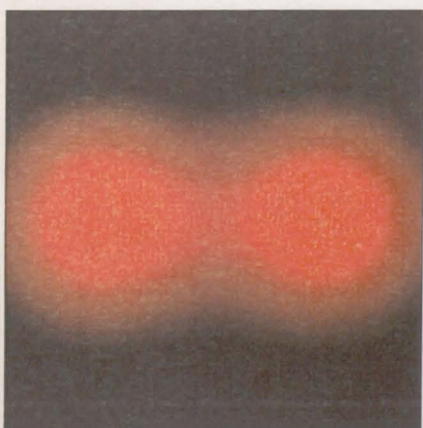
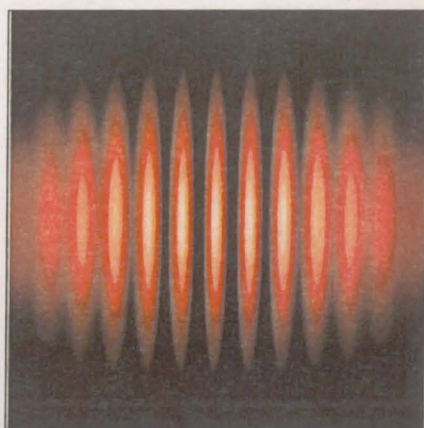


VIORICA FLORESCU

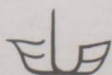
LECȚII DE MECANICĂ CUANTICĂ I



$$|\Psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\Psi_2(\mathbf{r})|^2$$



$$|\Psi_1(\mathbf{r}) + \Psi_2(\mathbf{r})|^2$$



editura universității din bucurești

VIORICA FLORESCU

LECTII DE MECANICĂ CUANTICĂ I

MAE 356016

RA 356-L1

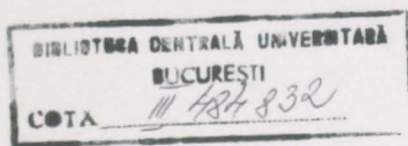
176

C



editura universității din bucurești
2007

Referenți științifici: Prof. univ. dr. Voicu GRECU
Prof. univ. dr. Tudor A. MARIAN



58/98

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București – 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura_unibuc@yahoo.com
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti



C20080201

Coperta: Mădălina BOCA

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
FLORESCU, VIORICA

Lecții de mecanică cuantică / Viorica Florescu – București:
Editura Universității din București, 2007

Bibliografie
vol.

ISBN 978-973-737-361-8

Vol. I – 2007 – ISBN 978-973-737-362-5

530.145(075.8)

CUPRINS

PREFAȚĂ	9
1 DE LA RELATIILE PLANCK-EINSTEIN LA IPOTEZA LUI DE BROGLIE. DE LA IPOTEZA LUI DE BROGLIE LA ECUATIILE LUI SCHRÖDINGER	13
1.1 Proprietățile neclasice ale radiației electromagnetice. Relațiile Planck-Einstein	14
1.2 Proprietățile neclasice ale substanței	17
1.3 Apariția mecanicii ondulatorii. Ipoteza lui Louis de Broglie	22
1.4 Ecuațiile lui Schrödinger	24
2 ECUATIA SCHRÖDINGER INDEPENDENTĂ DE TIMP CA ECUAȚIE DE VALORI PROPRII	29
2.1 Postulatul cuantificării energiei particulei. Funcțiile proprii și valorile proprii ale energiei particulei	31
2.2 Ecuația Schrödinger în cazul unidimensional (1D)	32
2.2.1 Problema de valori proprii a energiei pentru o particulă liberă (cazul 1D)	33
2.2.2 Determinarea nivelelor de energie ale particulei în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită	35
2.2.3 Proprietățile funcțiilor proprii ale energiei particulei libere	40
2.2.4 Proprietăți ale valorilor și funcțiilor proprii ale energiei în cazul unidimensional	44
2.2.5 Determinarea nivelelor de energie ale oscilatorului liniar armonic prin metoda polinomială	45
2.2.6 Proprietăți ale funcțiilor proprii ale energiei oscilatorului liniar armonic	50
2.3 Determinarea nivelelor de energie pentru un oscilator armonic izotrop bidimensional	52

2.4	Ecuția Schrödinger în cazul tridimensional (3D)	54
2.4.1	Funcții fizic permise în cazul tridimensional. Produsul scalar	54
2.4.2	Oscilatorul tridimensional armonic izotrop	55
2.4.3	Particula liberă	56
2.4.4	Proprietăți ale valorilor și funcțiilor proprii ale energiei în cazul tridimensional	58
2.4.5	Notatii adecvate pentru funcțiile proprii care corespund la aceeași valoare proprie	60
2.4.6	Operatorul energiei și proprietățile sale	61
3	FUNCȚIA DE STARE A PARTICULEI. ECUAȚIA SCHRÖDINGER TEMPORALĂ. INTERPRETAREA STATISTICĂ A MECANICII ONDULATORII	65
3.1	Experiențele de difracție cu microparticule și interpretarea lor statistică	65
3.2	Caracterul statistic al legilor mecanicii cuantice. Funcția de stare. Legea lui Born	69
3.3	Consecințe ale legii lui Born	72
3.4	Ecuția de continuitate atașată ecuației Schrödinger temporale și consecințele ei	73
3.5	Statistica poziției. Valori medii pentru funcții de poziția particulei	75
3.6	Principalele consecințe ale postulatului evoluției în timp	76
3.7	Teoremele lui Ehrenfest	79
3.8	Interpretarea primei teoreme a lui Ehrenfest. Impulsul mediu al particulei. Statistica impulsului	82
3.9	Particula în câmp de forțe conservativ	85
3.9.1	Energia medie	85
3.9.2	Dezvoltarea funcției de stare după funcțiile proprii ale energiei	86
3.9.3	Statistica energiei și independența ei de timp	89
3.9.4	Stări staționare	90
3.10	Evoluția în timp a stării unei particule libere	91
3.10.1	Pachetul de unde de Broglie. Statistica impulsului	91
3.10.2	Evoluția abaterii standard a poziției	93
4	OBSERVABILELE PARTICULEI	99
4.1	Observabile și operatori asociați	99
4.2	Proprietăți ale operatorilor asociați observabilelor	101
4.3	Rolul operatorilor asociați observabilelor. Postulatul observabilelor	102
4.4	Problema de valori proprii pentru operatorii impulsului	104

4.5	Problema de valori proprii pentru operatorii de poziție	107
4.6	Comutatori. Comutatori pentru operatorii asociați observabilelor	109
4.7	Observabilele momentului cinetic orbital	112
4.7.1	Operatorii momentului cinetic orbital și proprietățile lor	112
4.7.2	Incompatibilitatea componentelor operatorilor momentului cinetic orbital	114
4.7.3	Compatibilitatea oricărei componente a momentului cinetic orbital cu pătratul acestuia	115
4.7.4	Problema de valori proprii pentru pătratul momentului cinetic orbital	115
4.7.5	Proprietăți ale funcțiilor sferice	117
4.7.6	Valori proprii pentru o componentă a momentului cinetic orbital	118
4.7.7	Legi statistice pentru observabilele momentului cinetic orbital	119
4.8	Densitatea de probabilitate radială	123
4.9	Teorema referitoare la observabile compatibile	124
4.10	Exemple de observabile compatibile	124
5	PROBLEMA DE VALORI PROPRII A ENERGIEI PENTRU PARTICULA ÎN CÂMP CENTRAL DE FORȚE	127
5.1	Ecuția Schrödinger radială	128
5.2	Considerații generale asupra spectrului energiilor	131
5.3	Determinarea spectrului energiilor pentru o particulă aflată în câmp coulombian	134
5.3.1	Rezolvarea ecuației radiale pentru câmp coulombian în cazul $E < 0$	134
5.3.2	Funcțiile proprii radiale atașate nivelelor Bohr	139
5.3.3	Ordinul degenerării nivelelor Bohr	140
5.3.4	Normarea funcțiilor proprii u_{nlm} . Proprietăți de ortogonalitate	141
5.3.5	Stări staționare ale atomului hidrogenoid	142
5.3.6	Funcțiile proprii ale energiei particulei în câmp coulombian în cazul $E \geq 0$	143
5.4	Observații	145
6	POSTULATELE MECANICII CUANTICE	147
6.1	Postulatul I (postulatul stării)	147
6.2	Postulatul II (postulatul observabilelor)	148
6.3	Postulatul III (postulatul valorii medii)	151
6.4	Postulatul IV (postulatul evoluției temporale)	155

6.5	Stări cu valoare bine determinată (certă) pentru o observabilă	157
6.6	Abaterea standard	159
6.7	Variația în timp a valorii medii	160
6.8	Relațiile de nedeterminare	162
6.8.1	Demonstrația relației de nedeterminare pentru o pereche de observabile oarecare	163
6.8.2	Relația de nedeterminare energie-timp	165
6.9	Stări mixte	166
6.10	Limbajul matematic al mecanicii cuantice	168
7	MECANICA CUANTICĂ A PARTICULELOR CU SPIN 1/2	169
7.1	Spinul particulelor	169
7.1.1	Spinul electronului. Ipoteza Uhlenbeck-Goudsmit	170
7.1.2	Spinul s	172
7.2	Descrierea spinului 1/2 în mecanica cuantică	173
7.2.1	Postulatele mecanicii cuantice pentru particula cu spin 1/2 în repaus	174
7.2.2	Proprietățile operatorilor asociați spinului. Operatorii lui Pauli	178
7.2.3	Reprezentarea matricială a operatorilor asupra spinorilor. Matricile lui Pauli	181
7.2.4	Aplicarea (în continuare) a postulatelor mecanicii cuantice	183
7.2.5	Aplicație: precesia spinului 1/2	185
7.2.6	Particula cu spin 1/2 în mișcare	187
7.3	Aplicație: momentul cinetic total al unei particule cu spin 1/2	190
7.3.1	Definiție. Proprietăți	190
7.3.2	Valorile proprii ale operatorilor momentului cinetic total	191
8	PARTICULA ÎN CÂMP ELECTROMAGNETIC EXTERN	195
8.1	Funcția clasică a lui Hamilton	195
8.2	Operatorul hamiltonian	196
8.3	Ecuția de continuitate	198
8.4	Particula în câmp electric și/sau magnetic statice	199
8.4.1	Efectul Stark	199
8.4.2	Efectul Zeeman	200
8.5	Invarianța la etalonare	204
8.6	Particula cu spin 1/2 în câmp electromagnetic	205

9	SISTEME DE PARTICULE	207
9.1	Sistem de două particule diferite fără spin	207
9.1.1	Problema de valori proprii a energiei pentru un sistem izolat de două particule	207
9.1.2	Evoluția în timp a sistemului izolat de două particule	210
9.1.3	Sistemul de două particule în câmp electromagnetic extern	211
9.1.4	Sisteme de N particule diferite	212
9.2	Sisteme de particule identice	213
9.2.1	Implicații ale identității particulelor pentru mărimile cu care operează mecanica cuantică	213
9.2.2	Permutări și paritatea lor. Operatori asociați permutărilor. Funcții complet simetrice și funcții complet antisimetrice	214
9.2.3	Postulatul simetrizării	217
9.2.4	Incadrarea postulatului simetrizării în formalismul mecanicii cuantice	218
9.2.5	Observabile simetrice. Degenerarea de schimb	219
9.2.6	Problema de valori proprii a energiei pentru un sistem de particule independente. Principiul de excluziune Pauli	221
9.2.7	Aplicarea principiului lui Pauli la atomi	224
9.3	Sisteme atomice cu doi fermioni identici cu spin $1/2$	225
9.3.1	Sistem de două particule cu spin $1/2$ în repaus	226
9.3.2	Două particule diferite cu spin $1/2$ în mișcare	230
9.3.3	Ortostări și parastări	232
9.3.4	Aplicație: stări staționare pentru sisteme atomice cu doi electroni	233
Anexa A	PROBABILITĂȚI ȘI LEGI STATISTICE	237
Anexa B	ECUAȚIA LUI HERMITE	245
Anexa C	ECUAȚIA LAPLACE-KUMMER	251
	BIBLIOGRAFIE	255

PREFAȚĂ

Lucrarea de față se adresează studenților din anul al doilea al Facultății de Fizică, pe care un nou program de învățământ îi aduce în contact cu fizica cuantică mai devreme decât în ultimii douăzeci de ani. O poziție asemănătoare a mecanicii cuantice a mai existat în planul de învățământ, începând cu anul universitar 1979/1980 și până în anul universitar 1986/1987. Însușirea mecanicii cuantice nu a constituit o dificultate de netrecut pentru studenții seriilor amintite și nu ar trebui să fie nici acum. Există însă deosebiri legate de nivelul scăzut de cunoștințe de matematică și fizică pe care studenții noștri le-au asimilat în liceu și pe care au deprinderea de a le folosi, precum și de amploarea eforturilor și motivația implicate în studiu. O dată înțelese dificultățile, ele nu pot fi depășite decât acordând timp studiului și plasându-l pe primul plan în anii studenției.

Pe parcursul a nouă capitole lucrarea de față își propune să transmită cititorului cunoștințele de bază care constituie mecanica cuantică nerelativistă. O continuare a acestor lecții va acoperi capitole predate în anul al treilea care prezintă cele mai simple metode de lucru în rezolvarea problemelor de bază ale mecanicii cuantice și câteva aplicații.

Mecanica cuantică este o componentă a fizicii cuantice, alături de teoria cuantică a radiației electromagnetice (electrodinamica cuantică) și de fizica statistică cuantică. Ea are drept scop dezvăluirea legilor care guvernează comportarea substanței la scară atomică. La acest nivel ne gândim la atomi și molecule și la constituenții acestora. În perioada în care a fost elaborată mecanica cuantică era cunoscută structura atomului, așa cum rezultase din experiențele lui E. Rutherford (1911), ca fiind format dintr-un nucleu și unul sau mai mulți electroni. Structura nucleului nu era cunoscută: se știa doar că nucleele conțin protoni, purtători de sarcină pozitivă; lucrurile s-au clarificat doar prin descoperirea neutronului (J. Chadwick, 1932). Cu toate acestea, s-a dovedit că la începutul deceniului trei al secolului al XX-lea fizicienii adunaseră suficient de multă informație pentru ca mințile geniale ale lui W. Heisenberg, E.

Schrödinger , P. A. M. Dirac, M. Born să continue drumul deschis de M. Planck, A. Einstein, N. Bohr, L. de Broglie, P. Ehrenfest ș.a. și să extragă legi noi ale naturii. Se poate considera că la sfârșitul anului 1927 mecanica cuantică era o teorie complet elaborată, spre deosebire de cazul electrodinamicii cuantice a cărei consolidare a durat mai mult.

Prin primele ei succese în confruntarea cu experiența ca descifrarea misterului legăturii chimice, prezicerea despicării unor linii spectrale ale hidrogenului în câmp electric, explicarea diamagnetismului, devenea de netăgăduit că fizicienii ajunseseră la cunoașterea și stăpânirea unor legi fundamentale ale naturii.

La aprofundarea legilor mecanicii cuantice privind semnificația conținutului lor au contribuit, la diferite momente, cu aspecte diferite, fizicieni sau matematicieni de talia lui John von Neumann, E. P. Wigner, R. Feynman și J. Bell.

Dezvoltarea metodelor de lucru privind consecințele mecanicii cuantice pentru spectroscopia atomilor și moleculelor, ciocnirea electronilor cu atomii, procesele de împrăștiere a radiației electromagnetice este legată de numele, de asemenea ilustre, ale lui A. Sommerfeld, J. Slater, G. Racah, U. Fano.

Anii care au urmat descoperirii structurii nucleului sunt marcați de aplicarea mecanicii cuantice pentru studiul structurii nucleului și al experiențelor de ciocnire cu protoni și neutroni. În acei ani s-au dezvoltat metoda matricii R, formalismul Feshbach. Aceste metode au fost preluate și extinse de fizica atomică într-o nouă etapă de dezvoltare a ei, sub impulsul unui progres impresionant al mijloacelor de calcul și al fizicii experimentale.

Pe baza mecanicii cuantice teoreticienii furnizează date (nivele de energie și lărgimi ale lor, secțiuni eficace, rate de tranziție și timpi de viață) spectroscopiei, fizicii plasmei și astrofizicii.

Teoria stării condensate nu este altceva decât mecanica cuantică aplicată. Pe baza ei se explică și se descriu cantitativ diferențele atât de mari pe care le prezintă solidele în ceea ce privește structura lor, conductibilitatea electrică, proprietățile optice sau magnetice.

Este de remarcat că multe din experiențele analizate de mecanica cuantică pentru a ilustra legile ei au fost ani în șir experiențe de tipul *gedankenexperiment*, adică experiențe care nu erau realizabile din punct de vedere tehnic, dar al căror rezultat era o consecință a acestor legi, ca de exemplu experiența de tip Young cu particule. Realizarea lor practică se adaugă la șirul de fapte experimentale care confirmă valabilitatea mecanicii cuantice.

Cunoașterea legilor mecanicii cuantice le-a permis fizicienilor să imagineze și realizeze dispozitive experimentale ca maserii și laserii în diferitele lor variante, ceasuri

atomice, capcane magneto-optice, cu aplicații numeroase.

În ultimele două decenii ale secolului trecut s-au dezvoltat capitole noi ale fizicii, având la bază fizica cuantică, ca interferometria atomică și teoria cuantică a informației. Sunt depuse eforturi remarcabile pentru construirea laserilor atomici și a calculatoarelor cuantice.

La sfârșitul introducerii de față țin să menționez câteva aspecte legate de trecutul învățământului de fizică cuantică la Universitatea din București.

Predarea fizicii teoretice în România a urmat drumul deschis de Șerban Țiteica, al cărui îndrumător de doctorat, la Universitatea din Leipzig, a fost W. Heisenberg. La Universitatea din București Șerban Țiteica a predat Mecanica Cuantică în cadrul mai multor cursuri: cursul general de Mecanică Cuantică (în anii 1948-1957 și 1976-1980) și cursurile de specializare de Teoria Nucleului și de Complemente de Mecanică Cuantică. O mărturie impresionantă a activității didactice a lui Șerban Țiteica este lucrarea *Curs de Fizică Statistică și Teoria Cuantelor*, curs litografiat în anul 1951 și recent publicat prin grija profesorului Tudor Marian¹. O mică parte din moștenirea lăsată fizicii românești este expunerea magistrală a mecanicii cuantice cuprinsă în manualul *Mecanica Cuantică*², publicat spre sfârșitul vieții.

Serii succesive de studenți din perioada 1958-1973, printre care și seria din care am făcut parte, au audiat lecțiile impecabile de Mecanică Cuantică predate de profesorul Mihai Gavrilă, membru corespondent al Academiei Române, deschizător de drumuri în cercetarea românească din domeniul fizicii cuantice, discipolul cel mai apropiat al profesorului Țiteica.

De-a lungul anilor, începând cu anul 1975, prin lecțiile predate de mine am căutat să transmit multor serii de studenți ai Facultății de Fizică moștenirea valoroasă a celor care au pus bazele predării și cercetării în fizica cuantică la Universitatea din București.

În lecțiile de față legile mecanicii cuantice sunt dezvăluite treptat în forma unor postulate care se referă la sistemul fizic format dintr-o particulă în câmp de forță. În Cap. 6 aceste postulate sunt reunite și generalizate de la cazul particulei la cazul sistemelor de particule în cadrul a patru postulate. În capitolele următoare prezentarea urmărește aplicarea acestor postulate. În Cap. 9 este acceptat un nou postulat, referitor la sistemele de particule identice.

În ceea ce privește bibliografia, este de știut că referințele de la sfârșitul capitolelor

¹Șerban Țiteica, *Curs de Fizică Statistică și Teoria Cuantelor*, Editura All, 2000

²Șerban Țiteica, *Mecanica Cuantică*, Editura Academiei, 1984

reprezintă fie lucrări de referință în literatura mecanicii cuantice, fie surse posibile de completare a cunoștințelor din capitolul respectiv. Bibliografia de la sfârșitul manualului conține două liste, lucrările din prima listă sunt cele la care se fac trimiteri pe parcursul lecțiilor, iar a doua listă conține câteva cărți de mecanică cuantică, prezentate în ordinea alfabetică a autorilor. Cele mai vechi dintre ele sunt cărți care nu și-au pierdut utilitatea, în ciuda anilor trecuți de la apariția lor.

Îmi exprim încrederea că noi generații de viitori fizicieni vor continua să îndrăgească fizica și, în particular, mecanica cuantică, și îmi exprim totodată speranța că lecțiile de față le vor fi de folos la începutul drumului lor.

Mulțumirile și aprecierea mea se îndreaptă spre colegii de catedră cu care am colaborat de-a lungul timpului în activitatea de predare a mecanicii cuantice: Mircea Zaharia, Tudor Marian, Mihai Dondera și Mădălina Boca. Le datorez observații critice și un cadru de lucru prietenos și stimulator. Mădălinei Boca îi datorez și sprijinul neprecupețit în corectarea notelor de curs și în toate aspectele legate de tehnica redactării manuscrisului lucrării de față.

Capitolul 1

DE LA RELATIILE PLANCK-EINSTEIN LA IPOTEZA LUI DE BROGLIE. DE LA IPOTEZA LUI DE BROGLIE LA ECUATIILE LUI SCHRÖDINGER

La sfârșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea fizicienii au fost nevoiți să admită că nu pot explica pe baza fizicii clasice o mulțime, tot mai numeroasă, de fapte experimentale. Această afirmație este valabilă deopotrivă pentru substanță, radiație electromagnetică și pentru fenomene care au loc ca urmare a interacției lor. Dezvoltarea fizicii în perioada 1900-1925 a condus la descoperirea unor legi noi ale naturii și a creat un cadru teoretic nou – *fizica cuantică*, teorie care formulează aceste noi legi și consecințele lor, cu posibilitatea de a face previziuni confirmate de experiență și, pe măsură ce trec anii, cu tot mai multe aplicații majore.

Principalele componente ale fizicii cuantice sunt mecanica cuantică, electrodinamica cuantică și fizica statistică cuantică.

Mecanica cuantică se ocupă de substanța la scară atomică. Sunt formulate legile de care ascultă electronii și nucleele, constituenți ai atomilor și moleculelor, cu consecințe asupra comportării acestora din urmă. Formularea acestor legi formează primul obiectiv al cursului de față. Legile mecanicii clasice se dovedesc a fi un caz limită al legilor cuantice, valabile la scară macroscopică. Pentru a preciza ce înseamnă scară atomică, reproducem aici valorile următoarelor mărimi: masa electronului, notată m_e , raza Bohr, notată a_0 , mărime care reprezintă distanța medie electron-nucleu în starea fundamentală a atomului de hidrogen, și timpul mediu de viață al primului nivel excitat al atomului de hidrogen, notat cu τ_H ,

$$m_e \approx 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad a_0 \approx 0,53 \times 10^{-10} \text{ m}, \quad \tau_H \approx 10^{-8} \text{ s}. \quad (1.1)$$

Vom învăța în acest curs că legile care explică comportarea substanței la scară atomică sunt *legi statistice*.

Electrodinamica cuantică realizează o descriere corectă a câmpului electromagnetic și a interacției sale cu substanța și ne arată în ce condiții sunt valabile legile electromagnetismului clasic. Cel mai atent studiată este interacția electronului cu câmpul electromagnetic.

Fizica statistică cuantică urmărește consecințele legilor cuantice pentru sisteme cu număr mare de constituenți.

În prima parte a capitolului vom schița, extrem de sumar, drumul care a condus la elaborarea mecanicii cuantice. Descrierea unora din faptele experimentale care vor fi menționate este realizată de cursul de fizica atomică. Unele informații privitoare la ele se găsesc și în manualele de liceu. Pentru detalii suplimentare vezi cartea lui Brandsen și Joachain [1].

1.1 Proprietățile neclasice ale radiației electromagnetice. Relațiile Planck-Einstein

Primele elemente ale fizicii cuantice au apărut în studiul *radiației termice*, numită și radiația corpului negru, un sistem fizic deosebit de interesant. Pentru o descriere detaliată a legilor radiației termice vezi prezentarea făcută de Ș. Țițeica [2].

Radiația termică este radiație electromagnetică aflată în echilibru cu substanța. Sistemul este cel mai bine realizat de o cavitate vidată cu pereții înnegriți și menținuți la o temperatură constantă. O mică deschidere în peretele cavității apare pentru un observator din afara ei ca o suprafață de *corp negru*, adică o suprafață care absoarbe toată radiația primită, emite, dar nu reflectă.

Una din mărimile de bază care caracterizează radiația din cutie este densitatea de energie, notată $u(T)$, adică energia care revine unității de volum (ne putem exprima așa deoarece radiația din cutie este omogenă), iar alta este densitatea spectrală de energie. Am notat $u(T)$ pentru că mărimea depinde numai de temperatură, conform legii Stefan-Boltzmann,

$$u(T) = \sigma T^4, \quad \sigma = 7,64 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{ K}^4, \quad T - \text{temperatura absolută}. \quad (1.2)$$

Densitatea de energie poate fi analizată spectral. Mărimea care redă contribuția diferitelor componente este *densitatea spectrală*. Definiția ei diferă după cum caracterizăm componentele radiației prin frecvențele ν sau lungimile lor de undă λ ,

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(\nu, T) d\nu = \int_0^\infty \tilde{\rho}(\lambda, T) d\lambda. \quad (1.3)$$

Expresia densității spectrale $\rho(\nu, T)$, stabilită de Planck, și care-i poartă numele, este

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1}, \quad (1.4)$$

cu c – viteza luminii în vid,

k_B – constanta lui Boltzmann, cu valoarea $k_B = 1,381 \times 10^{-23}$ J/K,

h – constanta lui Planck.

Exerciții:

- 1) stabiliți legătura dintre cele două densități spectrale $\tilde{\rho}(\lambda, T)$ și $\rho(\nu, T)$,
- 2) stabiliți dimensiunile celor două densități și unitățile în care se măsoară în sistemul SI.

Se consideră că ziua de naștere a fizicii cuantice este 14 decembrie 1900, ziua în care fizicianul german Max Planck a prezentat, o dată cu formula (1.4) pentru densitatea spectrală a radiației termice, *ipoteza cuantelor*. Formula s-a dovedit corectă și era și a rămas în acord foarte bun cu datele experimentale. În expresia densității spectrale, ca și în relația care exprimă ipoteza cuantelor, apare constanta h – constanta lui Planck. Conform ipotezei cuantelor, pentru a înțelege proprietățile radiației electromagnetice este nevoie să-i atribuim o structură discretă: energia pe care o poartă o componentă de frecvență dată, ν , nu poate fi divizată oricât, ci este totdeauna un multiplu al energiei

$$\epsilon = h\nu. \quad (1.5)$$

Energia ϵ se numește *cuantă de energie*. Constanta lui Planck are dimensiune de acțiune (energie $\times$ timp) și are valoarea

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}. \quad (1.6)$$

În echilibrul dinamic stabilit între peretele cavității și radiația din cutie are loc continuu un schimb de cuante de energie.

Exercițiu de seminar: Deduceți formula lui Planck (1.4) pe baza ipotezei cuantelor și a legii lui Boltzmann de distribuție după energii.

Istoria fizicii consemnează faptul că Planck a încercat multă vreme, fără succes, să renunțe la ipoteza cuantelor !

Însă, mai departe, studiul efectului fotoelectric (A. Einstein, 1905) și al efectului Compton (A. Compton, 1923) au confirmat și extins ipoteza cuantelor de la radiația

termică la radiația electromagnetică în propagare, cu concluzia că și în acest caz trebuie să admitem că energia radiației are o structură discretă. Mai mult, a fost necesară completarea imaginii despre structura discretă a radiației. Astfel, descriem corect legile efectului fotoelectric și ale efectului Compton dacă admitem că o undă electromagnetică plană, care se propagă în vid într-o direcție caracterizată de vectorul de lungime unitate (versor) $\mathbf{n}$ și are frecvența ν , este formată din "corpuscule", numite *cuante de energie* sau fotoni care au energia ϵ , dar și un impuls $\mathbf{p}$, date, respectiv, de

$$\epsilon = h\nu, \quad \mathbf{p} = \frac{\epsilon}{c} \mathbf{n}. \quad (1.7)$$

Masa unui foton, calculată după formula relativistă $m = \sqrt{\epsilon^2 - c^2 \mathbf{p}^2}$, este nulă.

Cele două relații referitoare la cuanta de energie pot fi scrise cu ajutorul pulsației $\omega = 2\pi\nu$ (numită și frecvență unghiulară) și al vectorului de propagare $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda) \mathbf{n}$, unde λ este lungimea de undă ($\lambda = c/\nu$), astfel:

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1.8)$$

În relațiile precedente a apărut constanta Planck redusă

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1,0546 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad (1.9)$$

pe care o vom folosi sistematic de acum încolo. Relațiile precedente sunt cunoscute sub denumirea de *relațiile Planck-Einstein*. Ele ne vor fi de folos în continuare.

Trebuie să subliniem că reînvierea unei imagini corpusculare pentru radiația electromagnetică, acceptată pe baza unor fapte experimentale, nu înlocuiește imaginea ondulatorie, exprimată de ecuațiile lui Maxwell, cu ajutorul căreia explicăm atât de natural și corect fenomene ca difracția și interferența.

Simplist prezentând lucrurile: pentru radiația electromagnetică comportarea ondulatorie este comportarea clasică, iar cea corpusculară este comportarea neclasică.

Energia purtată de o cantă de lumină este extrem de mică. La $\lambda = 6000 \text{ Å}$ corespunde o energie $\epsilon \approx 3,3 \times 10^{-19} \text{ J}$, astfel că numărul de cuante emise într-o secundă de un bec de 100 W este de aproximativ 3×10^{20} . Cu atâtea cuante prezente, nu e de mirare că nu percepem direct natura corpusculară a luminii. Altfel se prezintă lucrurile în regiunea razelor X a spectrului electromagnetic, unde cuantele sunt purtătoare de energii mari și fluxul lor este relativ mic.

Deoarece obiectul cursului nostru nu îl constituie studiul radiației electromagnetice, vom încheia acest subiect cu două afirmații generale, a căror justificare formează obiectul altor cursuri.

a) În cazul radiației electromagnetice sinteza celor două descrieri, ondulatorie și corpusculară, o realizează fizica cuantică a radiației (electrodinamica cuantică).

b) O figură de interferență poate fi explicată și fără a recurge la imaginea ondulatorie, după cum vom discuta în continuare în cazul experiențelor de difracție cu electroni.

Pentru cele ce urmează *reținem*: unei unde electromagnetice plane și monocromatice, caracterizate de vectorul de propagare $\mathbf{k}$, i se asociază fotoni cu atributele energie și impuls redade de relațiile Planck-Einstein (1.8).

În sfârșit, pentru a înțelege *analogia* pe care o vom face în continuare, în cazul substanței, considerăm expresia câmpului electric al unei unde electromagnetice plane, monocromatice și liniar-polarizate, în propagare în vid

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \operatorname{Re} \left(e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \mathbf{E}_0, \quad (1.10)$$

în care pulsația ω și lungimea k a vectorului de propagare sunt legate prin relația

$$\omega = ck, \quad (1.11)$$

și amintim că vectorul $\mathbf{E}$ ascultă de ecuația undelor

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \Delta \mathbf{E}, \quad \Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (1.12)$$

unde simbolul Δ reprezintă operatorul laplaceian. Valabilitatea ecuației precedente se verifică prin calcul direct, făcând apel la relația (1.11).

1.2 Proprietățile neclasice ale substanței

Referindu-ne acum la cazul substanței, lista datelor experimentale și fenomenelor pe care nu le poate explica fizica clasică dar au fost explicate de mecanica cuantică este lungă. Menționăm câteva.

- La scară microscopică, nu reușim să explicăm în orice condiții toate proprietățile corpurilor pe baza ipotezei că atomii și moleculele ascultă în mișcarea lor de legile mecanicii newtoniene (mecanica clasică). De exemplu, nu putem explica, nici măcar calitativ:

i) comportarea căldurilor specifice ale solidelor la temperaturi joase,

ii) diversitatea de valori pe care le iau constantele de material ale corpurilor: de ce conductibilitatea electrică a argintului este de 10^{24} ori mai mare decât a cuarțului topit; de ce susceptibilitatea magnetică a fierului este de 10^9 ori mai mare decât a altor metale,

iii) existența corpurilor cu proprietăți diamagnetice.

- Existența atomilor ca sisteme fizice stabile este în contradicție cu electrodinamica clasică: electronul executând o mișcare accelerată în jurul nucleului ar trebui să emită energie și să cadă pe nucleu, într-un timp extrem de scurt.
- Nu poate fi explicată legătura chimică.
- Datele spectroscopiei atomice, moleculare și nucleare nu își găsesc nici un înțeles în cadrul fizicii clasice.
- Nu pot fi explicate experiențele de difracție a microparticulelor (electroni, neutroni, atomi) în interacție cu ținte solide.

În drumul spre mecanica cuantică menționăm câteva momente cruciale.

Teoria Einstein a căldurilor specifice (1907)

Datele experimentale referitoare la valorilor căldurilor specifice nu sunt totdeauna în acord cu legea echipartiției energiei, care reprezintă o consecință a legilor fizicii clasice. În particular, pentru un solid cristalin monoatomic aflat la temperatura camerei valoarea căldurii specifice molare prezise de fizica statistică clasică este de $3R \approx 6 \text{ cal/mol-grad}$ (legea Dulong-Petit, cu R constanta gazelor perfecte). Majoritatea corpurilor din această categorie au la temperatura camerei o căldură specifică în acord cu legea Dulong-Petit. Există însă excepții, care cereau explicații, de exemplu carbonul, diamantul și grafitul au căldura specifică apropiată de $2,5 \text{ cal/mol-grad}$, chiar la temperaturi ridicate. Iar atunci când temperatura scade, căldura specifică scade și ea, tinzând la zero în vecinătatea lui zero absolut, în contradicție cu legea Dulong-Petit.

Einstein a abordat problema căldurii specifice prin extinderea ipotezei cuantificării energiei de la radiație electromagnetică la substanță. Mai precis, formula $\epsilon = \hbar \omega$, întâlnită în cazul radiației electromagnetice, a fost folosită de către Einstein pentru un oscilator liniar armonic, deci pentru un sistem fizic de cu totul altă natură, un sistem mecanic. Această extindere este un pas important spre mecanica cuantică.

Un oscilator liniar armonic este un sistem fizic idealizat format dintr-o particulă de masă M , în mișcare pe o axă, notată Ox , sub influența unei forțe elastice

$$F = -Cx, \quad C > 0 - \text{constanta elastică.} \quad (1.13)$$

Legea de mișcare $m d^2x/dt^2 = -Cx$ are soluția

$$x = A \cos(\omega t + \phi), \quad \omega \equiv \sqrt{\frac{C}{M}}, \quad (1.14)$$

cu A și ϕ constante. Mărimea ω este *pulsăția clasică a oscilatorului mecanic*.

Einstein a admis că *energia unui oscilator liniar armonic este cuantificată, ea neputând lua decât una din valorile din șirul*

$$E_n = n \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.15)$$

unde ω este un atribut intrinsec al oscilatorului mecanic, pulsăția sa proprie.

Facultativ: Calculul căldurii specifice a unui solid cristalin monoatomic pe baza ipotezei cuantificării energiei sale.

Intr-un solid cristalin monoatomic cei N atomi execută mișcări de oscilație în vecinătatea nodurilor, așa că din punct de vedere mecanic sistemul este echivalent cu un ansamblu de $3N$ oscilatori liniari armonici caracterizat prin $3N$ frecvențe proprii. Admițând că la echilibru la temperatură fixată energia este distribuită după legea Boltzmann, dar că energia însăși nu ia decât valori din șirul (1.15), pentru energia medie a oscilatorului de pulsăție ω se obține rezultatul (vezi seminar):

$$\bar{E} = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}. \quad (1.16)$$

Energia internă a solidului este energia lui medie totală

$$U = \sum_{n=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_n}{e^{\hbar \omega_n / k_B T} - 1}, \quad (1.17)$$

unde $\omega_1, \dots, \omega_{3N}$ sunt pulsățiile proprii ale solidului, mărimi care trebuie cunoscute pentru a afla căldura specifică.

Einstein a considerat modelul simplu în care toate frecvențele proprii ar avea aceeași valoare, ω_0 , ceea ce conduce pentru un mol de substanță la energia internă

$$U = 3 \mathcal{N} \frac{\hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0 / k_B T} - 1}, \quad \mathcal{N} - \text{numărul lui Avogadro,} \quad (1.18)$$

și la căldura specifică molară

$$C_v = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} = 3R \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)^2}, \quad (1.19)$$

unde constanta gazelor perfecte este $R = k_B \mathcal{N}$. Căldura specifică se dovedește astfel a fi o funcție de temperatură care i) pentru $\hbar\omega_0/k_B T \ll 1$ (temperaturi înalte) se reduce la $3R \approx 6 \text{ cal/mol grad}$ (legea Dulong -Petit); ii) pentru $\hbar\omega_0/k_B T \gg 1$ (temperaturi joase) tinde la zero.

Ipoteza frecvențelor proprii egale între ele nu este însă corectă, de aceea nici previziunea (1.19) nu este în acord cantitativ cu experiența. Este important aici aspectul calitativ al unei dependențe a căldurii specifice de temperatură.

La baza teoriei lui Einstein stă ipoteza că energia unui oscilator nu poate lua orice valoare. Spunem că *energia oscilatorului mecanic este cuantificată*. Această ipoteză s-a dovedit corectă. Orice calcul al unei căldurii specifice are ca punct de plecare formula (1.17).

Pasul făcut de Einstein este primul spre o teorie a comportării neclasice a substanței. Cuantificarea energiei s-a dovedit a fi o caracteristică generală a sistemelor atomice. A trebuit admis în anii care au urmat că nu numai energia, ci și alte mărimi fizice sunt cuantificate.

Atomi și spectre: contribuția lui Bohr

Enumerăm pașii importanți din drumul spre fizica cuantică pe care-i datorăm lui Niels Bohr:

i) enunțarea postulatelor care-i poartă numele (1913). Primul postulat nu este altceva decât postulatul cuantificării energiei atomilor;

ii) deducerea valorilor posibile ale energiei pentru atomul de hidrogen din comparația formulei Balmer cu formula frecvențelor din postulatul al doilea

$$E_n = -\frac{m_e e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.20)$$

cu $e_0 \equiv e/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$, unde $e < 0$ este sarcina electronului (în S.I.) și ϵ_0 - permitivitatea dielectrică a vidului;

iii) ipoteza cuantificării momentului cinetic orbital al electronului și deducerea formulei pentru nivelele de energie pe această bază;

iv) exprimarea constantei Rydberg pentru un atom de hidrogen cu nucleu presupus fix ca

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3 c}; \quad (1.21)$$

v) enunțarea principiului de corespondență (1923).

Experiența lui Franck și Hertz (1914)

Experiența lui J. Franck și G. Hertz a pus în evidență în mod direct faptul că atomii nu pot avea decât anumite energii. Experiența realizează ciocnirea unor electroni accelerați în mod controlat pe atomi (atomi de mercur în varianta originală a experienței). La energii joase ciocnirea este elastică, electronii nu cedează energie atomilor. Dacă energia electronilor depășește o anumită valoare, se constată că ei pierd o parte bine determinată din energia lor. Energia pierdută produce excitarea atomului, adică o trecere de la energia cea mai joasă (nivelul fundamental) la un nivel excitat. Simultan cu scăderea energiei electronilor se constată emisia de radiație electromagnetică rezultată în urma dezexcitării atomilor.

Regulile de cuantificare și confruntarea lor cu datele experimentale

În încercarea de a prevedea nivelele de energie ale unui sistem atomic au fost descoperite procedee relativ simple, numite *reguli de cuantificare*. În cazul unei particule în câmp de forțe, ele selectează din mulțimea de traiectorii posibile acele traiectorii care corespund energiilor "permise". Procedeele au înregistrat unele succese, în particular pentru oscilatorul liniar armonic și atomul de hidrogen. El a devenit nefolositor pentru sisteme cuantice mai complicate, ca atomi cu mai mulți electroni sau molecule. Teoria dezvoltată în jurul regulilor de cuantificare, cunoscută sub denumirea de *teorie cuantică veche* (1913-1923), a jucat un rol în drumul spre mecanica cuantică, fiind depășită o dată cu elaborarea acesteia din urmă.

Experiența lui Stern și Gerlach (1921)

Proiectată cu scopul de a afla dacă momentul cinetic orbital al unui atom, rezultat din însumarea momentelor cinetice ale electronilor, este o mărime cuantificată, experiența a condus la descoperirea spinului electronului, un moment cinetic intrinsec al acestuia care se adună cu momentul cinetic orbital și conduce la un moment cinetic total al atomului. A reieșit, în continuare, că ignorând spinul electronului nu putem înțelege nici structura atomului nici datele spectroscopiei.

1.3 Apariția mecanicii odulatorii. Ipoteza lui Louis de Broglie

Cu tot progresul înregistrat în investigarea lumii atomice în deceniul al doilea al secolului trecut, fizicienii nu dispuneau de un cadru teoretic în care să realizeze o descriere coerentă a ei, capabilă să prevadă fapte noi. Se conturaseră în schimb întrebări mai precise, de exemplu:

1) dacă energia unui sistem atomic este cuantificată, așa cum arată direct experiența lui Franck și Hertz și indirect datele spectroscopiei, de unde știm care sunt valorile admise pentru energie (fără a face apel la experiență)?

2) sunt și alte mărimi fizice, în afara energiei, cuantificate? Dacă da, de unde aflăm ce valori pot lua ele?

În 1923 fizicianul francez Louis de Broglie a formulat o ipoteză nouă referitoare la substanță: constituenții acesteia au și ei o comportare duală, așa cum are radiația electromagnetică, adică, pe lângă atribute corpusculare, ei au și proprietăți ondulatorii. De Broglie a afirmat că pentru a descrie comportarea ondulatorie a unei particule libere în mișcare cu impulsul $\mathbf{p}$ și energia E avem nevoie de relațiile Planck-Einstein, prin care, în cazul particulei, asociem acesteia o undă plană monocromatică cu vectorul de propagare $\mathbf{k}$ și pulsația ω date de

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}. \quad (1.22)$$

Așa cum știm, o particulă este liberă atunci când asupra ei nu acționează nici o forță. Energia particulei libere este energie cinetică și este o constantă de mișcare. În cazul nerelativist, în mod obișnuit folosim expresia

$$E = \frac{p^2}{2M}, \quad (1.23)$$

unde M este masa particulei. Legătura dintre energie și impuls este cu totul alta decât în cazul cuantelor de energie. Va fi util să ne amintim că energia este definită până la o constantă aditivă. Aceasta atrage după sine faptul că mărimea ω nu are de fapt semnificație fizică în cazul particulei. Deocamdată vom adopta amândouă relațiile (1.22), cu E dat de (1.23).

Lucrările lui de Broglie nu atribuiu o realitate fizică undei asociate. " O undă fictivă asociată mișcării unui corp " este una din exprimările folosite de de Broglie. Prezentarea mecanicii cuantice ne va dezvălui înțelesul ipotezei și rostul undei asociate.

Ipoteza lui de Broglie exprima o idee complet nouă în raport cu ipotezele formulate în perioada teoriei cuantice vechi. Importanța conceptului de undă asociată nu a fost evidentă de la început. Unda de Broglie apărea doar ca un limbaj în care se pot exprima comod unele proprietăți ale microparticulelor; astfel condițiile de cuantificare ale teoriei cuantice vechi se pot reformula elegant ca niște condiții de staționaritate pentru unda asociată. Curând însă istoria fizicii a înregistrat consecințele ipotezei lui de Broglie.

Importantă s-a dovedit a fi consecința care se desprinde din prima relație (1.22), prin egalarea mărimilor vectorului de propagare și a vectorului impuls,

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{Mv}{h}.$$

De aici, pentru lungimea de undă a fenomenului ondulatoriu asociat (lungimea de undă asociată), rezultă

$$\lambda = \frac{h}{Mv}, \quad (1.24)$$

adică, unei particule libere îi este asociat un fenomen ondulatoriu cu o lungime de undă care depinde de viteza sa.

Importanța uriașă a ipotezei lui de Broglie o apreciem de abia atunci când aflăm că ea a jucat un rol determinant în crearea de către Schrödinger (1926) a mecanicii ondulatorii, una din cele două variante în care a apărut mecanica cuantică modernă.

Înainte de a vorbi despre apariția mecanicii ondulatorii, să ne oprim asupra formulei (1.24).

Așa cum am menționat, la data emiterii ei, ipoteza lui de Broglie nu era sprijinită direct de nici un fel de experiențe. De Broglie a prezis că un fascicul de electroni care trece printr-o deschidere suficient de îngustă trebuie să prezinte fenomenul de difracție. De abia în anii 1927-1928, vreme la care mecanica cuantică era deja o teorie constituită, experiențele devenite celebre de *difracție a electronilor pe cristale* (Davisson și Germer, 1927; G. P. Thomson, 1928) au adus o dovadă convingătoare în favoarea existenței unui fenomen ondulatoriu în comportarea electronilor. La reflexia sau la trecerea electronilor prin cristale s-au obținut figuri de difracție cu totul asemănătoare celor date de razele X. A rezultat că lucrurile se petrec la fel ca în cazul în care undele luminoase întâlnesc o rețea optică. Din studiul figurii de difracție s-a măsurat lungimea de undă și pe această cale a fost verificată relația (1.24). Curând după efectuarea experiențelor de difracție cu electroni s-au obținut figuri de difracție lucrând cu atomi de heliu și cu molecule de hidrogen, iar mai târziu au fost puse în evidență fenomene de difracție la incidența pe cristale a neutronilor

furnizați de un reactor. Toate aceste experiențe au confirmat valabilitatea relației (1.24).

În legătură cu relația de Broglie (1.24) observăm că dacă numărul h ar fi egal cu zero, lungimea de undă asociată ar fi zero, deci ar dispărea fenomenul ondulatoriu asociat. În aceste condiții ne așteptăm ca mecanica clasică, în care proprietățile ondulatorii nu se manifestă, să fie valabilă. Mecanica clasică ne apare astfel ca o limită de lungimi de undă scurte a mecanicii cuantice. O relație analoagă există între optica geometrică și optica ondulatorie.

În ultimii ani s-a dezvoltat un capitol al fizicii numit unde de substanță (engl. *matter waves*) în care este pusă în evidență interferența unor sisteme complexe precum aglomeratele de particule (clusteri), iar teoreticienii explică de ce pentru sisteme macroscopice experiențele de difracție nu evidențiază o comportare ondulatorie.

Dacă luăm în considerare comportarea particulelor în experiențe de difracție, putem spune că tabloul ondulatoriu asociat lor corespunde unei realități și este necesar. Nu poate fi vorba însă de o înlocuire a tabloului corpuscular cu cel ondulatoriu; ambele tipuri de proprietăți se manifestă în natură, într-un mod a cărui înțelegere o realizează mecanica cuantică. Este important să constatăm că o comportare ondulatorie nu înseamnă neapărat existența unei unde fizice. Vom vedea că aceasta este situația undei asociate microparticulei. Se știe astăzi că așa numita comportare ondulatorie derivă din faptul că microparticulele se supun unor legi statistice, iar aceste legi statistice pot fi deduse dintr-o mărime - funcția de undă - care este definită la orice moment de timp în tot spațiul, la fel cum sunt definite mărimile caracteristice fenomenelor ondulatorii.

Ipoteza lui de Broglie nu poate explica toate fenomenele din lumea microparticulelor și a trebuit dezvoltată în continuare și completată cu noi ipoteze pentru a obține o teorie încheată.

1.4 Ecuațiile lui Schrödinger

Ca teorie coerentă mecanica cuantică a apărut aproape simultan în două forme diferite, cunoscute sub numele de mecanică cuantică matricială (W. Heisenberg, M. Born, P. Jordan, 1925) și mecanica ondulatorie (Schrödinger, 1926). Echivalența celor două teorii a fost demonstrată de Schrödinger (1926).

Mecanica ondulatorie a fost elaborată de Erwin Schrödinger sub influența ideilor lui de Broglie. În urma unei prezentări a lucrărilor lui de Broglie, făcute la Zürich de către Schrödinger, s-a conturat ideea "dacă există o undă, trebuie să existe și o ecuație care descrie unda". La scurt timp după aceea au apărut în lucrările lui

Schrödinger mecanica ondulatorie și ecuațiile care-i poartă numele.

Vom arăta acum cum exploataând ipoteza lui de Broglie putem ajunge la ecuația lui Schrödinger temporală.

N. B. Ceea ce urmează nu este o demonstrație, ecuația lui Schrödinger nu poate fi demonstrată !

Ecuatia lui Schrödinger temporală

Orice tip de undă (acustică, electromagnetică) este descrisă în diferitele puncte ale spațiului prin una sau mai multe funcții de timp, deci prin funcții de poziție și timp. Să presupunem că pentru a descrie unda asociată particulei libere (unda de Broglie) este nevoie de o singură funcție, pe care o vom nota $\Psi(\mathbf{r}, t)$. O undă plană monocromatică, indiferent de natura ei, este descrisă de expresia

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = N e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (1.25)$$

cu N - constantă, $\mathbf{k}$ - vectorul de propagare, ω - pulsația. (Vezi cazul câmpului electric (1.10) dintr-o undă electromagnetică plană și monocromatică). Esențiale sunt acum relațiile prin care mărimile ondulatorii ω și $\mathbf{k}$ sunt legate de mărimile corpusculare energie și impuls [rel. (1.22)], legate la rândul lor prin relația (1.23). Folosind acestea, verificăm direct că funcția Ψ ascultă de ecuația

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi. \quad (1.26)$$

Intr-adevăr, transcriem întâi funcția cu ajutorul mărimilor care caracterizează particula

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = N e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}, \quad (1.27)$$

apoi derivăm o dată în raport cu timpul

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi \quad (1.28)$$

și de două ori în raport cu fiecare coordonată. Din

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = i \frac{p_x}{\hbar} \Psi$$

rezultă

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

și apoi

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi.$$

Transcriind relația precedentă, avem

$$\Delta \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi, \quad (1.29)$$

Comparând cu (1.28) și ținând seama de (1.23), găsim ecuația (1.26), așa cum am anunțat.

