.239)$$

În legătură cu ecuația (5.39) trebuie subliniat că în general $\hat{O}_1\hat{O}_2 \neq \hat{O}_2\hat{O}_1$, adică în general în \mathfrak{S} , \hat{O}_1 acționând asupra lui $\hat{O}_2\psi(x)$ nu produce același vector ca \hat{O}_2 acționând asupra lui $\hat{O}_1\psi(x)$. Dacă, totuși, $\hat{O}_1\hat{O}_2 = \hat{O}_2\hat{O}_1$ pentru toți vectorii \mathfrak{S} , se spune că \hat{O}_1 și \hat{O}_2 comută. În mecanica cuantică operatorii care interesează prezintă proprietatea de liniaritate. Prin definiție, un operator \hat{O} este liniar dacă pentru orice vectori din \mathfrak{S} , $\psi_1(x)$ și $\psi_2(x)$ și orice scalari c_1 și c_2 există relația:

$$\hat{O}(c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)) = c_1\hat{O}\psi_1(x) + c_2\hat{O}\psi_2(x). \quad (5.240)$$

Pe lângă liniaritate operatorii din mecanica cuantică au și proprietatea de hermiticitate. Un operator \hat{O} este hermitic, dacă și numai dacă, pentru orice doi vectori din \mathfrak{S} , $\psi_1(x)$ și $\psi_2(x)$, există relația:

$$(\psi_1, \hat{O}\psi_2) = (\hat{O}\psi_1, \psi_2). \quad (5.241)$$

Dacă \hat{O}_1 și \hat{O}_2 sunt hermitici, atunci operatorul $c_1\hat{O}_1 + c_2\hat{O}_2$ este hermitic dacă c_1 și c_2 sunt reali, iar produsul operatorilor $\hat{O}_1\hat{O}_2$ este hermitic dacă \hat{O}_1 și \hat{O}_2 comută. Într-adevăr, dacă

$$(\psi_1, \hat{O}_1\psi_2) = (\hat{O}_1\psi_1, \psi_2) \quad (5.242)$$

și

$$(\psi_1, \hat{O}_2\psi_2) = (\hat{O}_2\psi_1, \psi_2), \quad (5.243)$$

atunci

$$(c_1\hat{O}_1 + c_2\hat{O}_2)\psi_2 = c_1\hat{O}_1\psi_2 + c_2\hat{O}_2\psi_2 \quad (5.244)$$

și

$$\begin{aligned} (\psi_1, c_1\hat{O}_1\psi_2 + c_2\hat{O}_2\psi_2) &= c_1(\psi_1, \hat{O}_1\psi_2) + c_2(\psi_1, \hat{O}_2\psi_2) = (c_1^*\hat{O}_1\psi_1 + c_2^*\hat{O}_2\psi_1, \psi_2) \\ &= (c_1\hat{O}_1\psi_1 + c_2\hat{O}_2\psi_1, \psi_2) \end{aligned} \quad (5.245)$$

dacă $c_1 = c_1^*$ și $c_2 = c_2^*$, deci dacă c_1 și c_2 sunt reali. Asemănător,

$$(\psi_1, \hat{O}_1\hat{O}_2\psi_2) = (\hat{O}_1\psi_1, \hat{O}_2\psi_2) = (\hat{O}_2\hat{O}_1\psi_1, \psi_2) = (\hat{O}_1\hat{O}_2\psi_1, \psi_2) \quad (5.246)$$

dacă $\hat{O}_1\hat{O}_2 = \hat{O}_2\hat{O}_1$, adică dacă \hat{O}_1 și \hat{O}_2 comută.