Ecuația (1.26) este *ecuația Schrödinger temporală pentru particula liberă*.

În continuare, observăm că dacă am fi folosit pentru energia particulei expresia

$$E = \frac{p^2}{2M} + V_0, \quad V_0 - \text{constantă}, \quad (1.30)$$

am fi găsit că

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\frac{p^2}{2M} + V_0 \right) \Psi$$

și atunci am fi obținut ecuația

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi + V_0 \Psi. \quad (1.31)$$

Mecanica ondulatorie *postulează* că în cazul unei particule care nu este liberă, ci este supuse unei forțe care derivă din funcția de forță $V(\mathbf{r}, t)$,

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}, t), \quad (1.32)$$

ecuația care descrie fenomenul ondulatoriu asociat particulei este

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi + V(\mathbf{r}, t) \Psi. \quad (1.33)$$

Ecuația precedentă este *ecuația Schrödinger temporală pentru particula în câmp de forțe*.

Ecuția lui Schrödinger independentă de timp

Atunci când particula se află în condiții care nu se schimbă în timp, funcția $V(\mathbf{r})$ este energia potențială a particulei. În aceste condiții ecuația (1.33) admite soluții particulare cu variabile separate

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = f(t) u(\mathbf{r}).$$

Intr-adevăr, avem

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \frac{df}{dt} u(\mathbf{r}),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi + V(\mathbf{r}) \Psi = f(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta u(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) \right],$$

astfel încât ecuația Schrödinger se transcrie ca

$$i\hbar \frac{\frac{df}{dt}}{f} = \frac{-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta u(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) u(\mathbf{r})}{u(\mathbf{r})},$$

egalitate între o funcție numai de timp și o funcție numai de coordonatele de poziție. Variabilele fiind independente, egalitatea este posibilă numai dacă expresiile din fiecare membru sunt constante. Notând cu E valoarea lor constantă comună, din ecuația Schrödinger se desprind două ecuații,

$$i\hbar \frac{df}{dt} = E f(t) \quad (1.34)$$

și

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta u + V(\mathbf{r}) u = E u. \quad (1.35)$$

Soluția primei ecuații este, până la factor,

$$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t}. \quad (1.36)$$

A doua ecuație este *ecuația Schrödinger independentă de timp*. Ea este o ecuație cu derivate parțiale. Evident, are sens să ne ocupăm de soluțiile ei (o infinitate!) numai după ce am precizat câmpul de forțe.

Ecuția Schrödinger (1.33) este ecuația fundamentală a mecanicii cuantice pentru sistemul fizic format dintr-o particulă în câmp de forțe care derivă din funcție de forță. Prin intermediul ei vom ajunge pe cale inductivă la aflarea legilor postulate de mecanica cuantică. Dar, înainte de asta, în capitolul următor vom începe studiul

mecanicii cuantice prin dezvăluirea rolului jucat de ecuația Schrödinger independentă de timp (1.35), ecuație care are sens numai dacă forța este conservativă. În acest caz, reținem existența soluțiilor particulare, numite *soluții staționare* ale ecuației Schrödinger temporale, cu structura

$$\Psi_{st}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} u(\mathbf{r}) , \quad (1.37)$$

unde funcția $u(\mathbf{r})$ este soluție a ecuației Schrödinger independente de timp. Tot ce putem preciza acum despre constanta de separare E este dimensiunea ei de energie.

Referințe

M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1966

E. U. Condon and H. Odabaşı, *Atomic Structure*, Cambridge University Press, 1980, Cap. 1

Capitolul 2

ECUAȚIA SCHRÖDINGER INDEPENDENTĂ DE TIMP CA ECUAȚIE DE VALORI PROPRII

Titlul capitolului este foarte apropiat de titlul celor patru articole publicate de Erwin Schrödinger în 1926 "Quantisierung als Eigenwertproblem" (Cuantificarea ca problemă de valori proprii), lucrări monumentale în care au fost puse bazele variantei ondulatorii a mecanicii cuantice.

În jurul anului 1920, una din problemele pe care fizica cuantică trebuia să le rezolve era *problema cuantificării energiei unui sistem atomic*. Postulatul întâi al lui Bohr recunoștea, în contradicție cu fizica clasică, existența pentru fiecare tip de atom a unui *spectru al energiei*, adică a unui set de energii care reprezintă singurele valori pe care le poate lua energia atomului. Dacă ne este cunoscut spectrul energiilor, putem deduce ce linii spectrale va emite și absorbi atomul. Lăsând la o parte întrebarea de ce stau lucrurile astfel, fizicienii și-au propus să rezolve măcar problema determinării pe baza unei teorii coerente a spectrului energiilor pentru un atom dat. La începutul deceniului al treilea al secolului trecut se cunoștea răspunsul pentru două sisteme fizice simple, oscilatorul liniar armonic și atomul de hidrogen. În ambele cazuri la stabilirea răspunsului se făcuse apel la experiență. Astfel,

i) pentru un oscilator liniar armonic, Einstein postulase că energiile posibile sunt date de formula

$$E_n = n h \nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.1)$$

cu ν frecvența proprie a oscilatorului, rezultat confirmat indirect prin succesul teoriei Einstein a căldurilor specifice în confruntarea cu datele experimentale, și

ii) pentru atomul de hidrogen, energiile posibile (1.20) sunt

$$E_n = -\frac{m_e e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (2.2)$$

așa cum dedusese Bohr din confruntarea formulei frecvențelor din postulatul al doilea (care-i poartă numele) cu formula lui Balmer pentru frecvențele liniilor spectrale emise de atomul de hidrogen.

De observat că rezultatul (2.1) nu este în întregime corect. Vom afla chiar în capitolul de față care este răspunsul mecanicii cuantice pentru spectrul energiilor unui oscilator liniar armonic.

Era necesară o *teorie* din care să rezulte modul de aflare a spectrelor de energii ale oricărui sistem atomic. În anii 1915-1920 răspunsul era căutat pe baza regulilor de cuantificare. Teoria dezvoltată pe baza lor este cunoscută sub numele de *teoria cuantică veche*. În timp ce pentru atomul de hidrogen regulile de cuantificare dădeau răspunsul corect, încercarea de generalizare a lor la atomi cu mai mulți electroni nu a reușit. Cu câteva excepții, rezultatele pe care le dau regulile de cuantificare sunt rezultate aproximative. Situația a fost explicată după elaborarea mecanicii cuantice care a lămurit relația dintre ea și teoria cuantică veche.

Răspunsul la problema cuantificării energiei îl dă mecanica cuantică, teorie care formulează legile de care ascultă constituenții substanței la scară atomică.

La baza mecanicii cuantice stau *postulatele* ei, denumite și *principii*, afirmații care nu se demonstrează. Se pot aduce argumente de plauzibilitate pentru fiecare dintre ele și se pot da explicații calitative. Este posibil să evidențiem coerența formalismului bazat pe postulate, generalitatea lor și să urmărim consecințele pentru sisteme atomice concrete. Atunci când calculele sunt duse la bun sfârșit, cu precizia necesară, acordul cu datele experimentale este remarcabil. La ora actuală nu există nici un fapt experimental care să infirme mecanica cuantică în lumea atomilor, moleculelor și nucleelor.

Pe parcursul expunerii vom prezenta o serie de postulate care reprezintă fie formulări incomplete fie cazuri particulare ale postulatelor generale. Formulările inițiale vor fi treptat îmbogățite și extinse. După ce vom fi dezvăluit tot mai mult din conținutul lor, le vom enunța în forma cea mai generală. Incepem prin a prezenta sub denumirea de *postulatul cuantificării energiei* o parte din ceea ce va fi mai târziu postulatul observabilelor.

Observăm că în literatură conținutul mecanicii cuantice este grupat în postulate sau principii în mod diferit de diferiții autori.

În acest capitol al cursului, ca și în majoritatea celor care urmează, singurul sistem fizic la care ne vom referi va fi o particulă de masă M nenulă aflată în câmp de forțe conservativ, adică supuse unei forțe independente de timp $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ care derivă dintr-o energie potențială $V(\mathbf{r})$, adică o forță ale cărei componente sunt redade de

relația

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

2.1 Postulatul cuantificării energiei particulei. Funcțiile proprii și valorile proprii ale energiei particulei

În mecanica cuantică se postulează:

Energia unui sistem atomic este, de regulă, cuantificată. Energiile posibile ale unei particule aflate în câmp de forțe conservativ coincid cu valorile proprii ale energiei, valori pe care le determinăm rezolvând ecuația Schrödinger independentă de timp

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta u + V(\mathbf{r}) u = E u, \quad (2.4)$$

ca ecuație de valori și funcții proprii.

Explicităm acum conținutul postulatului. Începem prin a observa că ecuația Schrödinger este o ecuație liniară, cu derivate parțiale de ordinul al doilea. Ea are structura

$$H u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r}), \quad H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

unde H este un *operator*, iar E un număr. Orice soluție $u(\mathbf{r})$ a ecuației este produsă de acțiunea operatorului H , înmulțită cu numărul E . Numărul E are dimensiuni de energie.

Prin definiție, o soluție a ecuației (2.5) se numește *funcție proprie a operatorului H* (funcție proprie a energiei), dacă are următoarele proprietăți, denumite *proprietăți de regularitate*:

- 1) $u(\mathbf{r})$ este funcție mărginită în tot spațiul,
- 2) $u(\mathbf{r})$ este funcție continuă în orice punct al spațiului,
- 3) $\nabla u(\mathbf{r})$ (gradientul funcției) este o funcție continuă,
- 4) $u(\mathbf{r})$ este funcție uniformă.

Funcția identic nulă, deși este soluție a ecuației Schrödinger independente de timp, nu este considerată funcție proprie, ne reprezentând nici un interes.

Fiind o ecuație cu derivate parțiale, ecuația Schrödinger admite o multitudine de soluții. Nu orice soluție îndeplinește condițiile de regularitate; rezolvarea ecuației în diferite cazuri particulare arată că pentru unele valori ale parametrului E nici o

soluție nu îndeplinește condițiile. *Acele valori ale lui E cărora le corespund funcții proprii se numesc valori proprii ale energiei.* Conform postulatului admis, aceste valori proprii au semnificație fizică: ele formează spectrul energiilor.

O înțelegere a proprietăților pe care le cerem acelor soluții ale ecuației Schrödinger pe care le numim funcții proprii o vom găsi în Cap. 3, atunci când vom afla că pentru teoria cuantică prezintă interes și funcțiile proprii, nu numai valorile proprii.

Evident, condițiile pe care le cerem unor soluții trebuie să fie compatibile cu ecuația. În cazul de față, condițiile enunțate pot fi impuse toate dacă energia potențială este funcție continuă de poziție sau prezintă discontinuități de prima speță (salt finit). Dacă energia potențială are o discontinuitate de speța a doua (salt infinit) trebuie să reanalizăm condițiile. Vom întâlni în continuare cazul sistemelor 1D, unde pentru salt infinit al energiei potențiale nu există soluții care să fie continue și să aibă și derivata continuă în punctul de salt al potențialului.

Condițiile cerute funcțiilor proprii au fost analizate critic de mai multe ori în literatura de specialitate.

În încheiere, remarcăm că dacă $u(\mathbf{r})$ este funcție proprie, atunci și $C u(\mathbf{r})$, cu C o constantă arbitrară, este funcție proprie.

Vom avea ocazia să rezolvăm ecuația Schrödinger în câteva cazuri importante.

2.2 Ecuația Schrödinger în cazul unidimensional (1D)

Pentru sistemul fizic idealizat care constă dintr-o particulă de masă M care nu poate părăsi o axă $0x$ și se află sub influența unei forțe conservative $F = -dV/dx$, ecuația Schrödinger (2.4) se reduce la ecuația Schrödinger unidimensională,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x) u(x) = E u(x). \quad (2.6)$$

Spre deosebire de cazul tridimensional (sau bidimensional), în cazul unidimensional (1D) ecuația Schrödinger este o ecuație diferențială de ordinul al doilea "ordinară" (adică fără derivate parțiale), ceea ce simplifică mult situația. Ca și în cazul general, ecuația este liniară și omogenă. Caracteristicile ecuației justifică proprietatea: *oricărei valori a parametrului E din ecuație îi corespund două soluții liniar-independente.* Pentru determinarea spectrului energiilor, mecanica cuantică nu este interesată de soluția generală a ecuației ci numai de funcțiile proprii, care sunt soluții particulare ale ecuației. Adaptate cazului unidimensional, condițiile de regularitate devin:

- 1) $u(x)$ este funcție mărginită pe toată axa,

- 2) $u(x)$ este funcție continuă în orice punct al axei,
- 3) derivata de ordinul întâi $du(x)/dx$ este o funcție continuă în orice punct al axei.

În continuare, vom rezolva ecuația lui Schrödinger pentru trei probleme unidimensionale concrete: particula liberă, particula în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită și oscilatorul liniar armonic. În cazul particulei libere energia va apare ca necuantificată, în timp ce în ultimele două cazuri vom găsi un spectru al energiilor în întregime discret.

2.2.1 Problema de valori proprii a energiei pentru o particulă liberă (cazul 1D)

Asupra unei particule libere nu acționează nici o forță. Alegerea cea mai simplă pentru energia potențială este $V = 0$.

Ecuația Schrödinger pentru particula liberă aflată pe axa $0x$,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u}{dx^2} = E u, \quad (2.7)$$

este o ecuație diferențială de ordinul al doilea cu coeficienți constanți. Dat fiind simplitatea ecuației, putem scrie întâi soluția generală și apoi selecta funcțiile proprii.

Căutăm întâi valori proprii diferite de zero. Introducem mărimea K legată de E prin

$$K^2 \equiv \frac{2M}{\hbar^2} E. \quad (2.8)$$

La o valoare a lui E corespund două valori pentru K , egale și de semn contrar. În cazul unei valori complexe pentru E , și mărimea K este complexă. Folosim notațiile

$$E = E_R + i E_I, \quad K = K_R + i K_I, \quad K_I > 0; \quad (2.9)$$

pentru precizarea notației am impus condiția $K_I > 0$ (partea imaginară a mărimii K pozitivă). Sunt valabile relațiile de legătură

$$\frac{2M}{\hbar^2} E_R = K_R^2 - K_I^2, \quad \frac{2M}{\hbar^2} E_I = 2K_R K_I. \quad (2.10)$$

Soluția generală a ecuației Schrödinger pentru particula liberă, transcrisă ca

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + K^2 u = 0, \quad (2.11)$$

este

$$u(x) = A_1 e^{iKx} + A_2 e^{-iKx}, \quad (2.12)$$

cu A_1 și A_2 constante. Scrisă mai detaliat, ea este

$$u(x) = A_1 e^{iK_R x} e^{-K_I x} + A_2 e^{-iK_R x} e^{K_I x}. \quad (2.13)$$

Funcțiile proprii trebuie să fie *mărginite*. Constatăm că pentru $x \rightarrow -\infty$ factorul $\exp(-K_I x)$ din primul termen tinde la infinit, deci primul termen este o funcție nemărginită, iar pentru $x \rightarrow +\infty$ factorul $\exp(K_I x)$ din al doilea termen tinde la infinit, deci și al doilea termen este o funcție nemărginită. Dacă am construi atunci soluția mărginită pe toată axa

$$u(x) = A_1 e^{-iKx}, \quad x < 0, \quad u(x) = A_2 e^{iKx}, \quad x > 0, \quad (2.14)$$

am constata că luând $A_1 = A_2$ asigurăm continuitatea funcției la $x = 0$, dar nu și a derivatei du/dx .

Așa stând lucrurile, ajungem la concluzia că valorilor complexe pentru K nu le corespund funcții proprii. Găsim funcții proprii numai pentru valori reale ale mărimii K . Acestora le corespund, prin rel. (2.8), valori pozitive pentru E .

În cazul $E > 0$ adoptăm notația

$$k^2 = \frac{2M}{\hbar^2} E, \quad k > 0. \quad (2.15)$$

Mărimea k este acum reală. Este uneori comod să notăm cu k valoarea *pozitivă* care rezultă dintr-o valoare fixată a parametrului E , așa cum am menționat deja în relația precedentă. Soluția generală (2.12) a ecuației Schrödinger se transcrie

$$u(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}. \quad (2.16)$$

Ea este o funcție mărginită, continuă și cu derivata de ordinul întâi continuă, deci îndeplinește condițiile de regularitate, oricare ar fi constantele A_1 și A_2 . Rezultă că:

- i) orice $E > 0$ este valoare proprie a energiei particulei libere,
- ii) unei valori proprii îi corespund două funcții proprii liniar-independente,

$$u_+(x) = e^{ikx}, \quad u_-(x) = e^{-ikx}. \quad (2.17)$$

Ori de câte ori unei valori proprii a energiei îi corespund mai multe funcții proprii liniar-independente, vom spune că valoarea proprie este *degenerată*. Numărul maxim

de funcții proprii liniar-independente atașat unei valori proprii definește *ordinul de degenerării*. În concluzie, orice valoare proprie $E > 0$ a energiei particulei libere este dublu degenerată.

Pentru $E = 0$, soluția ecuației Schrödinger este

$$u(x) = Ax + B,$$

cu A și B constante. Dacă $A \neq 0$, soluția devine nemărginită pentru $x \rightarrow \pm\infty$. În schimb, soluția egală cu o constantă este acceptabilă. În acest fel $E = 0$ este valoare proprie nedegenerată, iar funcția proprie care-i corespunde este o constantă.

Concluzie: Analiza precedentă arată că *spectrul energiei particulei libere este un spectru continuu întins de la 0 la ∞* . Altfel spus, energia particulei libere nu este cuantificată, ea poate să ia orice valoare nenegativă, ca în cazul clasic. Vom vedea în capitolele următoare că aceasta nu înseamnă că o microparticulă liberă ascultă de mecanica clasică.

Vom reveni asupra proprietăților funcțiilor proprii ale energiei particulei libere în §2.2.3.

2.2.2 Determinarea nivelelor de energie ale particulei în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită

Determinăm spectrul energiilor unei particule care se poate mișca doar într-un interval finit $(0, a)$ al unei axe luate axa $0x$, presupunând că în interval asupra particulei nu acționează nici o forță. Atunci, în intervalul $(0, a)$ energia potențială a particulei este o constantă pe care o vom lua egală cu zero. În acest interval ecuația Schrödinger se reduce la

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} = E u(x), \quad 0 \leq x \leq a. \quad (2.18)$$

În afara intervalului $(0, a)$ se atribuie energiei potențiale o valoare infinit de mare pentru a reda imposibilitatea de a găsi particula acolo, oricât de mare ar fi energia ei. În consecință, vom căuta soluții care sunt nule în afara intervalului

$$u(x) = 0, \quad x \notin (0, a).$$

O soluție continuă va îndeplini condițiile

$$u(0) = 0, \quad u(a) = 0. \quad (2.19)$$

Deocamdată, rezolvăm ecuația (2.18) impunând numai aceste două condiții. Ecuația de rezolvat este aceeași ca în cazul particulei libere, doar că se caută acum soluțiile ei care se anulează la capetele intervalului în care se află particula.

Ne vom referi întâi la cazul $E \neq 0$. Vom folosi aceeași notație ca în cazul particulei libere,

$$K^2 \equiv \frac{2M}{\hbar^2} E, \quad (2.20)$$

cu ajutorul căreia ecuația (2.18) se transcrie

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + K^2 u = 0, \quad (2.21)$$

iar soluția ei generală este

$$u(x) = A e^{iKx} + B e^{-iKx},$$

cu A și B două constante arbitrare. Cerința de anulare a soluției la $x = 0$ și la $x = a$ implică

$$A + B = 0, \quad A e^{iKa} + B e^{-iKa} = 0.$$

Relațiile reprezintă un sistem de două ecuații liniare și omogene pentru constantele A și B . Sistemul are soluție diferită de soluția banală doar dacă

$$e^{iKa} = e^{-iKa} \quad \text{sau} \quad e^{2iKa} = 1,$$

ceea ce este posibil doar dacă

$$2Ka = 2n\pi, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Au rezultat valori reale pentru K , cărora le corespund energiile

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.22)$$

Ele sunt valori proprii pentru că soluțiile asociate,

$$u_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) = A \sin(k_n x), \quad k_n \equiv n \frac{\pi}{a}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.23)$$

îndeplinesc condițiile de regularitate. Lui k_n și $-k_n$ le corespund aceeași funcție proprie, ca urmare vor apărea numai valori pozitive pentru *numărul cuantic* n .

Observăm că derivata soluțiilor precedente nu este continuă la capetele intervalului. Faptul că nu putem construi soluții continue și cu derivata de ordinul întâi continuă este direct legat de saltul infinit pe care l-am atribuit energiei potențiale.

Să considerăm ecuația (2.18) în cazul $E = 0$. Soluția generală a ecuației este acum

$$u(x) = Ax + B,$$

cu A și B constante. Anularea la capete nu poate fi acum realizată, decât dacă $A = B = 0$. Rezultă că *valoarea $E = 0$ nu este valoare proprie a energiei particulei în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită*.

Ajungem la concluzia că numai valorile pozitive date de formula (2.22) sunt valori proprii ale energiei particulei în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită. Spectrul este format dintr-o infinitate de nivele de energie. Distanța dintre două nivele,

$$E_{n+1} - E_n = n \frac{\hbar^2 \pi^2}{Ma^2},$$

scade cu creșterea lungimii a a intervalului la dispoziția particulei și cu masa particulei. La limita $a \rightarrow \infty$ particula devine liberă și spectrul energiilor devine continuu. De asemenea, pentru particule de masă mare caracterul discret al spectrului se pierde practic.

Analizăm acum *proprietățile funcțiilor proprii* (2.23).

Constatăm că în problema de față unei valori proprii îi corespunde o singură funcție proprie, bine determinată până la factorul constant A . Putem restrânge valorile constantei A impunând condiția

$$\int_0^a |u_n|^2 dx = 1, \quad (2.24)$$

adică

$$|A|^2 J = 1, \quad J \equiv \int_0^a \sin^2(k_n x) dx.$$

Exprimând pătratul sinusului prin cosinusul unghiului dublu, avem

$$J = \frac{1}{2} \int_0^a [1 - \cos(2k_n x)] dx = \frac{a}{2}.$$

Termenul al doilea integrat [proporțional cu $\sin(2k_n x)$] s-a anulat atât la $x = 0$, cât și la $x = a$. Ca urmare, condiția (2.24) ne conduce la

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

Condiția (2.24) se numește *condiția de normare a funcției proprii a energiei*. Așa cum se putea observa de la început, ea fixează valoarea modulului constantei, constanta însăși putând fi

$$A = |A| \exp(i\gamma), \quad \gamma = \gamma^*.$$

A rămas arbitrar un factor constant de forma $\exp(i\gamma)$, cu γ număr real. Numim *factor de fază* un număr complex de modul egal cu 1. De ce impunem condiția de normare va deveni clar în capitolul următor. Alegând $\gamma = 0$, adică luând constanta A reală și pozitivă, avem expresia finală a funcțiilor proprii ale energiei particulei în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right), \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.25)$$

Înainte de a prezenta alte proprietăți ale funcțiilor proprii ale energiei, definim *produsul scalar* a două funcții $f_1(x)$ și $f_2(x)$, funcții presupuse a îndeplini condițiile de regularitate și a fi integrabile în modul pătrat. Asemenea funcții vor fi numite *funcții fizic permise* sau funcții de undă (în sens matematic).

N.B. Condițiile care definesc funcțiile proprii ale energiei sunt condițiile de regularitate. Integrabilitatea în modul pătrat este o proprietate pe care funcțiile proprii pot să nu o aibă, așa cum va rezulta după ce vom analiza funcțiile proprii ale energiei particulei libere. Funcțiile fizic permise îndeplinesc atât condițiile de regularitate, cât și condiția de integrabilitate în modul pătrat.

Prin definiție, produsul scalar este numărul complex

$$(f_1, f_2) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1^*(x) f_2(x) dx, \quad (2.26)$$

asociat perechii ordonate de funcții fizic permise $f_1(x)$ și $f_2(x)$.

Sunt satisfăcute axiomele produsului scalar, adică produsul scalar definit anterior

i) este liniar în al doilea factor,

$$(g, \alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) = \alpha_1 (g, f_1) + \alpha_2 (g, f_2),$$

cu α_1 și α_2 constante arbitrare,

ii) trece în complex-conjugatul său la schimbarea ordinii factorilor,

$$(f_2, f_1) = (f_1, f_2)^*,$$

iii) pentru $f_1(x) = f_2(x) \equiv f(x)$ are o valoare pozitivă și se anulează doar dacă funcția este identic nulă

$$(f, f) \geq 0, \quad (f, f) = 0 \leftrightarrow f = 0.$$

Din axiomele i) și ii) rezultă antiliniaritatea produsului scalar în primul factor, adică

$$(\beta_1 g_1 + \beta_2 g_2, f) = \beta_1^* (g_1, f) + \beta_2^* (g_2, f),$$

cu β_1 și β_2 constante.

O proprietate importantă a produsului scalar o constituie inegalitatea Schwarz-Cauchy

$$|(f_1, f_2)|^2 \leq (f_1, f_1) (f_2, f_2). \quad (2.27)$$

Semnul egal se realizează dacă și numai dacă funcțiile f_1 și f_2 diferă printr-un factor constant.

O funcție este *normalată* dacă produsul scalar cu ea însăși este egal cu 1. Două funcții sunt *ortogonale* dacă produsul lor scalar este egal cu 0.

Ne întoarcem acum la funcțiile (2.25), adică la funcțiile proprii ale energiei particulei în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită, și considerăm produsul scalar a două asemenea funcții,

$$(u_n, u_m) \equiv \int_0^a u_n^*(x) u_m(x) dx, \quad n \neq m. \quad (2.28)$$

Semnul de conjugare complexă nu are efect aici, funcțiile fiind reale. Integrala poate fi efectuată exprimând produsul celor două funcții sinus pe baza formulei

$$2 \sin \alpha \sin \beta = \cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta).$$

Avem astfel,

$$(u_n, u_m) = \frac{1}{a} \int_0^a \left[\cos\left(\frac{(n-m)\pi}{a}x\right) - \cos\left(\frac{(n+m)\pi}{a}x\right) \right] dx = 0.$$

Amândouă funcțiile sinus care se obțin prin integrare s-au anulat la capetele intervalului de integrare. Am obținut rezultatul

$$(u_n, u_m) = 0, \quad n \neq m.$$

Proprietatea demonstrată este *proprietatea de ortogonalitate a două funcții proprii*.

Condiția de normare și proprietatea de ortogonalitate pot fi reunite într-o singură relație, numită *relația de ortonormare*,

$$(u_n, u_m) \equiv \int_0^a u_n^*(x) u_m(x) dx = \delta_{nm}, \quad \delta_{nn} = 1, \quad \delta_{nm} = 0, \quad n \neq m. \quad (2.29)$$

Simbolul δ_{nm} se numește simbolul lui Kronecker.

Funcțiile proprii ale energiei (2.25) particulei în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită formează deci un *set ortonormat de funcții*.

Setul de funcții (2.25) este și *complet*. Aceasta înseamnă că orice funcție continuă $F(x)$ definită pe intervalul $(0, a)$ și care se anulează la capetele intervalului este reprezentabilă prin seria

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(x). \quad (2.30)$$

Pe baza proprietății de ortonormare (2.29) rezultă

$$c_n = (u_n, F) = \int_0^a u_n^*(x) F(x) dx. \quad (2.31)$$

2.2.3 Proprietățile funcțiilor proprii ale energiei particulei libere

Ne referim acum la setul infinit al funcțiilor proprii ale energiei particulei libere (2.17), redate aici de formula

$$u(k; x) = A e^{ikx}, \quad -\infty < k < \infty, \quad (2.32)$$

cu A factor constant. Parametrul k se schimbă continuu. Spre deosebire de modul de lucru din §2.2.1, acum parametrul k este lăsat să ia și valori negative. În acest fel putem înșira toate funcțiile proprii. Așa cum am arătat în §2.2.1, pentru $k \neq 0$ funcțiile $u(k; x)$ și $u(-k; x)$ din setul (2.32) corespund la aceeași valoare proprie $E = \hbar^2 k^2 / 2M$. Parametrul k joacă rolul indicelui din cazul mulțimilor numărabile de funcții. Depinzând de alegerea care se dovedește convenabilă, constanta A ar putea depinde de parametrul k .

Se va dovedi util să descriem setul continuu de funcții precedent cu ajutorul parametrului p , legat direct de parametrul k folosit până acum prin

$$p = \hbar k. \quad (2.33)$$

Așa cum am menționat deja, funcțiile proprii ale energiei particulei libere, redate acum prin expresia

$$u(p; x) = A \exp\left(i \frac{p}{\hbar} x\right), \quad -\infty < p < \infty, \quad (2.34)$$

corespund două câte două (cea cu p și cea cu $-p$) aceleiași valori proprii $E = p^2/2M$.

În încercarea de a norma funcțiile (2.34) constatăm că funcțiile proprii ale energiei particulei libere au modulul pătrat independent de poziție și, ca urmare, nu sunt normabile:

$$|u(p; x)|^2 = |A|^2 \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} |u|^2 dx = \infty.$$

Avem astfel un prim exemplu de funcții proprii care nu sunt normabile.

Ne întrebăm în continuare ce putem spune despre produsul scalar a două funcții proprii din setul (2.34). Fie atunci

$$(u(p; x), u(p'; x)) = A^* A' \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(p' - p)x\right] dx. \quad (2.35)$$

Integrala precedentă este divergentă. Să considerăm integrala

$$J(p) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p x\right) dx \quad (2.36)$$

și să o studiem mai atent pornind de la următoarea integrală cu limite finite

$$I(L; \alpha) \equiv \int_{-L}^L \exp(i \alpha x) dx.$$

În cele ce urmează integralele I sunt considerate funcții de variabila α , iar L este un parametru care descrie o familie de funcții. Integrala se efectuează, astfel încât expresia funcției I este

$$I(L; \alpha) = \frac{1}{i\alpha} [\exp(i\alpha L) - \exp(-i\alpha L)] = \frac{2}{\alpha} \sin(\alpha L).$$

Remarcăm proprietățile funcției $I(L; \alpha)$:

- i) Funcția este pară, $I(L; -\alpha) = I(L; \alpha)$.
- ii) $I(L; 0) = 2L$.

iii) Funcția se anulează pentru valorile (echidistante) ale variabilei egale cu $\alpha_n = n\pi/L$.

iv) În punctele în care funcția nu se anulează avem $|I(L; \alpha)| \leq 2/\alpha$.

v) $\int_{-\infty}^{\infty} I(L; \alpha) d\alpha = 2\pi$.

Funcția are astfel un maxim principal în origine și apoi descrește pe fondul unor oscilații indefinite. O dată cu creșterea valorii parametrului L , maximul din origine se înalță, iar oscilațiile se îndesesc. Valoarea integralei peste valorile funcției este independentă de L .

Proprietățile remarcate justifică afirmația: dacă împărțim funcția I cu factorul 2π , șirul de funcții obținut dând diferite valori parametrului L ,

$$\delta(L; \alpha) \equiv \frac{1}{2\pi} I(L; \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin(L\alpha)}{\alpha},$$

formează un șir δ . Scriem relația simbolică

$$\frac{1}{2\pi} I(L; \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin(L\alpha)}{\alpha} \rightarrow \delta(\alpha), \quad L \rightarrow \infty. \quad (2.37)$$

Avem atunci pentru integrala (2.36) care ne interesează

$$J(p) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p x\right) dx = 2\pi \delta\left(\frac{p}{\hbar}\right) = 2\pi \hbar \delta(p), \quad (2.38)$$

unde am folosit proprietatea $\delta(p/\hbar) = \hbar \delta(p)$.

În definitiv, am stabilit că se poate da un sens produsului scalar a două funcții proprii ale energiei particulei libere, și anume

$$(u(p; x), u(p'; x)) = A^* A' J(p' - p) = A^* A' 2\pi \hbar \delta(p' - p).$$

Relația precedentă exprimă o *proprietate de ortogonalitate în sens generalizat*. Observăm că în cazul setului de funcții considerat sunt ortogonale atât două funcții care corespund la valori proprii diferite ale energiei, cât și cele două care corespund la aceeași valoare proprie.

Este convenabil să lucrăm cu funcții pentru care

$$(u(p; x), u(p'; x)) = \delta(p - p'), \quad (2.39)$$

caz în care vorbim de o *ortonormare în sens generalizat, în scara parametrului p* . Condiția este îndeplinită prin alegerea modului constantei A egal cu $1/\sqrt{2\pi\hbar}$,

independent de parametrul p . Factorul de fază arbitrar prin care aceste constante ar putea diferi de modulul lor îl alegem egal cu 1. În acest fel, expresia finală a funcțiilor proprii ale energiei particulei libere este

$$u(p; x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p x\right). \quad (2.40)$$

În încheiere, observăm că funcțiile proprii ale energiei particulei libere nu sunt altceva decât funcțiile sistemului Fourier. Totalitatea lor, obținută schimbând continuu parametrul p de la $-\infty$ la ∞ în (2.40), formează un sistem complet de funcții. Dezvoltarea unei funcții $F(x)$ după sistemul complet de funcții proprii ale energiei particulei libere nu este altceva decât dezvoltarea ei în integrală Fourier¹, pe care o scriem ca

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p x\right) dp. \quad (2.41)$$

În mecanica cuantică funcția $\phi(p)$ este numită *transformata Fourier* a funcției $F(x)$.

Inversarea formulei (2.41) se obține folosind proprietatea de ortonormare (2.39), cu rezultatul

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} p x\right) dx. \quad (2.42)$$

Exercițiu. i) Stabiliți relația dintre funcția $\phi(p)$ și funcția $\chi(k)$ care apare atunci când transformata Fourier este definită prin

$$\chi(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \exp^{ikx} dx,$$

definiție folosită în cursurile de matematică. ii) Scrieți dezvoltarea în integrală Fourier cu ajutorul funcției χ .

Completitudinea sistemului de funcții proprii al energiei particulei libere se exprimă concis într-o formulă care este analogul relației pe care o vom întâlni pentru un sistem complet numărabil,

$$\int_{-\infty}^{\infty} u(p; x) u^*(p'; x') dp = \delta(x - x'). \quad (2.43)$$

Că relația (2.43) este adevărată, ne convingem explicitând cele două funcții, comparând integrala cu cea studiată anterior și constatând că este vorba de același obiect matematic (diferă numai numele variabilei de integrare și al parametrului de care depinde ea).

¹Funcția $F(x)$ trebuie să îndeplinească anumite condiții pentru ca dezvoltarea să aibă sens !

2.2.4 Proprietăți ale valorilor și funcțiilor proprii ale energiei în cazul unidimensional

Valorile și funcțiile proprii ale energiei au proprietăți deosebite:

- 1) valorile proprii ale energiei sunt numere reale,
- 2) funcțiile proprii care corespund la valori proprii diferite sunt ortogonale.

Prezentăm demonstrația afirmațiilor anterioare numai pentru categoria de funcții proprii care sunt integrabile în modul pătrat (normabile). Pentru funcțiile proprii care nu sunt normabile, justificarea proprietăților cere o analiză mai laborioasă. Nu vom aprofunda acest aspect; în sprijinul valabilității proprietăților în discuție, va fi util să observăm în toate problemele pe care le vom întâlni că valorile proprii ale energiei sunt numere reale, iar atunci când două funcții proprii nu sunt normabile, ele sau combinații lineare ale lor pot fi făcute să îndeplinească o condiție de ortonormare în sens generalizat.

Pentru demonstrația afirmațiilor 1) și 2) în cazul funcțiilor proprii normabile, vom porni de la ecuația Schrödinger scrisă pentru două valori proprii E_1 și E_2 cu funcții proprii asociate $u_1(x)$ și, respectiv, $u_2(x)$:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + V(x) u_1(x) &= E_1 u_1(x), \\ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u_2^*(x)}{dx^2} + V(x) u_2^*(x) &= E_2^* u_2^*(x). \end{aligned} \quad (2.44)$$

În al doilea caz a fost scrisă complex-conjugata ecuației.

Vom înmulți prima ecuație cu u_2^* , a doua cu u_1 și vom scădea a doua ecuație din prima, cu rezultatul

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(u_2^* \frac{d^2 u_1}{dx^2} - u_1 \frac{d^2 u_2^*}{dx^2} \right) = (E_1 - E_2^*) u_2^* u_1.$$

Membrul stâng este derivata unei funcții, astfel încât avem

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d}{dx} \left(u_2^* \frac{du_1}{dx} - u_1 \frac{du_2^*}{dx} \right) = (E_1 - E_2^*) u_2^* u_1.$$

Integrăm relația precedentă între $-\infty$ și ∞ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(u_2^* \frac{du_1}{dx} - u_1 \frac{du_2^*}{dx} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = (E_1 - E_2^*) \int_{-\infty}^{\infty} u_2^*(x) u_1(x) dx.$$

Dar membrul stâng al relației precedente este nul. Aceasta pentru că la $x \rightarrow \pm\infty$ funcțiile u_1 și u_2 și derivatele lor descresc spre zero, suficient de rapid (mai repede ca $1/\sqrt{|x|}$) pentru a fi asigurată integrabilitatea lor în modul pătrat. Am obținut astfel egalitatea

$$(E_1 - E_2^*) (u_2, u_1) = 0. \quad (2.45)$$

Egalitatea demonstrată este valabilă și pentru $E_2 = E_1$, $u_2(x) = u_1(x)$, caz în care avem

$$(E_1 - E_1^*) (u_1, u_1) = 0$$

și suntem conduși la concluzia $E_1^* = E_1$, deoarece produsul scalar (u_1, u_1) nu se anulează. În felul acesta a rezultat că valorile proprii sunt reale.

Revenind acum la egalitatea (2.45) în care ținem seama că $E_2^* = E_2$

$$(E_1 - E_2) (u_2, u_1) = 0 \quad (2.46)$$

rezultă, în mod evident, că pentru $E_1 \neq E_2$ produsul scalar (u_2, u_1) se anulează.

Este important să observăm că dacă funcțiile u_1 și u_2 corespund la aceeași valoare proprie ($E_2 = E_1$) relația (2.45) este îndeplinită și nu obținem nici o informație despre produsul scalar al celor două funcții. Dacă ele sunt liniar-independente, situație pe care o întâlnim pentru valori proprii degenerate, cele două funcții u_1 și u_2 pot fi sau nu ortogonale. Cum ecuația Schrödinger este liniară și omogenă, orice combinație liniară a celor două funcții corespunde evident la aceeași valoare proprie. Se pot *construi* pe această cale două funcții proprii care corespund la aceeași valoare proprie și sunt reciproc ortogonale². Această proprietate este exploatată în prezentarea formalismului mecanicii cuantice.

2.2.5 Determinarea nivelelor de energie ale oscilatorului liniar armonic prin metoda polinomială

Ne propunem să determinăm valorile proprii ale energiei pentru un oscilator liniar armonic, adică pentru o particulă aflată sub influența unei forțe elastice, forță atractivă, de mărime proporțională cu distanța particulei față un punct fix pe care îl luăm ca origine a axei pe care se află particula,

$$F(x) = -Cx, \quad (C > 0, \text{ constanta elastică}). \quad (2.47)$$

Forța elastică derivă din energia potențială

$$V(x) = \frac{Cx^2}{2} + V_0, \quad (2.48)$$

²În cazul spectrului discret valorile proprii ale energiei sunt nedegenerate [3]

unde V_0 este o constantă arbitrară, pe care este cel mai convenabil să o luăm egală cu 0.

În cazul mecanicii clasice, ecuația doua a dinamicii,

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} = -C x, \quad (2.49)$$

determină legea de mișcare a particulei

$$x(t) = a \sin(\omega t + \phi), \quad \omega = \sqrt{\frac{C}{M}}. \quad (2.50)$$

Cele două constante a și ϕ rezultă din condiții inițiale pentru poziția și viteza particulei. Constanta ω este numită *pulsația clasică* a oscilatorului liniar armonic. Energia oscilatorului este o constantă de mișcare a cărei valoare se exprimă prin amplitudinea a ca $E = C a^2/2$, deci poate lua orice valoare nenegativă.

Pentru oscilatorul care ascultă de mecanica cuantică energia este cuantificată și pentru a afla valorile ei posibile avem de determinat acele soluții ale ecuației

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{Cx^2}{2} u(x) = E u(x) \quad (2.51)$$

care îndeplinesc condițiile de regularitate.

Există mai multe metode de rezolvare a ecuației Schrödinger pentru oscilator. Vom prezenta aici metoda polinomială, marcând diferitele etape ale ei.

Indiferent de calea de rezolvare (numerică sau analitică) a ecuației Schrödinger, primul lucru de făcut este alegerea variabilei. De obicei, noua variabilă diferă de variabila x printr-un factor constant. O cerință firească este ca noua variabilă să fie adimensională. Mai departe, alegerea constantei se face în legătură cu ecuația concretă.

• Alegerea variabilei

Pentru oscilator alegem o variabilă notată cu ξ , proporțională cu x ,

$$\xi = \alpha x, \quad \alpha = \text{constantă}. \quad (2.52)$$

Rămâne să alegem convenabil constanta α . În acest scop, transcriem ecuația în noua variabilă, păstrând notația u pentru soluția ecuației pe care o privim acum ca funcție de ξ , cu rezultatul

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + \left(\frac{2ME}{\hbar^2 \alpha^2} - \frac{CM}{\hbar^2 \alpha^4} \xi^2 \right) u = 0. \quad (2.53)$$

Alegerea

$$\alpha = \left(\frac{CM}{\hbar^2} \right)^{1/4} = \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} \quad (2.54)$$

face egal cu 1 coeficientul aceluși termen din ecuație care este important la distanțe mari. Am introdus pulsația clasică ω a oscilatorului. Constanta α are dimensiunea inversului unei lungimi, ceea ce asigură faptul că noua variabilă ξ este adimensională, ca și mărimea pe care o notăm cu λ ,

$$\lambda \equiv \frac{2ME}{\hbar^2 \alpha^2} = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (2.55)$$

- Studiul ecuației și al soluțiilor ei în zonele asimptotice $x \rightarrow \pm\infty$

Prezența termenului cu ξ^2 își lasă amprenta asupra comportării soluțiilor. Rezultatul unei examinări a ecuației la distanțe mari³ conduce la următoarele concluzii:

i) în cazul oscilatorului linear armonic, ecuația Schrödinger poate admite soluții nemărginite la $x \rightarrow \pm\infty$; comportarea la distanțe mari a soluțiilor nemărginite este $\exp(\xi^2/2)$,

ii) soluțiile mărginite, singurele care ne interesează, scad rapid, ca $\exp(-\xi^2/2)$.

Ultima concluzie determină etapa următoare a calculului.

³Pentru a studia ecuația la distanțe mari este utilă schimbarea de variabilă $t = \xi^2$, în urma căreia avem

$$\frac{du}{d\xi} = \frac{du}{dt} \frac{dt}{d\xi} = 2\xi \frac{du}{dt},$$

de unde

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} = 2 \frac{du}{dt} + 4\xi^2 \frac{d^2u}{dt^2} = 2 \frac{du}{dt} + 4t \frac{d^2u}{dt^2},$$

astfel încât în noua variabilă ecuația Schrödinger devine

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{1}{2t} \frac{du}{dt} - \frac{1}{4}u = 0.$$

Pentru $x \rightarrow \pm\infty$, variabila t tinde la $+\infty$. În aceste condiții, ecuația precedentă poate fi deformată în ecuația

$$\frac{d^2v}{dt^2} - \frac{1}{4}v = 0,$$

care este o ecuație diferențială de ordinul al doilea cu coeficienți constanți și care are soluția generală

$$v(t) = C_1 e^{t/2} + C_2 e^{-t/2}.$$

Atunci când $t \rightarrow \infty$, o soluție a ecuației exacte are o comportare apropiată de a unei soluții a ecuației aproximative studiate. Aceasta poate să însemne, și se întâmplă în cazul de față, că la distanțe mari în locul constantelor C_1 și C_2 apar polinoame de variabila t . O soluție a ecuației aproximative devine nemărginită dacă $C_1 \neq 0$.

- Schimbare de funcție legată de informația obținută la $x \rightarrow \pm\infty$

În ecuația (2.53) facem schimbarea de funcție,

$$u(x) = H(\xi) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right). \quad (2.56)$$

Este bine să observăm că *schimbarea de funcție nu garantează comportarea dorită la infinit*, orice soluție putând fi scrisă în forma precedentă. Condițiile de regularitate, în mod special mărginirea pe toată axa, vor trebui impuse soluției, la momentul potrivit. Calculul direct conduce la

$$\frac{du}{dx} = \left(\frac{dH}{d\xi} - \xi H\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right),$$

de unde, derivând încă o dată, înlocuind în ecuație și simplificând cu exponențiala, găsim ecuația

$$H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1)H = 0, \quad (2.57)$$

unde prin ' și '' am notat derivata de ordin unu, respectiv doi, a funcției H în raport cu variabila ξ . Ecuația precedentă este *ecuația lui Hermite*.

În continuare ne bazăm pe rezultate cunoscute din studiul ecuației Hermite. Cei interesați pot urmări calculul din Anexa B, calcul care justifică afirmațiile care urmează.

Studiul ecuației lui Hermite arată că

- i) dacă parametrul λ este un întreg pozitiv impar,

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.58)$$

atunci, una din soluții este polinomul Hermite de grad n , notat H_n , iar orice soluție liniar-independentă față de acest polinom este nemărginită, comportarea ei pentru valori mari ale variabilei fiind redată de

$$H(\xi) \rightarrow e^{\xi^2}, \quad |\xi| \rightarrow \infty, \quad (2.59)$$

ii) dacă $\lambda \neq 2n + 1$, ecuația nu admite decât soluții nemărginite, cu comportarea redată de relația precedentă.

Rezultă de aici, amintindu-ne de transformarea de funcție (2.56), că soluțiile ecuației Schrödinger pentru oscilatorul liniar armonic sunt funcții proprii numai dacă $\lambda = 2n + 1$, iar aceste funcții proprii sunt, până la factor, redată de

$$u_n(x) = e^{-\xi^2/2} H_n(\xi).$$

Rezolvarea problemei de valori proprii este practic încheiată și suntem acum în măsură să explicităm rezultatele.

1) Valorile proprii ale energiei

Ne reamintim definiția (2.55) a parametrului λ . Condiția (2.58) ne arată care sunt valorile proprii ale energiei. Ele sunt valori din șirul

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.60)$$

Energia oscilatorului liniar armonic este deci cuantificată. *Spectrul energiilor oscilatorului liniar armonic este un spectru în întregime discret.* Nivelele de energie sunt echidistante, distanța dintre două nivele fiind

$$E_{n+1} - E_n = \hbar \omega. \quad (2.61)$$

Formula găsită diferă de formula (2.1) postulată de Einstein și folosită în studiul căldurilor specifice: nivelul fundamental (cea mai joasă energie posibilă) are valoarea $\hbar\omega/2$ și nu valoarea 0. Rezultatul mecanicii cuantice reflectă particularități ale comportării sistemelor care ascultă de mecanica cuantică, așa cum vom vedea mai târziu. Deocamdată, vom spune că oscilatorul cuantic nu se află niciodată în repaus. Energia nivelului fundamental este numită și energia de zero a oscilatorului. Există dovezi experimentale ale existenței acestei energii în studiul spectrelor moleculelor, în comportarea unor corpuri solide la temperaturi joase.

2) Funcțiile proprii ale energiei

Amintindu-ne acum că o funcție proprie este determinată doar până la un factor constant, vom scrie funcția proprie a energiei corepunzătoare valorii proprii E_n ca

$$u_n(x) = N_n H_n(\alpha x) \exp\left(-\frac{\alpha^2 x^2}{2}\right), \quad (2.62)$$

unde H_n este polinomul Hermite de ordinul n . Orice valoare am da constantei N_n , funcția u_n este funcție proprie. Secțiunea următoare conține precizări și completări legate de polinoamele Hermite și de funcțiile proprii ale energiei oscilatorului liniar-armonic.

Nivelele de energie ale oscilatorului liniar armonic sunt *nivele simple* sau *nede-generate*, deoarece fiecareia dintre ele îi corespunde o singură funcție proprie, bine determinată până la un factor constant.

2.2.6 Proprietăți ale funcțiilor proprii ale energiei oscilatorului liniar armonic

Proprietățile funcțiile proprii ale energiei (2.62) se leagă direct de proprietățile polinoamelor Hermite (vezi Anexa B). Ca și polinoamele Hermite, funcțiile proprii sunt dotate cu paritate,

$$u_n(-x) = (-1)^n u_n(x). \quad (2.63)$$

Observăm acum că *funcțiile proprii ale energiei sunt integrabile în modul pătrat*, adică există integrala $\int_{-\infty}^{\infty} |u_n|^2 dx$. Aceasta ne permite să impunem acestor funcții condiția (de normare)

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u_n|^2 dx = 1. \quad (2.64)$$

Condiția determină modulul constantei N_n . Calculul conduce la

$$|N_n|^2 = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}.$$

Vom alege constanta reală și pozitivă, adică

$$N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}}. \quad (2.65)$$

Prin calcul se verifică relația

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_n(x) u_m(x) dx = 0, \quad n \neq m, \quad (2.66)$$

care exprimă *proprietatea de ortogonalitate* a funcțiilor care corespund la valori proprii diferite, proprietate pe care am justificat-o în §2.2.4, pentru funcții proprii normale, așa cum este cazul celor de față, oricare ar fi energia potențială.

Cu ajutorul produsului scalar redăm comod proprietățile de normare (2.64) și ortogonalitate (2.66) ale funcțiilor proprii ale energiei al oscilatorului liniar armonic,

$$(u_n, u_n) = 1, \quad (u_n, u_m) = 0, \quad n \neq m, \quad (2.67)$$

sau, compact,

$$(u_n, u_m) = \delta_{nm}, \quad (2.68)$$

cu δ_{nm} simbolul lui Kronecker. Întâlnim aceeași situație ca pentru particula în groapa de potențial dreptunghiulară de adâncime infinită.

În sfârșit, *totalitatea funcțiilor proprii ale energiei oscilatorului armonic formează un sistem complet de funcții.*

În mecanica cuantică este folosită proprietatea: orice funcție de undă (în sens matematic) $f(x)$ poate fi reprezentată ca o dezvoltare după funcțiile unui sistem complet,

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n(x). \quad (2.69)$$

Dacă sistemul este ortonormat, avem pentru coeficienții dezvoltării

$$c_n = (u_n, f) = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) f(x) dx. \quad (2.70)$$

Revenim în dezvoltarea (2.69) cu expresia coeficienților, unde avem grijă să notăm altfel decât x variabila de integrare,

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x') f(x') dx' \right] u_n(x) dx.$$

Presupunând că este permisă schimbarea ordinii sumei cu a integralei, avem

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S(x, x') f(x') dx', \quad S(x, x') \equiv \sum_{n=0}^{\infty} u_n(x) u_n^*(x'). \quad (2.71)$$

Relația precedentă este compatibilă cu proprietatea $S(x, x') = \delta(x - x')$. Lucrurile stau chiar așa, pentru un sistem complet de funcții, șirul sumelor parțiale,

$$S_N(x, x') = \sum_{n=0}^N u_n(x) u_n^*(x')$$

formează un șir δ , ai cărui termeni se îndreaptă spre funcția δ a lui Dirac atunci când $N \rightarrow \infty$.

În concluzie, vom admite că pentru un sistem complet de funcții este adevărată egalitatea

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n(x) u_n^*(x') = \delta(x - x'), \quad (2.72)$$

pe care o vom denumi *relație de completitudine*.

În cazul oscilatorului liniar armonic relația precedentă este analizată în problema 1.15 din [4].

Observație. În acest moment putem înțelege de ce relația (2.43) valabilă pentru funcțiile proprii ale energiei particulei libere a fost considerată ca exprimând completitudinea. Este suficient s-o comparăm cu relația precedentă pentru a observa asemănarea lor: parametrul p care variază continuu și distinge între două funcții proprii este corespondentul numărului cuantic n din problema oscilatorului liniar, ca urmare, în locul sumei din (2.72) întâlnim integrala peste "indicele" p .

2.3 Determinarea nivelelor de energie pentru un oscilator armonic izotrop bidimensional

În cazul oscilatorului bidimensional armonic, particula se află într-un plan, pe care îl vom considera a fi planul xOy . Forța care acționează asupra particulei are componentele proporționale cu deplasările pe axele respective, cu aceeași constantă de proporționalitate C , dacă oscilatorul este izotrop

$$F_x = -C x, \quad F_y = -C y, \quad C - \text{constanta elastică}, \quad (2.73)$$

Forța elastică derivă din energia potențială

$$V(x, y) = \frac{C}{2}(x^2 + y^2). \quad (2.74)$$

Ecuatia Schrödinger independentă de timp este în cazul de față o ecuație cu derivate parțiale,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \frac{C}{2}(x^2 + y^2) u = E u, \quad (2.75)$$

cu soluții care sunt funcții de două variabile, x și y .

Se pot găsi ușor soluții particulare ale ecuației precedente prin *metoda separării variabilelor*. Aceasta înseamnă căutarea de soluții cu structura

$$u(x, y) = X(x) Y(y). \quad (2.76)$$

După împărțire cu funcția u , ecuația se transcrie ca

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{X''}{X} + \frac{C}{2} x^2 = - \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{Y''}{Y} + \frac{C}{2} y^2 \right) + E,$$

formă în care în membrul stâng avem o funcție numai de variabila x , iar în membrul drept o funcție numai de variabila y . Cum x și y sunt variabile independente,

egalitatea este posibilă numai dacă cei doi termeni ai ei se reduc la o constantă. Notând cu W_1 această constantă, din ecuația Schrödinger se desprind două ecuații

$$-\frac{\hbar^2}{2M} X'' + \frac{C}{2} x^2 X = W_1 X, \quad -\frac{\hbar^2}{2M} Y'' + \frac{C}{2} y^2 Y = (E - W_1) Y. \quad (2.77)$$

Amândouă ecuațiile coincid cu ecuația Schrödinger pentru un oscilator liniar armonic; de la o ecuație la alta diferă variabila, iar rolul valorilor proprii este jucat de W_1 și, respectiv, $E - W_1$. Rezultă valorile posibile pentru ultimele două mărimi,

$$W_1 = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad n_1 \text{ întreg} \geq 0, \quad E - W_1 = \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad n_2 \text{ întreg} \geq 0,$$

și de aici, valorile proprii ale energiei pentru oscilatorul plan armonic izotrop

$$E = (n_1 + n_2 + 1) \hbar \omega.$$

Se constată că nivelele de energie pot fi descrise cu ajutorul unui număr întreg negativ, $n \equiv n_1 + n_2$,

$$E_n = (n + 1) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, \dots \quad (2.78)$$

Spectrul de energii al oscilatorului plan este asemănător cu cel al oscilatorului liniar, fiind format dintr-o infinitate de nivele echidistante, echidistanța fiind egală cu $\hbar \omega$. Valoarea energiei de zero este acum $\hbar \omega$, nu $\hbar \omega/2$, legat de cele două grade de libertate ale oscilatorului plan.

Folosind soluțiile ecuațiilor (2.77), găsim că unei perechi de numere cuantice n_1, n_2 îi corespunde o funcție proprie cu expresia

$$u_{n_1 n_2}(x, y) = u_{n_1}(x) u_{n_2}(y) = N_{n_1} N_{n_2} H_{n_1}(\alpha x) H_{n_2}(\alpha y) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2}(x^2 + y^2)\right). \quad (2.79)$$

Funcția proprie este atașată valorii proprii $(n_1 + n_2 + 1) \hbar \omega$.

Proprietățile funcțiilor proprii construite decurg direct din proprietățile funcțiilor proprii ale energiei oscilatorului liniar armonic. Astfel, ele sunt normate și reciproc ortogonale

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_1 n_2}^*(x, y) u_{n_3 n_4}(x, y) dx dy \\ = \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_1}^*(x) u_{n_3}(x) dx \times \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(y) u_{n_4}(y) dy = \delta_{n_1 n_3} \delta_{n_2 n_4}. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Vom examina acum problema *degenerării valorilor proprii*.

Constatăm că unei valori proprii E_n îi corespund toate funcțiile proprii care poartă indici n_1, n_2 întregi nenegativi și au suma egală cu n . Fiind reciproc ortogonale, aceste funcții sunt liniar-independente. Aceasta înseamnă că valorile proprii sunt degenerate. Ne amintim că numărul maxim de funcții proprii linear independente atașat unei valori proprii este *ordinul degenerării* acelei valori proprii.

Ne propunem să calculăm ordinul degenerării, notat cu g_n , al unei valori proprii E_n a oscilatorului plan. Aceasta revine la a afla câte perechi de numere (n_1, n_2) , întregi și nenegative, satisfac condiția $n_1 + n_2 = n$. Răspunsul este $g_n = n + 1$, perechile fiind $(0, n); (1, n - 1); (2, n - 2); \dots (n, 0)$. Numai nivelul fundamental este nedegenerat, unica funcție proprie atașată fiind

$$u_{00}(x, y) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2}(x^2 + y^2)\right). \quad (2.81)$$

Primul nivel excitat de energie $E_1 = 2\hbar\omega$ este dublu degenerat, iar funcțiile proprii atașate sunt

$$u_{10}(x, y) = u_1(x)u_0(y), \quad u_{01}(x, y) = u_0(x)u_1(y). \quad (2.82)$$

O combinație liniară de funcții proprii care corespund la aceeași energie este și ea funcție proprie pentru acea energie, deoarece

$$v(x, y) = \sum_{\substack{n_1, n_2=0 \\ n_1+n_2=n}}^n c_{n_1 n_2} u_{n_1 n_2}(x, y) \rightarrow H v(x, y) = (n + 1)\hbar\omega v(x, y). \quad (2.83)$$

2.4 Ecuația Schrödinger în cazul tridimensional (3D)

Revenim la cazul tridimensional, în care funcțiile proprii $u(\mathbf{r})$ depind de trei variabile de poziție, de obicei coordonatele carteziene. Definim întâi clasa funcțiilor fizic permise și produsul scalar al două asemenea funcții. Trecem apoi în revistă soluțiile atașate câtorva câmpuri de forțe particulare și stabilim câteva proprietăți generale ale valorilor și funcțiilor proprii, asemănătoare celor stabilite în cazul unidimensional.

2.4.1 Funcții fizic permise în cazul tridimensional. Produsul scalar

Definiția dată în §2.2.2 pentru o funcție fizic permisă (sau funcție de undă în sens matematic) se extinde firesc în cazul tridimensional: condițiile de regularitate

trebuie îndeplinite în raport cu toate variabilele și integrala extinsă pe tot spațiul din modulul pătrat al funcției trebuie să existe. Pentru două funcții fizic permise f_1 și f_2 , dependente de x , y și z , produsul scalar este definit prin

$$(f_1, f_2) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_1^*(x, y, z) f_2(x, y, z) dx dy dz. \quad (2.84)$$

În continuare, vom adopta o scriere mai compactă,

$$d\mathbf{r} \equiv dx dy dz, \quad \int_{\mathbf{r}} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty}, \quad (2.85)$$

deci vom transcrie relația precedentă ca

$$(f_1, f_2) \equiv \int_{\mathbf{r}} f_1^*(\mathbf{r}) f_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.86)$$

Descompunerea unei funcții de undă după un sistem ortonormat complet $\{u_n(\mathbf{r})\}_n$ se scrie formal la fel ca în cazul unidimensional

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(\mathbf{r}), \quad c_n = (u_n, f), \quad (2.87)$$

iar completitudinea se exprimă prin

$$\sum_{n=1}^{\infty} u_n(\mathbf{r}) u_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.88)$$

2.4.2 Oscilatorul tridimensional armonic izotrop

În cazul oscilatorului tridimensional armonic izotrop, energia potențială este

$$V(r) = \frac{C}{2} (x^2 + y^2 + z^2) = \frac{C}{2} r^2. \quad (2.89)$$

Exercițiu. Aplicați metoda separării variabilelor pentru a arăta că nivelele de energie ale oscilatorului tridimensional armonic izotrop sunt

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right) \hbar \omega, \quad n - \text{întreg nenegativ}. \quad (2.90)$$

Determinați funcțiile proprii corespunzătoare și arătați că ordinul degenerării nivelului E_n este $g_n = (n+1)(n+2)/2$.

2.4.3 Particula liberă

Considerăm acum cazul particulei libere care evoluează în spațiu. Așa cum am procedat în cazul unidimensional, alegerea cea mai simplă pentru energia potențială este $V = 0$. Urmând postulatul cuantificării energiei, căutăm valorile parametrului E din ecuația Schrödinger cărora le corespund funcții care îndeplinesc condițiile de regularitate. Ecuația cu valori proprii a energiei

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta u = E u \quad (2.91)$$

este acum o ecuație cu derivate parțiale.

Lucrăm în coordonate carteziene și adoptăm metoda separării variabilelor. Căutăm deci soluții (particulare) cu structura

$$u(\mathbf{r}) = X(x) Y(y) Z(z). \quad (2.92)$$

Este evident că variabilele se separă. Dacă ne amintim rezultatele valabile în cazul unidimensional (vezi §2.2.3) și folosim notații asemănătoare, este de înțeles că funcțiile proprii cu structura (2.92) vor fi

$$u(p_x, p_y, p_z; x, y, z) = \frac{\exp(\frac{i}{\hbar} p_x x)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{\exp(\frac{i}{\hbar} p_y y)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{\exp(\frac{i}{\hbar} p_z z)}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad (2.93)$$

$$- \infty < p_x < \infty, \quad -\infty < p_y < \infty, \quad -\infty < p_z < \infty.$$

Funcția precedentă îndeplinește condițiile de regularitate. Verificăm că funcția scrisă este soluție și cu această ocazie stabilim la ce valoare proprie corespunde ea. Într-adevăr, prin derivare găsim

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x u, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} u,$$

de unde

$$\Delta u = -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{\hbar^2} u.$$

Ca urmare, funcția (2.93) este funcție proprie și corespunde la valoarea proprie

$$E = \frac{1}{2M} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (2.94)$$

Formula precedentă ne arată că spectrul energiei particulei libere este continuu și se întinde de la 0 la ∞ . Vom scrie compact

$$u(\mathbf{p}; \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi \hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right), \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2M}. \quad (2.95)$$

Evident, funcțiile (2.95) nu sunt integrabile în modul pătrat, deci funcțiile nu pot fi normate.

Integrala care redă produsul scalar a două funcții proprii

$$(u(\mathbf{p}; \mathbf{r}), u(\mathbf{p}'; \mathbf{r})) = \frac{1}{(2\pi \hbar)^3} \int_{\mathbf{r}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}\right) d\mathbf{r},$$

se factorizează în produsul a trei integrale de tipul celor întâlnite în cazul unidimensional (2.38)

$$\begin{aligned} (u(\mathbf{p}; \mathbf{r}), u(\mathbf{p}'; \mathbf{r})) &= \frac{1}{(2\pi \hbar)^3} J(p'_x - p_x) J(p'_y - p_y) J(p'_z - p_z) \\ &= \delta(p'_x - p_x) \delta(p'_y - p_y) \delta(p'_z - p_z). \end{aligned}$$

Rezultatul precedent se scrie compact

$$(u(\mathbf{p}; \mathbf{r}), u(\mathbf{p}'; \mathbf{r})) = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}). \quad (2.96)$$

Relația exprimă *proprietatea de ortonormare în sens generalizat, în scara parametrilor p_x , p_y și p_z , a funcțiilor proprii ale energiei particulei libere date de expresia (2.95)*. Observăm că două funcții proprii din sistemul particular de funcții proprii ale energiei particulei libere pe care l-am determinat sunt ortogonale, indiferent dacă ele corespund la valori proprii ale energiei diferite sau la aceeași valoare proprie.

Analizăm *degenerarea valorilor proprii ale energiei particulei libere în cazul tridimensional*.

Unei valori proprii E îi corespund toate funcțiile de forma (2.95), caracterizate prin indici p_x , p_y și p_z pentru care

$$\mathbf{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2ME.$$

Există o infinitate de asemenea funcții. Expresia analitică a acestor funcții ne arată că ele sunt liniar-independente. Rezultă că *ordinul degenerării unei valori proprii a energiei particulei libere este infinit*.

Formulăm și altfel rezultatul referitor la degenerarea unei valori proprii. Introducem un spațiu tridimensional al indicilor p_x , p_y și p_z . Fiecărui punct din acest spațiu îi corespunde o funcție proprie a energiei. Toate funcțiile caracterizate prin puncte situate pe sfera de rază $\sqrt{2ME}$, $E > 0$, corespund aceleiași valori proprii E . Dar și orice combinație liniară de funcții proprii corespunzătoare la aceeași valoare proprie este funcție proprie pentru acea valoare proprie. În problema de față putem avea sume sau serii de funcții proprii caracterizate prin aceeași valoare pentru E , dar și suprapuneri continue de asemenea funcții

$$\tilde{u}(\mathbf{p}; \mathbf{r}) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g(\mathbf{p}) u(\mathbf{p}; \mathbf{r}) \sin \theta_p d\theta_p d\phi_p.$$

În relația precedentă se integrează numai după direcția vectorului $\mathbf{p}$, caracterizată prin unghiurile polare θ_p și ϕ_p .

Totalitatea funcțiilor (2.95) obținute dând valori de la $-\infty$ la ∞ celor trei indici p_x , p_y și p_z formează un *sistem complet de funcții*, sistemul de funcții al lui Fourier. Dezvoltarea unei funcții de undă $F(\mathbf{r})$ după sistemul complet de funcții proprii al energiei particulei libere (2.95) este tocmai dezvoltarea funcției în integrală Fourier,

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbf{p}} \Phi(\mathbf{p}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right) d\mathbf{p}. \quad (2.97)$$

Funcția $\Phi(\mathbf{p})$ este transformata Fourier. Relația

$$\Phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbf{r}} F(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right) d\mathbf{r} \quad (2.98)$$

exprimă transformata Fourier a unei funcții.

Formal, relația de completitudine se scrie

$$\int_{\mathbf{p}} u(\mathbf{p}; \mathbf{r}) u^*(\mathbf{p}; \mathbf{r}') d\mathbf{p} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.99)$$

2.4.4 Proprietăți ale valorilor și funcțiilor proprii ale energiei în cazul tridimensional

Proprietățile

1) valorile proprii ale energiei sunt numere reale,

2) funcțiile proprii care corespund la valori proprii diferite sunt ortogonale,

justificate în §2.2.4 în cazul 1D, sunt valabile și în cazul 3D.

Demonstrația urmează același drum ca în cazul unidimensional și este valabilă pentru funcții proprii care sunt integrabile în modul pătrat. În cazul în care funcțiile proprii nu sunt integrabile în modul pătrat, cele două proprietăți rămân adevărate, doar că ortogonalitatea trebuie înțeleasă în sens generalizat și este mai greu de demonstrat.

Pentru demonstrație, scriem ecuația Schrödinger pentru o valoare proprie E_1 cu funcția proprie asociată $u_1(\mathbf{r})$ și complex-conjugata ecuației pentru o valoare proprie E_2 cu funcția proprie asociată $u_2^*(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta u_1 + V(\mathbf{r}) u_1(\mathbf{r}) &= E_1 u_1(\mathbf{r}), \\ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta u_2^* + V(\mathbf{r}) u_2^*(\mathbf{r}) &= E_2^* u_2^*(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.100)$$

Înmulțim prima ecuație cu u_2^* , a doua cu u_1 și scădem a doua ecuație din prima, cu rezultatul

$$-\frac{\hbar^2}{2M} (u_2^* \Delta u_1 - u_1 \Delta u_2^*) = (E_1 - E_2^*) u_2^* u_1.$$

În cazul tridimensional membrul stâng conține trei termeni care sunt fiecare derivata unei funcții, de tipul celei întâlnite în cazul tridimensional, astfel încât ecuația se scrie

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(u_2^* \frac{\partial u_1}{\partial x} - u_1 \frac{\partial u_2^*}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(u_2^* \frac{\partial u_1}{\partial y} - u_1 \frac{\partial u_2^*}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(u_2^* \frac{\partial u_1}{\partial z} - u_1 \frac{\partial u_2^*}{\partial z} \right) \right] \\ = (E_1 - E_2^*) u_2^* u_1. \end{aligned}$$

În membrul stâng apare divergența unui vector, construit din gradientii celor două funcții u_1 și u_2 ,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \operatorname{div} (u_2^* \operatorname{grad} u_1 - u_1^* \operatorname{grad} u_2) = (E_1 - E_2^*) u_2^* u_1,$$

sau, folosind operatorul vectorial ∇ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla \cdot (u_2^* \nabla u_1 - u_1^* \nabla u_2) = (E_1 - E_2^*) u_2^* u_1.$$

Observație. Altfel spus, formula precedentă este rezultatul aplicării formulei lui Green

$$f \Delta g - g \Delta f = \nabla \cdot (f \nabla g - g \nabla f), \quad (2.101)$$

pentru $f = u_1$ și $g = u_2^*$.

Integrăm pe tot spațiul relația obținută. Pe baza teoremei Gauss integrala din membrul stâng se transformă în integrala, pe suprafața de la infinit, din fluxul vectorului de sub semnul divergență,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \int_{\Sigma_\infty} (u_2^* \nabla u_1 - u_1^* \nabla u_2) \cdot d\mathbf{S} = (E_1 - E_2^*) \int_{\mathbf{r}} u_2^*(\mathbf{r}) u_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Vectorul element de suprafață $d\mathbf{S}$ are orientarea normalei exterioare la suprafață. Suprafața de la infinit ne-o putem imagina ca pe suprafața unei sfere a cărei rază R este indefinit de mare. Vectorul $d\mathbf{S}$ este atunci un element de suprafață cu normala având direcția radială și ca mărime suprafața decupată de un element de unghi solid infinitezimal $d\Omega$ pe această sferă, adică $dS = R^2 d\Omega$. Fluxul vectorului $(u_2^* \nabla u_1 - u_1^* \nabla u_2)$ prin suprafața de la infinit este nul, pentru că la distanțe mari funcțiile u_1 și u_2 descresc la zero, suficient de rapid (mai repede ca $1/r^{3/2}$) pentru a fi asigurată integrabilitatea lor în modul pătrat. Am obținut astfel egalitatea

$$(E_1 - E_2^*) (u_2, u_1) = 0. \quad (2.102)$$

Egalitatea are drept consecințe proprietățile enunțate la începutul secțiunii (raționamentul de la sfârșitul secțiunii 2.2.4 se aplică și aici). Cu aceasta demonstrația este încheiată.

Așa cum s-a remarcat și în cazul unidimensional, dacă $E_2 = E_1$, dar $u_2 \neq u_1$, situație care apare în cazul unei valori proprii degenerare, produsul scalar (u_2, u_1) nu este obligatoriu nul. Că așa stau lucrurile nu este de mirare, având în vedere proprietatea: orice combinație liniară de funcții proprii care corespund la aceeași valoare proprie E_n este și ea funcție proprie pentru acea valoare proprie.

2.4.5 Notății adecvate pentru funcțiile proprii care corespund la aceeași valoare proprie

În cazul în care o valoare proprie este degenerată, notația pentru funcțiile proprii atașate trebuie complicată prin introducerea unui al doilea indice care să distingă între funcțiile proprii care corespund la aceeași valoare proprie,

$$E_n \longrightarrow u_{n1}(\mathbf{r}), u_{n2}(\mathbf{r}), \dots, u_{ng_n}(\mathbf{r}). \quad (2.103)$$

Observație. Pentru a ne încadra în această notație în cazuri concrete, funcțiile proprii trebuie, de obicei, renotate. De exemplu, în cazul oscilatorului plan, notația $u_{n_1 n_2}$ nu este de acest tip.

Să rescriem relația (2.102) cu noile notații, după ce am ținut seama de faptul că valorile proprii sunt reale,

$$(E_n - E_k)(u_{nj}, u_{kl}) = 0, \quad (2.104)$$

și să urmărim din nou consecințele ei:

- a) dacă $E_n \neq E_k$, atunci $(u_{nj}, u_{kl}) = 0$,
- b) dacă $E_n = E_k$, atunci nu putem spune nimic despre produsul scalar (u_{nj}, u_{nl}) a două funcții diferite ($j \neq l$) care corespund la aceeași energie, așa cum s-a remarcat anterior.

Bazându-ne pe proprietatea că orice sistem de N funcții liniar-independente poate fi înlocuit cu N combinații liniare ale lor care să fie funcții reciproc ortogonale, este convenabil să presupunem de acum încolo că această operație a fost realizată pentru funcțiile proprii ale energiei care corespund la aceeași valoare proprie. Dacă presupunem că funcțiile proprii ale energiei au fost și normate, vom fi în situația în care este valabilă egalitatea

$$(u_{nj}, u_{kl}) = \delta_{nk} \delta_{jl}. \quad (2.105)$$

N.B. Primul δ este o consecință a faptului că funcțiile sunt soluții ale ecuației Schrödinger.

2.4.6 Operatorul energiei și proprietățile sale

Proprietățile comune pe care le au valorile și funcțiile proprii ale energiei întâlnite până acum (valori proprii reale, funcții proprii care corespund la valori proprii diferite ortogonale, în sens obișnuit sau în sens generalizat), oricare ar fi energia potențială, sunt consecința faptului că *operatorul H , numit operatorul energiei, este un operator autoadjunct*. Explicăm în continuare înțelesul afirmației referitoare la operatorul energiei.

Un *operator* acționând asupra unei funcții de coordonate $F(\mathbf{r})$ o transformă într-o altă funcție de coordonate, $G(\mathbf{r})$. Pentru notarea operatorilor vom folosi litere capitale, operatorii fiind plasați la stânga funcției asupra căreia acționează. Vom scrie deci,

$$G(\mathbf{r}) = A F(\mathbf{r}). \quad (2.106)$$

pentru a exprima faptul că operatorul A transformă funcția $F(\mathbf{r})$ în funcția $G(\mathbf{r})$.

Un *operator liniar* A transformă o combinație liniară de funcții în combinația funcțiilor rezultate prin acțiunea operatorului asupra fiecărei funcții în parte,

$$A(c_1 F_1 + c_2 F_2) = c_1 A F_1 + c_2 A F_2, \quad (2.107)$$

cu F_1 și F_2 funcții, iar c_1 și c_2 constante.

Oricărui operator liniar A asupra funcțiilor de undă îi este asociat un alt operator liniar, *adjunctul* său, notat $A^\dagger$. Adjunctul este definit în cadrul egalității

$$(A^\dagger F_1, F_2) = (F_1, A F_2), \quad (2.108)$$

unde F_1 și F_2 sunt două funcții de undă (în sens matematic) oarecare.

Adjunctul este și el un operator liniar. Amintim proprietățile lui, redată prin relațiile care urmează:

$$\begin{aligned} (A + B)^\dagger &= A^\dagger + B^\dagger, & (\alpha A)^\dagger &= \alpha^* A^\dagger \\ (AB)^\dagger &= B^\dagger A^\dagger, & (A^\dagger)^\dagger &= A, \end{aligned} \quad (2.109)$$

cu A și B operatori, iar α constantă.

Justifăm penultima relație. Notăm $C = AB$ și transformăm produsul scalar $(F_1, C F_2)$

$$(F_1, C F_2) = (F_1, A B F_2) = (A^\dagger F_1, B F_2) = (B^\dagger A^\dagger F_1, F_2).$$

Comparând produsul scalar obținut cu expresia sa de plecare, și având în minte definiția (2.108) a adjunctului, proprietatea este demonstrată.

Operatorul energiei este suma a doi operatori. Primul termen, laplaceianul înmulțit cu o constantă, este un operator diferențial, iar energia potențială este un operator multiplicativ. Arătăm acum că *operatorul energiei este un operator autoadjunct*.

Energia potențială este un operator autoadjunct pentru că este o funcție reală. Intr-adevăr,

$$(F_1, V F_2) = \int_{\mathbf{r}} F_1^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) F_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}} (V(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r}))^* F_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (V F_1, F_2).$$

Și operatorul Δ este un operator autoadjunct. Pentru a justifica afirmația, transformăm produsul scalar $(F_1, \Delta F_2)$,

$$(F_1, \Delta F_2) = \int_{\mathbf{r}} F_1^* \Delta F_2 d\mathbf{r},$$

pe baza formulei lui Green (2.101), aplicată pentru $f = F_1^*$ și $g = F_2$. Atunci, avem

$$\int_{\mathbf{r}} F_1^* \Delta F_2 d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}} F_2 \Delta F_1^* d\mathbf{r} + \int_{\Sigma_\infty} (F_1^* \nabla F_2 - F_2 \nabla F_1^*) \cdot d\mathbf{S},$$

unde în al doilea termen am transformat integrala de volum în integrală de suprafață. Funcțiile F_1 și F_2 , precum și gradientii lor scad rapid la distanțe mari, astfel încât contribuția integralei pe suprafața de la infinit este nulă. Am rămas cu

$$\int_{\mathbf{r}} F_1^* \Delta F_2 d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}} (\Delta F_1)^* F_2 d\mathbf{r}$$

sau

$$(F_1, \Delta F_2) = (\Delta F_1, F_2) . \quad (2.110)$$

Am justificat astfel că laplaceianul este un operator autoadjunct atunci când acționează asupra funcțiilor de undă.

În concluzie, operatorul energiei este un operator autoadjunct, fiind suma a doi operatori autoadjuncți.

Referințe

E. Schrödinger , "Quantisierung als Eigenwertproblem", I, Ann. Physik **79**, 361 (1926); II, Ann. Physik **79**, 489 (1926); III, Ann. Physik **80**, 437 (1926); IV, Ann. Physik **81**, 109 (1926)

Capitolul 3

FUNCȚIA DE STARE A PARTICULEI. ECUAȚIA SCHRÖDINGER TEMPORALĂ. INTERPRETAREA STATISTICĂ A MECANICII ONDULATORII

3.1 Experiențele de difracție cu microparticule și interpretarea lor statistică

Pentru a înainta în dezvoltarea conținutului mecanicii cuantice, ne întoarcem la discuția din Cap. 1 referitoare la *comportarea neclasică a substanței*, la ipoteza lui de Broglie, la analiza și înțelegerea *fenomenului ondulatoriu asociat* particulelor. De Broglie a sugerat că electronii trebuie să sufere fenomenul de difracție atunci când întâlnesc obstacole de dimensiuni comparabile cu lungimea de undă asociată. Ori, pe baza formulei (1.24),

$$\lambda = \frac{h}{Mv}, \quad (3.1)$$

unde M este masa particulei, lungimile de undă asociate unor electroni cu energii ușor accesibile de 10, 100, 1000 eV sunt, respectiv, 3,89, 1,23 și 0,39 Å. Fiind vorba de valori atât de mici ale lungimilor de undă, comportarea ondulatorie a electronilor cu energii în domeniul zecilor și sutelor de eV ar trebui să se manifeste în *experiențe de difracție pe rețele cristaline*. Asemenea experiențe au fost efectuate și confirmă o comportare pe care fizica clasică nu o poate descifra. Celebre sunt experiența lui C. Davisson și L. H. Germer (1927) și experiența lui G. P. Thomson (1928), deja menționate în §1.3. În prima experiență electronii monoenergetici extrași dintr-un filament metalic încălzit suferă o reflexie pe suprafața unui cristal de nichel spre care au fost trimiși în direcția normalei. Detectarea electronilor după interacția cu cristalul dezvăluie o distribuție a lor după direcții pe care nu ar putea-o da particulele care ar asculta de fizica clasică. În schimb, se dovedește utilă condiția lui Bragg,

valabilă în cazul lucrului cu raze X,

$$n \lambda = 2 d \sin \theta_B, \quad (3.2)$$

cu n întreg, d distanța între planele pe care are loc împrăștierea, θ_B unghiul între direcția unui maxim al distribuției unghiulare și suprafața planelor. Corect folosită în geometria experimentului [1], formula lui Bragg permite calculul unei lungimi de undă λ . Se constată modificarea ei o dată cu viteza v a electronilor și valabilitatea relației lui de Broglie (3.1).

În experiența lui G. P. Thomson are loc transmisia electronilor printr-o foiță policristalină, asemănător situației din dispozitivele de difracție cu raze X de tip Debye-Scherrer. La fel ca pentru raze X, figura obținută cu electroni constă dintr-o serie de cercuri concentrice.

Experiențelor de difracție cu electroni menționate aici li s-au adăgat altele, efectuate cu atomi sau neutroni. În 1956 a fost realizat [1] cu electroni analogul experienței Young din optică (vezi sfârșitul prezentei secțiuni). În 1961 C. Jönsson a realizat același tip de experiență cu atomi de heliu. Realizarea experienței cu număr mic de electroni și obținerea figurii de interferență prin acumularea evenimentelor individuale este datorată lui A. Tonomura și colaboratorilor (1989).

Trecem acum la o *analiză a unei experiențe de difracție*, evidențiind ideea că, în ciuda aparenței, nu este în mod obligatoriu vorba de un fenomen ondulatoriu. Învățăm din analiza unei experiențe de difracție care este limbajul potrivit pentru a descrie microparticulele și, ca urmare, ce obiective are sens să-și propună o teorie a comportării neclasice a particulelor. Vom desprinde următoarele concluzii:

- i) la începutul, la sfârșitul experienței, dar și pe parcursul ei, particulele își păstrează individualitatea,
- ii) comportarea particulelor în interacție cu rețeaua cristalină poate fi redată cantitativ cu ajutorul unor legi statistice,
- iii) la baza legilor statistice pe care le putem formula prin repetarea unei experiențe de difracție nu se ascunde o comportare după legile mecanicii clasice.

Analiza unei experiențe de difracție, pe care o prezentăm în continuare, descrie rezultatele obținute cu un flux al particulelor de intensitate slabă și un timp de expunere lung, urmărește constituirea în timp a figurii de difracție și o compară cu rezultatele obținute la intensitate mare și expunere de durată scurtă, practic instantanee.

Fie cazul particular al unei experiențe în care figura de difracție este o succesiune de inele "luminoase" și "întunecate" și fie N numărul total de particule care cad

pe ecran. O primă experiență este cea în care figura de difracție este obținută cu flux intens și timp de expunere scurt, practic instantaneu. O a doua experiență este cea în care lucrăm cu un flux de intensitate redusă și privim figura de difracție la momente intermediare în raport cu momentul de timp la care încetează bombardarea țintei. La un moment de timp t_1 , apropiat de începutul experienței, figura de pe ecran dată de $N_1 \ll N$ particule nu este copia palidă a figurii de difracție din prima experiență; ea prezintă mici porțiuni impresionate prin căderea particulelor, repartizate la întâmplare pe ecran, neavând nici o asemănare cu figura de difracție din prima experiență. La un moment $t_2 > t_1$, până la care au căzut $N_2 < N$ particule pe ecran (suficient de multe, $N_2 \gg N_1$), se obține o imagine în care figura de difracție începe să se contureze. Dacă ajungem la momentul de timp t_3 până la care s-au înregistrat $N_3 = N$ particule (adică tot atâtea cât în prima experiență), vom avea pe ecranul detector aceeași figură de difracție ca la expunerea "instantanee".

Observarea ecranului la momente de timp apropiate de începutul experienței lasă impresia că electronii cad la întâmplare pe ecran. Observarea ecranului în continuare conduce la concluzia contrară, pentru că ori de câte ori repetăm experiența cu un număr total mare de particule, distribuția finală a lor pe ecran este aceeași. Distribuția particulelor pe ecran nu este omogenă, există regiuni ale ecranului pe care cad mai multe particule decât pe altele.

Ajungem la concluzia că *experiența de difracție se desfășoară în conformitate cu o lege statistică*: apare ca întâmplător locul unde va cădea o particulă, însă ni se prezintă ca guvernată de o lege distribuția pe ecran a unui ansamblu format dintr-un număr mare de particule.

Trecem acum la o *descriere cantitativă* a figurii de difracție.

Caracterizăm figura de difracție printr-un set de *frecvențe relative*. În acest scop, divizăm suprafața ecranului într-o mulțime de pătrate egale de suprafață Δ și numerotăm pătratele. Dacă N_{Δ_i} este numărul de particule care au impresionat pătratul cu numărul i , atunci frecvența relativă ν_i de cădere pe acest pătrat este

$$\nu_i = \frac{N_{\Delta_i}}{N}, \quad \sum_i N_{\Delta_i} = N \rightarrow \sum_i \nu_i = 1.$$

Sumarea este extinsă asupra întregii suprafețe a ecranului. Dacă numărul total N de particule este mare, și aceasta este situația la care ne vom referi, la schimbarea numărului total N se constată *stabilitatea frecvențelor relative*, adică se constată faptul că modificarea valorii numărului $N \gg 1$ afectează puțin valoarea frecvențelor relative.

Frecvențele relative sunt mărimi obținute pe cale experimentală, iar *stabilitatea*

frecvențelor relative este dovada valabilității unei legi statistice. În descrierea teoretică a unui fenomen, o lege statistică se exprimă prin *probabilități* (vezi Anexa A). În cazul de față, putem vorbi de probabilitățile p_i referitoare fiecare la unul din pătratele obținute prin divizarea ecranului: p_i este probabilitatea de cădere a unei particule în pătratul cu numărul i . Relația ei cu frecvențele relative este

$$\nu_i \approx p_i, \quad N \gg 1,$$

apropierea fiind cu atât mai bună cu cât numărul total de particule N care au căzut pe ecran este mai mare. Totalitatea rapoartelor ν_i conțin o informație cu atât mai precisă, cu cât suprafața Δ este mai mică.

În continuare, ne fixăm atenția asupra unui punct al ecranului situat la intersecția diagonalelor pătratului numerotat cu i . Vom caracteriza acest punct prin coordonatele sale (x, y) față de un sistem de axe cartezian plasat pe ecranul detector. Dacă micșorăm aria Δ a pătratului, frecvența relativă de cădere într-un asemenea pătrat scade odată cu Δ , raportul ν_i/Δ tinde însă spre o limită a cărei valoare depinde de poziția pe ecran a centrului pătratului. Situația descrisă este redată de relația

$$\frac{\nu_i}{\Delta} \rightarrow \mathcal{P}(x, y) \quad \text{pentru } N \gg 1 \quad \text{și} \quad \Delta \rightarrow 0.$$

Mărimea $\mathcal{P}(x, y)$ este, prin definiție, *densitatea de probabilitate de cădere pe ecran* sau *funcția de distribuție* a poziției pe ecran.

Din definiție rezultă că dacă se cunoaște valoarea densității de probabilitate $\mathcal{P}(x, y)$, probabilitatea dp ca particula să cadă pe un element de suprafață $dx dy$ din vecinătatea punctului de coordonate x și y de pe ecran este

$$dp(x, y) = \mathcal{P}(x, y) dx dy. \quad (3.3)$$

O teorie a comportării particulelor trebuie să fie capabilă să prevadă legea statistică de distribuție a electronilor care au suferit interacția cu ținta solidă, lege statistică a cărei expresie matematică este funcția $\mathcal{P}(x, y)$.

Faptul că în condițiile experienței de difracție nu putem prevedea locul de cădere pe ecran al fiecărei particule nu este de mirare. În fizica statistică clasică sunt formulate legi statistice la care se recurge ori de câte ori lucrăm cu un sistem cu număr mare de constituenți elementari pentru care nu avem (și nu putem avea practic) suficiente informații despre fiecare dintre ei, sau ori de câte ori condițiile unei experiențe sunt complexe. Legile fizicii statistice clasice au la bază o comportare a fiecărei particule în acord cu fizica clasică. Se spune că aceste legi au un *suport dinamic în mecanica clasică*.

Mecanica cuantică este teoria care, în particular, dă descrierea statistică adecvată pentru fiecare tip de experiență de difracție, adică este capabilă să prevadă funcția de distribuție $\mathcal{P}$.

Experiențele de difracție nu sunt singurele care ne obligă să trecem la o descriere statistică a comportării microparticulelor; experiența ne obligă să acceptăm că în orice condiții s-ar afla microparticulele, noi nu putem formula decât o lege statistică referitoare la localizarea lor. Mai mult decât atât, suntem obligați să constatăm că legile statistice formulate de teoria cuantică nu sunt compatibile cu suportul dinamic al fizicii clasice: electronii nu ascultă de legea a doua a dinamicii și nu are sens să vorbim despre mișcarea lor pe traiectorii.

Diferența între comportarea clasică și cea cuantică este cel mai bine evidențiată de *experiența cu două fante*. În această experiență un fascicul de particule întâlnește în cale un paravan cu două deschideri A și B suficient de înguste și de apropiate. Un al doilea ecran înregistrează particulele căzute pe el. Este vorba de analogul experienței lui T. Young (1800) din cazul luminii. Pe ecran se obține o figură de difracție caracterizată și ea printr-o funcție de distribuție $\mathcal{P}$. Dacă acoperim una din deschideri, figura de difracție este modificată. Fie $\mathcal{P}_A$ și $\mathcal{P}_B$ funcțiile de distribuție în cazul în care deschiderile B și, respectiv, A sunt închise. Se constată că

$$\mathcal{P} \neq \mathcal{P}_A + \mathcal{P}_B.$$

O asemenea comportare nu este compatibilă cu mecanica clasică.

Așa cum am menționat la începutul secțiunii, până în deceniul al șaselea al secolului trecut experiența cu două fante era o experiență mintală, adică o experiență care nu se putea efectua din cauza unor dificultăți de natură tehnică, dar al cărei rezultat se putea prevedea prin extrapolarea comportării din alte condiții înrudite, cunoscute experimental. Progresul tehnologic a permis până la urmă efectuarea experienței cu două fante în cazul electronilor.

Pentru o discuție magistrală a experienței cu două fante vezi cursul de fizică al lui Richard Feynman [5].

3.2 Caracterul statistic al legilor mecanicii cuantice. Funcția de stare. Legea lui Born

Conform postulatelor mecanicii cuantice, pe care le vom învăța în cursul de față, situația întâlnită în experiențele de difracție este cea pe care o întâlnim întotdeauna: *referitor la microparticule nu putem formula decât legi cu caracter statistic*. Nu putem răspunde la întrebarea unde se va afla o microparticulă la un moment dat.

Mai mult decât atât, situația poziției nu este specială; în condiții experimentale date, toate atributele mișcării unei particule (poziție, impuls, energie, moment cinetic orbital) nu au valori pe care să le putem prevedea cu certitudine. Efectuarea unei măsurători a lor conduce la rezultate pentru care putem prevedea doar probabilitatea de realizare. Efectuarea unei asemenea măsurători poate fi asemuită cu aruncarea unui zar, pentru care nu putem prevedea pe ce față va cădea zarul. *Variabilele dinamice ale mecanicii clasice devin astfel mărimi aleatorii pe care le regăsim în mecanica cuantică sub numele de observabile.*

Trebuie să ne revizuiem complet modul de a gândi, conceptele de bază. Să ne referim întâi la *starea particulei*. În general, starea unui sistem la un moment dat se identifică cu totalitatea proprietăților sale la acel moment de timp. În mecanică clasică starea unei particule la un moment dat este starea ei de mișcare, caracterizată prin 6 mărimi: componentele vectorului de poziție și ale impulsului față de un sistem de axe fixat. Din aceste mărimi se calculează altele, precum energia și momentul cinetic orbital. Tot din acestea se prevede starea la orice moment ulterior, dacă se cunoaște forța care acționează asupra particulei.

În mecanica cuantică *starea unei particule se identifică cu legile statistice referitoare la observabile*. Cunoaștem starea dacă putem spune care sunt legile de distribuție pentru poziție, impuls, moment cinetic orbital, energie ș.am.d. Și nu este suficient să cunoaștem legile de distribuție pentru poziție și impuls pentru a deduce pe celelalte. Într-un fel, răspunsul mecanicii cuantice, pe care îl prezentăm acum, este uimitor de simplu.

Admitem acum trei postulate, a căror încadrare în postulatele generale ale mecanicii cuantice o vom discuta în Cap. 6.

Postulatul stării particulei:

Toate legile statistice referitoare la observabilele particulei rezultă din cunoașterea unei singure funcții, definite în tot spațiul și la orice moment de timp, numită funcția de stare a particulei și notată, de obicei, cu Ψ . Funcția $\Psi(\mathbf{r}, t)$, numită și funcție de undă, îndeplinește condițiile de regularitate și este integrabilă în modul pătrat. Condițiile de regularitate cer ca funcția să fie mărginită, continuă și uniformă și cu derivate de ordinul întâi continue.

Postulatul lui Born:

Densitatea de probabilitate de localizare coincide cu modulul pătrat al funcției de stare

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (3.4)$$

Postulatul evoluției stării:

În cazul particulei aflate în câmp de forțe care derivă din potențial, funcția de stare este soluție a ecuației Schrödinger temporale

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi + V(\mathbf{r}, t) \Psi. \quad (3.5)$$

Legat de postulatul stării, ne amintim că în capitolul introductiv a fost vorba de o funcție de coordonate și timp necesară pentru a descrie unda asociată de către de Broglie unei particule. Acum constatăm că în formalismul mecanicii cuantice apare o asemenea funcție, dar rolul ei este altul: funcția de undă descrie starea particulei, din ea se extrag legi statistice referitoare la mărimile observabile. Nu există unde asociate, dar este nevoie de o funcție definită în tot spațiul, ca în cazul unui fenomen ondulatoriu, numai că funcția are cu totul altă semnificație.

Ecuația de evoluție ne arată, ca urmare a prezenței factorului i , că funcția de stare nu este o funcția reală, $\Psi \neq \Psi^*$.

Postulatul propus de Max Born în 1926 indică o primă informație pe care ne-o dă o funcție de undă. La această interpretare probabilistică a soluțiilor ecuației de evoluție propuse de Schrödinger, simultan cu ecuația independentă de timp, Born a ajuns analizând experiențe de împrăștiere a electronilor pe atomi efectuate de către James Franck, în clădirea Universității Göttingen în care lucra și Born.

Vom numi în continuare *legea lui Born* legea statistică referitoare la localizarea particulei, dată prin postulatul lui Born.

Modul de obținere a legii lui Born din funcția de stare poate fi asemuit cu modul de obținere a densității de energie $w(\mathbf{r}, t)$ a câmpului electromagnetic în vid din mărimile ondulatorii $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ (intensitatea câmpului electric) și $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ (inducția magnetică),

$$w(\mathbf{r}, t) = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2,$$

unde operația de bază este ridicarea la pătrat a mărimilor ondulatorii. Corespondența are sens, deoarece densitatea de energie a câmpului electromagnetic este mare în puncte situate în regiunile spațiului în care sunt prezenți mulți fotoni.

În concluzie, cele trei postulate se referă la sistemul fizic format dintr-o particulă în câmp de forțe care derivă din potențial. Postulatele surprind esența mecanicii cuantice. Despre particulă nu putem face decât previziuni cu caracter statistic. Previziunile se referă la observabilele particulei (poziție, impuls, moment cinetic), care au comportarea unor variabile aleatoare. Nu este cunoscută starea particulei, dacă ne sunt cunoscute legile statistice pentru toate observabilele. Mecanica cuantică afirmă că toată această informație este conținută în funcția de stare.

Trebuie să avem tot timpul în vedere că o lege statistică se verifică lucrând cu un *colectiv statistic*. Acesta reprezintă o mulțime formată dintr-un număr mare de copii ale unui sistem studiat, aflate toate în aceleași condiții. Cu cât este mai mare acest număr, cu atât este mai relevant rezultatul măsurărilor efectuate pe colectivul statistic considerat.

3.3 Consecințe ale legii lui Born

Legea lui Born are consecințe directe pe care le evidențiem acum. Astfel, probabilitatea dp ca la momentul t să găsim particula în volumul infinitesimal $dV \equiv d\mathbf{r}$ din vecinătatea punctului de vector de poziție $\mathbf{r}$ este

$$dp = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (3.6)$$

Probabilitatea, notată $p_V(t)$, ca la momentul t să găsim particula într-un volum dat V , finit, se obține prin regula de adunare a probabilităților pentru evenimente independente, având în vedere că particula se poate afla în oricare din subvolumele rezultate dintr-o divizare a volumului V ,

$$p_V(t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (3.7)$$

Probabilitatea p_V depinde de timp. În sfârșit, probabilitatea ca particula să se afle într-o regiune oarecare a spațiului, dată de $\int_{\mathbf{r}} |\Psi|^2 d\mathbf{r}$, trebuie să fie egală cu 1, deoarece avem *certitudinea* acestui eveniment. Ca urmare, la orice moment t trebuie să fie îndeplinită condiția

$$\int_{\mathbf{r}} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (3.8)$$

Observăm însă că, la prima vedere, integrandul depinzând de timp, integrala din relația precedentă ar putea depinde de timp. Modul în care funcția de stare se modifică în timp este exprimat de postulatul stării. Situația este în ordine, dacă putem arăta că evoluția funcției de stare respectând ecuația Schrödinger temporală are drept consecință *independența de timp a integralei pe tot spațiul din modulul pătrat al funcției de stare*. Arătăm în continuare că așa stau lucrurile.

3.4 Ecuația de continuitate atașată ecuației Schrödinger temporale și consecințele ei

Deducem acum o consecință directă și importantă a ecuației Schrödinger temporale, ecuația de continuitate. În acest scop considerăm ecuația Schrödinger (3.5) și complex-conjugata ei,

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi^* + V(\mathbf{r}, t) \Psi^* . \quad (3.9)$$

Înmulțim cei doi membri ai ecuației Schrödinger cu Ψ^* , apoi cei doi membri ai ecuației precedente cu Ψ , și scădem cele două ecuații astfel obținute. Avem

$$i\hbar \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2M} [\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*]$$

sau

$$i\hbar \frac{\partial (\Psi^* \Psi)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \operatorname{div} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) .$$

În membrul drept am folosit identitatea Green (2.101), întâlnită în Cap. 2. Ecuația precedentă se transcrie în forma unei ecuații de continuitate

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0 , \quad (3.10)$$

unde $\mathcal{P}$ este densitatea de probabilitate de localizare, iar vectorul $\mathbf{J}$,

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2iM} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) , \quad (3.11)$$

se numește *densitate de curent de probabilitate de localizare*. Din expresia precedentă se constată că vectorul $\mathbf{J}$ este un vector real.

Capitolul 3. FUNCȚIA DE STARE A PARTICULEI. ECUAȚIA SCHRÖDINGER TEMPORALĂ. INTERPRETAREA STATISTICĂ A MECANICII ONDULATORII

Urmărim acum consecințele ecuației de continuitate asociate ecuației Schrödinger temporale. În acest scop integrăm cei doi membri ai ecuației pe un volum finit V , același la orice moment de timp, și obținem

$$\frac{d}{dt} \int_V \mathcal{P} d\mathbf{r} = - \int_{\Sigma_V} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}.$$

În membrul stâng am putut scrie derivata în fața integralei și am renunțat la simbolul de derivată parțială deoarece integrala depinde doar de timp, iar în membrul drept am transformat (cu ajutorul teoremei lui Gauss) integrala de volum în integrală pe suprafața Σ_V care delimitează volumul V . Elementul de suprafață $d\mathbf{S} = dS \mathbf{n}$ are orientarea normalei exterioare la suprafață, caracterizată în fiecare punct al ei prin versorul $\mathbf{n}$. Egalitatea transcrisă ca

$$dp_V(t) = - \left[\int_{\Sigma_V} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dS \right] dt \quad (3.12)$$

are aspectul unei ecuații de bilanț: modificarea în timp a probabilității $p_V(t)$ de a găsi particula în volumul V este redată de fluxul vectorului $\mathbf{J}$ prin suprafața care mărginește volumul V . Vom reveni asupra ecuației precedente.