Dacă efectul acțiunii unui operator \hat{O} asupra unui vector particular din \mathfrak{S} , $\psi(x)$ este de a-l înmulți cu un scalar C , adică:

$$\hat{O}\psi(x) = C\psi(x), \quad (5.247)$$

atunci se spune că $\psi(x)$ este un *vector propriu al operatorului \hat{O}* , iar C este *valoarea proprie* corespunzătoare. Pe baza celor prezentate mai sus se pot stabili două rezultate importante referitoare la funcțiile și valorile proprii ale operatorilor hermitici.

a) *Valorile proprii ale unui operator hermitic sunt reale.*

Dacă operatorul \hat{O} este hermitic, adică $(\psi, \hat{O}\psi) = (\hat{O}\psi, \psi)$, se obține:
 $(\psi, \hat{O}\psi) = (\psi, C\psi) = C(\psi, \psi)$, deoarece $\hat{O}\psi = C\psi$. Asemănător,
 $(\psi, \hat{O}\psi) = (C\psi, \psi) = C^*(\psi, \psi)$. Deci, $(\psi, \hat{O}\psi) = (\hat{O}\psi, \psi)$, doar dacă $C = C^*$, adică C este real.

b) *Vectorii proprii corespunzători la două valori proprii diferite ale unui operator hermitic sunt ortogonali.* Într-adevăr, dacă $\hat{O}_1\psi_1(x) = c_1\psi_1(x)$ și $\hat{O}_2\psi_2(x) = c_2\psi_2(x)$, atunci din condiția de hermiticitate $(\psi_1, \hat{O}_2\psi_2) = (\hat{O}_1\psi_1, \psi_2)$ rezultă că $(\psi_1, c_2\psi_2) = (c_1\psi_1, \psi_2)$, adică, $(c_2 - c_1)(\psi_1, \psi_2) = 0$. Întrucât $c_1 \neq c_2$ rezultă că $(\psi_1, \psi_2) = 0$, sau cei doi vectori sunt ortogonali.

Teoremă. Fie un operator \hat{A} care admite o mulțime ortonormată, completă de vectori proprii $\{\alpha_n(x)\}$ și o mulțime corespunzătoare de valori proprii reale $\{a_n\}$, adică:

$$\hat{A}\alpha_n(x) = a_n\alpha_n(x), \quad (5.248)$$

$$(\alpha_m, \alpha_n) = \delta_{mn}, \quad (5.249)$$

atunci operatorul \hat{A} este hermitic. Pentru a demonstra această teoremă se consideră doi vectori din \mathfrak{S} , $\psi(x)$ și $\phi(x)$. Dacă \hat{A} este hermitic, atunci $(\psi, \hat{A}\phi) = (\hat{A}\psi, \phi)$. Vectorii $\psi(x)$ și $\phi(x)$ se dezvoltă după baza ortonormată $\{\alpha_n(x)\}$:

$$\psi(x) = \sum_n (\psi, \alpha_n) \alpha_n \quad \text{și} \quad \phi(x) = \sum_m (\phi, \alpha_m) \alpha_m. \quad (5.250)$$

$$\text{Atunci: } (\psi, \hat{A}\phi) = \left(\sum_n (\psi, \alpha_n) \alpha_n, \hat{A} \sum_m (\phi, \alpha_m) \alpha_m \right) = \left(\sum_n (\psi, \alpha_n) \alpha_n, \sum_m (\phi, \alpha_m) \hat{A}\alpha_m \right)$$

$$= \left(\sum_n (\psi, \alpha_n) \alpha_n, \sum_m (\phi, \alpha_m) a_m \alpha_m \right) = \sum_n \sum_m a_m (\psi, \alpha_n)^* (\phi, \alpha_m) (\alpha_n, \alpha_m)$$

$$= \sum_n a_n (\psi, \alpha_n)^* (\phi, \alpha_n) \text{ pentru că } (\alpha_n, \alpha_m) = \delta_{nm}. \text{ Asemănător:}$$

$$(\hat{A}\psi, \phi) = \left(\hat{A} \sum_n (\psi, \alpha_n) \alpha_n, \sum_m (\phi, \alpha_m) \alpha_m \right) = \left(\sum_n (\psi, \alpha_n) \hat{A}\alpha_n, \sum_m (\phi, \alpha_m) \alpha_m \right)$$

$$= \left(\sum_n (\psi, \alpha_n) a_n \alpha_n, \sum_m (\phi, \alpha_m) \alpha_m \right) = \sum_n \sum_m a_n^* (\psi, \alpha_n)^* (\phi, \alpha_m) (\alpha_n, \alpha_m)$$

$$= \sum_n a_n^* (\psi, \alpha_n)^* (\phi, \alpha_n).$$