Dacă considerăm că volumul V este tot spațiul, suprafața Σ_V devine suprafața de la infinit. Fluxul vectorului $\mathbf{J}$ prin această suprafață este nul pentru orice soluție a ecuației Schrödinger temporale care se anulează suficient de repede la infinit. Funcția de stare fiind integrabilă în modul pătrat are această proprietate. La distanțe mari, funcția Ψ scade mai repede ca $1/r^{3/2}$, scade atunci și gradientul ei și, ca urmare, scăderea vectorului $\mathbf{J}$ este suficient de rapidă ca fluxul său prin suprafața de la infinit să se anuleze. Rezultă

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbf{r}} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 0, \quad (3.13)$$

de unde

$$\int_{\mathbf{r}} \mathcal{P} d\mathbf{r} = \text{constantă în timp}. \quad (3.14)$$

Am demonstrat astfel că are sens îndeplinirea condiției (3.8) la orice moment de timp. Este suficient să normăm funcția de stare la un moment dat pentru ca această normare să se păstreze în timp.

Observăm că dacă înmulțim o soluție a ecuației Schrödinger temporale cu o constantă, funcția astfel obținută este și ea soluție. Prin această înmulțire este afectată valoarea integralei din relația (3.14). Ca urmare, condiția de normare (3.8) trebuie

impusă. Acum știm că o soluție normată la un moment dat rămâne normată la orice moment de timp:

$$\int_{\mathbf{r}} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t_0) d\mathbf{r} = 1 \longrightarrow \int_{\mathbf{r}} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1. \quad (3.15)$$

Vom presupune de acum încolo că funcția de stare este normată.

Revenim acum la ecuația de bilanț (3.12). Ea ne sugerează o interpretare a fluxului elementar (fluxul printr-un element de suprafață)

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} dS$$

ca probabilitate de trecere *efectivă* a particulei în unitatea de timp prin elementul de suprafață dS . Probabilitate efectivă înseamnă diferența între probabilitatea de trecere în sensul normalei exterioare și probabilitatea de trecere în sens invers. Rolul jucat de vectorul $\mathbf{J}$ justifică denumirea sa de densitate a curentului de probabilitate de localizare. În expresia precedentă apar trei vectori: $\mathbf{r}$ —punctul în vecinătatea căruia este situat elementul de suprafață, $\mathbf{n}$ —versorul normalei la suprafață și $\mathbf{J}$, evaluat în punctul de vector de poziție $\mathbf{r}$.

Trebuie să observăm însă că vectorului $\mathbf{J}$ întâlnit în ecuația de continuitate, cu expresia redată de (3.11), i se poate adăuga un vector $\mathbf{J}_0$ de divergență nulă

$$\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} + \mathbf{J}_0, \quad \text{div } \mathbf{J}_0 = 0.$$

Dacă în ecuația de bilanț am întâlni acest nou vector, am fi tentați să dăm interpretarea precedentă fluxului său printr-un element de suprafață infinitezimal. Această ambiguitate nu există de fapt, pentru că se aduc argumente, pe care nu le prezentăm acum, pentru a da semnificația fizică menționată fluxului vectorului $\mathbf{J}$ definit prin expresia (3.11). Adoptăm în continuare această semnificație.

În *concluzie*, adoptăm interpretarea dată de Born modulului pătrat al funcției de stare și presupunem funcția de stare normată la orice moment de timp.

3.5 Statistica poziției. Valori medii pentru funcții de poziția particulei

Conform postulatelor admise, coordonatele particulei la un moment dat reprezintă variabile aleatorii, referitor la valorile cărora se pot face doar previziuni cu caracter statistic, dacă ne este cunoscută funcția de stare a particulei la acel moment. Legea statistică referitoare la localizarea particulei este legea Born și pe baza

ei se calculează *valori medii* pentru oricare din variabilele de poziție, folosind definiția mediei unei mărimi cu distribuție continuă,

$$\bar{\mathbf{r}}(t) = \int_{\mathbf{r}} \mathbf{r} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (3.16)$$

Am notat și vom nota în continuare cu $\bar{\mathcal{A}}$ valoarea medie a unei mărimi $\mathcal{A}$.

Nu numai poziția, ci și orice funcție $f(\mathbf{r})$ de coordonatele particulei este o variabilă aleatoare și media ei se exprimă prin formula

$$\bar{f}(t) = \int_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (3.17)$$

Observăm că legea lui Born se referă deodată la trei observabile, la x , y și z . Din ea putem extrage legea statistică pentru una dintre ele, de exemplu pentru observabila x , aplicând regula de adunare a probabilităților. Probabilitatea de a găsi coordonata x a particulei într-un interval infinitesimal $(x, x + dx)$ este

$$\widetilde{dp}(x, t) = dx \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x, y, z; t) dy dz \right]. \quad (3.18)$$

Funcția de distribuție (densitate de probabilitate) pentru coordonata x este deci

$$\tilde{\mathcal{P}}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x, y, z; t) dy dz. \quad (3.19)$$

Formule asemănătoare se pot scrie pentru coordonatele y și z .

3.6 Principalele consecințe ale postulatului evoluției în timp

Vom scrie compact ecuația Schrödinger temporală, pe care am admis-o ca fiind legea de evoluție pentru funcția de stare,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi, \quad \mathcal{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V(\mathbf{r}, t). \quad (3.20)$$

Operatorul $\mathcal{H}$ este denumit *operatorul hamiltonian*. El este un operator liniar și autoadjunct. În cazul conservativ, când funcția V nu depinde de timp, operatorul hamiltonian coincide cu operatorul energiei, operatorul care apare în ecuația Schrödinger independentă de timp și pe care l-am notat H .

Ecuția Schrödinger temporală are o serie de consecințe imediate, pe care le evidențiem acum.

1) *Funcția de stare la un moment inițial determină funcția de stare la un moment ulterior.*

Proprietatea rezultă din faptul că ecuația Schrödinger temporală este o ecuație cu derivate parțiale de ordinul întâi în raport cu timpul. O justificare directă a proprietății 1) se bazează pe urmărirea evoluției în timp a funcției de stare din aproape în aproape,

$$\Psi(\mathbf{r}, t_0 + dt) \approx \Psi(\mathbf{r}, t_0) + \left. \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right|_{t=t_0} dt = \Psi(\mathbf{r}, t_0) + \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V(\mathbf{r}, t_0) \right) \Psi(\mathbf{r}, t_0) dt.$$

Funcția $\Psi(\mathbf{r}, t_0 + dt)$ este deci bine determinată dacă se cunoaște funcția $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$. Continuând, ajungem la cunoașterea funcției la orice moment de timp.

Observație. Intrucât starea particulei în mecanica cuantică este descrisă de funcția de stare, proprietatea demonstrată arată că *starea la un moment inițial determină starea la un moment ulterior*. Proprietatea amintește situația din cazul mecanicii clasice, unde starea de mișcare a particulei (poziția și impulsul) la un moment dat determină starea de mișcare la un moment ulterior. Acum însă este vorba de stare în înțelesul cuantic al cuvântului.

2) *Orice combinație liniară cu coeficienți constanți a două soluții ale ecuației Schrödinger temporale este soluție a aceleiași ecuații.*

Proprietatea decurge din caracterul de ecuație liniară și omogenă al ecuației. Într-adevăr, fie două soluții $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$ și $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi_1, \quad i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi_2,$$

și o combinație liniară a lor cu coeficienți constanți, arbitrari, $\Psi(\mathbf{r}, t) = c_1 \Psi_1(\mathbf{r}, t) + c_2 \Psi_2(\mathbf{r}, t)$. Derivând această combinație în raport cu timpul, folosind ecuația Schrödinger de care ascultă funcțiile din combinație și caracterul liniar al operatorului hamiltonian, găsim

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \left(c_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} + c_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \right) = c_1 \mathcal{H} \Psi_1 + c_2 \mathcal{H} \Psi_2 = \mathcal{H} (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) = \mathcal{H} \Psi,$$

adică ceea ce vroiam să demonstrăm.

3) *Produsul scalar a două soluții ale ecuației Schrödinger temporale nu depinde de timp.*

Intr-adevar, fie derivata în raport cu timpul a produsului scalar a două soluții,

$$\frac{d}{dt} (\Psi_1, \Psi_2) = \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial t}, \Psi_2 \right) + \left(\Psi_1, \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \right).$$

Exprimăm derivatele pe baza ecuației Schrödinger și apoi ținem seama de caracterul autoadjunct al operatorului hamiltonian

$$\frac{d}{dt} (\Psi_1, \Psi_2) = \left(\frac{1}{i\hbar} \mathcal{H} \Psi_1, \Psi_2 \right) + \left(\Psi_1, \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H} \Psi_2 \right) = \frac{1}{i\hbar} [-(\mathcal{H} \Psi_1, \Psi_2) + (\Psi_1, \mathcal{H} \Psi_2)] = 0.$$

Evident, proprietatea demonstrată este valabilă și pentru $\Psi_1 = \Psi_2$, caz în care regăsim proprietatea de independență de timp a normei funcției de stare, demonstrată în §3.4. Constatăm acum că proprietatea este o consecință a caracterului autoadjunct al operatorului hamiltonian, forma sa concretă neavând importanță.

Proprietățile deduse din postulatul evoluției stării exprimă caracteristici esențiale ale comportării particulelor atomice. În particular, conținutul proprietății 2) este interpretat astfel: dacă soluțiile ecuației Schrödinger temporale Ψ_1 și Ψ_2 descriu fiecare câte o stare posibilă a particulei, atunci și funcția $c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$, cu c_1 și c_2 constante, reale sau complexe, descrie o stare posibilă. Această ultimă stare este numită *o suprapunere a stărilor* Ψ_1 și Ψ_2 . Funcția Ψ trebuie să fie normată. Normarea este asigurată prin înmulțirea unei soluții cu un factor constant adecvat. Se constată că *raportul constantelor* nu este afectat de această înmulțire, el determinând proprietățile stării descrise de suprapunere.

Pe baza proprietății de suprapunere a stărilor se luminează calea spre înțelegerea experienței cu două fante: dacă Ψ_A este funcția de stare a particulei atunci când numai fanta A este deschisă și Ψ_B funcția de stare a particulei atunci când numai fanta B este deschisă, suma celor două funcții, înmulțită cu un factor constant,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A + \Psi_B),$$

descrie starea particulei atunci când amândouă fantele sunt deschise. Factorul constant $1/\sqrt{2}$ asigură normarea funcției. Densitatea de probabilitate de localizare este

$$|\Psi|^2 = \frac{1}{2} (|\Psi_A|^2 + |\Psi_B|^2 + \Psi_A^* \Psi_B + \Psi_A \Psi_B^*) \neq \frac{1}{2} (|\Psi_A|^2 + |\Psi_B|^2).$$

Ultimii doi termeni din expresia densității de probabilitate se numesc *termeni de interferență*. Figurile de pe coperta cărții ilustrează situația discutată aici.

Deducem acum două relații, cunoscute sub denumirea de teoremele lui Ehrenfest, care sunt o consecință a legii lui Born și a evoluției funcției de stare după ecuația Schrödinger temporală. Vom vedea că aceste relații sugerează o interpretare care ne va ajuta să progresăm în găsirea legii statistice pentru impulsul particulei și ne vor conduce apoi spre legi statistice pentru alte observabile. Va deveni clar apoi cum trebuie generalizate aceste rezultate.

3.7 Teoremele lui Ehrenfest

Pornim de la expresia mediei uneia din coordonate,

$$\bar{x}(t) = \int_{\mathbf{r}} x |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (3.21)$$

Media depinde de timp, pentru că funcția de undă depinde de timp. Calculăm derivata în raport cu timpul a valorii medii:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \int_{\mathbf{r}} x \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) d\mathbf{r}.$$

Înlocuim apoi derivata parțială a funcției de stare pe baza ecuației Schrödinger temporale

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi + V \Psi \right),$$

pe baza căreia avem și

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi^* + V \Psi^* \right).$$

Atunci, după înlocuirea derivatelor parțiale, găsim

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{i\hbar}{2M} \int_{\mathbf{r}} x (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*) d\mathbf{r}.$$

Transcriem convenabil cele două integrale ca produse scalare

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{i\hbar}{2M} [(x\Psi, \Delta \Psi) - (\Delta \Psi, x\Psi)],$$

Capitolul 3. FUNCȚIA DE STARE A PARTICULEI. ECUAȚIA SCHRÖDINGER TEMPORALĂ. INTERPRETAREA STATISTICĂ A MECANICII ONDULATORII

apoi, în al doilea produs scalar folosim faptul că laplaceianul este operator autoadjunct (vezi §2.4.6) ,

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{i\hbar}{2M} [(x\Psi, \Delta\Psi) - (\Psi, \Delta(x\Psi))],$$

după care explicităm din nou produsele scalare ca integrale

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{i\hbar}{2M} \int_{\mathbf{r}} [x\Psi^* \Delta\Psi - \Psi^* \Delta(x\Psi)] d\mathbf{r}.$$

În ultimul termen folosim egalitatea

$$\Delta(fg) = f\Delta g + g\Delta f + 2\nabla f \cdot \nabla g,$$

cu $f = x$ și $g = \Psi$, și ținem seama că $\Delta x = 0$, iar $\nabla x = \mathbf{e}_x$, cu $\mathbf{e}_x$ – versorul axei x -lor. Avem

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{i\hbar}{2M} \int_{\mathbf{r}} [x\Psi^* \Delta\Psi - \Psi^* (x\Delta\Psi + 2\mathbf{e}_x \cdot \nabla\Psi)] d\mathbf{r}.$$

În definitiv, am obținut egalitatea care reprezintă *prima teoremă a lui Ehrenfest*,

$$M \frac{d\bar{x}}{dt} = -i\hbar \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \frac{\partial\Psi}{\partial x} d\mathbf{r}. \quad (3.22)$$

Evident, sunt valabile relații asemănătoare pentru derivatele în raport cu timpul ale valorilor medii $\bar{y}(t)$ și $\bar{z}(t)$

$$M \frac{d\bar{y}}{dt} = -i\hbar \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \frac{\partial\Psi}{\partial y} d\mathbf{r}, \quad M \frac{d\bar{z}}{dt} = -i\hbar \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \frac{\partial\Psi}{\partial z} d\mathbf{r}. \quad (3.23)$$

Vom scrie, compact, vectorial

$$M \frac{d\bar{\mathbf{r}}}{dt} = -i\hbar \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \nabla\Psi d\mathbf{r}. \quad (3.24)$$

În continuare, dacă se continuă calculul, folosind rezultatul (3.22) și din nou ecuația Schrödinger temporală, rezultă pentru derivata de ordinul al doilea în raport cu timpul a valorii medii a coordonatei x în starea descrisă de funcția de stare $\Psi(\mathbf{r}, t)$ expresia

$$M \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = \overline{F_x}. \quad (3.25)$$

Deducerea formulei (3.25) (Facultativ)

Derivând încă o dată în raport cu timpul, din (3.22) rezultă

$$M \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -i \hbar \int_{\mathbf{r}} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t \partial x} \right) d\mathbf{r}.$$

În al doilea termen folosim

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t \partial x} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)$$

și facem din nou apel la ecuația Schrödinger temporală, fiind conduși astfel la

$$M \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = \int_{\mathbf{r}} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi^* + V \Psi^* \right) \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi + V \Psi \right) \right] d\mathbf{r}.$$

Exprimăm primul și al treilea termen ca produse scalare și grupăm al doilea și al patrulea termen

$$M \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\left(\Delta \Psi, \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) - \left(\Psi, \frac{\partial \Delta \Psi}{\partial x} \right) \right] + \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \left(V \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial (V \Psi)}{\partial x} \right) d\mathbf{r}.$$

Primii doi termeni se compensează, dacă avem în vedere că operatorul laplaceian este autoadjunct și că ordinea de aplicare a laplaceianului și a derivatei în raport cu x pot fi schimbate, adică

$$\left(\Delta \Psi, \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = \left(\Psi, \Delta \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right) = \left(\Psi, \frac{\partial \Delta \Psi}{\partial x} \right),$$

iar ultimii doi termeni se restrâng în unul singur

$$M \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = - \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) \Psi d\mathbf{r}.$$

În integrala din membrul drept apare densitatea de probabilitate de localizare înmulțită cu componenta pe axa Ox a forței și astfel integrala coincide cu valoarea medie a acestei din urmă mărimi. Egalitatea pe care am obținut-o este tocmai relația (3.25).

Relații asemănătoare se stabilesc și pentru mediile celorlalte coordonate, de unde relația vectorială

$$M \frac{d^2 \bar{\mathbf{r}}}{dt^2} = \bar{\mathbf{F}}, \quad (3.26)$$

cunoscută sub denumirea de *a doua teoremă a lui Ehrenfest*.

Relația precedentă amintește de legea a doua a dinamicii. Ea ne permite să întrezărim o legătură între mecanica cuantică și mecanica clasică. Se văd și deosebiri și asemănări. În particular, se poate discuta în ce condiții evoluția particulei după

legile mecanicii cuantice se reduce practic la mișcarea prevăzută de mecanica clasică. Deocamdată, insistăm asupra diferențelor: privită ca lege de mișcare ecuația se referă la o particulă fictivă, ale cărei coordonate ar fi la orice moment de timp egale cu valorile medii ale coordonatelor $\bar{x}(t)$, $\bar{y}(t)$ și $\bar{z}(t)$ la acel moment. Forța sub influența căreia se mișcă particula fictivă este forța medie la acel moment, deci nu este forța în punctul în care se află ea,

$$\bar{\mathbf{F}}(t) \neq \mathbf{F}(\bar{\mathbf{r}}, t),$$

adică nici măcar particula fictivă nu evoluează după mecanica clasică, cu atât mai puțin particula reală; poziția particulei, să nu uităm, este o variabilă aleatoare. Vom reveni asupra relației cuantic/clasic în §3.10.2.

Pentru mai departe reținem asemănarea formală a relației care exprimă teorema a doua a lui Ehrenfest cu legea a doua a dinamicii.

3.8 Interpretarea primei teoreme a lui Ehrenfest. Impulsul mediu al particulei. Statistica impulsului

Ne întoarcem la relația (3.24) care exprimă prima teoremă. Incercăm să vedem și aici o asemănare cu o relație clasică.

Dacă am ignora semnul de valoare medie din membrul stâng al relației (3.24), am avea acolo impulsul particulei. Inspirându-ne din cazul relației (3.26), *vom admite (postula) că mărimea care apare în membrul drept al relației (3.24) este valoarea medie a impulsului particulei*

$$-i\hbar \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \nabla \Psi d\mathbf{r} \equiv \bar{\mathbf{p}}. \quad (3.27)$$

Cu această identificare prima teoremă Ehrenfest este redată prin egalitatea

$$M \frac{d\bar{\mathbf{r}}}{dt} = \bar{\mathbf{p}}. \quad (3.28)$$

Spre deosebire de postulatele admise în §3.2, afirmația admisă acum apare ca destul de firească. Putem spune că la acest moment am invocat un *principiu de corespondență*, conform căruia legile mecanicii clasice sunt un caz limită al legilor mecanicii cuantice. Dacă este așa, legătura dintre cele două mecanici trebuie să se întrevadă la nivelul unora dintre relațiile mecanicii cuantice. Admitem că suntem în cazul unei asemenea relații, așa cum a fost cazul relației (3.26).

Ne convingem în continuare că, prin interpretarea pe care o dăm conținutului primei teoreme Ehrenfest, am făcut un pas important înainte: vom arăta că *din analiza formulei care redă impulsul mediu în starea descrisă de funcția de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ vom extrage legea statistică referitoare la impulsul particulei.*

Pentru desfășurarea raționamentului prin care ajungem de la impulsul mediu la statistica impulsului, avem nevoie de o identitate în care apar funcția de stare $\Psi(\mathbf{r}, t)$ și transformata sa Fourier $\Phi(\mathbf{p}, t)$ dată de

$$\Phi(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}, t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right) d\mathbf{r}. \quad (3.29)$$

N.B. Notăția, adică folosirea literei $\mathbf{p}$ pentru a desemna variabilele de care depinde transformata Fourier, este tendențioasă! Relația de care avem nevoie este

$$(-i\hbar)^n \int_{\mathbf{r}} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial^n \Psi}{\partial x^n} d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{p}} p_x^n |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}. \quad (3.30)$$

Demonstrația relației precedente este directă¹. Pentru $n = 0$ relația devine

$$\int_{\mathbf{r}} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{p}} |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}, \quad (3.31)$$

iar pentru $n = 1$,

$$-i\hbar \int_{\mathbf{r}} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \Psi}{\partial x} d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{p}} p_x |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}. \quad (3.32)$$

Atunci, pe baza relației (3.27) și a relației precedente, avem o nouă exprimare pentru componenta impulsului pe axa x -lor

$$\overline{p_x}(t) = \int_{\mathbf{p}} p_x |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}. \quad (3.33)$$

¹Pentru a justifica relația (3.30) derivăm funcția de stare de n ori în raport cu x , folosind reprezentarea funcției ca integrală Fourier,

$$\frac{\partial^n \Psi}{\partial x^n} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbf{p}} \left(\frac{i}{\hbar} p_x\right)^n \Phi(\mathbf{p}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right) d\mathbf{p}.$$

Apoi, înmulțim ambii membri ai egalității astfel obținute cu $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$ și integrăm pe tot spațiul. Dacă în membrul drept schimbăm ordinea celor două integrale, el devine

$$\int_{\mathbf{p}} \left(\frac{i}{\hbar} p_x\right)^n \Phi(\mathbf{p}, t) \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbf{r}} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right) d\mathbf{r} \right] d\mathbf{p}.$$

În integrala din paranteza dreaptă recunoaștem mărimea $\Phi^*(\mathbf{p}, t)$, ceea ce conduce la rezultatul anunțat.

Relații asemănătoare sunt valabile pentru orice componentă,

$$\overline{p_y}(t) = \int_{\mathbf{p}} p_y |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}, \quad \overline{p_z}(t) = \int_{\mathbf{p}} p_z |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}. \quad (3.34)$$

Fiecare membrul drept al relațiilor precedente are structură de valoare medie a unei mărimi aleatorii care ia orice valoare reală și pentru care funcția de distribuție este, respectiv,

$$\begin{aligned} \pi_1(p_x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 dp_y dp_z, \\ \pi_2(p_y, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 dp_x dp_z, \\ \pi_3(p_z, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 dp_x dp_y. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Dacă, în plus, avem în vedere egalitatea (3.31) și normarea funcției de stare, deci faptul că transformata Fourier a funcției de stare îndeplinește la orice moment de timp relația

$$\int_{\mathbf{p}} |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p} = 1, \quad (3.36)$$

se impune concluzia că mărimea

$$\Pi(\mathbf{p}, t) = |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 \quad (3.37)$$

reprezintă *densitatea de probabilitate* pentru distribuția în impulsuri. În cele ce urmează vom admite această interpretare. Am admis în același timp că proiecțiile impulsului pe axe sunt *mărimi necuantificate*. Ele pot lua orice valori reale, ca și coordonatele de poziție.

Ca urmare a semnificației atribuite modulului pătrat al transformatei Fourier a funcției de stare, știm acum să prevedem probabilitatea de realizare a unui impuls $\mathbf{p}$ cu componente în intervale date $(p_x, p_x + dp_x)$, $(p_y, p_y + dp_y)$, $(p_z, p_z + dp_z)$. Această probabilitate este

$$d\pi = \Pi(\mathbf{p}, t) dp_x dp_y dp_z = |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}. \quad (3.38)$$

Rezultă că știm să calculăm valori medii pentru orice funcție care depinde de impulsul particulei, în particular pentru o putere a uneia din componente

$$\overline{p_x^n} = \int_{\mathbf{p}} p_x^n |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}. \quad (3.39)$$

Pe baza identității (3.30) media precedentă se poate exprima și cu ajutorul funcției de stare, astfel:

$$\overline{p_x^n} = (-i\hbar)^n \int_{\mathbf{r}} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial^n \Psi}{\partial x^n} d\mathbf{r}. \quad (3.40)$$

Reținem expresia care rezultă pentru energia cinetică medie

$$\begin{aligned} \frac{\overline{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}}{2M} &= \int_{\mathbf{p}} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2M} |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \int_{\mathbf{r}} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

sau, compact,

$$\frac{\overline{\mathbf{p}^2}}{2M} = -\frac{\hbar^2}{2M} \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \Delta \Psi d\mathbf{r}. \quad (3.42)$$

N.B. Toate mediile precedente sunt în general funcții de timp.

3.9 Particula în câmp de forțe conservativ

Considerăm acum cazul în care forța $\mathbf{F}$ care acționează asupra particulei este conservativă, adică ea nu depinde de timp și derivă din potențial,

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r}). \quad (3.43)$$

De acest tip de sistem fizic ne-am ocupat în Cap. 2, unde am studiat problema cuantificării energiei. În cazul clasic energia totală a particulei, dată de

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} + V(\mathbf{r}), \quad (3.44)$$

este o constantă de mișcare. În cazul mecanicii cuantice energia este o variabilă aleatoare, așa cum sunt coordonatele de poziție și componentele impulsului.

3.9.1 Energia medie

Așa cum am văzut în Cap. 2, valorile posibile pentru energie se determină pe baza postulatului cuantificării energiei, rezolvând ecuația Schrödinger independentă de timp ca ecuație de valori proprii. În plus, să constatăm acum că pentru acest sistem fizic știm să calculăm *energia medie*. Intr-adevăr, știm să calculăm atât energia

cinetică medie, cât și energia potențială medie. Avem, atunci, pe baza rezultatelor precedente.

$$\overline{E} = \overline{\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} + \overline{V} = -\frac{\hbar^2}{2M} \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \Delta \Psi d\mathbf{r} + \int_{\mathbf{r}} \Psi^* V(\mathbf{r}) \Psi d\mathbf{r}. \quad (3.45)$$

Compact, energia medie se poate scrie ca un produs scalar,

$$\overline{E} = (\Psi, H \Psi), \quad (3.46)$$

în care a fost pus în evidență operatorul energiei, $H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V(\mathbf{r})$, întâlnit în Cap. 2.

Vom arăta în §3.9.3 cum, printr-o transformare potrivită a expresiei mediei energiei, ajungem la o nouă exprimare a ei care face să se întrevadă *legea statistică pentru energia particulei*.

3.9.2 Dezvoltarea funcției de stare după funcțiile proprii ale energiei

În această secțiune este exploatat faptul că în cazul conservativ operatorul energiei este totuna cu operatorul hamiltonian.

Vom presupune că am rezolvat ecuația Schrödinger independentă de timp. Pentru simplificare, presupunem că spectrul energiilor este discret. Notăm cu $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ valorile proprii ale energiei și cu $u_{n1}, u_{n2}, \dots, u_{ng_n}$ un set de funcții proprii atașate valorii proprii E_n , presupusă degenerată de ordin g_n . Avem, deci

$$H u_{nj}(\mathbf{r}) = E_n u_{nj}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, \dots, g_n. \quad (3.47)$$

Observație: Notățiile precedente au fost descrise prima oară în §2.4.

Presupunem următoarele:

- i) Funcțiile proprii sunt normabile și au fost normate.
- ii) Funcțiile proprii corespunzătoare aceleiași valori proprii au fost alese reciproc ortogonale.
- iii) Totalitatea funcțiilor proprii formează un sistem complet.

Dacă ne amintim că funcțiile proprii care corespund la valori proprii diferite sunt ortogonale, avem îndeplinite relațiile de ortonormare

$$(u_{nj}, u_{n'j'}) = \delta_{nn'} \delta_{jj'}. \quad (3.48)$$

Pasul important pe care îl facem în continuare este *dezvoltarea funcției de stare după sistemul complet și ortonormat de funcții proprii al energiei*,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) u_{nj}(\mathbf{r}), \quad c_{nj}(t) = (u_{nj}, \Psi). \quad (3.49)$$

Coeficienții depind de timp și se exprimă prin produsele scalare din relația precedentă. Din faptul că Ψ este o soluție a ecuației Schrödinger temporale, vor rezulta implicații clare pentru dependența de timp a acestor coeficienți. Pentru a le pune în evidență, impunem funcției Ψ să satisfacă ecuația Schrödinger temporală. Calculăm în acest scop, pe baza (3.49), derivata funcției,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} \frac{dc_{nj}}{dt} u_{nj}(\mathbf{r}),$$

și aplicăm operatorul hamiltonian funcției,

$$H \Psi = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) H u_{nj}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) E_n u_{nj}(\mathbf{r}). \quad (3.50)$$

Am folosit faptul că operatorul H este liniar și a întâlnit sub semnul sumă funcțiile sale proprii. Derivata funcției Ψ , înmulțită cu $i\hbar$, o egalăm cu funcția $H\Psi$. Cele două serii pe care le egalăm astfel sunt dezvoltări după același sistem complet de funcții, ca urmare egalitatea lor atrage după sine egalitatea coeficienților care înmulțesc aceeași funcție în cei doi membri ai ecuației, adică trebuie să avem

$$i\hbar \frac{dc_{nj}}{dt} = E_n c_{nj}(t). \quad (3.51)$$

Rezultă că din ecuația Schrödinger temporală am desprins câte o ecuație diferențială de ordinul întâi pentru fiecare coeficient c_{nj} . Ecuația diferențială are variabilele separate,

$$i\hbar \frac{dc_{nj}}{c_{nj}} = E_n dt,$$

astfel încât prin integrarea ei obținem

$$c_{nj}(t) = K_{nj} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right), \quad K_{nj} - \text{constantă}.$$

Pentru $t = 0$ expresia precedentă se reduce la

$$c_{nj}(0) = K_{nj} ,$$

ceea ce conduce la

$$c_{nj}(t) = c_{nj}(0) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E_n t \right) . \quad (3.52)$$

Fiecare coeficient este astfel determinat până la un factor constant pe care îl putem afla dacă este cunoscută funcția de stare la momentul $t = 0$, prin calculul produsului scalar

$$c_{nj}(0) = (u_{nj}(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}, 0)) . \quad (3.53)$$

În concluzie, dezvoltarea unei funcții de stare după funcțiile proprii ale energiei și legătura ei cu funcția de stare la un moment inițial sunt redată prin relațiile

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(0) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E_n t \right) u_{nj}(\mathbf{r}) , \quad c_{nj}(0) = (u_{nj}(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}, 0)) . \quad (3.54)$$

Observăm că modulul pătrat al coeficienților $c_{nj}(t)$ este independent de timp,

$$|c_{nj}(t)|^2 = |c_{nj}(0)|^2 . \quad (3.55)$$

Exprimăm acum produsul scalar al funcției de stare cu ea însăși cu ajutorul coeficienților $c_{nj}(t)$. În acest scop, în al doilea factor al produsului scalar (Ψ, Ψ) înlocuim funcția de stare prin dezvoltarea (3.49) și folosim linearitatea produsului scalar în al doilea factor

$$(\Psi, \Psi) = \left(\Psi, \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) u_{nj} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) (\Psi, u_{nj}) .$$

Produsul scalar rămas sub sumă coincide cu complex-conjugatul coeficientului c_{nj} , astfel încât avem

$$(\Psi, \Psi) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} |c_{nj}(t)|^2 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} |c_{nj}(0)|^2 . \quad (3.56)$$

Relația precedentă confirmă, în cazul particular al unui câmp de forțe conservativ, independența de timp a produsului scalar (Ψ, Ψ) , iar condiția de normare a funcției de stare atrage după sine relația

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} |c_{nj}(0)|^2 = 1 . \quad (3.57)$$

3.9.3 Statistica energiei și independența ei de timp

Ne întoarcem acum la expresia (3.46) a valorii medii a energiei, $(\Psi, H\Psi)$, în care folosim dezvoltarea funcției de stare. În paragraful precedent am calculat deja funcția $H\Psi$. Înlocuim expresia (3.50) în expresia energiei medii, exploatăm liniaritatea produsului scalar în al doilea factor, așa cum am procedat în cazul produsului scalar (Ψ, Ψ) , și obținem

$$\bar{E} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) E_n (\Psi, u_{nj}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{g_n} E_n |c_{nj}|^2.$$

Expresia finală, transcrisă în mod potrivit, este

$$\bar{E} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\sum_{j=1}^{g_n} |c_{nj}|^2 \right) \quad (3.58)$$

sau

$$\bar{E} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n p_n, \quad p_n \equiv \sum_{j=1}^{g_n} |c_{nj}|^2, \quad \sum_{n=1}^{\infty} p_n = 1. \quad (3.59)$$

În ultima egalitate din rândul precedent am transcris convenabil condiția de normare (3.57).

În exprimarea (3.59) energia medie a particulei, în starea descrisă de funcția de stare Ψ , apare ca o sumă în care fiecare valoare E_n din spectrul energiei este înmulțită cu un număr nenegativ și subunitar p_n , iar suma tuturor acestor numere este egală cu 1. Se impune astfel *legea statistică pentru observabila energie*:

Probabilitatea p_n ca la măsurarea energiei în starea descrisă de funcția Ψ să se obțină rezultatul E_n coincidând cu o valoare din spectrul discret al energiei este

$$p_n \equiv \sum_{j=1}^{g_n} |c_{nj}(t)|^2, \quad (3.60)$$

unde

$$c_{nj}(t) = (u_{nj}, \Psi(t)) = c_{nj}(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right), \quad H u_{nj} = E_n u_{nj}. \quad (3.61)$$

Dat fiind modul în care coeficienții c_{nj} depind de timp, rezultă că *probabilitățile p_n nu depind de timp*. Constatăm astfel că, spre deosebire de statistica altor observabile, *statistica energiei este independentă de timp*. Proprietatea poate fi pusă în legătură cu proprietatea de conservare a energiei din cazul mecanicii clasice.

3.9.4 Stări staționare

În secțiunea precedentă am dat o reprezentare a funcției de stare la orice moment de timp ca o dezvoltare după funcțiile proprii ale energiei. Funcția de undă este bine determinată la orice moment de timp dacă este cunoscută la un moment inițial, $t = 0$. Nu este exclusă posibilitatea ca la $t = 0$ să avem

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = u_{mk}(\mathbf{r}), \quad H u_{mk}(\mathbf{r}) = E_m u_{mk}(\mathbf{r}), \quad (3.62)$$

adică funcția de stare să coincidă cu o funcție proprie a energiei din setul atașat valorii proprii E_m . În acest caz numai unul din coeficienții dezvoltării este nenul

$$c_{nj}(0) = \delta_{nm} \delta_{jk}.$$

Aceeași situație o găsim însă și la momentul t deoarece

$$c_{nj}(t) = c_{nj}(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) = \delta_{nm} \delta_{jk} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m t\right).$$

În acest caz particular funcția de stare la momentul t este

$$\Psi_{st}(\mathbf{r}, t) = u_{mk}(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m t\right). \quad (3.63)$$

În starea descrisă de funcția de undă precedentă legea statistică referitoare la energia particulei se exprimă prin

$$p_n = \delta_{nm},$$

adică, *avem certitudinea că la măsurarea energiei vom obține rezultatul E_m* . Se spune că particula se află într-o *stare de energie bine determinată*.

Dependența de timp a funcției de stare (3.63) este deosebit de simplă și are drept consecințe independența de timp a statisticilor poziției și impulsului

$$P_{st} = |u_{mk}(\mathbf{r})|^2, \quad \Pi_{st} = |\phi_{mk}(\mathbf{p})|^2, \quad (3.64)$$

unde $\phi_{mk}(\mathbf{p})$ este transformata Fourier a funcției proprii a energiei $u_{mk}(\mathbf{r})$.

Dat fiind proprietățile ei, starea descrisă de funcția de stare (3.63) este numită *stare staționară*. Reținem relația, ușor de verificat,

$$H \Psi_{st}(\mathbf{r}, t) = E \Psi_{st}(\mathbf{r}, t), \quad (3.65)$$

care arată că la orice moment de timp funcția de undă a unei stări staționare este funcție proprie a energiei.

Stările staționare apar ca stări particulare cu proprietăți deosebite. Ele sunt stările menționate în postulatele Bohr.

În urma discuției din această secțiune ajungem la două concluzii importante:

- 1) știm ce funcție de undă să atribuim unor stări particulare ale particulei,
- 2) funcțiile proprii ale energiei sunt și ele obiecte matematice care conțin informație despre particula în câmp de forțe conservativ. În rezolvarea ecuației Schrödinger independente de timp ne interesează, deci, nu numai valorile proprii ale energiei ci și funcțiile proprii ale energiei.

În final, să observăm că stările staționare ale sistemelor atomice nu durează indefinit, cu excepția stării fundamentale (starea de energie cea mai joasă). Dacă ar dura indefinit, atomii izolați aflați în stări excitate nu ar emite radiație electromagnetică, ceea ce este în contradicție cu experiența. Rezultă că stările staționare ale unei particule în câmp de forțe (de exemplu ale electronului în câmpul coulombian al unui nucleu fix) nu sunt corect descrise de funcții de undă staționare (3.63). Totuși, în multe situații, majoritatea stărilor excitate pot fi considerate cu bună aproximație ca stabile. Așa stau lucrurile dacă ne plasăm la o scară de timp potrivită. În domeniul atomic, un timp de viață tipic al unei stări excitate este de 10^{-8} s iar, după mecanica clasică, perioada de rotație a electronului pe o orbită Bohr este de ordinul 10^{-15} s. Rezultă că în timpul în care atomul rămâne pe o stare excitată, electronul clasic ar fi efectuat aproximativ 10^7 rotații în jurul nucleului. Acest număr de rotații este uriaș. În cartea sa, E. Merzbacher [6] compară acest număr cu numărul de 10^9 rotații presupus a fi efectuat în timpul existenței sale de către pământ în jurul soarelui.

Reținem că stările staționare sunt stări particulare, *cea mai generală stare a particulei fiind o suprapunere de stări staționare.*

3.10 Evoluția în timp a stării unei particule libere

3.10.1 Pachetul de unde de Broglie. Statistica impulsului

Ne ocupăm în această secțiune de o situație complet diferită de cea studiată în §3.9 și anume studiem evoluția în timp în cazul unei particule libere, pentru care spectrul energiei este în întregime continuu. Nu există atunci stări staționare, deși ecuația Schrödinger temporală pentru particula liberă

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi \quad (3.66)$$

admite soluții particulare care au structura (3.63), construite cu ajutorul unei funcții proprii a energiei; aceste soluții nu sunt integrabile în modul pătrat, deci nu pot fi funcții de stare. Folosind una din funcțiile proprii determinate în §2.4.3, considerăm soluția

$$\Psi_B(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}^2}{2M} t \right) \right], \quad (3.67)$$

numită *soluție de Broglie*. Ea are evident proprietatea de a fi funcție proprie a energiei la orice moment de timp,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi_B = E \Psi_B, \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2M}, \quad (3.68)$$

proprietate pe care o au stările în care energia este unic determinată, conform (3.65). Deoarece Ψ_B nu poate descrie o stare a particulei, vom interpreta rezultatul afirmând că *nu există starea în care energia unei particule libere să aibă o valoare bine determinată*. Uneori, ne referim la o asemenea stare ca la o stare ideală a particulei libere. Există o situație asemănătoare în electromagnetism; așa cum nu se realizează starea câmpului electromagnetic descrisă de o undă plană și monocromatică, tot așa nu există starea particulei libere descrise de soluția de Broglie. În unele calcule se lucrează cu soluția de Broglie în locul unei funcții de stare, tot așa cum în electromagnetism se fac calcule cu unda plană.

Numai o suprapunere continuă de soluții de Broglie poate descrie o stare a particulei libere. O asemenea suprapunere, numită *pachet de unde de Broglie*, este redată de formula

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbf{p}} \phi(\mathbf{p}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}^2}{2M} t \right) \right] d\mathbf{p}. \quad (3.69)$$

Cea mai generală stare a particulei libere este o suprapunere continuă de soluții de Broglie. Ceea ce caracterizează un pachet de unde de Broglie este funcția $\phi(\mathbf{p})$.

Din expresia generală (3.69) a pachetului de unde rezultă că transformata Fourier $\Phi(\mathbf{p}, t)$ a funcției $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este

$$\Phi(\mathbf{p}, t) = \phi(\mathbf{p}) \exp \left(-i \frac{\mathbf{p}^2}{2M\hbar} t \right), \quad (3.70)$$

iar din relația precedentă obținem *funcția de distribuție după impulsuri a particulei libere*

$$|\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 = |\phi(\mathbf{p})|^2. \quad (3.71)$$

Ea este independentă de timp. În această proprietate vedem corespondentul situației din mecanica clasică unde impulsul unei particule libere se conservă.

Relația (3.31), satisfăcută de o funcție și transformata ei Fourier, devine

$$\int_{\mathbf{r}} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{p}} |\phi(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p} \quad (3.72)$$

și confirmă independența de timp a pătratului normei² funcției de stare. Evident, funcția $\phi(\mathbf{p})$ trebuie să fie integrabilă în modul pătrat pentru ca suprapunerea (3.69) să fie o funcție de stare.

În încheiere, menționăm relațiile care dau densitatea de probabilitate de localizare și densitatea curentului de probabilitate de localizare asociate (formal) soluției de Broglie (3.67)

$$|\Psi_B|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}, \quad \mathbf{J}_B = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathbf{p}}{M}. \quad (3.73)$$

Densitatea de probabilitate este constantă în tot spațiul, ceea ce arată încă o dată că soluția nu este normabilă.

Observație. În literatură termenul de "pachet de unde" este extins de la o funcție de stare a particulei libere la o funcție de stare a particulei în câmp de forțe.

3.10.2 Evoluția abaterii standard a poziției

Arătăm în continuare că pachetul de unde de Broglie (3.69) ne furnizează unele informații despre mișcarea particulei libere, fără a specifica funcția $\phi(\mathbf{p})$. O informație imediată ne-o dă prima teoremă Ehrenfest,

$$M \frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{p}_x,$$

în care, spre deosebire de cazul general, impulsul mediu al particulei libere nu depinde de timp. Rezultă prin integrare

$$\bar{x}(t) = \bar{p}_x \frac{t}{M} + \bar{x}(0). \quad (3.74)$$

Constanta aditivă are semnificație de poziție medie la momentul $t = 0$. Relații asemănătoare sunt valabile pentru mediile $\bar{y}$ și $\bar{z}$. Am justificat astfel faptul că *poziția medie a particulei libere se mișcă rectiliniu și uniform, cu un impuls egal cu impulsul mediu în starea considerată.*

²Norma unei funcții este rădăcină pătrată din produsul scalar al funcției cu ea însăși.

Ne propunem să calculăm abaterile standard ale coordonatelor la un moment de timp oarecare. În acest scop mai avem de calculat $\overline{x^2}$. Vom folosi formula (3.30) cu $n = 2$, pe care însă o vom transforma convenabil

$$\overline{x^2} = -\hbar^2 \int_{\mathbf{p}} \Phi^* \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p_x^2} d\mathbf{p} = -\hbar^2 \int_{\mathbf{p}} \left[\frac{\partial}{\partial p_x} \left(\Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial p_x} \right) - \frac{\partial \Phi^*}{\partial p_x} \frac{\partial \Phi}{\partial p_x} \right] d\mathbf{p}.$$

În primul termen integrăm în raport cu p_x , iar rezultatul este nul dat fiind scăderea rapidă a funcției $\phi(\mathbf{p})$ pentru valori mari ale variabilelor (în cazul de față p_x), scădere cerută de existența integralei din (3.72). Rezultă formula

$$\overline{x^2} = \hbar^2 \int_{\mathbf{p}} \frac{\partial \Phi^*}{\partial p_x} \frac{\partial \Phi}{\partial p_x} d\mathbf{p}, \quad (3.75)$$

cu ajutorul căreia vom calcula media pătratului coordonatei. Detaliem calculul cerut de formula precedentă. Avem

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial p_x} - i \frac{p_x}{M\hbar} t \right) \exp \left(-i \frac{\mathbf{p}^2}{2M\hbar} t \right) \quad \frac{\partial \Phi^*}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial p_x} + i \frac{p_x}{M\hbar} t \right) \exp \left(i \frac{\mathbf{p}^2}{2M\hbar} t \right).$$

Atunci, ordonând termenii după puterile variabilei timp, găsim

$$\overline{x^2}(t) = \frac{t^2}{M^2} \int_{\mathbf{p}} p_x^2 |\phi|^2 d\mathbf{p} + i\hbar \frac{t}{M} \int_{\mathbf{p}} \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial p_x} \phi - \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial p_x} \right) d\mathbf{p} + \hbar^2 \int_{\mathbf{p}} \frac{\partial \phi^*}{\partial p_x} \frac{\partial \phi}{\partial p_x} d\mathbf{p}.$$

Primul termen conține media pătratului componente p_x a impulsului, iar ultimul se reduce la $\overline{x^2}(0)$. Pentru abaterea pătratică medie se obține

$$\overline{(\delta x)^2}(t) = \overline{x^2}(t) - (\overline{x}(t))^2 = \frac{t^2}{M^2} \overline{(\delta p_x)^2} + \frac{t}{M} C + \overline{(\delta x)^2}(0), \quad (3.76)$$

unde termenul liniar în t este înmulțit cu mărimea reală

$$C = i\hbar \int_{\mathbf{p}} \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial p_x} \phi - \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial p_x} \right) d\mathbf{p} - 2\overline{p_x} \overline{x}(0). \quad (3.77)$$

Evident, expresii asemănătoare sunt valabile pentru $\overline{(\delta y)^2}(t)$ și $\overline{(\delta z)^2}(t)$.

Constatăm că pentru particula liberă dependența de timp a abaterii pătratice medii a unei coordonate se exprimă printr-un trinom de gradul al doilea în variabila timp, cu coeficienți reali. Coeficientul lui t^2 este pozitiv. Ca urmare, graficul abaterii pătratice medii a uneia dintre coordonate ca funcție de timp este o parabolă cu axa

paralelă cu axa ordonatelor, cu vârful în jos, și care nu intersectează axa absciselor (mărimea reprezentată este nenegativă). Vârful parabolei poate corespunde unei valori pozitive, nule sau negative pentru timp, pe care o notăm cu τ . Dacă $\tau \leq 0$, abaterea pătratică medie crește tot timpul față de valoarea avută la momentul inițial ($t=0$). Dacă $\tau > 0$, în intervalul de timp $(0, \tau)$ abaterea pătratică medie scade, dar apoi, pentru $t > \tau$, abaterea pătratică medie crește indefinit. Deci, în ambele cazuri se ajunge la situația în care abaterea pătratică medie crește indefinit cu trecerea timpului.

Știm că valori mici ale abaterii standard ale coordonatelor înseamnă probabilitate mare de realizare a pozițiilor situate în vecinătatea poziției medii și probabilitate mică de localizare a particulei în regiuni îndepărtate de poziția medie. Creșterea abaterii standard a coordonatelor cu trecerea timpului arată că pozițiile îndepărtate de poziția medie devin posibile, chiar dacă la momentul inițial aveau probabilitate mică de realizare.

Pe baza rezultatului obținut deducem care este comportarea cu trecerea timpului a densității de probabilitate de localizare $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$. Se definește *zonă de localizare a particulei* regiunea din spațiu în care găsim particula cu probabilitate mare. Evident, această zonă nu este riguros delimitată. Dacă abaterea standard a coordonatelor are o valoare mică la momentul inițial, atunci densitatea de probabilitate de localizare este apreciabil diferită de zero doar în vecinătatea poziției medii $\bar{\mathbf{r}}(0)$ și deci zona de localizare are o extensie spațială mică. Modificarea în timp a poziției medii, conform (3.74), arată că zona de localizare se deplasează în timp, iar creșterea abaterilor standard ale coordonatelor arată că dimensiunile zonei de localizare cresc. Ca urmare, chiar dacă la un moment inițial știm că particula se află practic într-o regiune a spațiului de dimensiuni reduse, adică avem o informație relativ precisă despre localizarea particulei, cu trecerea timpului știm tot mai puțin despre localizarea ei.

Comportarea descrisă a particulei libere este tipic cuantică. Se arată că aceeași comportare o găsim și atunci când particula se află sub acțiunea unei forțe externe. Fenomenul este cunoscut sub denumirea de *destrămarea a pachetului de unde*.

Este important să observăm modul în care apare *masa* particulei în expresia abaterii standard (3.76). Ea apare la numitorii termenilor în t^2 și t și, ca urmare, cu cât masa particulei este mai mare, cu atât creșterea abaterii standard se face mai încet. În cazul maselor macroscopice, destrămarea pachetului este neglijabilă în timpi de interes fizic.

Pentru ilustrare, considerăm un caz particular: o particulă liberă în mișcare doar

pe axa $0x$, în starea caracterizată prin

$$\phi(p) = \sqrt{\frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{a^2}{2\hbar^2}(p-b)^2\right), \quad (3.78)$$

unde a și b sunt constante reale. Prin calcul direct, obținem

$$\bar{p} = b, \quad \overline{(\delta p)^2} = \frac{\hbar^2}{2a^2}, \quad \overline{(\delta x)^2}(0) = \frac{a^2}{2}, \quad C = 0$$

și, ca urmare,

$$\overline{(\delta x)^2}(t) = \left[1 + \left(\frac{\hbar t}{M a^2}\right)^2\right] \overline{(\delta x)^2}(0).$$

În cazul particular considerat, durata de timp după care abaterea standard a poziției ia o valoare de două ori mai mare decât la momentul inițial este $\sqrt{3} M a^2 / \hbar$. Ea este infinită în limita clasică (formal $\hbar \rightarrow 0$). Pentru un electron și o localizare inițială de ordinul 10^{-10} m, această durată este extrem de scurtă, aproximativ 10^{-16} s. Pentru un nucleu ea este deja mai lungă, iar pentru o masă de 1 g ajungem la o durată de mii de ani. Aceste cifre ne dau o idee despre condițiile în care trebuie ținut seama de destrămarea pachetului de unde.

Funcția de undă a particulei libere a cărei transformată Fourier la $t = 0$ este dată de (3.78) este cunoscută sub denumirea de *pachet de unde gaussian*.

Exercițiu: Pentru o particulă liberă să se calculeze funcția de undă a cărei transformată Fourier la momentul $t = 0$ este dată de (3.78).

Redăm rezultatul numai pentru funcția de stare la momentul inițial:

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2} + \frac{i}{\hbar} b x\right). \quad (3.79)$$

Densitatea de probabilitate de localizare este o gaussiană

$$|\Psi(x, 0)|^2 = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right). \quad (3.80)$$

Starea este caracterizată inițial printr-o zonă de localizare cu atât mai restrânsă cu cât constanta a ia valori mai mici. Calculul funcției de stare la un moment t oarecare arată că densitatea de probabilitate de localizare rămâne o gaussiană; poziția maximului ei, care coincide în cazul de față cu poziția medie a particulei, se deplasează uniform, iar lățimea gaussienei crește o dată cu trecerea timpului.

Referințe

Max Born, Z. Physik **38**,803 (1926)

C. Jöhnson *et al.* Am. J. Phys. **42**, 4 (1974)

A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki, and H. Ezawa, Am. J. Phys. **57**, 117 (1989)

Capitolul 4

OBSERVABILELE PARTICULEI

4.1 Observabile și operatori asociați

În capitolul precedent am întâlnit sub denumirea de observabile câteva mărimi fizice care pot fi fiecare măsurate pentru o particulă, ca de exemplu poziția și impulsul ei. În cazul forței conservative, am întâlnit și energia. Numim *observabilă* o mărime reală, legată de prezența particulei, pentru care există un procedeu de măsură. Am aflat că observabilele au alt statut pentru o particulă a lumii atomice, supusă legilor mecanicii cuantice, decât pentru o particulă care ascultă de mecanica clasică: observabilele trebuie tratate ca variabile aleatoare. Am aflat, de asemenea, cum obținem statisticile observabilelor menționate din funcția de stare la un moment dat. În particular, știm să calculăm valorile medii ale acestor observabile.

În cele ce urmează vom exploata asemănarea formală pe care o constatăm între expresiile valorilor medii ale observabilelor enumerate. Să considerăm trei dintre ele

$$\begin{aligned}\bar{x}(t) &= \int_{\mathbf{r}} \Psi^* x \Psi d\mathbf{r} = (\Psi, x \Psi) , \\ \bar{p}_x(t) &= -i\hbar \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} d\mathbf{r} = \left(\Psi, -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) , \\ \bar{E} &= \int_{\mathbf{r}} \Psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V \right] \Psi d\mathbf{r} = \left(\Psi, \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V \right] \Psi \right) .\end{aligned}\quad (4.1)$$

Intr-adevăr, expresiile precedente seamănă, având toate aceeași structură de *produs scalar între funcția de stare și rezultatul acțiunii unui operator asupra funcției de stare*,

$$\bar{x}(t) = (\Psi, X \Psi) , \quad \bar{p}_x(t) = (\Psi, P_x \Psi) , \quad \bar{E} = (\Psi, H \Psi) , \quad (4.2)$$

unde operatorii X , P_x și H au următorul mod de acțiune asupra unei funcții de coordonatele de poziție:

$$X f(\mathbf{r}) = x f(\mathbf{r}), \quad P_x f(\mathbf{r}) = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial x}, \quad H f(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] f(\mathbf{r}). \quad (4.3)$$

X este numit *operatorul poziției pe axa x -lor* și este, după cum se vede, un operator multiplicativ. P_x este *operatorul asociat componentei impulsului pe axa x -lor*, iar H este *operatorul energiei*, deja întâlnit în capitolele precedente.

Cu totul asemănător, se introduc operatorii multiplicativi Y și Z , asociați, respectiv, poziției pe axa y -lor și z -lor și operatorii diferențiali P_y și P_z asociați componentelor impulsului pe aceste axe.

Observăm, apoi, că operatorul energiei este construit din operatorii poziției și impulsului

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2M} + V(X, Y, Z), \quad (4.4)$$

deoarece pătratul operatorului asociat unei componente a impulsului se exprimă printr-o derivată parțială de ordinul al doilea, de exemplu

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

și la fel celelalte pătrate, iar energia potențială este un operator multiplicativ ca și coordonatele,

$$V(X, Y, Z) = V(x, y, z).$$

Constatăm că în transcrierea din (4.4) operatorul energiei este legat de operatorii de poziție și impuls așa cum este legată, în cazul clasic, energia particulei de variabilele dinamice poziție și impuls,

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2M} + V(x, y, z). \quad (4.5)$$

Pentru cele 7 observabile întâlnite până acum (x , y , z , p_x , p_y , p_z , E), situația se prezintă, deci, astfel: fiecărei observabile îi corespunde un operator, iar operatorul asociat energiei se obține pornind de la expresia clasică a energiei, în care înlocuim coordonatele de poziție și componentele impulsului cu operatorii asociați. Vom accepta în curând o generalizare a acestei proceduri pentru toate observabilele care sunt funcții de poziție și impuls.

Pe parcursul capitolului vom arăta rolul esențial pe care îl joacă operatorii asociați observabilelor în formalismul mecanicii cuantice.

4.2 Proprietăți ale operatorilor asociați observabilelor

Operatorii poziției, impulsului și energiei au proprietăți comune. Deocamdată demonstrăm că ei sunt liniari și sunt autoadjuncți.

Liniaritatea operatorilor de poziție și impuls este evidentă:

$$\begin{aligned} X [c_1 f_1(\mathbf{r}) + c_2 f_2(\mathbf{r})] &= x [c_1 f_1(\mathbf{r}) + c_2 f_2(\mathbf{r})] \\ &= c_1 x f_1(\mathbf{r}) + c_2 x f_2(\mathbf{r}) = c_1 X f_1(\mathbf{r}) + c_2 X f_2(\mathbf{r}), \\ P_x [c_1 f_1(\mathbf{r}) + c_2 f_2(\mathbf{r})] &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(c_1 f_1(\mathbf{r}) + c_2 f_2(\mathbf{r}) \right) \\ &= -i\hbar \left[c_1 \frac{\partial f_1}{\partial x} + c_2 \frac{\partial f_2}{\partial x} \right] = c_1 P_x f_1 + c_2 P_x f_2, \end{aligned}$$

unde c_1 și c_2 sunt constante; liniaritatea operatorului energiei a fost deja semnalată în Cap. 2, iar acum poate fi dedusă direct din liniaritatea operatorilor din care este el construit.

Caracterul autoadjunct al operatorilor de poziție este de asemenea evident, de exemplu,

$$(f_1, X f_2) = \int_{\mathbf{r}} f_1^*(\mathbf{r}) x f_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}} [x f_1(\mathbf{r})]^* f_2 d\mathbf{r} = (X f_1, f_2).$$

Să arătăm acum că operatorul P_x este autoadjunct. Fie

$$(f_1, P_x f_2) = -i\hbar \int_{\mathbf{r}} f_1^* \frac{\partial f_2}{\partial x} d\mathbf{r} = -i\hbar \int_{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial (f_1^* f_2)}{\partial x} - f_2 \frac{\partial f_1^*}{\partial x} \right] d\mathbf{r}.$$

În primul termen efectuăm integrala peste variabila x , una din cele trei variabile de integrare

$$(f_1, P_x f_2) = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1^* f_2 \Big|_{x=-\infty}^{x=\infty} dy dz + i\hbar \int_{\mathbf{r}} f_2 \frac{\partial f_1^*}{\partial x} d\mathbf{r}.$$

Primul termen este nul deoarece f_1 și f_2 , funcții integrabile în modul pătrat, se anulează rapid atunci când una din coordonate devine infinit de mare, în cazul nostru pe plane $x = \text{const.}$ aruncate la plus sau minus infinit. Rămânem cu

$$(f_1, P_x f_2) = \int_{\mathbf{r}} \left(-i\hbar \frac{\partial f_1}{\partial x} \right)^* f_2 d\mathbf{r} = (P_x f_1, f_2).$$

Comparația dintre expresia de plecare și cea finală arată că operatorul asociat componentei impulsului pe axa x -lor este autoadjunct. Proprietatea este evident adevărată și pentru operatorii asociați celorlalte componente ale impulsului.

Caracterul autoadjunct al operatorului energiei a fost demonstrat la sfârșitul capitolului 2.

Exercițiu. Justificați caracterul autoadjunct al operatorului energiei folosind expresia sa (4.4) și faptul că operatorii de poziție și impuls sunt autoadjuncți.

4.3 Rolul operatorilor asociați observabilelor. Postulatul observabilelor

Continuăm studiul operatorilor X, Y, Z, P_x, P_y, P_z și H asociați, respectiv, observabilelor de poziție, impuls și energie. Amintim că observabila energie are sens numai dacă particula se află în câmp de forțe conservativ. Înaintăm în dezvoltarea formalismului mecanicii cuantice observând că operatorul asociat energiei nu apare numai în expresia energiei medii,

$$\overline{E} = (\Psi, H \Psi) , \quad (4.6)$$

ci și în ecuația Schrödinger independentă de timp,

$$H u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r}) . \quad (4.7)$$

Așa cum am învățat în Cap. 2, aceasta este o ecuație de valori proprii asociată operatorului, prin rezolvarea căreia aflăm dacă energia particulei într-un câmp de forțe (conservativ) dat este cuantificată sau nu.

În cele ce urmează, *fiecăruia dintre operatorii întâlniți îi vom asocia o ecuație de valori proprii* și vom atribui semnificație fizică valorilor proprii. Vom admite astfel că procedeul prin care aflăm valorile posibile ale unei mărimi fizice este asemănător cu cel întâlnit în cazul observabilei energie.

În mecanica cuantică fiecărei observabile i se asociază un operator liniar și autoadjunct. Operatorul furnizează valorile posibile pentru mărime, iar formula de calcul a valorii medii a unei observabile într-o stare dată, întâlnită în exemplele de la începutul capitolului, se extinde pentru orice observabilă. Afirmările precedente formează conținutul a două noi postulate pe care le enunțăm și acceptăm acum. Cele două postulate explică rolul esențial pe care îl joacă operatorii asociați observabilelor în formalismul mecanicii cuantice. Situația la care se referă în mod concret postulatele care urmează este cea a unei particule fără spin.

Postulatul observabilelor

Fiecărei observabile A a unei particule îi corespunde un operator A , liniar și autoadjunct, care acționează asupra funcțiilor de coordonate. Valorile posibile pentru observabilă coincid cu valorile proprii ale ecuației

$$A v(\mathbf{r}) = a v(\mathbf{r}), \quad (4.8)$$

unde A este operatorul asociat observabilei, iar a este număr.

Ca și în cazul ecuației Schrödinger independente de timp, funcțiile proprii sunt acele soluții ale ecuației de valori proprii care indeplinesc condițiile de regularitate, iar valorile proprii sunt acele valori ale parametrului a pentru care există funcții proprii.

Postulatul valorii medii

În starea descrisă de funcția $\Psi(\mathbf{r}, t)$, valoarea medie a unei observabile A , cu operatorul asociat A , este dată de

$$\bar{A} = (\Psi, A \Psi). \quad (4.9)$$

Arătăm că datorată caracterului autoadjunct al operatorului A valorile sale proprii sunt numere reale. Constatăm întâi că valoarea medie este reală, deoarece avem

$$\bar{A} = (\Psi, A \Psi) = (A \Psi, \Psi) = (\Psi, A \Psi)^* = (\bar{A})^*. \quad (4.10)$$

Demonstrăm acum că valorile proprii sunt reale și că două funcții proprii care corespund la valori proprii diferite sunt ortogonale. Ca și în cazul observabilei energie, justificarea este ușoară pentru funcții proprii care sunt integrabile în modul pătrat, singurul caz pe care îl prezentăm aici.

Pentru demonstrație, folosim ecuația de valori proprii scrisă pentru o funcție proprie v_1 și complex-conjugata ecuației scrisă pentru o altă funcție proprie v_2 ,

$$A v_1(\mathbf{r}) = a_1 v_1(\mathbf{r}), \quad [(A v_2(\mathbf{r}))]^* = a_2^* v_2^*(\mathbf{r}),$$

apoi înmulțim prima ecuație cu v_2^* , iar a doua cu v_1 și scădem ecuațiile astfel obținute:

$$v_2^* A v_1 - (A v_2)^* v_1 = (a_1 - a_2^*) v_2^* v_1.$$

Integrăm pe tot spațiul și recunoaștem produse scalare în fiecare termen,

$$(v_2, A v_1) - (A v_2, v_1) = (a_1 - a_2^*) (v_2, v_1) .$$

Membrul stâng al egalității este însă 0, pentru că operatorul A este autoadjunct. Ca urmare

$$(a_1 - a_2^*) (v_1, v_2) = 0 .$$

Lăsăm ca *exercițiu* continuarea justificării proprietăților enunțate, complet asemănătoare celei din §2.2.4.

Analizăm acum, pe rând, problema de valori proprii atașată altor observabile decât energiei.

4.4 Problema de valori proprii pentru operatorii impulsului

Ecuția de valori proprii atașată componentei impulsului pe axa x -lor este

$$P_x u(\mathbf{r}) = \lambda u(\mathbf{r}) , \quad (4.11)$$

cu λ număr (cu dimensiuni de impuls). Reamintim că funcții proprii sunt acele soluții care îndeplinesc condițiile de regularitate, iar valorile lui λ pentru care există funcții proprii sunt valorile proprii ale operatorului P_x .

Vom rezolva întâi *problema unidimensională*, adică vom căuta funcții proprii dependente numai de variabila x ,

$$-i \hbar \frac{du(x)}{dx} = \lambda u(x) .$$

Ecuția (liniară, omogenă, cu coeficienți constanți și de ordinul întâi) se integrează imediat; soluția ei, unică până la factor, este

$$u(x) = C \exp \left(\frac{i}{\hbar} \lambda x \right) , \quad C - \text{factor constant} .$$

Soluția este continuă și are derivata de ordinul întâi continuă, dar este *mărginită numai dacă λ este un număr real*. Într-adevăr, dacă λ este un număr complex, $\lambda = \alpha + i\beta$, soluția

$$u(x) = C \exp \left(\frac{i}{\hbar} \alpha x \right) \exp \left(-\frac{\beta}{\hbar} x \right)$$

devine nemărginită, fie pentru $x \rightarrow -\infty$, dacă $\beta > 0$, fie pentru $x \rightarrow \infty$, dacă $\beta < 0$. Deci numai cazul $\beta = 0$ este acceptabil. Numai în acest caz, soluția îndeplinește condițiile de regularitate. Rezultă că orice λ real este valoare proprie, adică *spectrul de valori proprii al operatorului asociat componentei impulsului pe o direcție dată este necuantificat*.

Faptul că valorile proprii ale componentei impulsului pe o axă formează un spectru continuu este compatibil cu interpretarea lor ca valori posibile pentru observabila căreia îi este asociat operatorul. Necuantificarea componentelor impulsului a fost acceptată de noi tacit atunci când în §3.5 am admis legea statistică referitoare la componentele impulsului.

În continuare, vom nota valorile proprii cu litera p_x în loc de λ , notație care vrem să ne amintească de observabila în discuție. Vom folosi notația $u(p_x; x)$ pentru funcțiile proprii cu care vom lucra în continuare, corespunzătoare unei alegeri convenabile a constantei C ,

$$u(p_x; x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right), \quad -\infty < p_x < \infty. \quad (4.12)$$

Transcriem ecuația de valori proprii în noile notații,

$$P_x u(p_x; x) = p_x u(p_x; x). \quad (4.13)$$

În cazul unidimensional, la fiecare valoare proprie a operatorului P_x corespunde o singură funcție proprie, altfel spus, valorile proprii sunt simple.

Observăm că funcțiile $u(p_x; x)$ coincid cu funcțiile proprii ale energiei particulei libere în cazul unidimensional, întâlnite în §2.2.1 și §2.2.3. Explicația coincidenței o găsim în faptul că în acest caz operatorul energiei particulei libere este construit din operatorul impulsului, fiind $P_x^2/2M$. Spre deosebire de cazul operatorului impulsului, valorile proprii ale operatorului energiei particulei libere sunt dublu degenerate, funcțiile $u(p_x; x)$ și $u(-p_x; x)$ corespunzând la aceeași valoare proprie $E = p_x^2/2M$.

Reamintim că funcțiile $u(p_x; x)$ nu sunt integrabile în modul pătrat, în schimb sunt ortonormate în sens generalizat în scara parametrului p_x . Funcțiile formează un sistem complet.

Situația se schimbă dacă ne referim la funcții proprii dependente de toate cele trei coordonate carteziane. Atunci ecuația (4.11) este o ecuație cu derivate parțiale

$$-i\hbar \frac{\partial u(x, y, z)}{\partial x} = p_x u(x, y, z).$$

Soluția ei generală este

$$u(x, y, z) = f(y, z) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right),$$

cu $f(y, z)$ o funcție arbitrară de y și z . În acest caz, o valoare proprie este degenerată de ordin infinit.

Soluția nefiind unic determinată, observăm că este posibil să căutăm acea soluție care este funcție proprie și pentru operatorii P_y și P_z . Din cerința suplimentară

$$-i\hbar \frac{\partial u(x, y, z)}{\partial y} = p_y u(x, y, z)$$

rezultă

$$u(x, y, z) = f(z) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_y y\right),$$

unde $f(z)$ nu este determinată, iar dacă cerem și

$$-i\hbar \frac{\partial u(x, y, z)}{\partial z} = p_z u(x, y, z),$$

atunci, până la factor, soluția este unică

$$u(x, y, z) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_y y\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_z z\right).$$

Numerele p_x , p_y și p_z trebuie să fie reale pentru a asigura caracterul mărginit al soluției.

În definitiv, am stabilit că soluția comună a ecuațiilor de valori proprii

$$P_x u(\mathbf{r}) = p_x u(\mathbf{r}), \quad P_y u(\mathbf{r}) = p_y u(\mathbf{r}), \quad P_z u(\mathbf{r}) = p_z u(\mathbf{r}), \quad (4.14)$$

este

$$u(\mathbf{p}; \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right). \quad (4.15)$$

Factorul a fost ales pentru a asigura proprietatea de ortonormare în sens generalizat în scara valorilor proprii [rel. (2.96)]. Știm, de asemenea, că aceste funcții formează un sistem complet.

Funcțiile proprii comune celor trei operatori de impuls, denumite în continuare *funcțiile proprii ale impulsului*, coincid cu acele funcții proprii ale energiei particulei libere pe care le-am găsit în Cap. 2, lucrând prin metoda separării variabilelor în

coordonate carteziene. Dat fiind legătura dintre operatorul energiei particulei libere H_0 și operatorii impulsului,

$$H_0 = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2M}, \quad (4.16)$$

este normal ca o funcție proprie comună operatorilor de impuls să fie funcție proprie pentru operatorul H_0 . Nu însă și invers; în volumul al doilea al cursului vom construi funcții proprii ale energiei particulei libere care nu sunt funcții proprii ale operatorilor impulsului. Această posibilitate este deschisă de faptul că ordinul degenerării valorilor proprii ale energiei particulei libere este infinit.

În încheiere, observăm că dezvoltarea unei funcții în integrală Fourier (2.97) va fi privită de acum încolo ca dezvoltare după funcțiile proprii ale impulsului

$$F\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{p}) u(\mathbf{p}; \mathbf{r}) d\mathbf{p}. \quad (4.17)$$

Aceasta și explică modul în care este scrisă această dezvoltare în mecanica cuantică.

4.5 Problema de valori proprii pentru operatorii de poziție

Facultativ

Ecuția de valori proprii asociată operatorului X este

$$X v(\mathbf{r}) = \gamma v(\mathbf{r}), \quad (4.18)$$

cu γ valoarea proprie căutată, cu dimensiuni de lungime.

Începem și aici prin considerarea cazului unidimensional

$$X v(x) = \gamma v(x). \quad (4.19)$$

Explicitând în membrul stâng acțiunea operatorului X , avem

$$(x - \gamma) v(x) = 0.$$

Dacă valoarea proprie γ ar fi un număr complex, paranteza nu s-ar putea anula și, ca urmare, funcția $v(x)$ ar trebui să fie nulă pentru orice x . Rezultă că valoarea proprie este un număr real; o vom renota $\gamma = x_0$. Ecuția de valori proprii se scrie atunci

$$(x - x_0) v(x_0; x) = 0.$$

În ecuația precedentă, funcția proprie a fost deja indexată cu x_0 , valoarea proprie la care corespunde. Acum, din ecuație rezultă

$$v(x_0; x) = 0 \quad \text{pentru} \quad x \neq 0, \quad v(x_0; x_0) \neq 0. \quad (4.20)$$

Valoarea $v(x_0; x_0)$ nu este precizată de ecuație. Soluțiile ecuației de valori proprii (4.19) se prezintă altfel decât în cazul energiei sau impulsului. Soluțiile găsite nu sunt continue, fiind nenule doar într-un singur punct al spațiului. Nu putem însă ignora aceste soluții. Mai târziu, va reieși clar că ne încadrăm în formalismul mecanicii cuantice prin alegerea

$$v(x_0; x) = \delta(x - x_0). \quad (4.21)$$

În acest fel, atribuim o valoare infinit de mare soluției $v(x_0; x)$ în singurul punct în care nu este zero. Verificăm că ecuația de valori proprii este satisfăcută, observând că egalitatea

$$x \delta(x - x_0) = x_0 \delta(x - x_0) \quad (4.22)$$

care redă ecuația de valori proprii este o identitate care exprimă o proprietate a “funcției” δ a lui Dirac.

În concluzie, constatăm că orice număr real x_0 este o valoare proprie a operatorului poziției pe axa x -lor. Și în cazul de față interpretarea valorilor proprii ca singurele valori pe care le poate lua mărimea este posibilă: poziția apare, așa cum a fost tratată de la început prin postularea legii Born, ca o mărime ce poate lua orice valoare reală.

Funcțiile proprii ale poziției satisfac o relație de ortonormare în sens generalizat chiar în scara valorilor proprii

$$\int_{-\infty}^{\infty} v^*(x_0; x) v(x_0'; x) dx = \delta(x_0 - x_0'), \quad (4.23)$$

dacă dăm conținutul adecvat egalității simbolice

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) \delta(x - x_0') dx = \delta(x_0 - x_0').$$

Cu aceeași justificare scriem relația de completitudine

$$\int_{-\infty}^{\infty} v^*(x_0; x) v(x_0; x') dx_0 = \delta(x - x'). \quad (4.24)$$

Trecem acum la problema tridimensională. Revenim la ecuația (4.18), cu notația $\gamma = x_0$ și observăm că soluția ei generală este

$$v(x, y, z) = \delta(x - x_0) f(y, z), \quad (4.25)$$

cu funcția $f(y, z)$ oarecare din punct de vedere al ecuației. Asemănător cu cazul operatorilor impulsului, putem determina soluția comună a ecuațiilor

$$X v(\mathbf{r}) = x_0 v(\mathbf{r}), \quad Y v(\mathbf{r}) = y_0 v(\mathbf{r}), \quad Z v(\mathbf{r}) = z_0 v(\mathbf{r}). \quad (4.26)$$

Ea este

$$v(x_0, y_0, z_0; x, y, z) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0).$$

În scriere compactă, funcțiile proprii comune celor trei operatori de poziție sunt

$$v(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (4.27)$$

Totalitatea acestor funcții formează un sistem ortonormat în sens generalizat în scara valorilor proprii x_0, y_0 și z_0

$$\int_{\mathbf{r}} v^*(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}) v(\mathbf{r}_0'; \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_0') \quad (4.28)$$

și complet

$$\int_{\mathbf{r}_0} v^*(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}) v(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}') d\mathbf{r}_0 = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.29)$$

4.6 Comutatori. Comutatori pentru operatorii asociați observabilelor

Dat fiind doi operatori A și B se definește *comutatorul* lor, prin

$$[A, B] \equiv AB - BA. \quad (4.30)$$

Spunem că doi operatori comută, atunci când comutatorul lor este operatorul 0. În acest caz nu contează în ce ordine aplicăm succesiv cei doi operatori.

Comutatorul are proprietăți simple

$$[B, A] = -[A, B], \quad [A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \quad (4.31)$$

Comutatorul a doi operatori liniari este un operator liniar. Comutatorul a doi operatori liniari are proprietatea

$$[A, \alpha B + \beta C] = \alpha [A, B] + \beta [A, C], \quad (4.32)$$

cu α și β numere, reale sau complexe.

Adjunctul comutatorului a doi operatori autoadjuncti care nu comută nu este un operator autoadjunct, pentru că avem

$$[A, B]^\dagger = (AB - BA)^\dagger = (AB)^\dagger - (BA)^\dagger = B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger = BA - AB = -[A, B]. \quad (4.33)$$

Prin definiție, *două observabile sunt compatibile dacă operatorii asociați comută.*

În continuare, vom calcula comutatorii pentru toate perechile care se pot forma din operatorii asociați observabilelor întâlniți până acum. În calculul unui comutator este indicat să explicităm acțiunea sa asupra unei funcții de coordonate, care îndeplinește condițiile de regularitate, și numai la sfârșitul calculului să extragem rezultatul pentru operatorul comutator.

Incepem cu comutatorul unei perechi de operatori de poziție. Din

$$[X, Y] f(\mathbf{r}) = (X Y - Y X) f(\mathbf{r}) = (x y - y x) f(\mathbf{r}) = 0,$$

și din relații asemănătoare pentru celelalte două perechi, deducem

$$[X, Y] = 0, \quad [X, Z] = 0, \quad [Y, Z] = 0, \quad (4.34)$$

adică operatorii atașați oricăror două componente ale poziției comută.

În cazul operatorilor atașați componentelor impulsului avem

$$[P_x, P_y] f(\mathbf{r}) = (P_x P_y - P_y P_x) f(\mathbf{r}) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right) = 0.$$

Rezultatul este nul, dat fiind proprietățile presupuse pentru funcția f . Rezultă comutarea oricăror doi operatori asociați componentelor impulsului

$$[P_x, P_y] = 0, \quad [P_x, P_z] = 0, \quad [P_y, P_z] = 0. \quad (4.35)$$

Fie acum comutatorul dintre operatorul atașat poziției și cel atașat componentei impulsului pe o aceeași axă, de exemplu axa $0x$,

$$\begin{aligned} [X, P_x] f(\mathbf{r}) &= (X P_x - P_x X) f(\mathbf{r}) = -i\hbar \left(x \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial(xf)}{\partial x} \right) \\ &= -i\hbar \left(x \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial x} - f \right) = i\hbar f(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Constatăm că rezultatul acțiunii comutatorului $[X, P_x]$ asupra unei funcții de coordonate este înmulțirea acelei funcții cu constanta $i\hbar$. Vom scrie rezultatul găsit și cele pe care le justificăm în același mod, ca

$$[X, P_x] = i\hbar I, \quad [Y, P_y] = i\hbar I, \quad [Z, P_z] = i\hbar I, \quad (4.36)$$

unde I este operatorul unitate (operatorul care lasă neschimbată orice funcție asupra căreia acționează).

În schimb, un comutator între operatorul de poziție atașat unei axe a sistemului cartezian de coordonate și operatorul atașat componentei impulsului pe o altă axă a aceluiasi sistem este nul:

$$[X, P_y] f(\mathbf{r}) = (X P_y - P_y X) f(\mathbf{r}) = -i\hbar \left(x \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial(xf)}{\partial y} \right) = 0.$$

Avem deci

$$[X, P_y] = [X, P_z] = 0, \quad [Y, P_x] = [Y, P_z] = 0, \quad [Z, P_x] = [Z, P_y] = 0. \quad (4.37)$$

Este util să calculăm și comutatorul dintre un operator asociat unei componente a impulsului și o funcție de coordonate $g(\mathbf{r})$ privită ca operator multiplicativ

$$\begin{aligned} [P_x, g(\mathbf{r})] f(\mathbf{r}) &= (P_x g - g P_x) f = -i\hbar \left(\frac{\partial(gf)}{\partial x} - g \frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ &= -i\hbar \left(\frac{\partial g}{\partial x} f + \frac{\partial f}{\partial x} g - g \frac{\partial f}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial g}{\partial x} f. \end{aligned}$$

Ca urmare a acțiunii comutatorului considerat, funcția f este înmulțită cu $-i\hbar \frac{\partial g}{\partial x}$, deci comutatorul calculat este un operator multiplicativ. Am justificat în acest mod egalitățile

$$[g(\mathbf{r}), P_x] = i\hbar \frac{\partial g}{\partial x} I, \quad [g(\mathbf{r}), P_y] = i\hbar \frac{\partial g}{\partial y} I, \quad [g(\mathbf{r}), P_z] = i\hbar \frac{\partial g}{\partial z} I. \quad (4.38)$$

Exercițiu. Demonstrați relațiile

$$[X, H] = \frac{i\hbar}{M} P_x, \quad [P_x, H] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}, \quad (4.39)$$

care redau comutatorii operatorului H al energiei cu operatorul de poziție X și, respectiv, operatorul impulsului P_x .

Vom avea ocazia să ne convingem de importanța cunoașterii comutatorului pentru doi operatori asociați unor observabile.

În încheiere, introducem notații mai compacte: $\mathbf{R}$, pentru operatorul vectorial al poziției cu componente operatorii X, Y, Z , și $\mathbf{P}$, pentru operatorul vectorial al impulsului cu componente operatorii P_x, P_y, P_z . Ecuațiile de valori proprii rezolvate anterior, redată prin (4.14) și (4.26), se transcriu compact

$$\mathbf{P} u(\mathbf{p}; \mathbf{r}) = \mathbf{p} u(\mathbf{p}; \mathbf{r}), \quad \mathbf{R} v(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}) = \mathbf{r}_0 v(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}), \quad (4.40)$$

iar pe baza rezultatului din exercițiul precedent avem

$$[\mathbf{R}, H] = \frac{i\hbar}{M} \mathbf{P}, \quad [\mathbf{P}, H] = -i\hbar \nabla V(\mathbf{r}). \quad (4.41)$$

Vom urmări în continuare situația observabilelor momentului cinetic orbital, observabile care joacă în mecanica cuantică a particulei și a sistemelor de particule un rol major.

4.7 Observabilele momentului cinetic orbital

În *mechanica clasică*, momentul cinetic al unei particule în raport cu un sistem de referință fix este definit ca produsul vectorial dintre vectorul de poziție și vectorul impuls,

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad (4.42)$$

Sunt observabile componentele momentului cinetic orbital de-a lungul axelor de coordonate

$$l_x = y p_z - z p_y, \quad l_y = z p_x - x p_z, \quad l_z = x p_y - y p_x, \quad (4.43)$$

componenta sa după o axa oarecare de versor $\mathbf{n}$, dată de

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{n} = l_x n_x + l_y n_y + l_z n_z, \quad (4.44)$$

și mărimea momentului cinetic cu pătratul egal cu

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2. \quad (4.45)$$

În cazul în care particula clasică se mișcă sub influența unei forțe centrale, momentul cinetic este o constantă de mișcare.

4.7.1 Operatorii momentului cinetic orbital și proprietățile lor

Operatorii asociați componentelor momentului cinetic orbital se construiesc pe baza corespondenței cu definiția lor din mecanica clasică: în expresiile (4.43)-(4.45) se înlocuiesc variabilele de poziție și impuls cu operatorii asociați. Operatorii obținuți pe această cale,

$$L_x = Y P_z - Z P_y, \quad L_y = Z P_x - X P_z, \quad L_z = X P_y - Y P_x \quad (4.46)$$

sunt liniari. Ei sunt și autoadjuncți. Intr-adevăr,

$$(L_x)^\dagger = (Y P_z)^\dagger - (Z P_y)^\dagger = P_z^\dagger Y^\dagger - P_y^\dagger Z^\dagger = P_z Y - P_y Z = Y P_z - Z P_y = L_x. \quad (4.47)$$

Am folosit proprietăți cunoscute ale adjunctului unui operator și comutarea operatorilor de impuls cu cei de poziție în cazul în care nu se referă la aceeași axă a sistemului cartezian de referință.

Pătratul momentului cinetic orbital i se asociază operatorul

$$\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \quad (4.48)$$

Transcriși în coordonate sferice, r, θ, ϕ , operatorii momentului cinetic orbital se dovedesc a fi *operatori unghiulari*, adică ei nu conțin coordonata sferică r . Legătura dintre coordonatele sferice și cele carteziene este

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta, \quad (4.49)$$

cu

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi. \quad (4.50)$$

Expresiile operatorilor (4.46) atașați componentelor carteziene ale momentului cinetic orbital sunt

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ L_y &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Justificăm numai expresia operatorului L_z , pornind de la rezultatul la care vrem să ajungem. Considerăm derivata în raport cu ϕ a unei funcții de poziție și constatăm că ea coincide până la factor cu acțiunea operatorului L_z asupra acelei funcții. Intr-adevăr, derivând în raport cu unghiul ϕ prin intermediul coordonatelor carteziene, avem

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \phi} &= \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \phi} = \\ &= -r \sin \theta \sin \phi \frac{\partial f}{\partial x} + r \sin \theta \cos \phi \frac{\partial f}{\partial y} = -y \frac{\partial f}{\partial x} + x \frac{\partial f}{\partial y} = -\frac{1}{i\hbar} L_z f(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

În continuare, pe baza expresiei componentelor carteziene în coordonate sferice, rezultă expresia operatorului pătratului momentului cinetic orbital $\mathbf{L}^2$ în coordonate sferice

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (4.52)$$

Ne va fi de folos să observăm că operatorul $\mathbf{L}^2$ este proporțional cu operatorul unghiular $\Lambda(\theta, \phi)$ care apare în expresia operatorului laplaceian transcris în coordonate sferice,

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda(\theta, \phi). \quad (4.53)$$

Relația de legătură este

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \Lambda(\theta, \phi). \quad (4.54)$$

4.7.2 Incompatibilitatea componentelor operatorilor momentului cinetic orbital

Calculăm acum comutatorul a doi operatori atașați fiecare unei componente a momentului cinetic orbital pe una din axe de coordonate. Fie cazul operatorilor L_x și L_y . Prin explicitarea operatorilor și folosind linearitatea comutatorilor în cei doi factori, precum și comutarea operatorilor asociați poziției și componentelor impulsului pe axe diferite ale sistemului de coordonate, avem

$$[L_x, L_y] = [Y P_z - Z P_y, Z P_x - X P_z] = Y [P_z, Z] P_x + X [Z, P_z] P_y.$$

Folosind apoi și egalitatea $[Z, P_z] = i \hbar I$, găsim

$$[L_x, L_y] = i \hbar (X P_y - Y P_x) = i \hbar L_z.$$

Prin permutări circulare ale indicilor x, y, z stabilim și expresiile altor doi comutatori de același tip. În definitiv, am justificat relațiile

$$[L_x, L_y] = i \hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i \hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i \hbar L_y. \quad (4.55)$$

Cele trei relații precedente se transcriu în forma compactă

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i \hbar \mathbf{L}, \quad (4.56)$$

dacă definim produsul vectorial $\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$ a doi operatori vectoriali $\mathbf{A}$ și $\mathbf{B}$ ca fiind un operator vectorial cu componentele

$$C_x = A_y B_z - A_z B_y, \quad C_y = A_z B_x - A_x B_z, \quad C_z = A_x B_y - A_y B_x. \quad (4.57)$$

Definiția este formal identică cu aceea din cazul vectorilor, dar ordinea factorilor în produse nu poate fi schimbată decât pentru operatorii care comută.

4.7.3 Compatibilitatea oricărei componente a momentului cinetic orbital cu pătratul acestuia

O consecință a relațiilor (4.55) o constituie relațiile

$$[L_x, \mathbf{L}^2] = [L_y, \mathbf{L}^2] = [L_z, \mathbf{L}^2] = 0 \quad (4.58)$$

sau, mai compact,

$$[\mathbf{L}, \mathbf{L}^2] = \mathbf{0}. \quad (4.59)$$

Intr-adevăr, să calculăm comutatorul $[L_x, \mathbf{L}^2]$. Folosind proprietățile comutatorului [rel.(4.31) și (4.32)] și expresiile comutatorilor (4.55) avem

$$\begin{aligned} [L_x, \mathbf{L}^2] &= [L_x, L_y^2] + [L_x, L_z^2] \\ &= [L_x, L_y] L_y + L_y [L_x, L_y] + [L_x, L_z] L_z + L_z [L_x, L_z] \\ &= i\hbar (L_z L_y + L_y L_z - L_y L_z - L_z L_y) = 0. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Observăm că în deducerea relațiilor (4.59) nu am făcut apel la forma explicită a operatorilor L_x, L_y, L_z , ci am folosit doar relațiile de necomutare pe care le satisfac. Rezultă că ori de câte ori cele trei componente carteziene ale unui operator vectorial satisfac ecuațiile (4.55), sunt adevărate și relațiile (4.58).

4.7.4 Problema de valori proprii pentru pătratul momentului cinetic orbital

Scriem ecuația de valori proprii asociată operatorului $\mathbf{L}^2$,

$$\mathbf{L}^2 Y = \lambda \hbar^2 Y \quad (4.61)$$

evidențiind, pentru comoditate, constanta $\hbar^2$ în valoarea proprie, astfel încât λ este un număr adimensional (și real, operatorul fiind autoadjunct). Folosind expresia (4.52) a operatorului, ecuația precedentă devine

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \lambda Y = 0. \quad (4.62)$$

Ea este o ecuație bine studiată în fizica matematică și mult folosită în diferite probleme din fizică - *ecuația funcțiilor sferice*.

Pe noi ne interesează aici doar funcțiile proprii, adică acele soluții care satisfac condițiile de regularitate; condiția care operează efectiv în cazul de față este condiția

de mărginire a soluțiilor în punctele $\theta = 0$ și $\theta = \pi$, puncte în care coeficienții ecuației (4.62) sunt singulari. Prin rezolvarea ecuației, se arată că asemenea soluții există doar dacă λ ia valori din mulțimea descrisă prin expresia

$$\lambda = l(l+1) \quad \text{cu } l = 0, 1, 2, \dots \quad (4.63)$$

Rezultă că valorile proprii ale operatorului L^2 sunt date de formula

$$l(l+1)\hbar^2 \quad \text{cu } l = 0, 1, 2, \dots \quad (4.64)$$

Valorile proprii formează o mulțime discretă. Explicit, primele valori din șirul precedent sunt

$$0, 2\hbar^2, 6\hbar^2, 12\hbar^2, \dots \quad (4.65)$$

Conform postulatului observabilelor, semnificația fizică a rezultatului obținut este: *mărimea momentului cinetic orbital al unei particule este cuantificată, la măsurarea ei nu se pot obține decât rezultate din șirul*

$$\hbar \sqrt{l(l+1)} \quad \text{cu } l = 0, 1, 2, \dots$$

Valorile proprii ale pătratului momentului cinetic orbital sunt degenerate. Cele mai simple funcții proprii ale ecuației (4.61) sunt *armonicele sferice* $Y_{lm}(\theta, \phi)$, caracterizate prin doi indici l și m . În mecanica cuantică indicii l și m ai funcțiilor sferice devin numerele cuantice l și m , denumite respectiv *numărul cuantic azimutal* și *numărul cuantic magnetic*. La valoare fixată a primului indice, cel de al doilea poate lua doar valorile

$$-l, -l+1, -l+2, \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, l-2, l-1, l, \quad (4.66)$$

adică toate valorile întregi care respectă inegalitatea

$$|m| \leq l. \quad (4.67)$$

Fiecare funcție sferică este un produs dintre o funcție de variabila $\cos \theta$ și o funcție de variabila ϕ ,

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = P_{lm}(\cos \theta) \Phi_m(\phi), \quad (4.68)$$

unde

$$\Phi_m(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (4.69)$$

și

$$P_{lm}(w) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \frac{1}{2^l l!}} (1-w^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}(w^2-1)^l}{dw^{l+m}}. \quad (4.70)$$

Funcțiile $P_{lm}(w)$ se numesc funcții Legendre asociate. Ele sunt funcții reale. Definiția adoptată de noi este definiția Condon-Shortley a funcțiilor sferice. Sunt valabile următoarele proprietăți de ortonormare

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi) \Phi_{m'}(\phi) d\phi = \delta_{mm'}, \quad \int_0^\pi P_{lm}(\cos \theta) P_{l'm}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \delta_{ll'} \quad (4.71)$$

și, ca urmare,

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (4.72)$$

Funcțiile Y_{lm} cu același indice l și indici m diferiți, fiind ortogonale, sunt liniar independente și deci *ecuația (4.61) admite pentru fiecare valoare proprie $\hbar^2 l(l+1)$ un număr de $(2l+1)$ soluții liniar independente*. Cea mai generală funcție proprie corespunzătoare acestei valori proprii este combinația liniară

$$Y(r, \theta, \phi) = \sum_{m=-l}^l c_m(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (4.73)$$

cu $c_m(r)$ orice funcție dependentă doar de distanța r față de originea sistemului de axe de referință și care îndeplinește condițiile de regularitate.

În cele de urmează, vor fi folosite notațiile echivalente

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \equiv Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \equiv Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (4.74)$$

4.7.5 Proprietăți ale funcțiilor sferice

Menționăm aici o serie de proprietăți ale funcțiilor sferice Y_{lm} , curent folosite în aplicații:

1) periodicitate în ϕ

$$Y_{lm}(\theta, \phi + 2\pi) = Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (4.75)$$

2) paritate bine determinată

$$Y_{l,m}(-\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) . \quad (4.76)$$

Relația precedentă arată că funcțiile sferice au paritatea numărului cuantic l .

3)

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi) , \quad (4.77)$$

4)

$$Y_{l0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) . \quad (4.78)$$

5) Armonicele sferice $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ formează un sistem complet de funcții de variabile θ și ϕ . Ca urmare, orice funcție dependentă de direcții, continuă și uniformă, poate fi dezvoltată în forma unei combinații liniare de armonice sferice,

$$f(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) , \quad (4.79)$$

unde coeficienții a_{lm} rezultă din proprietatea de ortonormare (4.72)

$$a_{lm} = \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) f(\theta, \phi) . \quad (4.80)$$

4.7.6 Valori proprii pentru o componentă a momentului cinetic orbital

Vom considera întâi problema valorilor proprii ale operatorului L_z . Folosind expresia (4.68) a armonicelor sferice și expresia explicită (4.69) a funcțiilor $\Phi_m(\phi)$, verificăm direct valabilitatea egalității

$$L_z Y_{lm} \equiv -i\hbar \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \phi} = m\hbar Y_{lm} , \quad (4.81)$$

care arată că funcțiile sferice Y_{lm} sunt funcții proprii și ale operatorului L_z ; o funcție sferică Y_{lm} corespunde la valoarea proprie $m\hbar$. Spectrul valorilor proprii ale operatorului L_z este astfel în întregime discret și constă din șirul de valori

$$0, \pm\hbar, \pm2\hbar, \dots . \quad (4.82)$$

Cea mai generală funcție proprie corespunzătoare valorii proprii $m \hbar$ este

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{l=|m|}^{\infty} d_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (4.83)$$

unde funcțiile d_l depind doar de distanța r față de originea sistemului de axe. Limita inferioară a sumei rezultă din restricția $|m| \leq l$ la care sunt supuși cei doi indici ai unei funcții sferice.

Dacă cerem unei funcții să fie funcție proprie și pentru operatorul L^2 și pentru operatorul L_z , ea are obligatoriu structura

$$f(\mathbf{r}) = A(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (4.84)$$

unde funcția $A(r)$, care depinde doar de variabila radială r , poate fi orice funcție care îndeplinește condițiile de regularitate.

Echivalența tuturor direcțiilor spațiului ne permite să afirmăm direct că valorile proprii pentru operatorii L_x și L_y sunt date tot de mulțimea (4.82). Aceeași afirmație este adevărată pentru operatorul $L_n = \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}$ al proiecției momentului cinetic pe o axă oarecare.

Însă, spre deosebire de cazul operatorului L_z , aplicând operatorul L_x sau L_y unei funcții sferice, vom constata că ea nu este funcție proprie a acestor operatori. De ce se întâmplă așa, vom înțelege mai bine în §4.9. Există însă funcții proprii comune pentru operatorii L^2 și L_x , și acestea se exprimă prin combinații liniare de funcții sferice cu l fixat. O situație asemănătoare întâlnim pentru operatorul L_y sau pentru operatorul componentei momentului cinetic orbital pe o axă oarecare: setul de funcții proprii comune unui operator componentă a momentului cinetic orbital și operatorului L^2 este altul în fiecare caz.

4.7.7 Legi statistice pentru observabilele momentului cinetic orbital

Ajungem la formularea legilor statistice pentru observabilele momentului cinetic orbital în urma transformării formulei de calcul a mediei unei observabile, $\overline{A} = (\Psi, A \Psi)$, în starea descrisă de funcția de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ [vezi rel. (4.9) din cadrulul postulatului referitor la valoarea medie a unei mărimi fizice].

Înțelegem procedeul de transformare a expresiilor valorilor medii pentru pătratul momentului cinetic orbital și componenta sa după axa Oz a sistemului de axe ales,

$$\overline{L^2} = (\Psi, L^2 \Psi), \quad \overline{L_z} = (\Psi, L_z \Psi), \quad (4.85)$$

dacă ne amintim de drumul de la formula mediei la legea statistică, parcurs în Cap. 3 pentru observabilele componentă a impulsului pe o axă și, separat, pentru energie. În cazul impulsului am folosit dezvoltarea în integrală Fourier a funcției de undă, iar în cazul energiei, dezvoltarea sa după funcțiile proprii ale energiei. Cum, între timp (în §4.4) am aflat că dezvoltarea funcției de stare în integrală Fourier este dezvoltarea sa după funcțiile proprii comune celor trei operatori de impuls, putem spune că procedeul aplicat în cele două cazuri este același: dezvoltarea funcției de stare după funcțiile proprii ale operatorului asociat observabilei pentru care vrem să extragem legea statistică. Ca urmare, pentru a analiza mediile observabilelor de moment cinetic orbital din (4.85), vom dezvolta funcția de stare în serie de armonice sferice, acestea din urmă fiind funcțiile proprii comune ale operatorilor $\mathbf{L}^2$ și L_z ,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l F_{lm}(\mathbf{r}, t) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (4.86)$$

Coeeficienții dezvoltării nu depind numai de timp, ci și de variabila radială r . Proprietatea de ortonormare a funcțiilor sferice conduce la exprimarea fiecărei funcții F_{lm} ca o integrală peste unghiuri

$$F_{lm}(\mathbf{r}, t) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{lm}^*(\theta, \phi) \Psi(\mathbf{r}, t) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (4.87)$$

Impunem întâi condiția de normare pentru funcția de stare, $(\Psi, \Psi) = 1$, folosind dezvoltarea (4.86) numai în al doilea factor al produsului scalar, și ținem cont de liniaritatea produsului scalar în al doilea factor. Atunci, avem

$$(\Psi, \Psi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (\Psi, F_{lm} Y_{lm}).$$

Notăm cu ρ_{lm} produsul scalar apărut sub sumă și îl explicităm folosind coordonate sferice în integrala care este acest produs scalar

$$\rho_{lm}(t) \equiv (\Psi, F_{lm} Y_{lm}) = \int_0^{\infty} r^2 F_{lm}(\mathbf{r}, t) \left[\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \Psi^*(\mathbf{r}, t) Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi \right] dr. \quad (4.88)$$

În integrala unghiulară recunoaștem pe baza (4.87) complex-conjugata funcției F_{lm} , astfel încât ρ_{lm} devine o integrală radială,

$$\rho_{lm}(t) = \int_0^{\infty} r^2 |F_{lm}(\mathbf{r}, t)|^2 dr, \quad (4.89)$$

iar condiția de normare se transcrie

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(t) = 1. \quad (4.90)$$

Mărimile ρ_{lm} depind în general de timp, suma tuturor acestor mărimi este însă independentă de timp.

Pentru prelucrarea mediilor observabilelor l_z și l^2 , aplicăm fiecare din operatorii L^2 și L_z funcției de stare,

$$L^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = \hbar^2 \sum_{l=0}^{\infty} l(l+1) \sum_{m=-l}^l F_{lm}(r, t) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

$$L_z \Psi(\mathbf{r}, t) = \hbar \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l m F_{lm}(r, t) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

și introducem rezultatele în expresiile mediilor, unde folosim linearitatea produsului scalar în al doilea factor,

$$\overline{l^2} = \hbar^2 \sum_{l=0}^{\infty} l(l+1) \sum_{m=-l}^l (\Psi, F_{lm} Y_{lm}),$$

$$\overline{l_z} = \hbar \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l m (\Psi, F_{lm} Y_{lm}).$$

În sume a apărut același produs scalar (4.88) ca în cazul integralei de normare, încât putem scrie, mai compact,

$$\overline{l^2} = \hbar^2 \sum_{l=0}^{\infty} l(l+1) \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(t)$$

și

$$\overline{l_z} = \hbar \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l m \rho_{lm}(t). \quad (4.91)$$

Transcrisă ca

$$\overline{l^2} = \hbar^2 \sum_{l=0}^{\infty} l(l+1) \rho_l(t), \quad \rho_l(t) \equiv \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(t), \quad (4.92)$$

expresia pentru media pătratului momentului cinetic orbital are structura standard a unei valori medii: fiecare din valorile posibile, $l(l+1)\hbar^2$, apare înmulțită cu un număr nenegativ subunitar, ρ_l . Dacă ținem seama și de relația

$$\sum_{l=0}^{\infty} \rho_l(t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(t) = 1, \quad (4.93)$$

decurgând din condiția de normare (4.90), apare ca justificată interpretarea expresiei $\rho_l(t)$ ca *probabilitate de realizare a valorii $l(l+1)\hbar^2$ pentru pătratul momentului cinetic orbital în urma măsurării sale la momentul t , în starea descrisă de funcția de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$* .

Aducem acum media componentei pe axa Oz a momentului cinetic orbital la o formă în care să devină vizibilă structura de medie. În acest scop, în expresia (4.91) schimbăm ordinea celor două sume, ținând seama că numărul cuantic m ia orice valoare întreagă și că o valoare fixată pentru m o găsim pentru orice $l \geq |m|$. Prin aceasta expresia mediei observabilei l_z devine

$$\bar{l}_z = \hbar \sum_{m=-\infty}^{\infty} m \sum_{l=|m|}^{\infty} \rho_{lm}(t)$$

sau

$$\bar{l}_z = \sum_{m=-\infty}^{\infty} m \hbar \tilde{\rho}_m(t), \quad \tilde{\rho}_m(t) \equiv \sum_{l=|m|}^{\infty} \rho_{lm}(t). \quad (4.94)$$

Valorile posibile, $m\hbar$, apar înmulțite fiecare cu un număr nenegativ subunitar, $\tilde{\rho}_m$, și cum pe baza condiției de normare (4.90), în care schimbăm ordinea celor două sume, avem

$$1 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{l=|m|}^{\infty} \rho_{lm}(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}_m(t), \quad (4.95)$$

ajungem la a interpreta $\tilde{\rho}_m(t)$ ca *probabilitate de realizare a valorii $m\hbar$ pentru componenta pe axa Oz a momentului cinetic orbital în urma măsurării sale la momentul t , în starea descrisă de funcția de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$* .

În sfârșit, expresiile probabilităților ρ_l și $\tilde{\rho}_m$ care redau statisticile observabilelor l^2 și, respectiv, l_z conform

$$\rho_l = \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}, \quad \tilde{\rho}_m = \sum_{l=|m|}^{\infty} \rho_{lm} \quad (4.96)$$

sunt compatibile cu interpretarea mărimii ρ_{lm} ca probabilitate ca la măsurarea (simultană) a observabilelor pătratului momentului cinetic orbital și a componentei sale după axa Oz să obținem, respectiv, rezultatele $l(l+1)\hbar^2$ și $m\hbar$. Cu această interpretare, probabilitățile ρ_l și $\tilde{\rho}_m$ apar ca rezultatul aplicării regulii de adunare a probabilităților pentru evenimente independente.

4.8 Densitatea de probabilitate radială

Densitatea de probabilitate radială, $\mathcal{P}_{rad}(r, t)$, este funcția de distribuție după distanța particulei față de originea sistemului de coordonate. Ea este o mărime care rezultă din densitatea de probabilitate de localizare. Mai precis, expresia densității de probabilitate radiale se extrage din probabilitatea $dp(r, t)$ de a găsi particula în regiunea dintre două sfere, infinit apropiate, de raze r și $r + dr$, probabilitate dată de

$$dp(r, t) = \int_r^{r+dr} r'^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\Psi(r', \theta, \phi, t)|^2 d\Omega dr'.$$

În ordinul cel mai scăzut în dr funcția ia în intervalul $(r, r + dr)$ valoarea corespunzătoare distanței $r' = r$, astfel încât

$$dp(r, t) = \mathcal{P}_{rad}(r, t) dr \quad \text{cu} \quad \mathcal{P}_{rad}(r, t) = r^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\Psi(r, \theta, \phi, t)|^2 d\Omega. \quad (4.97)$$

Dacă în expresia densității de probabilitate radiale, folosim dezvoltarea (4.86) a funcției de stare pentru Ψ , dar nu pentru Ψ^* ,

$$\mathcal{P}_{rad}(r, t) = r^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l F_{lm}(r, t) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Psi^*(r, \theta, \phi, t) Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega,$$

recunoaștem din nou în integrala unghiulară complex-conjugata funcției $F_{lm}(r, t)$ și ajungem la exprimarea densității de probabilitate radiale ca o serie dublă de termeni nenegativi

$$\mathcal{P}_{rad}(r, t) = r^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |F_{lm}(r, t)|^2. \quad (4.98)$$

Comparând expresia găsită pentru densitatea de probabilitate radială cu expresia (4.89) a probabilității ρ_{lm} , apare firească interpretarea mărimii

$$r^2 |F_{lm}(r, t)|^2 dr \equiv dp_{lm}(r, t) \quad (4.99)$$

ca probabilitate ca, în starea descrisă de funcția de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$, particula să aibă pătratul momentului cinetic orbital egal cu $l(l+1)\hbar^2$, componenta sa după axa Oz să fie egală cu $m\hbar$ și să se afle la o distanță cuprinsă între r și $r + dr$ de originea sistemului de axe.

4.9 Teorema referitoare la observabile compatibile

Conform definiției date într-un paragraf precedent, două observabile sunt compatibile dacă operatorii atașați comută. În aplicații vom folosi implicațiile următoarei teoreme:

Condiția necesară și suficientă ca două observabile A și B să fie compatibile este ca operatorii atașați A și B să admită un sistem complet comun de funcții proprii.

Nu demonstrăm teorema, ne limităm la a reda conținutul ei prin ecuații potrivite. Conform teoremei enunțate, în cazul a două observabile compatibile există funcțiile, pe care să le notăm cu $v_{ab\gamma}(\mathbf{r})$, care sunt funcții proprii pentru cei doi operatori A și B asociați observabilelor,

$$A v_{ab\gamma}(\mathbf{r}) = a v_{ab\gamma}(\mathbf{r}), \quad B v_{ab\gamma}(\mathbf{r}) = b v_{ab\gamma}(\mathbf{r}), \quad (4.100)$$

unde a și b sunt valorile proprii. Al treilea indice, γ , apare deoarece valorile proprii sunt, de obicei, degenerate: unei perechi de valori proprii (a, b) îi corespund mai multe funcții proprii liniar-independente pe care le distingem unele de altele prin indicele γ . Teorema afirmă că mulțimea de funcții $v_{ab\gamma}(\mathbf{r})$, obținute dând toate valorile posibile celor trei indici, formează un sistem complet de funcții.

Prin definiție, trei sau mai multe observabile sunt observabile compatibile dacă ele sunt compatibile două câte două.

Teorema referitoare la două observabile compatibile se generalizează la cazul mai multor observabile compatibile.

4.10 Exemple de observabile compatibile

În lecțiile precedente am întâlnit exemple de observabile compatibile:

- componentele vectorului de poziție pe diferitele axe
- componentele impulsului pe diferitele axe
- o componentă a impulsului și o componentă a vectorului de poziție pe o axă perpendiculară
- pătratul momentului cinetic orbital și una (oricare) din componentele sale

– energia particulei libere și impulsul ei.

Am întâlnit și *sisteme complete de funcții proprii* comune mai multor operatori, a căror existență ilustrează conținutul teoremei enunțate în §4.9. Astfel,

i) pentru observabilele compatibile p_x, p_y și p_z operatorii asociați admit un sistem complet de funcții proprii comune, iar la fiecare set de valori proprii corespunde o funcție proprie unică

$$p_x, p_y, p_z \longrightarrow u(\mathbf{p}; \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right),$$

ii) pentru observabilele compatibile x, y și z la fiecare set de valori proprii corespunde o funcție proprie unică

$$x_0, y_0, z_0 \longrightarrow v(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0),$$

iii) pentru observabilele compatibile l_z și l^2 funcțiile proprii comune nu sunt unice

$$l(l+1)\hbar^2, m\hbar \longrightarrow F(r) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

cu funcția $F(r)$ nedeterminată de ecuațiile de valori proprii ale celor două observabile.

O mulțime de observabile compatibile $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \dots$ formează un *set complet de observabile compatibile* dacă pentru fiecare set de valori proprii $a, b, \dots$ al operatorilor atașați $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \dots$ corespunde o funcție proprie unică.

Cazurile studiate de noi ne arată că observabilele impulsului formează un set complet de observabile compatibile, de asemenea cele trei observabile ale poziției. Însă pătratul momentului cinetic orbital și componenta sa după o axă sunt compatibile dar nu formează un set complet, deoarece funcțiile proprii comune operatorilor atașați nu sunt unic determinate, ele fiind date de produsul dintre o armonică sferică și o funcție arbitrară de variabila radială r .

Capitolul 5

PROBLEMA DE VALORI PROPRII A ENERGIEI PENTRU PARTICULA IN CÂMP CENTRAL DE FORȚE

Multe din forțele care se exercită la scară atomică pot fi approximate prin forțe centrale. Mărimea unei forțe centrale depinde doar de distanța particulei față de un punct fix - *centrul de forțe* - și are direcția dreptei care unește punctul în care se află particula cu centrul de forțe. În acest caz originea sistemului cartezian de axe de referință se plasează în centrul de forțe. Față de un asemenea sistem de axe o forță centrală se exprimă ca

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = F(r) \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (5.1)$$

unde $F(r)$ este o mărime algebrică. Forța este atractivă în punctele în care $F(r) < 0$ și repulsivă acolo unde $F(r) > 0$.

Orice forță centrală este o forță conservativă care derivă dintr-o energie potențială dependentă numai de distanța r față de centrul de forțe. Într-adevăr, putem scrie forța ca gradientul unei funcții doar de distanță, pentru că din egalitatea

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(r) = -\frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

rezultă

$$F(r) = -\frac{dV}{dr} \longrightarrow V(r) = -\int^r F(r') dr'$$

și astfel energia potențială este determinată până la o constantă aditivă.

În natură există forțe riguros centrale. În particular, forța de interacție între două particule încărcate electric (forța coulombiană) este o forță centrală cu expresia

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}, \quad (5.2)$$

unde q_1 și q_2 sunt sarcinile electrice ale particulelor, iar ϵ_0 este permitivitatea dielectrică a vidului. Energia potențială din care derivă forța coulombiană este

$$V(r) = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (5.3)$$

dacă atribuim valoarea 0 energiei potențiale la infinit.

În acest capitol ne interesăm de ecuația Schrödinger independentă de timp și urmărim întâi consecințele generale ale faptului că energia potențială nu depinde decât de distanța de la centrul de forțe și nu și de direcție, apoi rezolvăm problema energiei pentru cazul câmpului coulombian.

5.1 Ecuația Schrödinger radială

O proprietate a operatorului energiei particulei aflate în câmp central de forțe, proprietate importantă prin consecințele ei pentru rezolvarea ecuației Schrödinger independente de timp, $H u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r})$, este următoarea:

Operatorul energiei unei particule aflate în câmp central de forțe,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V(r), \quad (5.4)$$

comută cu operatorii asociați componentelor momentului cinetic orbital.

Pentru justificarea afirmației facem apel la expresia laplaceianului în coordonate sferice [vezi (4.53) și (4.54)]

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} \quad (5.5)$$

și ținem seama de faptul că operatorii momentului cinetic orbital sunt operatori unghiulari, deci comută cu funcții numai de distanța r și cu operatori de derivare în raport cu r . Ne amintim de asemenea că ei comută cu pătratul momentului cinetic orbital. Ca urmare, avem

$$[\mathbf{L}, \Delta] = 0, \quad [\mathbf{L}, V(r)] = 0 \rightarrow [\mathbf{L}, H] = 0, \quad \text{q.e.d.} \quad (5.6)$$

Cum operatorii asociați componentelor momentului cinetic orbital nu comută între ei, *un set de observabile compatibile pentru particula în câmp central de forțe îl formează energia, pătratul momentului cinetic orbital și numai una din componentele*

sale. Se lucrează în mod curent cu proiecția momentului cinetic orbital pe axa Oz . Aplicarea teoremei referitoare la observabile compatibile (vezi §4.9) ne permite să afirmăm că operatorii asociați celor trei observabile menționate, adică operatorii H , L^2 și L_z admit un sistem complet comun de funcții proprii. Are deci sens să căutăm soluțiile comune ale ecuațiilor de valori proprii

$$H u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r}), \quad (5.7)$$

$$L^2 u(\mathbf{r}) = l(l+1) \hbar^2 u(\mathbf{r}), \quad (5.8)$$

$$L_z u(\mathbf{r}) = m \hbar u(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

Altfel spus, vom căuta acele soluții ale ecuației Schrödinger independente de timp care sunt și funcții proprii ale operatorilor L^2 și L_z . În scrierea ecuațiilor precedente am ținut direct seama de faptul că *valorile proprii ale operatorilor L^2 și L_z ne sunt cunoscute* (vezi §4.7).

La valori proprii fixate, respectiv, $l(l+1)\hbar^2$ și $m\hbar$, cu $|m| \leq l$, operatorii L^2 și L_z admit armonica sferică $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ca singură funcție proprie comună dependentă de unghiuri, iar o funcție proprie comună dependentă de toate variabilele r, θ, ϕ nu poate fi decât de forma

$$u(\mathbf{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.10)$$

cu $R(r)$ funcție dependentă doar de distanța r față de centrul de forțe. Funcția $R(r)$ se numește *funcție proprie radială*. Constatăm astfel că dependența de unghiuri a soluțiilor comune celor trei ecuații este bine determinată și este aceeași pentru orice câmp central de forțe.

Pentru a determina funcția radială $R(r)$, impunem condiția ca o funcție cu structura (5.10) să asculte de ecuația Schrödinger. Folosim expresia (5.5) a laplaceianului, în care primul termen nu acționează decât asupra funcției radiale, iar al doilea asupra armonice sferice. Obținem astfel

$$\Delta[R(r) Y_{lm}(\theta, \phi)] = Y_{lm}(\theta, \phi) \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) \right].$$

Atunci, în ecuația Schrödinger putem simplifica cu armonica sferică și găsim că funcția $R(r)$ trebuie să satisfacă ecuația

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2M}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0, \quad (5.11)$$

numită *ecuația Schrödinger radială*.

Ne interesează numai *funcția proprie radială*, adică acea soluție a ecuației radiale care asigură îndeplinirea condițiilor de regularitate de către funcția proprie a energiei $u(r)$ din care provine. De aici rezultă că *funcția proprie radială trebuie să fie mărginită, continuă și să aibă derivata de ordinul întâi continuă*. Ca și în cazul ecuației Schrödinger unidimensionale se renunță la condiția de continuitate a derivatei dacă la o anumită distanță energia potențială are o discontinuitate de speța a doua.

Explicitarea derivatei din primul termen al ecuației radiale conduce la

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left\{ \frac{2M}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0. \quad (5.12)$$

Este convenabil ca printr-o schimbare de funcție să obținem o ecuație în care să nu fie prezentă derivata de ordinul întâi a funcției. Această schimbare de funcție este

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r}. \quad (5.13)$$

Derivând, avem succesiv

$$\frac{dR}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d\chi}{dr} - \frac{\chi}{r^2}, \quad r^2 \frac{dR}{dr} = r \frac{d\chi}{dr} - \chi, \quad \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = r \frac{d^2 \chi}{dr^2}$$

și suntem conduși la ecuația

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left\{ \frac{2M}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \chi = 0. \quad (5.14)$$

Condiția de mărginire în origine a funcției proprii radiale $R(r)$ atrage după sine condiția

$$\chi(0) = 0. \quad (5.15)$$

În concluzie, am stabilit că *pentru determinarea spectrului energiei unei particule aflate în câmp central de forțe trebuie să găsim soluțiile ecuației radiale care îndeplinesc condițiile de regularitate*.

Ecuația (5.14) seamănă cu ecuația Schrödinger unidimensională

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{2M}{\hbar^2} [E - V(x)] u(x) = 0. \quad (5.16)$$

Semnalăm deosebirile:

a) în timp ce variabila x ia valori de la $-\infty$ la ∞ , variabila r este cuprinsă între 0 și ∞ ;

b) în locul energiei potențiale apare funcția

$$V_{\text{ef}}(r) \equiv V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2}, \quad (5.17)$$

numită *energie potențială efectivă*. Ea este corespondentul clasic al funcției

$$V_{\text{ef}}^{\text{cl}}(r) \equiv V(r) + \frac{l^2}{2M} \frac{1}{r^2}, \quad (5.18)$$

unde l^2 este pătratul momentului cinetic orbital, una din constantele de mișcare în câmp central de forțe. Din al doilea termen, numit și în cazul clasic și în cazul cuantic, *termenul centrifugal*, derivă în cazul clasic forța centrifugă.

Tinând seama de observațiile precedente, este posibilă analogia între ecuația radială (5.14) și ecuația Schrödinger unidimensională pentru o particulă căreia îi este interzisă regiunea $x < 0$ a axei, caz în care funcția proprie a energiei trebuie să se anuleze la $x = 0$.

Este important ca în analizarea ecuației radiale să avem în vedere că ea este o ecuație diferențială de ordinul al doilea cu coeficienți variabili pentru o funcție de o singură variabilă. Ca urmare, *la valori fixate ale parametrilor E și l care apar în ecuație, ecuația radială admite două soluții liniar-independente*. Dar, de obicei, nici una din ele nu îndeplinește condițiile de regularitate. Funcții proprii există pentru anumite perechi de valori (E, l).

Observăm că în ecuație nu apare numărul cuantic magnetic m . Vom face alte precizări după ce vom fi rezolvat problema concretă a particulei în câmp coulombian.

5.2 Considerații generale asupra spectrului energiilor

Analiza care urmează este valabilă pentru clasa de energii potențiale care îndeplinesc condițiile:

- $r^2 V(r) \rightarrow 0$, atunci când $r \rightarrow 0$,
- $r V(r) \rightarrow 0$, atunci când $r \rightarrow \infty$.

- Ecuația radială și soluțiile ei pentru $r \rightarrow 0$

În ecuația radială (5.14), în vecinătatea originii, termenul centrifugal, care are un pol de ordinul al doilea la $r = 0$, este termenul dominant în raport cu ceilalți

termeni care înmulțesc funcția χ . Ca urmare, în vecinătatea originii putem lucra cu ecuația aproximativă

$$\frac{d^2 \tilde{\chi}}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \tilde{\chi} = 0.$$

Această ecuație este o ecuație de tip Euler și admite soluții de forma $\tilde{\chi} = \rho^s$, unde exponentul s se obține din ecuația

$$s(s-1) - l(l+1) = 0.$$

Cele două posibilități sunt $s_1 = l+1$ și $s_2 = -l$; rezultă atunci că soluția generală a ecuației aproximative este

$$\tilde{\chi}(\rho) = C_1 \rho^{l+1} + C_2 \rho^{-l},$$

iar pentru o soluție a ecuației exacte (5.14) rezultă

$$\chi(\rho) \rightarrow \tilde{\chi}(\rho), \quad \rho \rightarrow 0.$$

Dacă $C_2 \neq 0$, soluția nu este funcție proprie deoarece nu îndeplinește condiția (5.15), $\chi(0) = 0$; ea este chiar singulară dacă $l \neq 0$.

Am aflat astfel că, din cauza prezenței termenului centrifugal, există soluții ale ecuației radiale care se comportă ca ρ^{-l} în vecinătatea originii, dar există și posibilitatea ca o soluție să se comporte ca ρ^{l+1} . Este important să observăm că *soluția care se comportă ca ρ^{l+1} este unic determinată până la un factor multiplicativ constant*. Nu același lucru se poate spune despre o soluție cu comportarea ρ^{-l} : pentru $\rho \rightarrow 0$ nu putem distinge între ρ^{-l} și $\rho^{-l} + C \rho^{l+1}$, unde C este un factor constant, deoarece al doilea termen tinde la zero.

Concluzia analizei precedente este: *pentru orice valori ale parametrilor E și l din ecuația radială (5.14), ecuația admite o soluție și numai una, notată $\chi_l^{(0)}(E; r)$, care se anulează în origine*. Nu avem însă garanția că această funcție îndeplinește toate condițiile de regularitate. Situația devine mai clară dacă analizăm și comportarea la distanțe mari.

- Ecuația radială și soluțiile ei pentru $r \rightarrow \infty$

La valori mari ale variabilei r ecuația (5.14) trece în ecuația

$$\frac{d^2 g}{dr^2} + \frac{2ME}{\hbar^2} g = 0, \tag{5.19}$$

ecuație diferențială cu coeficienți constanți. Comportarea soluțiilor depinde de semnul parametrului E .

i) În cazul $E > 0$, cu notația

$$k = +\sqrt{\frac{2ME}{\hbar^2}}, \quad (5.20)$$

soluția generală a ecuației diferențiale (5.19) este

$$g = d_1 e^{ikr} + d_2 e^{-ikr}$$

și este o soluție mărginită oricare ar fi constantele d_1 și d_2 . Rezultă că orice soluție χ a ecuației radiale rămâne mărginită atunci când $r \rightarrow \infty$. În particular, este mărginită soluția $\chi_l^{(0)}(E; r)$ definită anterior. Îndeplinind condițiile de regularitate, soluția $\chi_l^{(0)}(E; r)$ se identifică cu funcția proprie radială. Ajungem la concluzia că *orice $E > 0$ este valoare proprie*.

ii) În cazul $E < 0$, cu notația

$$\kappa = +\sqrt{\frac{-2ME}{\hbar^2}}, \quad (5.21)$$

soluția generală a ecuației (5.19) este

$$g = D_1 e^{-\kappa r} + D_2 e^{\kappa r}.$$

Dacă $D_2 \neq 0$, soluția este nemărginită. Aflăm astfel că ecuația radială admite soluții nemărginite, dar că există și posibilitatea comportării ca $\exp(-\kappa r)$. Ca urmare, la l fixat, soluția $\chi_l^{(0)}(E; r)$ nu este neapărat mărginită; ea este mărginită numai pentru anumite valori ale parametrului E sau pentru nici una, depinzând de energia potențială concretă la care lucrăm.

Și $E = 0$ este o valoare proprie, deoarece în acest caz, cel puțin pentru $l = 0$, ecuația radială (5.14) admite o soluție care este funcție proprie.

Se conturează astfel structura spectrului energiilor pentru clasa de energii potențiale definită la începutul secțiunii: spectrul este continuu pentru $E \geq 0$ și eventual există nivele de energie pentru $E < 0$.

Trecem acum la determinarea funcțiilor proprii radiale și a valorilor proprii ale energiei pentru un câmp de forțe concret.

5.3 Determinarea spectrului energiilor pentru o particulă aflată în câmp coulombian

Prin rezolvarea ecuației Schrödinger independente de timp pentru o particulă aflată în câmp coulombian atractiv stabilim într-o primă aproximație care este spectrul energiilor pentru un atom hidrogenoid. Acest sistem atomic este format dintr-un nucleu cu Z protoni și un singur electron. Cei mai simpli atomi hidrogenoizi sunt cei ușori ca atomul de hidrogen H , ionul de heliu He^+ și ionul de litiu dublu ionizat Li^{++} . În laborator s-au obținut și ioni hidrogenoizi ai atomilor grei, mergând până la ioni hidrogenoizi de uraniu ($Z = 92$). Aproximația în care ne plasăm este cea a nucleului fix. Neglijăm, de asemenea, spinul electronului.

Un câmp de forțe coulombian, derivă din energia potențială

$$V(r) = \frac{\beta}{r}, \quad \beta > 0 - \text{cazul repulsiv}, \quad \beta < 0 - \text{cazul atractiv}. \quad (5.22)$$

În cazul electronului în câmpul fix al unui nucleu cu Z protoni valoarea constantei β este

$$\beta = -\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} = -Z e_0^2, \quad e_0 \equiv \frac{e}{\sqrt{4 \pi \epsilon_0}}, \quad (5.23)$$

cu $e < 0$ – sarcina electronului în S.I. și ϵ_0 permitivitatea dielectrică a vidului; introducerea mărimii notate cu e_0 este convenabilă. Prin rezolvarea ecuației Schrödinger vom stabili următoarele:

i) în cazul *atractiv*, spectrul energiilor este mixt, fiind format din infinitatea de nivele Bohr

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}, \quad E_1 = -\frac{M \beta^2}{2 \hbar^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (5.24)$$

și din spectrul continuu extins de la 0 la ∞ ,

ii) în cazul *repulsiv*, spectrul energiilor este în întregime continuu, întinzându-se de la 0 la ∞ .

Vom deduce și funcțiile proprii ale energiei, cu ajutorul cărora se construiesc funcțiile de undă ale stărilor staționare ale atomului hidrogenoid.

5.3.1 Rezolvarea ecuației radiale pentru câmp coulombian în cazul $E < 0$

Metoda pe care o urmăm în rezolvarea ecuației este în esență metoda polinomială. Marcăm principalele etape ale calculului. Spre deosebire de cazul ecuației

Schrödinger pentru oscilatorul liniar, pe care am rezolvat-o tot prin metoda polinomială, acum folosim informația conținută în ecuație atât la distanțe mari cât și în vecinătatea originii.

În cazul $E < 0$ ecuația radială (5.14) se scrie

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2M}{\hbar^2} \left(-|E| - \frac{\beta}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0. \quad (5.25)$$

Descriem principalele etape prin care trece rezolvarea ecuației prin metoda polinomială.

- *Alegerea variabilei*

Trecem la o variabilă adimensională, proporțională cu variabila r . Schimbarea de variabilă

$$\rho = 2\kappa r, \quad (5.26)$$

unde κ este constanta definită în (5.21), aduce ecuația radială la forma

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \left[-\frac{M|E|}{2\hbar^2\kappa^2} - \frac{M\beta}{\hbar^2\kappa} \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi = 0. \quad (5.27)$$

Reținem că valoarea constantei κ depinde de parametrul E și, ca urmare, variabila notată cu ρ va avea un înțeles diferit pentru stări de energie diferită.

Notăm

$$\lambda \equiv -\frac{M\beta}{\hbar^2\kappa} = -\frac{\beta}{\hbar} \sqrt{\frac{M}{2|E|}}. \quad (5.28)$$

În acest fel ecuația radială devine

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi = 0. \quad (5.29)$$

Parametrul λ din (5.28) preia rolul valorii proprii E .

- *Schimbare de funcție determinată de informațiile obținute la $r \rightarrow 0$ și $r \rightarrow \infty$*

Analiza din §5.2 ne sugerează schimbarea de funcție

$$\chi(r) = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} F(\rho). \quad (5.30)$$

Din ecuația (5.29) rezultă ecuația de care ascultă funcția F . Pentru a o stabili, calculăm cele două derivate

$$\frac{d\chi}{d\rho} = \left(\frac{dF}{d\rho} + \frac{l+1}{\rho} F - \frac{1}{2} F \right) \rho^{l+1} e^{-\rho/2},$$

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} = \left[\frac{d^2F}{d\rho^2} + \left(2 \frac{l+1}{\rho} - 1 \right) \frac{dF}{d\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} F - \frac{l+1}{\rho} F + \frac{1}{4} F \right] \rho^{l+1} e^{-\rho/2}$$

și obținem ecuația

$$\frac{d^2F}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) \frac{dF}{d\rho} + \frac{\lambda - l - 1}{\rho} F = 0. \quad (5.31)$$

Se constată dispariția termenului centrifugal, precum și a termenului care determină comportarea la infinit, situație de înțeles dat fiind că funcția F are o comportare diferită de a funcției χ în vecinătatea originii și la distanțe mari.

Ecuația obținută este ecuația Laplace-Kummer, pe care o scriem în forma standard

$$z \frac{d^2F}{dz^2} + (b - z) \frac{dF}{dz} - a F = 0. \quad (5.32)$$

Cazul nostru corespunde la

$$z = \rho, \quad a = -\lambda + l + 1 = \frac{M\beta}{\hbar^2 \kappa} + l + 1, \quad b = 2l + 2. \quad (5.33)$$

Este necesar să ne oprim asupra ecuației Laplace-Kummer.

• *Ecuația Laplace-Kummer și funcția hipergeometrică degenerată*

Ecuația Laplace-Kummer (5.32) este o ecuație diferențială de ordinul al doilea care conține doi parametri, a și b . Atât ei cât și variabila z pot fi mărimi complexe.

Una din soluțiile acestei ecuații este seria lui Kummer, numită și seria hipergeometrică degenerată. Ea se notează cu ${}_1F_1(a, b; z)$ și are expresia

$${}_1F_1(a, b; z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \frac{z^k}{k!}, \quad b \neq 0, -1, -2, \dots$$

$$c_0 = 1, \quad c_k = \frac{a(a+1) \dots (a+k-1)}{b(b+1) \dots (b+k-1)}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (5.34)$$

Explicit, avem

$$c_1 = \frac{a}{b}, \quad c_2 = \frac{a(a+1)}{b(b+1)}, \quad c_3 = \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)}, \dots \quad (5.35)$$

Detalii despre rezolvarea ecuației Laplace-Kummer se găsesc în Anexa C.

Se observă că seria lui Kummer nu este definită dacă parametrul b este un întreg negativ sau zero. Seria este convergentă pentru orice valori ale variabilei z și ale parametrului a și pentru acele valori ale parametrului b pentru care ea are sens.

Pentru aplicații va fi nevoie să cunoaștem două proprietăți ale seriei Kummer, și anume:

1) seria Kummer se reduce la un polinom de grad $N \geq 0$, dacă parametrul a al seriei este un întreg negativ sau 0, adică pentru $a = -N$, cu $N = 0, 1, 2, \dots$;

2) dacă seria nu se reduce la un polinom, la valori reale, pozitive și mari ale variabilei z seria are comportarea

$${}_1F_1(a, b; z) \sim e^z, \quad z = z^* > 0, \quad z \rightarrow \infty, \quad a \neq -N, \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (5.36)$$

Proprietatea 1) este evidentă, proprietatea 2) este justificată în Anexa C.

Ne întoarcem la ecuația radială pentru particula în câmp coulombian. În urma transformării (5.30) am ajuns la ecuația (5.31).

Până acum nu au fost impuse condițiile de regularitate. Cum se va comporta soluția, scrisă ca în (5.30), depinde de comportarea funcției F , soluție a ecuației Kummer (5.32), cu parametrii dați de (5.33).

Observăm întâi că suntem în cazul în care b este întreg pozitiv, caz în care seria Kummer are sens, iar orice soluție liniar-independentă față de ea se comportă în vecinătatea originii ca $\ln \rho$ [7], deci este singulară. Ca urmare, numai alegerea

$$F = {}_1F_1(-\lambda + l + 1, 2l + 2; \rho)$$

asigură comportarea de ρ^{l+1} în vecinătatea originii pentru funcția χ .

Soluția

$$\chi(r) = \rho^{l+1} \exp(-\rho/2) {}_1F_1(\lambda - l - 1, 2l + 2; \rho) \quad (5.37)$$

devine însă nemărginită la distanțe mari, dacă seria Kummer nu se reduce la polinom, comportarea ei asimptotică redată de (5.36) fiind

$$\chi(\rho) \sim \rho^{l+1} \exp(-\rho/2) \exp(\rho) \sim \exp(\rho/2) \rightarrow \infty, \quad \rho \rightarrow \infty,$$

dacă $-\lambda + l + 1$ este *diferit* de un întreg negativ sau de 0. Rezultă că numai dacă este îndeplinită condiția

$$-\lambda + l + 1 = -n', \quad n' = 0, 1, \dots$$

găsim o soluție a ecuației radiale care îndeplinește condițiile de regularitate. Numai în acest caz soluția este funcție proprie radială. Explicitând parametrul λ pe baza (5.28), condiția devine

$$\frac{M\beta}{\hbar^2 \kappa} + l + 1 = -n', \quad n' = 0, 1, 2, \dots \quad (5.38)$$

Condiția nu poate fi îndeplinită decât în cazul atractiv, când $\beta < 0$. Rezultă că în cazul potențialului coulombian repulsiv nu există valori proprii negative. *În cazul atractiv*, valorile admise pentru λ și în consecință pentru κ , sunt, respectiv,

$$\lambda = n' + l + 1, \quad \kappa = -\frac{M\beta}{\hbar^2} \frac{1}{n' + l + 1} \geq 0, \quad n' = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.39)$$

Altfel scris,

$$\lambda = n, \quad \kappa = -\frac{M\beta}{\hbar^2} \frac{1}{n}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.40)$$

Din κ rezultă valorile proprii ale energiei, conform (5.21),

$$E_n = -\frac{M\beta^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.41)$$

Cazul care ne interesează în continuare este cel al atomului hidrogenoid, $\beta = -Ze_0^2$ (notații explicate la începutul paragrafului §5.3), caz în care energiile găsite sunt energiile Bohr

$$E_n = -\frac{MZ^2e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.42)$$

Nivelele Bohr, în număr infinit, sunt deci valorile proprii negative ale ecuației Schrödinger pentru cazul atomului hidrogenoid cu nucleu fix. Ele formează *porțiunea de spectru discret* a spectrului energiilor acestui atom.

Numărul n cu ajutorul căruia se exprimă nivelele de energie Bohr este numit *numărul cuantic principal*.

Expresia parametrului κ devine

$$\kappa_n = \frac{MZe_0^2}{\hbar^2} \frac{1}{n} = \frac{Z}{a_0 n}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{Me_0^2}. \quad (5.43)$$

Constanta a_0 este prima rază Bohr, aproximativ egală cu $0,53 \cdot 10^{-10}$ m.

Trecem acum la scrierea convenabilă a funcțiilor proprii.

5.3.2 Funcțiile proprii radiale atașate nivelelor Bohr

Revenind la expresia funcțiilor radiale (5.37), găsim că, până la un factor constant, *funcțiile proprii radiale* au expresia

$$\chi(r) = \rho^{l+1} \exp(-\rho/2) {}_1F_1(-n', 2l+2; \rho).$$

Numărul cuantic n' se numește *număr cuantic radial*. Am văzut că acest număr este întreg nenegativ. Funcția precedentă este atașată energiei E_n , cu $n = n' + l + 1$. La o energie dată corespund toate funcțiile pentru care suma $n' + l + 1$ este egală cu n . Dacă ținem seama că numerele cuantice azimutal și radial sunt nenegative, ajungem la concluzia că unei valori n date îi corespund n perechi (n', l) și anume perechile

$$(0, n-1), (1, n-2), \dots, (n-1, 0). \quad (5.44)$$

Se vede că valorile posibile pentru numărul cuantic azimutal sunt

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (5.45)$$

În concluzie, din legătura dintre cele trei numere cuantice – principal, azimutal și radial – rezultă că la valoare fixată a numărului cuantic principal, numărul cuantic azimutal ascultă de inegalitatea

$$0 \leq l \leq n-1. \quad (5.46)$$

În expresia funcțiilor radiale vom exprima numărul cuantic radial prin celelalte două numere cuantice menționate, cu rezultatul

$$\chi_{nl}(r) = N_{nl} r^{l+1} {}_1F_1(-n+l+1, 2l+2; \frac{2Zr}{na_0} \exp(-\frac{Zr}{na_0})), \quad (5.47)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Am explicitat în același timp variabila radială ρ , dependentă de n , și am plasat un factor constant (de normare) în fața funcțiilor.

Există, deci, n funcții radiale distincte atașate aceleiași energii Bohr, diferind prin valoarea numărului cuantic l . Vom presupune de la început că factorul N_{nl} a fost ales real, ceea ce face ca funcțiile proprii radiale să fie reale.

5.3.3 Ordinul degenerării nivelelor Bohr

Din funcțiile proprii radiale construim funcțiile proprii ale energiei corespunzătoare la valori proprii din spectrul discret,

$$u_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad R_{nl}(r) = \frac{\chi_{nl}(r)}{r} \quad (5.48)$$

$$n = 1, 2, \dots, \infty, \quad 0 \leq l \leq n-1, \quad |m| \leq l.$$

Produsul scalar a două funcții proprii se exprimă ca produsul unei integrale radiale cu o integrală unghiulară

$$(u_{nlm}, u_{n'l'm'}) = \int_0^\infty r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) d\Omega$$

$$= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int_0^\infty r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) dr. \quad (5.49)$$

Am ținut seama de la început că funcțiile radiale (5.47) sunt reale.

Se constată că funcțiile proprii care corespund la aceeași energie (aceiași n , dar diferiți l sau/și m) sunt reciproc-ortogonale, deci liniar-independente. Aceasta înseamnă că *nivelele Bohr sunt degenerate*. Pentru a calcula ordinul degenerării trebuie să numărăm câte funcții proprii $u_{nlm}(\mathbf{r})$, cu n fixat și l și m întregi respectând restricțiile $0 \leq l \leq n-1$, $|m| \leq l$, există. La l fixat, găsim $(2l+1)$ funcții proprii, diferind prin valoarea indicelui m . Notând cu g_n ordinul degenerării, el este dat de

$$g_n = 1 + 3 + \dots + 2(n-1) + 1 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n \frac{1 + 2(n-1) + 1}{2} = n^2. \quad (5.50)$$

În relația precedentă am evaluat suma unei progresii aritmetice cu n termeni.

În concluzie, pentru fiecare nivel Bohr E_n am determinat n^2 funcții proprii reciproc ortogonale, funcțiile $u_{nlm}(\mathbf{r})$ cu $l = 0, 1, \dots, n-1$ și $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$.

N.B. Combinațiile liniare

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l c_{lm} u_{nlm}(\mathbf{r}) \quad (5.51)$$

în care apar funcții cu același indice n , iar c_{lm} sunt coeficienți constanți, sunt de asemenea funcții proprii pentru valoarea proprie E_n .

Observație. Ordinul degenerării unui nivel Bohr este de fapt $2n^2$, datorită existenței spinului electronului, neglijat în descrierea dată atomului hidrogenoid din acest capitol și deci și în calculul ordinului degenerării.

5.3.4 Normarea funcțiilor proprii u_{nlm} . Proprietăți de ortogonalitate

Revenim la expresia (5.49) a produsului scalar a două funcții proprii ale energiei de tipul $u_{nlm}(\mathbf{r})$, în cazul $l = l'$, $m = m'$,

$$(u_{nlm}, u_{n'l'm'}) = \int_0^\infty r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) dr. \quad (5.52)$$

Integrala radială din membrul drept al egalității precedente există, dat fiind scăderea exponențială a funcțiilor proprii la distanțe mari. Ca urmare, funcțiile proprii ale energiei u_{nlm} vor fi normate dacă funcția proprie radială îndeplinește condiția

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^2(r) dr = 1. \quad (5.53)$$

Condiția de normare determină valoarea modulului factorului constant N_{nl} din (5.47). În urma calculului (vezi [8], anexa 6) și alegând constanta N_{nl} pozitivă, ajungem la

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= N_{nl} r^l {}_1F_1\left(-n+l+1, 2l+2; \frac{2Zr}{na_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right), \\ N_{nl} &= \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+3/2} \end{aligned} \quad (5.54)$$

Pe de altă parte, în Cap. 2 am demonstrat că două funcții proprii ale energiei, integrabile în modul pătrat și care corespund la valori proprii diferite, sunt ortogonale. Rezultă că în problema de față trebuie să avem

$$(u_{nlm}, u_{n'l'm'}) = \int_0^\infty r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) dr = 0, \quad n \neq n'. \quad (5.55)$$

Valabilitatea relației poate fi verificată direct, prin calcul, dar deoarece am prezentat demonstrația în cazul general, nu este necesar să parcurgem acest calcul.

Revenind la relațiile (5.49) și la cele stabilite în secțiunea de față, am justificat că funcțiile proprii ale energiei u_{nlm} , atașate valorilor proprii din spectrul discret formează un set ortonormat de funcții,

$$(u_{nlm}, u_{n'l'm'}) = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (5.56)$$

5.3.5 Stări staționare ale atomului hidrogenoid

Din funcțiile proprii ale energiei corespunzătoare nivelelor Bohr se construiesc *funcții de stare* (soluții, integrabile în modul pătrat ale ecuației Schrödinger temporale), urmând procedeul cunoscut din §3.9.4. Cele mai simple funcții de stare sunt

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}, t) = u_{nlm}(\mathbf{r}) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t). \quad (5.57)$$

În starea descrisă de o asemenea funcție nu numai energia este bine determinată, dar și valorile pe care le iau observabilele pătratului momentului cinetic orbital și componenta sa după direcția luată ca axă Oz se realizează cu certitudine și sunt $l(l+1)\hbar^2$ și $m\hbar$, respectiv. Într-o asemenea stare, densitatea de probabilitate radială (vezi §4.8) este

$$\mathcal{P}_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r), \quad (5.58)$$

iar distribuția după direcții, independent de distanța electronului față de nucleu, este dată de

$$dS_{lm}(\theta, \phi) = |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (5.59)$$

Stările staționare caracterizate prin $l = 0$ sunt stări s . În cazul lor distribuția unghiulară este izotropă.

Tot o stare staționară de energie E_n descrie și funcția

$$\Psi_{nl}(\mathbf{r}, t) = \left(\sum_{m'=-l}^l c_{m'} u_{nlm'}(\mathbf{r}) \right) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t), \quad (5.60)$$

cu $c_{m'}$ coeficienți constanți. Condiția de normare pentru funcția de stare cere ca

$$\sum_{m'=-l}^l |c_{m'}|^2 = 1. \quad (5.61)$$

Legea statistică referitoare la observabila componentă a momentului cinetic orbital după axa Oz arată că în starea descrisă de (5.60) rezultatul măsurării acestei observabile nu este cert: se poate obține oricare din cele $2l+1$ valori $m\hbar$ cu m întreg și $|m| \leq l$. Probabilitatea de realizare a valorii $m\hbar$ este dată de $|c_m|^2$. Pătratul momentului cinetic orbital are în cazul considerat valoarea bine determinată $l(l+1)\hbar^2$.

Exercițiu. Arătați că densitatea de probabilitate radială în starea (5.60) este dată tot de formula (5.58).

În cazul $l = 1$ (cazul stărilor p) sunt folosite combinațiile

$$\Psi_n^{p\pm}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_{n11}(\mathbf{r}) \pm u_{n1-1}(\mathbf{r})] \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t), \quad (5.62)$$

$$\Psi_n^{p0}(\mathbf{r}, t) = u_{n10}(\mathbf{r}) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t), \quad n \geq 2. \quad (5.63)$$

Tot stări staționare de energie E_n descriu funcțiile de stare

$$\Psi_{nm}(\mathbf{r}, t) = \left(\sum_{l'=|m|}^{n-1} d_{l'} u_{nl'm}(\mathbf{r}) \right) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t) \quad (5.64)$$

cu

$$\sum_{l'=|m|}^{n-1} |d_{l'}|^2 = 1, \quad (5.65)$$

precum și

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \left(\sum_{l'=0}^{n-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} c_{l'm'} u_{nl'm'}(\mathbf{r}) \right) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t), \quad (5.66)$$

cu

$$\sum_{l'=0}^{n-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} |c_{l'm'}|^2 = 1. \quad (5.67)$$

Exercițiu. Determinați în stările (5.64) și (5.66): a) statistica observabilelor pătratului momentului cinetic orbital și componente sale după axa Oz , b) densitatea de probabilitate radială.

5.3.6 Funcțiile proprii ale energiei particulei în câmp coulombian în cazul $E \geq 0$

Facultativ

În cazul $E \geq 0$ ecuația radială

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left[\frac{2M}{\hbar^2} \left(E - \frac{\beta}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0 \quad (5.68)$$

diferă de ecuația (5.25) numai prin semnul termenului care conține valoarea proprie. Se introduce notația

$$\hbar k = \sqrt{2ME}, \quad (5.69)$$

asemănătoare cu (5.21), și se alege ca variabilă mărimea pur imaginară

$$\rho = 2 i k r. \quad (5.70)$$

Atunci, ecuația radială ia forma ecuației (5.29), în care parametrul λ este și el pur imaginar,

$$\lambda = i \frac{M\beta}{\hbar^2 k} \equiv -i\eta. \quad (5.71)$$

Asemănarea invocată ne permite să scriem direct acea soluție a ecuației, care se anulează în origine, unică până la factor,

$$\chi(r) = r^{l+1} {}_1F_1(i\eta + l + 1, 2l + 2; 2 i k r) \exp(-i k r). \quad (5.72)$$

Funcția precedentă rămâne mărginită la distanțe mari deoarece în această regiune a spațiului orice soluție a ecuației radiale corespunzând la $E \geq 0$ rămâne astfel, spre deosebire de cazul $E \leq 0$. Această comportare ne este semnalată de ecuația radială care la distanțe mari se deformează în ecuația

$$\frac{d^2 g}{dr^2} + k^2 g = 0,$$

cu soluția generală $g(r) = A \exp(i k r) + B \exp(-i k r)$. O analiză mai atentă, bazată pe comportarea de distanțe mari a seriei Kummer din (5.72), arată că datorită scăderii lente cu distanța a potențialului coulombian, la exponenții $k r$ se adaugă o funcție dependentă de r , *faza coulombiană*, de care trebuie ținut seama. Pentru mai multe detalii, vezi [8], §9.9.

Din afirmațiile precedente rezultă că orice funcție din familia (5.72) este funcție proprie radială. Aceasta înseamnă că, indiferent de semnul lui β , în expresia (5.22) a potențialului (potențial coulombian, fie atractiv, fie repulsiv) *orice* $E \geq 0$ *este valoare proprie*. Unei valori proprii nonnegative îi corespund funcțiile proprii

$$R_l(k; r) = N_l(k) r^l {}_1F_1(i\eta + l + 1, 2l + 2; 2 i k r) \exp(-i k r), \quad l = 0, 1, \dots, \infty, \quad (5.73)$$

unde $N_l(k)$ este un factor "de normare". Funcțiile $\chi_l(k; r) = r R_l(k; r)$ nu sunt integrabile în modul pătrat.

În concluzie, am justificat rezultatul enunțat la începutul secțiunii §5.2: în cazul câmpului coulombian atractiv spectrul energiilor este mixt, iar în cazul câmpului coulombian repulsiv spectrul este continuu și am determinat funcțiile proprii radiale.

Funcțiile proprii ale energiei asociate unei valori proprii a energiei din spectrul continuu $E = \hbar^2 k^2 / 2M$ sunt redată cu ajutorul a doi indici, l și m , care iau o infinitate de valori întregi respectând condițiile $l \geq 0$, $|m| \leq l$, și cu ajutorul parametrului $k \geq 0$, care variază continuu. Explicit, notația este

$$u_{lm}(k; r) = R_l(k; r) Y_l^m(\hat{r}), \quad l = 0, 1, \dots, \infty, \quad m = -l, -l + 1, \dots, 0, 1, \dots, l. \quad (5.74)$$

Funcțiile proprii care corespund la aceeași valoare proprie sunt liniar-independente, dat fiind linear-independența armonicelor sferice. Rezultă că valorile proprii $E \geq 0$ sunt degenerate de ordin infinit.

Se arată că prin alegerea

$$N_l(k) = \frac{(2k)^l}{(2l+1)!} |\Gamma(i\eta + l + 1)| \exp(\pi \eta/2) \quad (5.75)$$

se asigură condiția de ortonormare în sens generalizat

$$(u_{lm}(k), u_{l'm'}(k')) = \frac{\pi}{2k^2} \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (5.76)$$

De asemenea, în cazul potențialului coulombian atractiv, se arată că

$$(u_{lm}(k), u_{n'l'm'}) = 0. \quad (5.77)$$

Menționăm, în încheiere, că *totalitatea funcțiilor proprii ale energiei corespunzătoare potențialului coulombian* formează un sistem complet.

5.4 Observații

În cazul problemei cu valori proprii a energiei pentru particula în câmp coulombian atractiv am întâlnit un spectru mixt de valori proprii. Am întâlnit până acum trei tipuri de spectre:

- i) spectru în întregime discret, în cazul oscilatorului liniar armonic, al oscilatorului plan și al oscilatorului armonicos tridimensional,
- ii) spectru în întregime continuu, în cazul particulei libere și al câmpului de forțe coulombian repulsiv,
- iii) spectru mixt, în cazul câmpului de forțe coulombian atractiv.

Exercițiu. Adăugați alte exemple, studiate la seminar.

În toate cazurile menționate constatăm:

- a) funcțiile proprii corespunzătoare la valori proprii din spectrul discret sunt integrabile în modul pătrat,
- b) funcțiile proprii corespunzătoare la valori proprii din spectrul continuu nu sunt integrabile în modul pătrat,
- c) valorile proprii din spectrul discret sunt simple (totdeauna sunt așa în probleme unidimensionale) sau degenerate, ordinul degenerării fiind finit,
- d) valorile proprii din spectrul continuu sunt degenerate, ordinul degenerării, cu excepția cazului unidimensional, fiind infinit.

Capitolul 5. PROBLEMA DE VALORI PROPRII A ENERGIEI PENTRU PARTICULA IN CÂMP CENTRAL DE FORȚE

În sfârșit, observăm că proprietăți asemănătoare am întâlnit în problemele de valori proprii atașate altor observabile (impuls, poziție, moment cinetic orbital). În Cap. 6 vom accepta aceste proprietăți ca fiind comune pentru valorile și funcțiile proprii ale oricărei observabile a unui sistem cuantic.

Capitolul 6

POSTULATELE MECANICII CUANTICE

Cu excepția cazului în care sistemul fizic conține particule identice, caz pe care îl vom studia separat, postulatele mecanicii cuantice se extind de la cazul studiat în capitolele 2-5, al sistemului fizic format dintr-o particulă fără spin în câmp de forțe, la orice sistem cuantic. De fapt, sistemele descrise de mecanica cuantică sunt sisteme de particule, care pot avea și spin, atribut pe care îl vom lua în considerație în capitolul următor.

Atragem atenția că în formularea care urmează postulatele mecanicii cuantice sunt enunțate pentru *stările pure* ale sistemelor cuantice. Formularea lor pentru *stări mizte* este menționată pe scurt la sfârșitul capitolului.

6.1 Postulatul I (postulatul stării)

Starea oricărui sistem fizic care ascultă de mecanica cuantică este descrisă de o funcție de stare, notată, de obicei, $\Psi(\dots, t)$. Variabilele de care depinde funcția de stare se precizează o dată cu sistemul fizic. Funcția de stare îndeplinește condiții de regularitate și este normată.

Variabilele de care depinde funcția de stare au fost notate cu $\dots$. Conținutul ultimei fraze din enunț se detaliază și el o dată cu sistemul fizic.

Exemplul pe care îl vom urmări în paralel cu prezentarea generală a postulatelor este cel al unui sistem fizic format din două particule fără spin, de mase M_1 și M_2 . Coordonatele de poziție ale particulelor față de un sistem de referință cartezian dat, în număr de șase, reprezintă observabilele de poziție ale sistemului. Descrierea unei stări pure a sistemului o realizează o funcție de variabilele de poziție $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$,

funcție care îndeplinește condițiile de regularitate în raport cu cele șase variabile și este normată conform relației

$$\int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1. \quad (6.1)$$

Observăm că nu lucrăm cu două funcții de stare definite în tot spațiul, câte una pentru fiecare particulă, ci cu o singură funcție de stare dependentă de 6 variabile de poziție.

Prin proprietățile ei, funcția de stare face parte dintr-o clasă de funcții, numită clasa funcțiilor fizic permise. Pentru orice două funcții fizic permise este definit *produsul scalar*, notat

$$(f_1, f_2). \quad (6.2)$$

Se subînțelege că sunt îndeplinite axiomele produsului scalar. Expresia concretă a produsului scalar depinde de sistemul fizic considerat. În exemplul nostru

$$(f_1, f_2) \equiv \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} f_1^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (6.3)$$

6.2 Postulatul II (postulatul observabilelor)

Oricărei mărimi observabile A a unui sistem fizic îi corespunde un operator liniar și autoadjunct A acționând asupra funcțiilor de variabilele de care depinde funcția de stare, operator care admite un sistem complet de funcții proprii.

Valorile proprii ale operatorului asociat observabilei reprezintă singurele valori pe care le poate lua observabila în condițiile experimentale create de măsurarea ei.

Ori de câte ori este posibil, se folosește corespondența cu mecanica clasică în construirea operatorului asociat unei observabile.

Problema de valori proprii este redată concis de ecuația

$$A v(\dots) = a v(\dots), \quad (6.4)$$

unde v este o funcție care depinde de aceleași variabile ca funcția de stare, dar nu depinde de timp, iar a este un număr. Soluții care să îndeplinească condițiile de

regularitate există, de obicei, numai pentru anumite valori ale numărului a . Acestea din urmă sunt *valorile proprii* ale operatorului asociat observabilei, iar soluțiile asociate sunt *funcțiile sale proprii*.

Ca și în cazurile particulare studiate, *valorile proprii sunt reale*, consecință a caracterului autoadjunct al operatorului asociat. De asemenea, există funcții proprii care sunt integrabile în modul pătrat și funcții proprii care nu sunt integrabile în modul pătrat. Valorile proprii pot fi degenerare.

Pentru funcții proprii normabile, putem justifica cu ușurință că valorile proprii sunt reale și că două funcții proprii care corespund la valori proprii diferite sunt ortogonale. Demonstrația este asemănătoare celei din §4.3, se referă însă la cazul general, neprecizând variabilele de care depind funcțiile proprii, nici expresia produsului scalar. Într-adevăr, fie

$$A v_1 = a_1 v_1, \quad A v_2 = a_2 v_2.$$

Pentru că operatorul este autoadjunct, avem

$$(v_2, A v_1) = (A v_2, v_1) \rightarrow a_1 (v_2, v_1) = a_2^* (v_2, v_1)$$

sau

$$(a_1 - a_2^*)(v_2, v_1) = 0. \quad (6.5)$$

Din relația precedentă, luând $v_1 = v_2$, rezultă $a_1 = a_1^*$ iar pentru $a_1 \neq a_2$, ținând seama de faptul că valorile proprii sunt reale, rezultă proprietatea de ortogonalitate menționată.

Funcțiile proprii poartă indici potriviți fiecărei probleme concrete. În cazul unei valori proprii din spectrul discret vom reda ecuația de valori proprii prin

$$A v_{nj}(\dots) = a_n v_{nj}(\dots), \quad j = 1, 2, \dots, g_n, \quad (6.6)$$

iar pentru o valoare proprie din spectrul continuu prin

$$A v_s(a; \dots) = a v_s(a; \dots), \quad s = 1, 2, \dots, \infty. \quad (6.7)$$

În cazul valorilor proprii din continuu, funcțiile proprii au fost indexate cu ajutorul valorii proprii, plasate în paranteze și separate a prin punct și virgulă de variabile. Indicele s care distinge între funcțiile proprii care corespund la aceeași valoare proprie ia o infinitate de valori, exprimând faptul că degenerarea în spectrul continuu este de ordin infinit.

Vom lucra în condițiile în care funcțiile v_{nj} sunt normabile, iar $v_s(a)$ nu, admițând prin aceasta că situația întâlnită în problemele studiate până acum este cea generală. Vom presupune, de asemenea, că sunt îndeplinite condițiile de ortonormare

$$(v_{nj}, v_{n'j'}) = \delta_{nn'} \delta_{jj'}, \quad j = 1, \dots, g_n, \quad j' = 1, \dots, g_{n'}, \quad (6.8)$$

$$(v_s(a), v_{s'}(a')) = \delta(a - a') \delta_{ss'}, \quad s, s' = 1, 2, \dots, \infty, \quad (6.9)$$

$$(v_{nj}, v_s(a)) = 0, \quad s = 1, 2, \dots, \infty. \quad (6.10)$$

Dăm exemple de observabile pentru sistemul celor două particule.

Observabilelor de poziție ale fiecărei particule, notate x_1, y_1, z_1 pentru particula 1 și x_2, y_2, z_2 pentru particula 2, le corespund, ca și în cazul unei particule, operatori multiplicativi, notați X_1, Y_1, Z_1 , respectiv, X_2, Y_2, Z_2 , cu modul de acțiune

$$\mathbf{R}_1 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathbf{r}_1 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad \mathbf{R}_2 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathbf{r}_2 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (6.11)$$

Observabile de poziție de interes care se referă la acest sistem sunt coordonatele centrului de masă și coordonatele relative ale unei particule față de cealaltă

$$\mathbf{r}_{\text{CM}} \equiv \frac{M_1 \mathbf{r}_1 + M_2 \mathbf{r}_2}{M}, \quad \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad M = M_1 + M_2. \quad (6.12)$$

Operatorii asociați se construiesc din operatorii pozițiilor individuale conform definițiilor precedente și, ca urmare, sunt și ei multiplicativi.

Componentelor impulsurilor individuale le corespund operatorii

$$\mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{P}_1 = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}_1}, \quad \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{P}_2 = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}_2}. \quad (6.13)$$

Observabile de impuls ale sistemului sunt impulsul total $\mathbf{p}_t = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$ și impulsul relativ $\mathbf{p}_{\text{rel}}$. Acesta din urmă, definit în mecanica clasică prin $\mu(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$, unde μ este masa redusă, $\mu = M_1 M_2 / M$, se exprimă cu ajutorul impulsurilor individuale ca

$$\mathbf{p}_{\text{rel}} = \frac{M_2}{M} \mathbf{p}_1 - \frac{M_1}{M} \mathbf{p}_2. \quad (6.14)$$

Operatorii atașați impulsului total și impulsului relativ au expresii simple în coordonatele centrului de masă și ale poziției relative. Stabilim acum aceste expresii. În acest scop, transcriem întâi operatorii atașați impulsurilor individuale. Folosim

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial x_{\text{CM}}}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_{\text{CM}}} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{M_1}{M} \frac{\partial}{\partial x_{\text{CM}}} + \frac{\partial}{\partial x}, \quad (6.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial x_{\text{CM}}}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_{\text{CM}}} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{M_2}{M} \frac{\partial}{\partial x_{\text{CM}}} - \frac{\partial}{\partial x} \quad (6.16)$$

și obținem

$$\begin{aligned}(p_t)_x &\rightarrow -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_2} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{CM}} \equiv (P_t)_x , \\ (p_{rel})_x &\rightarrow -i\hbar \left(\frac{M_2}{M} \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{M_1}{M} \frac{\partial}{\partial x_2} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \equiv (P_{rel})_x .\end{aligned}$$

Pe scurt, avem

$$\mathbf{p}_t \rightarrow \mathbf{P}_t = -i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_{CM}} , \quad \mathbf{p}_{rel} \rightarrow \mathbf{P}_{rel} = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} . \quad (6.17)$$

Momentelor cinetice orbitale individuale le sunt asociați operatorii notați $\mathbf{L}_1$ și $\mathbf{L}_2$,

$$\mathbf{l}_1 \rightarrow \mathbf{L}_1 = \mathbf{R}_1 \times \mathbf{P}_1 , \quad \mathbf{l}_2 \rightarrow \mathbf{L}_2 = \mathbf{R}_2 \times \mathbf{P}_2 , \quad (6.18)$$

iar momentului cinetic total operatorul $\mathbf{L}$,

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \rightarrow \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 = \mathbf{r}_{CM} \times \mathbf{P}_t + \mathbf{r} \times \mathbf{p}_{rel} . \quad (6.19)$$

Exercițiu. Verificați valabilitatea ultimei egalități.

6.3 Postulatul III (postulatul valorii medii)

Valoarea medie a unei observabile $\mathcal{A}$ în starea descrisă de funcție de stare Ψ se calculează după formula

$$\overline{\mathcal{A}} = (\Psi, \mathcal{A} \Psi) . \quad (6.20)$$

La fel ca în cazurile particulare ale unor observabile studiate pentru o particulă (impuls, energie, moment cinetic orbital), din analiza formulei valorii medii extragem legea statistică pentru observabila respectivă.

În acest scop, dezvoltăm funcția de stare după sistemul ortonormat și complet de funcții al operatorului asociat observabilei pentru care vrem să extragem legea statistică

$$\Psi(\dots, t) = \sum_n \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) v_{nj}(\dots) + \int_a \sum_{s=1}^{\infty} c_s(a; t) v_s(a; \dots) da , \quad (6.21)$$

$$c_{nj}(t) = (v_{nj}, \Psi(t)) , \quad c_s(a; t) = (v_s(a), \Psi(t)) . \quad (6.22)$$

Coefficienții dezvoltării au fost obținuți pe baza proprietăților de ortonormare ale funcțiilor proprii.

Exprimăm întâi condiția de normare a funcției de stare. În cazul dezvoltării unei funcții după un sistem ortonormat complet numărabil de funcții, suma modulelor pătrate ale coeficienților dezvoltării este egală cu produsul scalar al funcției cu ea însăși. În cazul de față este valabilă o relație asemănătoare. Într-adevăr, folosind dezvoltarea funcției de stare în factorul al doilea al produsului scalar (Ψ, Ψ) și schimbând apoi ordinea operațiilor de sumare cu operația de produs scalar, avem

$$(\Psi, \Psi) = \sum_n \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) (\Psi, v_{nj}) + \int_a \sum_{s=1}^{\infty} c_s(a; t) (\Psi, v_s(a)) da .$$

Produsele scalare care apar acum sunt tocmai complex-conjugatelor coeficienților dezvoltării (6.21). Ca urmare, normarea funcției de stare conduce la

$$\sum_n \sum_{j=1}^{g_n} |c_{nj}(t)|^2 + \int_a \sum_{s=1}^{\infty} |c_s(a; t)|^2 da = 1 . \quad (6.23)$$

Transformăm apoi expresia mediei. Aplicăm întâi operatorul A funcției de stare redată prin dezvoltarea (6.21). Operatorul fiind liniar trece de sume și de integrală, trece de coeficienții dezvoltării și ajunge să se aplice funcțiilor sale proprii, cu rezultatul

$$A \Psi(\dots) = \sum_n \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) a_n v_{nj}(\dots) + \int_a \sum_{s=1}^{\infty} c_s(a; t) a v_s(a; \dots) da . \quad (6.24)$$

În continuare, înlocuim al doilea factor al produsului scalar $(\Psi, A\Psi)$ cu dezvoltarea precedentă și ținem seama de liniaritatea produsului scalar în acest factor. Obținem astfel

$$(\Psi, A\Psi) = \sum_n \sum_{j=1}^{g_n} c_{nj}(t) a_n (\Psi, v_{nj}) + \int_a \sum_{s=1}^{\infty} c_s(a; t) a (\Psi, v_s(a)) da .$$

Ca și în cazul precedent, produsele scalare care apar în termenii sumelor nu sunt altceva decât complex-conjugații coeficienților dezvoltării (6.21), astfel încât avem

$$(\Psi, A\Psi) = \sum_n \sum_{j=1}^{g_n} a_n |c_{nj}(t)|^2 + \int_a \sum_{s=1}^{\infty} a |c_s(a; t)|^2 da$$

sau

$$\overline{A}(t) = \sum_n a_n p_n(t) + \int_a a dp(a, t), \quad (6.25)$$

unde am folosit notațiile

$$p_n(t) \equiv \sum_{j=1}^{g_n} |c_{nj}(t)|^2, \quad dp(a, t) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} |c_s(a; t)|^2 da. \quad (6.26)$$

Formula (6.25) are structura unei valori medii: valorile posibile pentru observabilă apar înmulțite cu cantitățile pozitive p_n și dp pe care apare firesc să le interpretăm ca fiind probabilități, dacă avem în vedere și că în noile notații condiția de normare se transcrie

$$\sum_n p_n(t) + \int_a dp(a, t) = 1, \quad (6.27)$$

deci exprimă condiția de normare a probabilităților.

Calculul precedent ne-a condus spre legea statistică pentru o observabilă A oarecare, arătând cum se extrag, din funcția de stare, probabilitățile de realizare ale diferitelor valori posibile pentru observabilă la o măsurare a acesteia. Redăm în detaliu rezultatul obținut:

În starea descrisă de o funcție de stare Ψ , la o măsurare a observabilei A , la momentul t , probabilitatea de realizare a unui rezultat coincidând cu valoarea proprie a_n din spectrul discret este

$$p_n(t) = \sum_{j=1}^{g_n} |(v_{nj}, \Psi(t))|^2, \quad (6.28)$$

unde v_{nj} sunt funcții proprii ale operatorului A asociat observabilei A , normate și ortogonale, care corespund toate valorii proprii considerate,

$$A v_{nj}(\dots) = a_n v_{nj}(\dots), \quad (v_{nj}, v_{n'j'}) = \delta_{nn'} \delta_{jj'}, \\ j = 1, \dots, g_n, \quad j' = 1, \dots, g_{n'}, \quad (6.29)$$

iar probabilitatea de realizare a unui rezultat situat în vecinătatea da a unei valori proprii a , din spectrul continuu este

$$dp(a, t) = \sum_{s=1}^{\infty} |(v_s, \Psi(t))|^2 da, \quad (6.30)$$

unde $v_s(a)$ sunt funcții proprii ale operatorului A , toate atașate valorii proprii a

$$A v_s(a; \dots) = a v_s(a; \dots), \quad (6.31)$$

ortogonale și normate în sens generalizat în scara valorii proprii a

$$(v_s(a), v_{s'}(a')) = \delta(a - a') \delta_{ss'}. \quad (6.32)$$

Observație. Unii autori prezintă ca postulat legea statistică pe care tocmai am exprimat-o. În acest caz, formula de calcul a valorii medii apare ca o consecință. Postulatul valorii medii este numit și postulatul interpretării statistice.

Exercițiu. Justificați formula (6.20), pornind de la definiția mediei (6.25) și admitând expresiile (6.26) pentru probabilități.

Pentru fixarea mecanismului de extragere a legii statistice a unei observabile descris anterior, considerăm cazul unei particule în mișcare pe o axă și ne referim la observabila impulsului. Conform celor discutate în §4.4, valorile proprii ale operatorului impulsului, notate p_x , formează un spectru continuu întins de la $-\infty$ la ∞ și sunt nedegenerate, iar funcțiile proprii $u(p_x; x)$ au expresia (2.40) și sunt ortonormate în sens generalizat în scara impulsului, deci a valorii proprii la care corespund. Dezvoltarea funcției de stare după sistemul complet de funcții proprii ale impulsului este totuna cu dezvoltarea funcției în integrală Fourier, proprietate semnalată în cazul tridimensional,

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right) dp_x = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x, t) u(p_x; x) dp_x. \quad (6.33)$$

Avem corespondența de la notațiile generale la cele de aici

$$a \rightarrow p_x, \quad v_s(a; x) \rightarrow u(p_x; x), \quad c_s(a; t) \rightarrow \Phi(p_x; t).$$

Indicele s lipsește pentru că valorile proprii sunt aici nedegenerate. Aplicând regula extrasă din enunțul postulatului al III-lea, aflăm că $|\Phi(p_x; t)|^2 dp_x$ este probabilitatea ca la măsurarea impulsului la momentul t să găsim un rezultat în intervalul $(p_x, p_x + dp_x)$.

În cazul tridimensional legile statistice deja admise pentru densitatea de probabilitate de localizare și distribuția în impulsuri se referă fiecare la măsurarea simultană a trei observabile. Postulatul al treilea se adaptează cu ușurință acestui caz. Afirmăm acum și vom arăta în volumul al doilea că amândouă legile amintite se încadrează în

enunțul general al postulatului al treilea. Pentru justificare este necesar să aplicăm schema de lucru în cazul în care i) indicele care descrie degenerarea valorilor proprii din continuu se schimbă și el continuu; ii) în locul valorii proprii folosim ca indice o mărime cu care ea se află în corespondență biunivocă.

În cazul a două particule, aplicarea postulatului al treilea, arată că sunt valabile următoarele legi statistice:

– mărimea $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ reprezintă probabilitatea ca la momentul t să găsim particula 1 în elementul de volum $dV_1 \equiv d\mathbf{r}_1$ simultan cu particula 2 în elementul de volum $dV_2 \equiv d\mathbf{r}_2$. Atunci, densitatea de probabilitate de localizare pentru particula 1 este

$$dp = \left[\int_{\mathbf{r}_2} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_2 \right] d\mathbf{r}_1, \quad (6.34)$$

– mărimea $|\Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)|^2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2$, unde $\Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$ este transformata Fourier a funcției de stare, reprezintă probabilitatea ca la momentul t să găsim impulsul particulei 1 în $d\mathbf{p}_1$ simultan cu impulsul particulei 2 în $d\mathbf{p}_2$.

Legile enunțate sunt o extindere firească a celor valabile în cazul unei particule.

6.4 Postulatul IV (postulatul evoluției temporale)

Pentru orice sistem cuantic există un operator liniar și autoadjunct $\mathcal{H}$, numit operatorul hamiltonian, astfel încât orice funcție de stare ascultă de ecuația diferențială de ordinul întâi în raport cu timpul

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\dots, t)}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi(\dots, t). \quad (6.35)$$

Ori de câte ori este posibil, operatorul hamiltonian este construit pornind de la funcția lui Hamilton corespunzătoare sistemului în cazul clasic.

Dacă sistemul evoluează în condiții externe independente de timp, caz în care are sens observabila energie, operatorul hamiltonian coincide cu operatorul energiei H .

Ecuatia de evoluție pentru vectorii de stare este numită ecuația Schrödinger generalizată sau pur și simplu ecuația Schrödinger temporală, ca în cazul unei particule.

N.B. Hamiltonianul nu conține derivate în raport cu timpul.

Principalele *consecințe* ale postulatului al IV-lea, evidențiate în Cap. 3 în cazul unei particule, rămân adevărate:

- i) funcția de stare este unic determinată la orice moment de timp, dacă este cunoscută la un moment inițial,
- ii) orice combinație liniară de funcții care sunt soluții ale ecuației Schrödinger temporale este soluție a ecuației,
- iii) produsul scalar a două funcții care ascultă de ecuația Schrödinger temporală este independent de timp.

Justificarea proprietăților se face prin același tip de raționament sau calcul ca în cazul unei particule.

Proprietatea iii) dă sens cerinței ca funcția de stare să fie normată la orice moment de timp, cerință exprimată de postulatul stării.

În *cazul static* (condiții externe independente de timp) are sens observabila energie și postulatul IV afirmă că operatorul hamiltonian este totuna cu operatorul asociat energiei. Ca și în cazul unei particule, aplicarea postulatului al III-lea pentru observabila energie arată că *statistica energiei este independentă de timp*. Amintim că în acest scop este necesar să facem apel la dezvoltarea funcției de stare după funcțiile proprii ale energiei și la ecuația de evoluție care precizează dependența de timp a coeficienților acestei dezvoltări (vezi §3.9.2-3). De asemenea, în cazul static sunt definite *stările staționare*, ca stări particulare descrise de funcții cu structura

$$\Psi_{\text{st}}(\dots, t) = u_{E_m}(\dots) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m t\right), \quad (6.36)$$

unde E_m este o valoare proprie din porțiunea de spectru discret al energiei, iar u_{E_m} este o funcție proprie atașată. În aceste stări energia are o valoare bine determinată, egală cu E_m . Factorul temporal asigură evoluția conform ecuației Schrödinger temporale.

Pentru sistemul de două particule, supuse unor forțe conservative, funcția lui Hamilton, totuna cu energia sistemului, este

$$E = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2M_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2M_2} + V_1(\mathbf{r}_1) + V_2(\mathbf{r}_2) + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (6.37)$$

Energiile potențiale V_1 și V_2 reprezintă acțiunea unor câmpuri externe asupra particulelor, iar energia potențială V corespunde interacției dintre particule și este funcție doar de distanța dintre particule. Pentru sistemul de particule izolat de lumea exterioară termenii V_1 și V_2 lipsesc.

Inlocuind variabilele de poziție și impuls cu operatorii asociați, se obține astfel pentru operatorul energiei

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + V_1(\mathbf{r}_1) + V_1(\mathbf{r}_2) + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (6.38)$$

În cele ce urmează urmărim consecințe generale importante ale postulatelor mecanicii cuantice.

6.5 Stări cu valoare bine determinată (certă) pentru o observabilă

Prezentăm acum o clasă particulară de stări, a căror existență este importantă pentru înțelegerea și aplicarea mecanicii cuantice.

Pornim de la constatarea că postulatul al treilea nu exclude posibilitatea ca la un moment dat t_0 probabilitatea de realizare la măsurarea unei observabile $\mathcal{A}$ a unui rezultat coinzând cu o anumită valoare proprie a_m să fie egală cu 1, adică este posibil să avem *certitudinea* că rezultatul obținut în urma măsurătorii este a_m . Pentru a vedea în ce condiții se realizează situația descrisă, vom porni de la ipoteza că valoarea proprie a_m se află în spectrul discret. Ipoteza

$$p_m(t_0) = 1.$$

aduce după sine anularea probabilităților pentru alte rezultate,

$$p_n(t_0) = 0, \quad n \neq m, \quad dp(a, t_0) = 0.$$

Dacă avem în vedere expresia generală (6.26) a probabilităților de realizare a diferitelor rezultate posibile la măsurătoare, deducem

$$c_{nj}(t_0) = 0, \quad n \neq m, \quad c_s(a; t_0) = 0$$

și

$$\sum_{j=1}^{g_m} |c_{mj}|^2 = 1,$$

deci diferiți de zero ar putea fi doar coeficienții care au primul indice egal cu m , valoare care desemnează rezultatul care se obține cu certitudine. Pentru funcția de stare la momentul t_0 rezultă

$$\Psi(\dots, t_0) = \sum_{j=1}^{g_m} c_{mj}(t_0) v_{mj}(\dots), \quad (6.39)$$

adică faptul că ea este o combinație *numai de* funcții proprii ale operatorului A asociate valorii proprii care se realizează cu certitudine. Avem atunci

$$A \Psi(\dots, t_0) = a_m \Psi(\dots, t_0), \quad (6.40)$$

deci funcția de stare la momentul t_0 este funcție proprie a operatorului A .

Starea descrisă anterior prin proprietatea $p_m(t_0) = 1$ se numește *stare cu valoare bine determinată pentru observabila A* . Proprietatea (6.40) apare ca o *condiție necesară* pentru ca funcția Ψ să descrie o asemenea stare.

Să arătăm că proprietatea (6.40) este și o *condiție suficientă*. Într-adevăr, dacă funcția de undă este funcție proprie a operatorului asociat observabilei A pentru valoarea proprie a_m , ea are obligatoriu structura (6.39), iar condiția de normare a ei,

$$\sum_{j=1}^{g_m} |c_{mj}|^2 = 1,$$

este totuna cu $p_m(t_0) = 1$. Rezultă anularea coeficienților care nu apar în (6.39) și, evident, a tuturor probabilităților, afară de $p_m(t_0)$.

Observații.

1) valoarea proprie a_m trebuie să aparțină spectrului discret, deoarece funcția de stare nu poate coincide cu o funcție proprie asociată unei valori proprii din spectrul continuu care este o funcție nenormabilă. Rezultă că o observabilă cu spectru în întregime continuu nu poate avea niciodată o valoare bine determinată ;

2) în urma evoluției în timp funcția de stare își poate pierde caracterul de stare cu valoare bine determinată pentru o observabilă.

În cazul particulei în câmp de forțe conservativ, am întâlnit stările ei staționare, totuna cu stări de energie bine determinată. Pentru un sistem cuantic oarecare, aflat în condiții independente de timp, condiții în care are sens observabila energie și când, conform postulatului al patrulea, operatorul energiei joacă și rolul operatorului hamiltonian, am definit în §6.4 stările staționare, ca stări descrise de funcțiile de stare particulare (6.36), adică de produsul dintre o funcție proprie a energiei atașată valorii E_m și un factor temporal care asigură evoluția conform ecuației Schrödinger temporale. Funcția de undă a unei stări staționare verifică ecuația

$$H \Psi_{st}(\dots, t) = E_m \Psi_{st}(\dots, t) \quad (6.41)$$

la orice moment de timp. Aceasta arată că, spre deosebire de situația unei observabile oarecare, în cazul energiei stările de energie bine determinată își păstrează indefinit caracterul.

6.6 Abaterea standard

Fie o observabilă $\mathcal{A}$, cu operatorul asociat A , și fie $\bar{A}$ valoarea medie a a observabilei într-o stare dată. Abaterea de la medie este și ea o observabilă, iar operatorul asociat este

$$\delta \mathcal{A} \equiv A - \bar{A} I, \quad (6.42)$$

unde I este operatorul unitate pe care de obicei îl vom omite. Valoarea medie a acestui operator este, ca întotdeauna, egală cu zero, după cum ne arată și calculul (necesitar, prezentat doar ca exercițiu) efectuat cu ajutorul formulei mediei din cazul mecanicii cuantice,

$$\overline{\delta \mathcal{A}} = (\Psi, (A - \bar{A})\Psi) = (\Psi, A\Psi) - \bar{A}(\Psi, \Psi) = \bar{A} - \bar{A} = 0.$$

O mărime interesantă este pătratul abaterii de la medie sau *abaterea pătratică*, cu operatorul asociat

$$(\delta \mathcal{A})^2 \equiv (A - \bar{A})^2 = A^2 - 2\bar{A}A + (\bar{A})^2. \quad (6.43)$$

Valoarea medie a acestei mărimi este *abaterea pătratică medie*, iar rădăcina pătrată din ea este *abaterea standard*,

$$\Delta \mathcal{A} = \sqrt{(\delta \mathcal{A})^2}. \quad (6.44)$$

Este adevărată, ca întotdeauna, egalitatea

$$\overline{(\delta \mathcal{A})^2} = \overline{A^2} - (\bar{A})^2, \quad (6.45)$$

după cum putem verifica direct (numai ca exercițiu, altfel necesar!) pe baza expresiei (6.43) pentru operatorul abaterii pătratice

$$\begin{aligned} \overline{(\delta \mathcal{A})^2} &= (\Psi, [A^2 - 2\bar{A}A + (\bar{A})^2]\Psi) = (\Psi, A^2\Psi) - 2\bar{A}(\Psi, A\Psi) + (\bar{A})^2(\Psi, \Psi) \\ &= \overline{A^2} - 2(\bar{A})^2 + (\bar{A})^2 = \overline{A^2} - (\bar{A})^2. \end{aligned}$$

Abaterea pătratică medie a unei observabile se schimbă în timp și valoarea ei ne dă informații despre statistica observabilei. Valorile ei mici sunt asociate cu situația în care valorile realizabile cu probabilitate apreciabilă sunt valorile apropiate de valoarea medie (vezi Anexa A).

Să constatăm că abaterea pătratică medie se scrie ca produsul scalar al unei funcții cu ea însăși

$$\overline{(\delta \mathcal{A})^2} = (\Psi, (A - \overline{\mathcal{A}})^2 \Psi) = ((A - \overline{\mathcal{A}}) \Psi, (A - \overline{\mathcal{A}}) \Psi) . \quad (6.46)$$

Am folosit faptul că operatorul abaterii de la medie este autoadjunct.

Justificăm acum afirmația: Condiția necesară și suficientă ca abaterea standard să se anuleze la un moment dat este ca funcția de stare să fie funcție proprie a operatorului asociat observabilei.

Să presupunem că funcția de stare este la un moment dat funcție proprie a operatorului asociat observabilei

$$A \Psi(t_0) = a_m \Psi(t_0) .$$

Ipoteza are sens dacă valoarea proprie asociată aparține spectrului discret, deoarece în cazul unei valori proprii din spectrul continuu funcțiile proprii nu sunt normabile. În starea considerată avem

$$\overline{\mathcal{A}}(t_0) = (\Psi(t_0), A \Psi(t_0)) = a_m , \quad \overline{\mathcal{A}^2}(t_0) = (\Psi(t_0), A^2 \Psi(t_0)) = a_m^2 \rightarrow \Delta \mathcal{A} = 0 .$$

Invers, să presupunem că la un moment dat $\overline{(\delta \mathcal{A})^2}(t_0) = 0$. Relația (6.46) arată că anularea abaterii pătratice medii aduce după sine anularea funcției $(A - \overline{\mathcal{A}}) \Psi(t_0)$, adică

$$A \Psi(t_0) = \overline{\mathcal{A}} \Psi(t_0) ,$$

ceea ce arată că funcția de stare la acel moment este funcție proprie a operatorului asociat observabilei.

N. B. Rezultatul pe care tocmai l-am demonstrat este în întregime echivalent cu cel stabilit în §6.5 și deci putea fi afirmat fără demonstrație deoarece stările în care abaterea standard se anulează sunt stările în care observabila ia cu certitudine o singură valoare, adică *stările cu valoare bine determinată pentru o observabilă*.

6.7 Variația în timp a valorii medii

Dat fiind un operator B acționând asupra funcțiilor din spațiul stărilor asociat unui sistem fizic oarecare și o stare descrisă de funcția Ψ , se asociază operatorului un număr, notat $\overline{B}$, definit prin

$$\overline{B}(t) \equiv (\Psi(t), B \Psi(t)) \equiv \langle \Psi(t) | B | \Psi(t) \rangle , \quad (6.47)$$

numit *media operatorului* B în starea respectivă.

Dacă operatorul este asociat unei observabile B , expresia precedentă reprezintă valoarea medie a observabilei în starea respectivă, notată până acum cu $\bar{B}$. Rezultă

$$\bar{B} \equiv \overline{B} \quad \text{pentru o observabilă.} \quad (6.48)$$

În acest caz este deci vorba de o singură mărime pentru care folosim o notație sau cealaltă. Evident că dacă operatorul nu este asociat unei observabile, întâlnim numai notația (6.47).

Arătăm acum că pe baza ecuației Schrödinger generalizate rezultă o expresie compactă pentru derivata în raport cu timpul a unei valori medii. Pornim de la expresia mediei și derivăm în raport cu timpul, având în vedere că și operatorul ar putea depinde de timp,

$$\frac{d}{dt} \bar{A} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}, A \Psi \right) + \left(\Psi, A \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) + \left(\Psi, \frac{\partial A}{\partial t} \Psi \right).$$

Ultimul termen nu apare dacă operatorul A nu depinde explicit de timp. Derivata unui operator $\frac{\partial A}{\partial t}$ este un operator care se definește, prin analogie cu cazul funcțiilor, prin

$$\frac{\partial A}{\partial t} \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{A(t + \Delta t) - A(t)}{\Delta t}. \quad (6.49)$$

Folosind ecuația Schrödinger și conjugata ei complexă, avem

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

Apoi, pentru că operatorul $\mathcal{H}$ este autoadjunct, avem

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

sau

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

În ultimul termen am recunoscut, pe baza definiției (6.47), valoarea medie a operatorului $\frac{\partial A}{\partial t}$. Însă și în primul termen apare o valoare medie, a operatorului comutator al operatorilor A și $\mathcal{H}$, astfel încât am stabilit rezultatul

$$\frac{d}{dt} \bar{A} = \frac{1}{i\hbar} \overline{[A, \mathcal{H}]} + \overline{\frac{\partial A}{\partial t}}. \quad (6.50)$$

Dacă operatorul $\mathcal{A}$ este asociat unei observabile, relația precedentă exprimă *legea de evoluție pentru valoarea medie a unei observabile*.

Relația demonstrată amintește de rezultatul mecanicii clasice pentru derivata în raport cu timpul a unei funcții f depinzând de mulțimea variabilelor canonice p și q ale unui sistem mecanic și de timp,

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, \mathcal{H}_{cl}\}, \quad (6.51)$$

unde $\{f, \mathcal{H}_{cl}\}$ este paranteza lui Poisson dintre funcția f și funcția clasică a lui Hamilton.

Exercițiu: Arătați că prin particularizarea relației (6.50) pentru observabilele poziție și impuls ale particulei în câmp de forțe care derivă din potențial se obțin teoremele lui Ehrenfest.

6.8 Relațiile de nedeterminare

Demonstrăm întâi o *inegalitate ajutătoare*.

Fie doi operatori liniari și autoadjuncți F și G și o stare descrisă de funcția Ψ . Demonstrăm valabilitatea inegalității

$$\overline{F^2} \overline{G^2} \geq \frac{1}{4} |\overline{[F, G]}|^2, \quad (6.52)$$

referitoare la mediile pătratelor operatorilor considerați.

Inegalitatea rezultă prin particularizarea inegalității Schwartz-Cauchy,

$$|(\Psi_1, \Psi_2)|^2 \leq (\Psi_1, \Psi_1) (\Psi_2, \Psi_2), \quad (6.53)$$

pentru $\Psi_1 = F \Psi$ și $\Psi_2 = G \Psi$, caz în care

$$(\Psi_1, \Psi_1) = (F \Psi, F \Psi) = (\Psi, F^2 \Psi) = \overline{F^2}, \quad (\Psi_2, \Psi_2) = \overline{G^2},$$

iar

$$(\Psi_1, \Psi_2) = (F \Psi, G \Psi) = (\Psi, F G \Psi) = \overline{F G},$$

deci avem

$$\overline{F^2} \overline{G^2} \geq |\overline{F G}|^2.$$

Dar modulul pătrat al unei mărimi este la rândul său mai mare decât modulul pătrat al părții imaginare a acelei mărimi, astfel încât

$$\overline{F^2} \overline{G^2} \geq |\operatorname{Im}(\overline{F G})|^2. \quad (6.54)$$

În cazul nostru,

$$\operatorname{Im} (\overline{FG}) = \frac{1}{2i} [(\Psi, FG\Psi) - (\Psi, FG\Psi)^*] = \frac{1}{2i} [(\Psi, FG\Psi) - (FG\Psi, \Psi)].$$

În ultimul termen, mutăm pe rând operatorii autoadjuncți F și G asupra celei de a doua funcții, cu rezultatul

$$\operatorname{Im} (\overline{FG}) = \frac{1}{2i} [(\Psi, FG\Psi) - (\Psi, GF\Psi)] = \frac{1}{2i} (\Psi, [F, G]\Psi) = \frac{1}{2i} \overline{[F, G]}.$$

Atunci, revenind la (6.54), rezultă inegalitatea (6.52).

Observăm că semnul egal în inegalitatea Schwartz-Cauchy se realizează dacă și numai dacă funcțiile Ψ_1 și Ψ_2 sunt liniar-dependente, adică dacă funcția de stare cu care sunt calculate valorile medii are proprietatea,

$$F\Psi + \alpha G\Psi = 0,$$

cu α o constantă.

6.8.1 Demonstrația relației de nedeterminare pentru o pereche de observabile oarecare

Considerăm două observabile A și B , cu operatorii asociați A și B , și fie $\overline{A}$ și $\overline{B}$ valorile lor medii într-o stare dată. Vom aplica inegalitatea (6.52) pentru F și G operatorii abaterii de la medie ai celor două observabile considerate

$$F = A - \overline{A}, \quad G = B - \overline{B}.$$

Mediile pătratelor lor sunt tocmai abaterile pătratice medii, iar comutatorul operatorilor F și G coincide cu comutatorul operatorilor A și B ,

$$[F, G] = [A - \overline{A}, B - \overline{B}] = [A, B].$$

Atunci inegalitatea (6.52) ne dă

$$(\overline{\delta A})^2 (\overline{\delta B})^2 \geq \frac{1}{4} |\overline{[A, B]}|^2. \quad (6.55)$$

Dacă extragem radicalul din cei doi membri ai inegalității precedente obținem

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\overline{[A, B]}|. \quad (6.56)$$

Inegalitatea (6.56) reprezintă relația de nedeterminare sau de incertitudine pentru perechea de observabile oarecare $\mathcal{A}$ și $\mathcal{B}$.

Parcurgând cu $\mathcal{A}$ și $\mathcal{B}$ diferitele observabile ale unui sistem cuantic, obținem diferite relații de incertitudine particulare. Ele sunt inegalități de care ascultă, conform mecanicii cuantice, produsul abaterilor standard a două observabile la același moment de timp.

Cel mai cunoscut este cazul observabilelor poziție și impuls pentru o particulă. Luând $\mathcal{A} = x$ și $\mathcal{B} = p_x$, cum $[X, P_x] = i\hbar$, obținem *relația de incertitudine*

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (6.57)$$

care poartă numele lui *Heisenberg*. În schimb,

$$\Delta x \Delta p_y \geq 0, \quad (6.58)$$

ceea ce, luată în considerație singură, nu reprezintă nici o îngrădire asupra celor două abateri standard.

Revenind la cazul general, pentru două observabile date întâlnim una din următoarele două posibilități:

$$\text{a) } [A, B] \neq 0, \quad \text{b) } [A, B] = 0.$$

În *primul caz* cele două *observabile* sunt *incompatibile*. În acest caz, în orice stare în care media comutatorului operatorilor asociați observabilelor este diferită de zero, relația de nedeterminare reprezintă o restricție asupra valorilor celor două abateri standard: ele nu pot fi amândouă oricât de mici, cu cât ia una o valoare mai mică, cu atât cealaltă ia o valoare mai mare.

În *al doilea caz* cele două *observabile* sunt *compatibile*. În acest caz relația de nedeterminare se reduce la $\Delta A \Delta B \geq 0$, ceea ce nu reprezintă o restricție, abaterile standard fiind mărimi nenegative. Chiar dacă observabilele sunt compatibile, într-o stare oarecare, la un moment dat, avem de obicei $\Delta A \neq 0$ și $\Delta B \neq 0$. Sunt însă admise și posibilitățile:

$$\text{i) } \Delta A = 0 \text{ și } \Delta B \neq 0, \quad \text{ii) } \Delta A \neq 0 \text{ și } \Delta B = 0, \quad \text{iii) } \Delta A = 0 \text{ și } \Delta B = 0.$$

Cazul i) corespunde unei stări cu valoare bine determinată pentru observabila $\mathcal{A}$. Așa cum știm, operatorul $\mathcal{A}$ trebuie să aibă spectru discret sau mixt, iar funcția de stare la momentul respectiv trebuie să asculte de ecuația

$$\mathcal{A} \Psi(t_0) = a_m \Psi(t_0),$$

cu a_m valoare proprie din spectrul discret.

În cazul ii) sunt valabile afirmațiile din cazul i) cu $A \rightarrow B$.

În cazul al treilea, în care amândouă observabilele au valori bine determinate la momentul considerat, funcția de stare la acel moment trebuie să fie o funcție proprie pentru amândoi operatorii A și B . Acest lucru este posibil deoarece, conform teoremei referitoare la două observabile compatibile, cei doi operatori admit un sistem complet comun de funcții proprii. Observabilele A și B trebuie să aibă fiecare o porțiune de spectru discret pentru realizarea acestui ultim caz.

Valabilitatea relațiilor de nedeterminare poate fi verificată prin măsurători efectuate asupra unui colectiv statistic. Deoarece în urma măsurătorii starea se modifică, aspect pe care îl vom discuta o dată cu postulatul măsurătorii, măsurarea celor două observabile trebuie efectuată pe exemplare diferite ale colectivului statistic.

6.8.2 Relația de nedeterminare energie-timp

Facultativ

Relația de nedeterminare energie-timp este valabilă pentru un sistem aflat în condiții independente de timp și este o consecință a relațiilor de nedeterminare scrise pentru perechile de observabile formate din energie și orice altă observabilă independentă de timp.

Pentru un sistem aflat în condiții independente de timp (cazul static) are sens observabila energie, iar operatorul atașat H este tot una cu operatorul hamiltonian. Statistica energiei este independentă de timp.

Într-o stare caracterizată prin vectorul $|\Psi\rangle$, considerăm relația de nedeterminare pentru perechea de observabile energie (notată cu E) și o observabilă A independentă de timp,

$$\Delta A \Delta E \geq \frac{1}{2} |\overline{[A, H]}|. \quad (6.59)$$

Pe baza formulei pentru derivata în raport cu timpul a valorii medii (6.50), aplicată pentru o observabilă independentă de timp, avem

$$i\hbar \frac{d\overline{A}}{dt} = \overline{[A, H]},$$

de unde

$$\Delta A \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d\overline{A}}{dt} \right|$$

sau

$$\Delta E \frac{\Delta A}{\left| \frac{d\overline{A}}{dt} \right|} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (6.60)$$

Abaterea standard a energiei nu depinde de timp, în schimb ΔA depinde, în general. Mărimea

$$\tau_A = \frac{\Delta A}{\left| \frac{d\bar{A}}{dt} \right|} \quad (6.61)$$

este o mărime cu dimensiune de timp și caracterizează evoluția în timp a statisticii observabilei A în starea considerată.

Luând în considerare diferitele observabile ale unui sistem cuantic, se definește o mărime cu dimensiune de timp, notată τ , ca valoarea minimă a timpilor τ_A asociați diferitelor observabile,

$$\tau \equiv \{\text{minim } \tau_A\}_A. \quad (6.62)$$

Atunci, relația de incertitudine care impune restricția cea mai puternică pentru observabila energie este

$$\tau \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (6.63)$$

cunoscută sub denumirea de *relație de nedeterminare energie-timp*.

Intr-o stare staționară, energia fiind bine determinată, $\Delta E = 0$. Relația de nedeterminare cere ca τ să fie infinit, ceea ce se întâmplă, deoarece într-o stare staționară valoarea medie a oricărei observabile independente de timp nu depinde de timp.

Relația de incertitudine energie-timp are o semnificație diferită de a relațiilor de nedeterminare care sunt valabile pentru diferitele perechi de observabile. În legătură cu situații analizate în detaliu, dincolo de prezentarea de față, relația (6.63) capătă semnificații concrete, ca de exemplu:

i) ΔE – lărgimea unui nivel energetic excitat al unui sistem cuantic (atom, nucleu) și τ – viața medie a sistemului în starea excitată

ii) ΔE – precizia unei măsurători a energiei unui sistem și τ – timpul minim necesar măsurătorii.

6.9 Stări mixte

Experiența arată că statistica rezultată din măsurarea observabilelor unui sistem cuantic nu poate fi explicată întotdeauna cu ajutorul unei singure funcții de stare. Când acest lucru este posibil, se spune că starea este *pură*. În caz contrar, starea este *mixtă*. Descrierea unei stări mixte este posibilă cu ajutorul mai multor funcții de stare

$$\Psi_1(t, \dots), \Psi_2(t, \dots), \dots, \Psi_K(t, \dots) \quad (6.64)$$

și a unor *ponderi asociate*

$$\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_K, \quad 0 \leq \rho_j \leq 1, \quad j = 1, \dots, K. \quad (6.65)$$

Toate funcțiile îndeplinesc condițiile de regularitate și sunt normate, iar suma ponderilor este egală cu 1

$$(\Psi_j, \Psi_j) = 1, \quad j = 1, \dots, K, \quad \sum_{j=1}^K \rho_j = 1. \quad (6.66)$$

Cu notații folosite deja în cazul unei stări pure, enunțăm acum procedeul prin care mecanica cuantică prevede statistica rezultatelor obținute la măsurarea unei observabile într-o stare mixtă:

La măsurarea observabilei A efectuată la momentul t , în starea mixtă descrisă de vectorii de stare $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_K$, împreună cu ponderile asociate $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_K$, probabilitatea ca rezultatul să coincidă cu o valoare proprie a_n din spectrul discret este dată de

$$p_n(t) = \sum_{k=1}^K \rho_k \sum_{j=1}^{g_n} | (v_{nj}, \Psi_k) |^2, \quad (6.67)$$

iar probabilitatea ca rezultatul să se afle în intervalul $(a, a+da)$ din spectrul continuu este

$$dp(a, t) = \sum_{k=1}^K \rho_k \left[\sum_{s=1}^{\infty} | (v_s(a), \Psi_k) |^2 \right] da. \quad (6.68)$$

Pentru *valoarea medie*, calculată din valorile posibile și probabilitățile lor de realizare, se obține rezultatul

$$\overline{A}(t) = \sum_{k=1}^K \rho_k (\Psi_k, A \Psi_k). \quad (6.69)$$

Se vede că media într-o stare mixtă este o medie ponderată a valorilor medii $(\Psi_k, A \Psi_k)$ în stările pure pe care le-ar descrie fiecare din funcțiile de stare.

În cazul stărilor mixte se apelează la statistică de două ori. Prevederile legilor statistice inerente stărilor cuantice sunt combinate apoi cu ponderile atașate vectorilor de stare.

În lumina postulatului al III-lea un colectiv statistic atașat unei stări mixte descrise de K funcții de stare se comportă ca un amestec de colective statistice atașate unor stări pure, colectivul pur de indice k intrând în amestec într-o proporție egală cu ponderea asociată ρ_k .

Este important să distingem bine diferența dintre o stare mixtă, numită și *amestec de stări*, și o stare pură care poate fi *suprapunerea* altor stări.

Evoluția în timp a unei stări mixte rezultă din afirmațiile: i) fiecare din cele K funcții de stare ascultă de ecuația Schrödinger temporală; ii) ponderile nu depind de timp.

6.10 Limbajul matematic al mecanicii cuantice

În continuare vom adopta uneori o terminologie diferită de cea folosită în cazul particulei, adecvată cazului general. Vom folosi astfel expresiile, neutilizate până acum: spațiul stărilor, vector de stare și vector propriu al unui operator, norma vectorului de stare. Nu vom insista în nici un fel asupra aspectelor matematice legate de formalismul mecanicii cuantice, vom folosi doar o parte din limbajul acestuia.

Ajungem să vorbim despre spațiul stărilor observând că pentru orice sistem cuantic totalitatea funcțiilor de stare formează un spațiu liniar, infinit-dimensional și unitar¹. Se arată că acest spațiu poate fi pus în legătură cu un alt spațiu care este și complet, deci este un spațiu Hilbert. Acest din urmă spațiu este numit *spațiul stărilor*.

În cazul general, dar și în cazuri particulare, elementele spațiului stărilor vor fi numite *vectori*. Într-un spațiu unitar este definit un *produs scalar* al oricăror doi vectori. Produsul scalar al unui vector cu el însuși definește pătratul normei vectorului.

Soluțiile ecuației de valori proprii asociate unui operator vor fi desemnate ca vectori proprii ai operatorului.

În cazuri particulare, vom folosi, de obicei, terminologia cea mai adecvată în locul celei generale.

¹În cazul particulei fără spin este vorba de spațiul desemnat de matematicieni ca spațiul $\mathcal{L}^2$

Capitolul 7

MECANICA CUANTICĂ A PARTICULELOR CU SPIN $1/2$

În toate capitolele precedente sistemul fizic studiat a fost o particulă de masă M , fără spin. Ne îndreptăm acum atenția spre cazul în care particula are spin $1/2$. Vom defini întâi observabilele spinului, apoi vom aplica în mod direct postulatele mecanicii cuantice, așa cum le-am prezentat în Cap. 6. Prezentarea de față va fi văzută ca o extindere directă a formalismului de la particula fără spin la particula cu spin $1/2$.

7.1 Spinul particulelor

Masa și sarcina nu sunt singurele atribute intrinseci ale particulelor constitutive ale lumii atomice, electronul, protonul și neutronul. Ele, ca și majoritatea particulelor elementare, mai au încă două atribute intrinseci, *spinul* și *momentul magnetic propriu*. Ignorarea lor face indescifrabilă lumea nucleelor, atomilor și moleculelor. Întâi, experiența a pus în evidență existența unui moment magnetic propriu al electronului, așa cum vom discuta pe scurt în continuare. Pe măsura descoperirii lor, au fost evidențiate și atributele altor particule, stabile sau instabile.

Spinul este un moment cinetic intrinsec, adică un moment cinetic al particulei care nu este legat de mișcarea ei, pe care particula l-ar avea și în stare de repaus. Un analog la scară macroscopică ni-l oferă mișcarea de rotație a unui titirez ideal. Analogia nu a putut fi însă exploatată pentru o modelare a spinului. Acest aspect s-a dovedit până în prezent neesențial: imediat după descoperirea spinului electronului fizicienii au dezvoltat și au aplicat cu succes teoria cuantică a particulelor cu spin fără a face apel la un model pentru descrierea spinului.

7.1.1 Spinul electronului. Ipoteza Uhlenbeck-Goudsmit

Fizicienii O. Stern și W. Gerlach (1922) au efectuat o experiență (vezi cursul de Fizică Atomică) care și-a propus să afle dacă momentul cinetic orbital al unui atom (determinat de momentul cinetic orbital al electronilor) este o mărime cuantificată sau nu¹. Teoria cuantică veche propunea cuantificarea momentului cinetic orbital, valorile posibile pentru o componentă fiind multipli ai constantei Planck $\hbar$. Informații despre momentul cinetic puteau rezulta din măsurători ale momentului magnetic al atomului, având în vedere că în fizica clasică unei particule cu sarcina electrică q și masa M , aflate în mișcare și având momentul cinetic orbital l , îi este asociat momentul magnetic

$$\mathcal{M}_{\text{orb}} = \frac{q}{2M} l. \quad (7.1)$$

Relația exprimă cantitativ ideea conform căreia o particulă încărcată electric care execută o traiectorie închisă este echivalentă cu un circuit electric prin care trece curent și se comportă ca un mic magnet (cunoscut sub numele de foița lui Ampère). În experiența lui Stern-Gerlach se studiază devierea în vid a unui fascicul atomic de către un câmp magnetic neomogen, cu componenta cea mai intensă și neomogenitatea cea mai pronunțată de-a lungul unei direcții, notată aici Oz , perpendiculară pe direcția de mișcare a atomilor. În condițiile create, dacă atomul are un moment magnetic $\mathcal{M}$, asupra sa acționează o forță a cărei componentă de-a lungul direcției Oz este

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z} (\mathcal{M} \cdot \mathbf{B}) = \mathcal{M}_z \frac{\partial B_z}{\partial z},$$

iar celelalte componente sunt practic neglijabile. Forța determină mărimea devierii atomilor de la direcția inițială de mișcare, deviere care este înregistrată de o placă detectoare. Forța este nenulă și devierea are loc dacă $\mathcal{M}_z \neq 0$, iar măsurarea devierii ne dă informații despre $\mathcal{M}_z$.

Așa cum s-a menționat, la vremea experienței Stern-Gerlach momentul magnetic al unui atom era legat de momentele magnetice asociate mișcării orbitale a electronilor din atom, având ca punct de pornire relația (1), aplicată unui electron, deci cu $q = e < 0$ și $M = m_e$ (sarcina și masa electronului). Pentru un atom cu mai mulți electroni momentul cinetic orbital rezultă din adunarea momentelor cinetice orbitale ale electronilor.

În dispozitivul Stern-Gerlach atomii fasciculului intră în regiunea câmpului magnetic cu diferite orientări ale momentului magnetic, dacă nu se face o preparare specială a fasciculului. Răspunsul experienței ar fi putut fi:

¹La vremea efectuării experienței mecanica cuantică nu fusese elaborată, așa că fizicienii nu aveau cunoștințele prezentate în Cap. 5 !

i) fasciculul este nedeviat, dacă atomii nu au un moment magnetic (sau vin toți cu momentul magnetic orientat în planul perpendicular pe direcția neomogenității câmpului),

ii) atomii sunt deviați în așa fel încât o regiune de pe ecranul detector, centrată pe direcția inițială a fasciculului, este impresionată continuu, dacă momentul magnetic este nenul și nu este cuantificat,

iii) fasciculul atomic se despică în mai multe componente, atunci când componenta momentului magnetic după axa câmpului este cuantificată; pe baza teoriei cuantice vechi se aștepta în acest caz un număr impar de componente.

Rezultatul experienței lui Stern-Gerlach, efectuată cu atomi de argint, practic toți în starea fundamentală, a constituit o surpriză. Experiența a evidențiat despicarea fasciculului atomic în *două fascicule* și a condus la valori pentru M_z apropiate de cele calculate cu formula $\pm |e| \hbar / 2 m_e$. Rezultatul a fost surprinzător, deoarece, așa cum am menționat anterior, cel așteptat, pe baza teoriei cuantice vechi și a legăturii dintre momentul magnetic și momentul cinetic orbital al electronilor din atom, era o despicare a fasciculului într-un număr impar de componente, dacă acest moment magnetic este nenul și este cuantificat.

Rezultatul experienței a fost explicat mai târziu, o dată cu alte fapte experimentale, ca efectul Zeeman anomal sau rezultatul experienței Einstein-de Haas, și numeroase date ale spectroscopiei atomilor complecși, pe baza *ipotezei spinului electronului*, pe care o enunțăm în continuare.

În 1925 fizicienii olandezi *S. Goudsmit* și *G. E. Uhlenbeck*, au afirmat că pentru a descrie lumea atomică trebuie să presupunem că electronul are încă două atribute intrinseci, în afară de masă și sarcină:

1) *electronul are un moment cinetic intrinsec, $\mathcal{S}$ (spinul), de mărime constantă și a cărui componentă pe orice direcție ia numai valorile $\hbar/2$ și $-\hbar/2$,*

2) *electronul are un moment magnetic propriu $\mathcal{M}_s$ legat de spin prin relația*

$$\mathcal{M}_s = \frac{e}{m_e} \mathcal{S}, \quad e < 0. \quad (7.2)$$

Relația (7.2) se scrie, de obicei, ca

$$\mathcal{M}_s = \frac{e}{2 m_e} g_e \mathcal{S}, \quad g_e = 2. \quad (7.3)$$

Dacă se compară relația precedentă, de legătură dintre momentul magnetic propriu al electronului și spinul său, cu relația (7.1) dintre momentul magnetic asociat mișcării

orbitale și momentul cinetic orbital, se constată că în cazul spinului electronului factorul de proporționalitate este de două ori mai mare decât în cazul momentului cinetic orbital. Situația este descrisă ca o *anomalie magnetică a spinului*. Așa cum vom arăta într-un capitol viitor din partea a doua a cursului, valoarea 2 este prezisă de ecuația Dirac, ecuația de bază a mecanicii cuantice relativiste pentru descrierea electronilor.

În teoria cuantică a interacției electronilor cu radiația electromagnetică se arată că valoarea lui g_e nu este chiar 2. Rezultatul prezis de teorie,

$$g_e - 2 \approx \frac{\alpha}{2\pi}, \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx 1/137.036, \quad (7.4)$$

este confirmat experimental.

Ipoteza spinului electronului are numeroase confirmări experimentale, directe și indirecte. Este de neconceput fizica atomului sau fizica solidului fără considerarea spinului electronului. În marea majoritate a experiențelor electronul nu este liber, el este legat de atom, așa cum este în experiența lui Stern și Gerlach. Experiențe cu electroni liberi care confirmă existența spinului electronului au fost efectuate mult mai târziu.

În 1927 fizicianul W. Pauli a dezvoltat formalismul mecanicii cuantice nerelativiste pentru descrierea spinului 1/2.

Spinul electronului se adună cu momentul cinetic orbital al său pentru a da un moment cinetic total. De asemenea, momentele magnetice, propriu și orbital, se adună într-un moment magnetic total

$$\mathbf{j} \equiv \mathbf{l} + \mathbf{S}, \quad \mathbf{M} = \frac{e}{2m_e}\mathbf{l} + \frac{e}{m_e}\mathbf{S} = \frac{e}{2m_e}(\mathbf{l} + 2\mathbf{S}). \quad (7.5)$$

7.1.2 Spinul s

Experiența a evidențiat existența unui spin și a unui moment magnetic propriu și pentru alte particule decât electronii.

Prin definiție, o particulă are spinul s dacă ea are un moment cinetic propriu $\mathbf{S}$ a cărui componentă pe o axă oarecare nu ia decât valorile

$$-s\hbar, (-s+1)\hbar, \dots, (s-1)\hbar, s\hbar. \quad (7.6)$$

În natură se întâlnesc numai valori întregi sau semiîntregi pentru spin.

Între spin și momentul magnetic propriu al particulei există întotdeauna o relație de legătură care este redată de formula

$$\mathcal{M}_s = g \frac{|e|}{2M} \mathcal{S} = \gamma \mathcal{S}, \quad (7.7)$$

unde M este masa particulei. Factorul γ este numit *factor giromagnetic* al particulei.

Menționăm cazul câtorva particule elementare:

- protonul $s = 1/2$, $g_p = 5,59$
- neutronul $s = 1/2$, $g_n = -3,83$
- mezonul μ^- $s = 1/2$, $g_{\mu^-} = -2$.

De observat că neutronul, deși neutru din punct de vedere electric, are un moment magnetic propriu. Antiparticulele au același spin ca particulele, iar momentele magnetice proprii au aceeași mărime, dar factorii giromagnetici au semn contrar.

Particulele compuse (nuclee, atomi, molecule) au spini și momente magnetice proprii care rezultă din însumarea atributelor particulelor constituente, însumare făcută după regulile mecanicii cuantice. Pentru o particulă cu spin 1/2 modul în care se adună (compun) cele două momente cinetice, orbital și de spin, va fi prezentat în §7.3.

În cele ce urmează ne vom limita la cazul spinului 1/2; generalizarea formalismului la cazul unui spin oarecare se face fără dificultate.

7.2 Descrierea spinului 1/2 în mecanica cuantică

O dată cu existența spinului, observabilelor unei particule li se adaugă *observabile noi*, componentele spinului. Despre acestea ipoteza spinului face afirmații precise: ele sunt mărimi intrinseci și sunt cuantificate, valorile posibile pentru o componentele spinului fiind doar două în cazul spinului 1/2. Includerea spinului printre observabile se face prin adoptarea postulatelor din capitolul precedent, în perfectă corespondență cu cele acceptate în cazul particulelor fără spin. Independența spinului de starea de mișcare a particulei ne arată că nu vom putea descrie starea unei particule cu spin printr-o funcție dependentă doar de coordonatele de poziție și timp, ca pentru particula fără spin. Este nevoie ca funcția de stare să depindă de încă o variabilă, numită *variabila de spin* și notată cu σ . Vom folosi notația

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma, t). \quad (7.8)$$

Deoarece o componentă a spinului 1/2 nu poate lua decât două valori, variabila σ ia numai două valori, care sunt, prin convenție, +1/2 și -1/2. Este comod să ne

ocupăm întâi de cazul (idealizat) al particulelor cu spin 1/2 în repaus. Observabile de bază ale acestui sistem sunt componentele spinului și mărimea sa, din care se pot construi alte observabile.

7.2.1 Postulatele mecanicii cuantice pentru particula cu spin 1/2 în repaus

Vom porni prin a trata particula cu spin 1/2 în repaus ca un sistem fizic care ascultă de mecanica cuantică. Va fi vorba și în acest caz despre observabile și stări. Pe baza extinderii postulatului observabilelor, admis în Cap. 6 ca general valabil, vom asocia acum operatori componentelor spinului. Acești operatori trebuie să acționeze asupra funcțiilor pe care le vom folosi pentru descrierea stărilor. Acestea nu mai pot fi funcții de coordonatele de poziție, deoarece particula este în repaus.

Vom descrie starea unei particule de spin 1/2 în repaus printr-o funcție de o variabilă, variabila de spin σ , și de timp

$$\psi(\sigma, t). \quad (7.9)$$

Variabila de spin ia numai valorile 1/2 și -1/2.

Este potrivită o reprezentare matricială a funcției de stare, cu ajutorul unei coloane,

$$\begin{pmatrix} \psi(1/2, t) \\ \psi(-1/2, t) \end{pmatrix}, \quad (7.10)$$

în care sunt plasate valorile funcției la un moment dat. Vom numi mărimile reprezentate printr-o coloană cu două elemente *spinori*. Așadar, pentru descrierea stării unei particule cu spin 1/2 în repaus folosim un spinor dependent de timp.

Produsul dintre o constantă c și o funcție $\psi(\sigma, t)$, îi corespunde spinorul

$$\begin{pmatrix} c\psi(1/2, t) \\ c\psi(-1/2, t) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} \psi(1/2, t) \\ \psi(-1/2, t) \end{pmatrix}, \quad (7.11)$$

iar sumei $\Psi_1(\sigma, t) + \Psi_2(\sigma, t)$ a două funcții îi corespunde spinorul

$$\begin{pmatrix} \psi_1(1/2, t) + \psi_2(1/2, t) \\ \psi_1(-1/2, t) + \psi_2(-1/2, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1(1/2, t) \\ \psi_1(-1/2, t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \psi_2(1/2, t) \\ \psi_2(-1/2, t) \end{pmatrix}, \quad (7.12)$$

care este suma spinorilor atașați fiecărei funcții. Ca urmare, totalitatea spinorilor formează un spațiu liniar, numit *spațiul spinului*. Spațiul spinului este bidimensional deoarece putem găsi maximum doi spinori liniar-independenți.

Va fi comod să folosim o notație compactă pentru spinori cu ajutorul simbolului $|\dots\rangle$ (paranteza *ket*)² în care vom plasa o literă sau un indice, după cum este mai convenabil. În aceste notații cele două relații precedente devin

$$|c\psi\rangle = c|\psi\rangle, \quad |\psi_1 + \psi_2\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle. \quad (7.13)$$

Vom defini și un produs scalar în spațiul spinului, bazându-ne chiar pe postulatele mecanicii cuantice, așa cum va rezulta în cele ce urmează. Vom nota produsul scalar a doi spinori $|\psi_1\rangle$ și $|\psi_2\rangle$ cu $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$. Un spinor $|\psi\rangle$ este normat dacă $\langle\psi|\psi\rangle = 1$.

Adaptăm postulatele generale ale mecanicii cuantice.

• Postulatul I

O stare pură a unei particule de spin 1/2 în repaus este descrisă printr-un spinor de stare $|\psi(t)\rangle$ normat,

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1. \quad (7.14)$$

Operatorii asociați componentelor spinului S_x , S_y și S_z , vor fi notați, respectiv, cu S_x , S_y și S_z . Ei acționează asupra spinorilor, transformând orice spinor în alt spinor. Pentru acești operatori acceptăm acum postulatul observabilelor.

• Postulatul II

Fiecărei componente a spinului 1/2 îi este asociat un operator liniar și autoadjunct acționând asupra spinorilor. Valorile proprii ale operatorului sunt $\hbar/2$ și $-\hbar/2$ și sunt singurele valori pe care le poate lua observabila respectivă. Operatorii asociați componentelor spinului pe azele de coordonate ascultă de relațiile

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x, \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y. \quad (7.15)$$

Relațiile (7.15), întâlnite de noi în cazul momentului cinetic orbital, reprezintă relații fundamentale; admitem acum că ele sunt îndeplinite și de operatorii spinului, dat fiind natura de moment cinetic a mărimii pe care o reprezintă. Această ipoteză are consecințe importante pe care le evidențiem în continuare.

Observație. Relațiile (7.15) se pot scrie compact ca

$$\mathbf{S} \times \mathbf{S} = i\hbar \mathbf{S}, \quad (7.16)$$

²În partea a doua cursului notația va fi folosită în mod curent, conform înțelesului pe care i l-a dat Dirac.

folosind notația de produs vectorial de operatori, deja întâlnită în §4.7.2.

Operatorul asociat componentei spinului pentru o axă oarecare de versor $\mathbf{n}$ se construiește din operatorii asociați axelor, conform

$$S_{\mathbf{n}} \equiv \mathbf{n} \cdot \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.17)$$

De aici încolo, mecanica cuantică a spinului 1/2 decurge natural. Ne alegem convenabil un sistem fix de axe și ne fixăm atenția asupra operatorului S_z asociat proiecției spinului pe axa Oz . Acest operator, liniar și autoadjunct, admite doi spinori proprii, asociați câte uneia din valorile proprii $\hbar/2$ și $-\hbar/2$, presupuse nedegenerate. Îi vom nota cu $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$. Avem deci, prin definiție,

$$S_z |\xi\rangle = \frac{\hbar}{2} |\xi\rangle, \quad S_z |\eta\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\eta\rangle. \quad (7.18)$$

Caracterul autoadjunct al operatorului presupune că în spațiul spinului este definit un produs scalar. În cazul funcțiilor am demonstrat că funcțiile proprii ale unui operator autoadjunct care corespund la valori proprii diferite sunt ortogonale. În cazul spinorilor, față de produsul scalar pe care îl căutăm, cei doi spinori proprii sunt ortogonali

$$\langle \xi | \eta \rangle = 0. \quad (7.19)$$

Ecuția de valori proprii lasă arbitrar un factor constant. Aceasta ne permite să presupunem că spinorii $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$ cu care lucrăm sunt normați

$$\langle \xi | \xi \rangle = \langle \eta | \eta \rangle = 1. \quad (7.20)$$

Cum spațiul spinului este bidimensional, ajungem la concluzia că *spinorii $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$ formează o bază ortonormată a spațiului spinului.*

Orice spinor $|f\rangle$ se poate prezenta ca o combinație a spinorilor $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$,

$$|f\rangle = f_+ |\xi\rangle + f_- |\eta\rangle. \quad (7.21)$$

Observăm că afirmația că doi spinori liniar-independenți formează o bază ortonormată este echivalentă cu o definiție a produsului scalar a doi spinori. Într-adevăr, aplicând axiomele produsului scalar și folosind ortonormarea celor doi spinori ai bazei, găsim o expresie explicită pentru produsul scalar a doi spinori oarecare,

$$|f\rangle = f_+ |\xi\rangle + f_- |\eta\rangle, \quad |g\rangle = g_+ |\xi\rangle + g_- |\eta\rangle, \quad (7.22)$$

și anume,

$$\langle f | g \rangle = f_+^* g_+ \langle \xi | \xi \rangle + f_-^* g_+ \langle \eta | \xi \rangle + f_+^* g_- \langle \xi | \eta \rangle + f_-^* g_- \langle \eta | \eta \rangle = f_+^* g_+ + f_-^* g_- . \quad (7.23)$$

Înainte de a merge mai departe să atragem atenția asupra *semnificației fizice a celor doi spinori* $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$.

Ne amintim de afirmația (demonstrată în §6.5): condiția necesară și suficientă ca o observabilă să ia o valoare bine determinată este ca funcția de stare să fie funcție proprie pentru operatorul atașat observabilei. Atunci, din statutul spinorilor $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$ de spinori proprii ai operatorului S_z rezultă: starea descrisă la un moment dat de spinorul

$$|\psi_1(t_0)\rangle = |\xi\rangle \quad (7.24)$$

este starea în care proiecția spinului pe axa Oz are valoarea certă egală cu $\hbar/2$, iar starea descrisă la un moment dat de spinorul

$$|\psi_2(t_0)\rangle = |\eta\rangle \quad (7.25)$$

este starea în care proiecția spinului pe axa Oz are valoarea certă egală cu $-\hbar/2$.

O stare oarecare, descrisă de

$$|\psi(t)\rangle = \psi_+(t) |\xi\rangle + \psi_-(t) |\eta\rangle , \quad (7.26)$$

este suprapunerea acestor stări. Condiția de normare (7.14), pe care o îndeplinește întotdeauna spinorul de stare, revine la

$$|\psi_+(t)|^2 + |\psi_-(t)|^2 = 1 . \quad (7.27)$$

Adaptăm acum și celelalte două postulate.

Descompunerea spinorului de stare în baza spinorilor $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$ face direct accesibilă legea statistică referitoare la componenta spinului pe axa luată ca axă Oz .

• Postulatul III

Enunțăm numai legea statistică pentru observabila proiecție a spinului pe axa Oz a sistemului fix de axe la care ne-am referit și până acum.

Mărimea

$$p_+^{Oz}(t) = |\psi_+(t)|^2$$

reprezintă probabilitatea ca la măsurarea proiecției spinului pe axa Oz la momentul t să se obțină rezultatul $\hbar/2$, iar mărimea

$$p_-^{0z}(t) = |\psi_-(t)|^2$$

este probabilitatea de a obține rezultatul $-\hbar/2$.

Condiția de normare (7.27) a spinorului de stare se transcrie ca

$$p_+^{0z}(t) + p_-^{0z}(t) = 1 \quad (7.28)$$

și asigură condiția de normare a probabilităților.

Intr-un mod asemănător se extrage statistica proiecției spinului pe o direcție oarecare. Este necesar să determinăm în prealabil spinorii proprii ai operatorului proiecției spinului pe o direcție oarecare (vezi exercițiul din §7.2.4).

• Postulatul IV

Conform postulatului general al evoluției în timp, *spinorul de stare ascultă de o ecuație de ordinul întâi în raport cu timpul*

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \mathcal{H} |\psi\rangle, \quad (7.29)$$

unde operatorul hamiltonian $\mathcal{H}$ acționează asupra spinorilor și este un operator liniar și autoadjunct.

Vom reveni în continuare cu precizări, consecințe și aplicații legate de postulatele admise.

7.2.2 Proprietățile operatorilor asociați spinului. Operatorii lui Pauli

Este comod să scriem operatorii spinului ca

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z, \quad (7.30)$$

explicitând factorul $\hbar/2$. Operatorii σ_x, σ_y și σ_z se numesc *operatorii lui Pauli*. Ei sunt operatori liniari și autoadjuncți, ca și operatorii spinului.

Relația fundamentală (7.16) se transcrie

$$\sigma \times \sigma = 2i\sigma \quad (7.31)$$

sau, explicit,

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z, \quad [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x, \quad [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y. \quad (7.32)$$

Ecuțiile (7.18) care redau problema de valori proprii a operatorului S_z se transcriu simplu,

$$\sigma_z |\xi\rangle = |\xi\rangle, \quad \sigma_z |\eta\rangle = -|\eta\rangle. \quad (7.33)$$

Operatorul lui Pauli σ_z are deci valorile proprii +1 și -1. Baza formată din spinorii săi proprii $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$ va fi numită în continuare *baza σ_z* .

Demonstrăm acum următoarele *proprietăți ale operatorilor lui Pauli*:

i) pătratul oricărui operator Pauli este egal cu operatorul unitate, notat cu I

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I, \quad (7.34)$$

ii) doi operatori Pauli anticomută

$$\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0, \quad \sigma_y \sigma_z + \sigma_z \sigma_y = 0, \quad \sigma_z \sigma_x + \sigma_x \sigma_z = 0, \quad (7.35)$$

iii) produsul a doi operatori Pauli este proporțional cu al treilea

$$\sigma_x \sigma_y = i \sigma_z, \quad \sigma_y \sigma_z = i \sigma_x, \quad \sigma_z \sigma_x = i \sigma_y. \quad (7.36)$$

Pentru justificarea proprietății (7.34) observăm întâi că ea este verificată pentru operatorul σ_z . Intr-adevăr, pornind de la ecuația de valori proprii (7.33), avem

$$\sigma_z^2 |\xi\rangle = \sigma_z |\xi\rangle = |\xi\rangle, \quad \sigma_z^2 |\eta\rangle = -\sigma_z |\eta\rangle = |\eta\rangle,$$

adică operatorul σ_z^2 lasă neschimbați vectorii bazei σ_z . Fiind un operator liniar, operatorul va lăsa neschimbat orice spinor

$$\sigma_z^2 |f\rangle = \sigma_z^2 (f_+ |\xi\rangle + f_- |\eta\rangle) = f_+ \sigma_z^2 |\xi\rangle + f_- \sigma_z^2 |\eta\rangle = f_+ |\xi\rangle + f_- |\eta\rangle = |f\rangle.$$

Apoi, observăm că axele spațiului fiind echivalente, ceilalți operatori Pauli trebuie să aibă și ei pătratul egal cu operatorul unitate. Și ei trebuie să aibă valorile proprii +1 și -1 (deoarece de ele se leagă valorile pe care le poate lua componenta spinului căreia îi sunt atașați) și doi spinori proprii asociați (alții decât $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$).

Pentru a demonstra anticomutarea a doi operatori Pauli [rel. (7.35)], în expresia anticomutatorului înlocuim unul din operatori pe baza relației fundamentale (7.32) și ținem seama de (7.34)

$$\begin{aligned} \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x &= \frac{1}{2i} ([\sigma_y, \sigma_z] \sigma_y + \sigma_y [\sigma_y, \sigma_z]) \\ &= \frac{1}{2i} (\sigma_y \sigma_z \sigma_y - \sigma_z \sigma_y^2 + \sigma_y^2 \sigma_z - \sigma_y \sigma_z \sigma_y) = -\sigma_z + \sigma_z = 0. \end{aligned} \quad (7.37)$$

În sfârșit, fiecare din relațiile (7.36) se obține folosind anticomutarea a doi operatori Pauli și expresia comutatorului lor.

Pe baza relațiilor (7.34) obținem pentru operatorul pătratului spinului

$$\mathbf{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) \equiv \frac{3}{4} \hbar^2 I. \quad (7.38)$$

O consecință imediată a proprietăților operatorilor Pauli este *identitatea lui Dirac*,

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}), \quad (7.39)$$

unde $\mathbf{A}$ și $\mathbf{B}$ sunt doi vectori oarecare.

Exercițiu. Demonstrați identitatea lui Dirac.

Ne interesăm în continuare de stabilirea *modului de acțiune al operatorilor lui Pauli asupra spinorilor bazei* σ_z .

Considerăm întâi operatorul σ_x . În urma acțiunii sale asupra spinorilor bazei se obțin combinații ale acestora,

$$\sigma_x |\xi\rangle = a |\xi\rangle + b |\eta\rangle, \quad \sigma_x |\eta\rangle = c |\xi\rangle + d |\eta\rangle.$$

Pentru a determina coeficienții a, b, c și d , aplicăm întâi anticomutatorul operatorilor σ_x și σ_z , pe rând, spinorilor $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$. Acest anticomutator este nul, conform (7.35). Atunci, egalitatea

$$(\sigma_x \sigma_z + \sigma_z \sigma_x) |\xi\rangle = 0,$$

conduce la

$$a |\xi\rangle + b |\eta\rangle + a |\xi\rangle - b |\eta\rangle = 0,$$

deci la $a = 0$, iar egalitatea

$$(\sigma_x \sigma_z + \sigma_z \sigma_x) |\eta\rangle = 0$$

conduce la $d = 0$. În continuare, exploatăm faptul că operatorul este autoadjunct. Este convenabil să folosim proprietatea unui operator de a fi autoadjunct în forma

$$(f, Ag) = (g, Af)^*.$$

În cazul nostru, din

$$\langle \xi | (\sigma_x | \eta \rangle) = [\langle \eta | (\sigma_x | \xi \rangle)]^*$$

rezultă $c = b^*$. În sfârșit din acțiunea pătratului operatorului rezultă $bc = 1$. Combinând ultimele două rezultate, aflăm că $|b|^2 = 1$. Am obținut astfel relațiile

$$\sigma_x |\xi\rangle = e^{i\alpha} |\eta\rangle, \quad \sigma_x |\eta\rangle = e^{-i\alpha} |\xi\rangle, \quad \alpha = \alpha^*.$$

Factorul de fază $e^{i\alpha}$ este arbitrar. Alegerea cea mai convenabilă, $\alpha = 0$, conduce la

$$\sigma_x |\xi\rangle = |\eta\rangle, \quad \sigma_x |\eta\rangle = |\xi\rangle, \quad (7.40)$$

relații pe care le adoptăm în continuare.

Modul de acțiune al operatorului σ_y nu mai conține nimic arbitrar, deoarece el se exprimă prin produsul celorlalți operatori $\sigma_y = i\sigma_x\sigma_z$. Pe această bază, cu ajutorul relațiilor (7.33) și (7.40), găsim

$$\sigma_y |\xi\rangle = i |\eta\rangle, \quad \sigma_y |\eta\rangle = -i |\xi\rangle. \quad (7.41)$$

Observație: Arbitrariul existent în modul de acțiune al operatorilor Pauli (σ_x și σ_y) este legat de factorii de fază arbitrari cu care putem înmulți spinorii $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$ fără a le modifica proprietatea de bază de a fi spinori proprii normați pentru operatorul σ_z . O dată spinorii aleși, arbitrariul se transmite operatorilor.

7.2.3 Reprezentarea matricială a operatorilor asupra spinorilor. Matricile lui Pauli

Revenim la exprimarea spinorilor prin coloane, introdusă la începutul capitolului. Dacă plasăm în coloana asociată unui spinor cele două numere f_+ și f_- care apar în descompunerea sa în baza σ_z ,

$$|f\rangle = f_+ |\xi\rangle + f_- |\eta\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} f_+ \\ f_- \end{pmatrix}, \quad (7.42)$$

atunci spinorii bazei sunt reprezentați printr-o coloană cu un singur element nenul și egal cu 1

$$\xi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \eta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.43)$$

Prin reprezentarea (7.42) suntem legați de baza σ_z .

Un operator A acționând în spațiul spinului transformă un spinor în alt spinor. În reprezentare matricială, operatorul realizează trecerea între două coloane. Arătăm

cum redăm convenabil această trecere pentru *operatorii liniari*. Acțiunea unui operator liniar asupra unui spinor oarecare, reprezentat ca în (7.42),

$$A | f \rangle = f_+ A | \xi \rangle + f_- A | \eta \rangle \equiv | g \rangle, \quad (7.44)$$

este bine determinată dacă se cunoaște modul de acțiune asupra spinorilor bazei. Am notat cu $| g \rangle$ spinorul rezultat prin acțiunea operatorului A asupra spinorului $| f \rangle$. Spinorii $A | \xi \rangle$ și $A | \eta \rangle$ se exprimă și ei prin spinorii bazei

$$A | \xi \rangle = a_{++} | \xi \rangle + a_{+-} | \eta \rangle, \quad (7.45)$$

$$A | \eta \rangle = a_{-+} | \xi \rangle + a_{--} | \eta \rangle. \quad (7.46)$$

Cele 4 numere complexe care apar în relațiile precedente caracterizează în întregime acțiunea operatorului. Înlocuind în (7.44) și grupând după spinorii bazei, găsim

$$| g \rangle = A | f \rangle = (a_{++} f_+ + a_{+-} f_-) | \xi \rangle + (a_{-+} f_+ + a_{--} f_-) | \eta \rangle. \quad (7.47)$$

De aici, pentru componentele spinorului $| g \rangle = A | f \rangle$ rezultă

$$g_+ = a_{++} f_+ + a_{+-} f_-, \quad g_- = a_{-+} f_+ + a_{--} f_-. \quad (7.48)$$

Cele 4 numere $a_{++}, \dots$ se plasează într-o matrice 2×2 , *matricea asociată operatorului A în baza σ_z* :

$$\mathcal{A} \equiv \begin{pmatrix} a_{++} & a_{+-} \\ a_{-+} & a_{--} \end{pmatrix} \longleftrightarrow A. \quad (7.49)$$

Unui operator autoadjunct îi corespunde o matrice hermitică,

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\dagger \longleftrightarrow a_{++} = a_{++}^*, \quad a_{--} = a_{--}^*, \quad a_{+-} = a_{-+}^*. \quad (7.50)$$

Din (7.48) deducem: coloana asociată spinorului rezultat $| g \rangle = A | f \rangle$ se obține din coloana asociată spinorului $| f \rangle$ prin înmulțirea ei cu matricea asociată operatorului A

$$\begin{pmatrix} g_+ \\ g_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{++} & a_{+-} \\ a_{-+} & a_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_+ \\ f_- \end{pmatrix}. \quad (7.51)$$

Din relațiile (7.45) care caracterizează modul de acțiune al operatorului asupra vectorilor de bază obținem și

$$a_{++} = \langle \xi | A | \xi \rangle, \quad a_{+-} = \langle \xi | A | \eta \rangle, \quad a_{-+} = \langle \eta | A | \xi \rangle, \quad a_{--} = \langle \eta | A | \eta \rangle. \quad (7.52)$$

Am folosit scrierea compactă

$$(f | A | g) \equiv ((f), A | g)) , \quad (7.53)$$

în care înțelegem că operatorul acționează asupra spinorului aflat la dreapta sa. Prin aplicarea relațiilor precedente, și a modului de acțiune al operatorilor Pauli, redat de (7.40), (7.41) și (7.33), găsim *matricile lui Pauli*

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.54)$$

Matricile asociate operatorilor Pauli au evident proprietățile operatorilor: sunt matrici hermitice, au pătratul egal cu matricea unitate, oricare două anticomută, iar produsul a două matrici Pauli este, până la un factor $+i$ sau $-i$, egal cu cea de a treia matrice.

Justificăm acum proprietatea: orice matrice 2×2 se exprimă unic ca o combinație liniară de matricea unitate $\mathcal{I}$ și matricile lui Pauli

$$\mathcal{A} = A_0 \mathcal{I} + A_1 \sigma_x + A_2 \sigma_y + A_3 \sigma_z, \quad (7.55)$$

unde A_0, A_1, A_2 și A_3 sunt 4 numere complexe.

Intr-adevăr, egalând elementele matricii din membrul stâng, conform (7.49), cu cele ale matricii din membrul drept al egalității precedente avem

$$a_{++} = A_0 + A_3, \quad a_{+-} = A_1 - i A_2, \quad a_{-+} = A_1 + i A_2, \quad a_{--} = A_0 - A_3.$$

Din egalitățile precedente rezultă valori bine determinate pentru numerele A_0, A_1, A_2 și A_3 .

Dacă matricea $\mathcal{A}$ este hermitică, cele 4 numere din (7.55) sunt numere reale.

7.2.4 Aplicarea (în continuare) a postulatelor mecanicii cuantice

Revenim la aplicarea postulatelor, folosind relațiile și afirmațiile stabilite în secțiunea precedentă. Am stabilit că o stare (pură) este descrisă printr-un spinor normat

$$| \psi(t) \rangle = \psi_+(t) | \xi \rangle + \psi_-(t) | \eta \rangle, \quad | \psi_+ |^2 + | \psi_- |^2 = 1. \quad (7.56)$$

Spinorului îi este asociată o coloană formată din cele două funcții de timp, $\psi_+(t)$ și $\psi_-(t)$.

Operatorii asociați observabilelor sunt operatori liniari și autoadjuncți. Oricare dintre ei se reduce la o combinație liniară de operatorul unitate și operatorii lui

Pauli. Proprietatea rezultă din cea demonstrată anterior pentru orice matrice 2×2 , dacă facem apel la corespondența biunivocă dintre operatori și matrici.

Operatorul asociat observabilei *proiecție a spinului pe o direcție de versor $\mathbf{n}$* este

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{n} = S_x n_x + S_y n_y + S_z n_z = \frac{\hbar}{2} (\sigma_x n_x + \sigma_y n_y + \sigma_z n_z) = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}. \quad (7.57)$$

Spinorii săi proprii sunt soluții ale ecuației

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} | \lambda \rangle = \lambda | \lambda \rangle. \quad (7.58)$$

Valorile proprii rezultă imediat aplicând operatorul $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$ ambilor membri ai ecuației de valori proprii

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})^2 | \lambda \rangle = \lambda^2 | \lambda \rangle$$

sau, după ce aplicăm identitatea Dirac cu rezultatul $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})^2 = \mathbf{n}^2 I = I$,

$$| \lambda \rangle = \lambda^2 | \lambda \rangle,$$

de unde $\lambda^2 = 1$. Valorile proprii sunt, așa cum trebuie (dat fiind echivalența direcțiilor spațiului), $+1$ sau -1 . Spinorii proprii atașați vor fi notați $| \xi_{\mathbf{n}} \rangle$ și, respectiv, $| \eta_{\mathbf{n}} \rangle$.

Exercițiu. Se notează cu α și β unghiurile polare ale versorului $\mathbf{n}$. Să se arate că spinorii proprii normați ai proiecției spinului pe direcția de versor $\mathbf{n}$ sunt (până la factor de fază)

$$\begin{aligned} | \xi_{\mathbf{n}} \rangle &= \cos(\alpha/2) | \xi \rangle + e^{i\beta} \sin(\alpha/2) | \eta \rangle, \\ | \eta_{\mathbf{n}} \rangle &= -e^{-i\beta} \sin(\alpha/2) | \xi \rangle + \cos(\alpha/2) | \eta \rangle. \end{aligned} \quad (7.59)$$

Aplicarea postulatului al treilea pentru proiecția spinului pe o direcție oarecare ne arată că probabilitățile pentru rezultatele $\hbar/2$ și $-\hbar/2$ sunt date, respectiv, de

$$p_+^{\mathbf{n}} = | \langle \xi_{\mathbf{n}} | \Psi(t) \rangle |^2, \quad p_-^{\mathbf{n}} = | \langle \eta_{\mathbf{n}} | \Psi(t) \rangle |^2. \quad (7.60)$$

Revenim acum la postulatul al IV-lea. Fiind un operator liniar și autoadjunct în spațiul spinului, operatorul hamiltonian $\mathcal{H}$ va fi o combinație liniară, cu coeficienți reali, de operatorul unitate și operatorii lui Pauli. Ecuația de evoluție este echivalentă cu un sistem de două ecuații diferențiale de ordinul întâi în raport cu timpul pentru funcțiile de timp ψ_+ și ψ_- .

În cazul concret al spinului plasat în câmp magnetic evoluția stării este determinată de interacția momentului magnetic propriu $\mathcal{M}_s$ cu câmpul extern. Pentru particula în vid, hamiltonianul de interacție este

$$\mathcal{H} = -\mathcal{M}_s \cdot \mathbf{B}(t), \quad (7.61)$$

unde $\mathbf{B}$ este inducția magnetică în punctul (fix) în care se află particula. Sau, dacă ținem seama de legătura (7.2) dintre momentul magnetic propriu și spin,

$$\mathcal{H} = -\gamma \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(t). \quad (7.62)$$

Prin aplicarea operatorului hamiltonian, găsim sistemul de ecuații din care se determină componentele spinorului de stare în baza σ_z

$$\begin{aligned} i \frac{d\psi_+}{dt} &= -\frac{\gamma}{2} [B_z \psi_+ + (B_x - i B_y) \psi_-], \\ i \frac{d\psi_-}{dt} &= -\frac{\gamma}{2} [(B_x + i B_y) \psi_+ - B_z \psi_-]. \end{aligned} \quad (7.63)$$

Pe baza acestor ecuații, se deduce egalitatea

$$\frac{d}{dt} (|\psi_+(t)|^2 + |\psi_-(t)|^2) = 0, \quad (7.64)$$

relație care asigură îndeplinirea la orice moment de timp a condiției de normare pentru spinorul de stare.

Exercițiu. Deduceți relația precedentă.

În câmp magnetic static, hamiltonianul (7.62) are și rolul de operator al energiei. Acest operator conduce la doar două nivele de energie $-\gamma \hbar B/2$ și $\gamma \hbar B/2$, nedegenerate. Sistemul considerat reprezintă cel mai simplu exemplu de "atom cu două nivele", model folosit în fizica atomică și în optica cuantică.

Exercițiu. Deduceți nivelele de energie ale electronului în repaus plasat în câmp magnetic static și omogen

Cu ajutorul ecuațiilor (7.63) este descrisă *precesia spinului* în câmp magnetic în secțiunea care urmează.

7.2.5 Aplicație: precesia spinului 1/2

Considerăm o particulă de spin 1/2 și moment magnetic $\mathcal{M}_s$ aflată în vid în câmp magnetic de inducție $\mathbf{B}$, eventual dependent de timp.

Ne interesăm de dependența de timp a valorilor medii ale proiecției spinului pe axele unui sistem de coordonate cartezian. În acest scop aplicăm relația (6.50). Explicitarea ei cere calculul comutatorului dintre hamiltonian și operatorii asociați proiecției spinului pe axe. Fie

$$[S_x, \mathcal{H}] = -\gamma [S_x, \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}] = -\gamma (B_y [S_x, S_y] + B_z [S_x, S_z]) ,$$

de unde

$$[S_x, \mathcal{H}] = -i \hbar \gamma (B_y S_z - B_z S_y) = -i \hbar \gamma (\mathbf{B} \times \mathbf{S})_x .$$

Relații asemănătoare sunt valabile și pentru comutatorii cu celelalte componente, ceea ce permite scrierea compactă

$$[\mathbf{S}, \mathcal{H}] = -i \hbar \gamma (\mathbf{B} \times \mathbf{S}) .$$

Pe baza aceasta, relația (6.50) devine

$$\frac{d}{dt} \bar{\mathbf{S}} = -\gamma \mathbf{B} \times \bar{\mathbf{S}} . \quad (7.65)$$

În cazul unui câmp magnetic *static*, ecuațiile pot fi integrate imediat pentru a explicita dependența de timp a valorilor medii ale proiecției spinului pe axe. Soluția este evident unică dacă sunt cunoscute valorile medii la un moment inițial.

În cazul particular $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$ și al condițiilor inițiale $\bar{S}_x(0)$, $\bar{S}_y(0)$, $\bar{S}_z(0)$ date, soluția este

$$\bar{S}_x(t) = \bar{S}_x(0) \cos \omega_0 t + \bar{S}_y(0) \sin \omega_0 t , \quad (7.66)$$

$$\bar{S}_y(t) = \bar{S}_y(0) \cos \omega_0 t - \bar{S}_x(0) \sin \omega_0 t , \quad (7.67)$$

$$\bar{S}_z(t) = \bar{S}_z(0) , \quad (7.68)$$

unde $\omega_0 = |\gamma| B$. În cazul electronului $\gamma = e/m_e$ ($e < 0$ – sarcina electronului, m_e – masa sa), ω_0 coincide cu pulsația ciclotronică, fiind egală cu dublul frecvenței Larmor

$$\omega_0^{\text{electron}} = 2\omega_L = \frac{|e| B}{m_e} . \quad (7.69)$$

Se constată că în cazul particular considerat, vârful vectorului care are drept componente valorile medii ale proiecției spinului pe axele sistemului de coordonate ales descrie un cerc plasat în planul perpendicular pe direcția câmpului magnetic, cu pătratul razei dat de $\bar{S}_x^2(0) + \bar{S}_y^2(0)$.

Dacă la momentul inițial singura valoare medie nenulă este cea de-a lungul câmpului magnetic, valorile medii ale proiecției spinului nu se schimbă în timp.

7.2.6 Particula cu spin 1/2 în mișcare

În acord cu §6.10, folosim denumirea de *spațiu al stărilor* unui sistem cuantic pentru mulțimea din care fac parte funcțiile prin care descriem stările sistemului. În cazul particulei de spin 1/2 în repaus acest spațiu este spațiul spinului, bidimensional și unitar. Pentru particula fără spin în mișcare, funcția de stare aparține unui spațiu infinit dimensional al funcțiilor $f(\mathbf{r})$ definite în tot spațiul, care îndeplinesc condițiile de regularitate și sunt integrabile în modul pătrat.

Pentru particula cu spin 1/2 în mișcare, se ține seama de modul de lucru din cele două situații particulare studiate, cazul particulei fără spin în mișcare și cazul particulei de spin 1/2 în repaus. Trecem în revistă modul de aplicare a postulatelor.

• Postulatul I

O stare pură a unei particule de spin 1/2 în mișcare este descrisă printr-un spinor cu componente dependente de coordonate și timp,

$$|\Psi(t)\rangle = \Psi_+(\mathbf{r}, t) |\xi\rangle + \Psi_-(\mathbf{r}, t) |\eta\rangle, \quad (7.70)$$

normalizat prin condiția

$$\int_{\mathbf{r}} [|\Psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 + |\Psi_-(\mathbf{r}, t)|^2] d\mathbf{r} = 1. \quad (7.71)$$

Ne plasăm astfel într-un spațiu al stărilor care este numit *spațiul spinorilor de stare*. Elementele spațiului au reprezentarea

$$|f\rangle = f_+(\mathbf{r}) |\xi\rangle + f_-(\mathbf{r}) |\eta\rangle, \quad (7.72)$$

unde funcțiile f_+ și f_- îndeplinesc condițiile de regularitate.

Este comodă scrierea matricială (hibridă) în care vectorul $|f\rangle$ este descris de o coloană cu două elemente, în care sunt plasate cele două funcții $f_+(\mathbf{r})$ și $f_-(\mathbf{r})$ care-l caracterizează.

Produsul scalar al spinorului de stare $|f\rangle$ cu alt spinor $|g\rangle$, caracterizat prin funcțiile $g_+(\mathbf{r})$ și $g_-(\mathbf{r})$, este definit prin

$$(|f\rangle, |g\rangle) \equiv \langle f | g \rangle = \int_{\mathbf{r}} [f_+^*(\mathbf{r}) g_+(\mathbf{r}) + f_-^*(\mathbf{r}) g_-(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (7.73)$$

Pentru spinorul de stare este astfel posibil să folosim o coloană în care să plasăm cele două funcții de coordonate și timp

$$\begin{pmatrix} \Psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (7.74)$$

Echivalent, putem folosi o funcție $\Psi(\mathbf{r}, \sigma, t)$ care depinde de o nouă variabilă, numită variabilă de spin, așa cum ne-am reprezentat situația la începutul capitolului. Noua variabilă ia numai două valori, iar noua funcție este definită prin

$$\Psi(\mathbf{r}, +1/2, t) = \Psi_+(\mathbf{r}, t), \quad \Psi(\mathbf{r}, -1/2, t) = \Psi_-(\mathbf{r}, t). \quad (7.75)$$

N.B. Prin reprezentarea descrisă suntem legați de spinorii $|\xi\rangle$ și $|\eta\rangle$. Dacă avem în vedere și faptul că funcțiile Ψ_+ și Ψ_- depind de variabilele $\mathbf{r}$, spunem că lucrăm în reprezentarea poziției și a proiecției spinului pe axa $0z$.

• Postulatul II

Fiecărei observabile a particulei de spin 1/2 îi este asociat un operator liniar și autoadjunct acționând asupra spinorilor de stare. Valorile proprii ale operatorului sunt singurele valori care se pot obține la măsurarea observabilei.

În cazul spinorilor de stare, un operator face trecerea de la un set de două funcții de coordonate la un alt set de asemenea funcții.

Pentru observabilele independente de spin, operatorii transformă fiecare din cele două funcții componente, dar nu le amestecă. Redăm acțiunea pentru operatorii de poziție

$$f_{\pm}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{R} f_{\pm}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} f_{\pm}(\mathbf{r}) \quad (7.76)$$

și pentru operatorii impulsului

$$f_{\pm}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{P} f_{\pm}(\mathbf{r}) = -i\hbar \nabla f_{\pm}(\mathbf{r}). \quad (7.77)$$

Pentru observabilele dependente numai de spin, acțiunea operatorilor este de modificare a celor două funcții componente. De exemplu, rezultatul acțiunii operatorilor Pauli σ_x , σ_y , σ_z este redat, respectiv, de coloanele

$$\begin{pmatrix} f_-(\mathbf{r}) \\ f_+(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -i f_-(\mathbf{r}) \\ i f_+(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} f_+(\mathbf{r}) \\ -f_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (7.78)$$

Spectrul de valori proprii pentru operatorii din categoriile menționate este același ca pentru operatorii a căror extensie o reprezintă. Vom folosi în continuare aceleași simboluri pentru operatorii din cele două categorii menționate ca în cazul operatorilor întâlniți pentru particula fără spin ($\mathbf{R}$, $\mathbf{P}$, ...) sau pentru particula de spin 1/2 în mișcare ($\mathbf{S}$).

Un operator liniar oarecare va avea drept acțiune transformarea celor două funcții componente. Ca urmare, acțiunea sa este redată într-o scriere hibridă de o matrice 2×2 ale cărei elemente sunt operatori asupra funcțiilor de coordonate.

Un operator important de care ne vom ocupa în continuare este operatorul momentului cinetic total.

• Aplicarea postulatului al III-lea

Descriem direct câteva legi statistice, extrase din spinorul de stare. Aplicând adecvat enunțul general al postulatului al treilea (vezi Cap. 6), ajungem la concluzia că mărimile

$$dp_+ = |\Psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}, \quad dp_- = |\Psi_-(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \quad (7.79)$$

reprezintă, probabilitatea ca la momentul t particula să se afle în elementul de volum $d\mathbf{r}$ având proiecția spinului pe axa Oz egală cu $\hbar/2$, respectiv, $-\hbar/2$. Probabilitatea totală de localizare în elementul de volum considerat, indiferent ce valoare are proiecția spinului este

$$dp = [|\Psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 + |\Psi_-(\mathbf{r}, t)|^2] d\mathbf{r}. \quad (7.80)$$

În acest fel, densitatea de probabilitate de localizare este

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = |\Psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 + |\Psi_-(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (7.81)$$

Probabilitatea totală ca proiecția spinului să fie $\hbar/2$, indiferent unde se află particula este

$$p_+(t) = \int_{\mathbf{r}} |\Psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (7.82)$$

Exercițiu: Arătați cum se obțin informații referitoare la impulsul particulei din spinorul de stare.

• Postulatul IV

Conform enunțului general din Cap. 4, legea de evoluție pentru spinorul de stare este redată cu ajutorul operatorului hamiltonian. Fiind operator liniar asupra spinorilor de stare el are reprezentarea

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_x \sigma_x + \mathcal{H}_y \sigma_y + \mathcal{H}_z \sigma_z, \quad (7.83)$$

unde $\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y$ și $\mathcal{H}_z$ sunt operatori autoadjuncți care acționează asupra funcțiilor de coordonate.

Ecuatia de evoluție este echivalentă cu două ecuații pentru funcțiile Ψ_+ și Ψ_- , ecuații cu derivate parțiale, cuplate, de ordinul întâi în raport cu timpul. Ecuatiile sunt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_+}{\partial t} &= (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_z) \Psi_+ + (\mathcal{H}_x - i \mathcal{H}_y) \Psi_- , \\ i\hbar \frac{\partial \Psi_-}{\partial t} &= (\mathcal{H}_x + i \mathcal{H}_y) \Psi_+ + (\mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_z) \Psi_- . \end{aligned} \quad (7.84)$$

O soluție este evident bine determinată dacă se cunosc funcțiile necunoscute Ψ_+ și Ψ_- la un moment inițial.

O situație de interes practic, de care ne vom ocupa în Cap. 8, este cea a particulei de spin 1/2 încărcate electric, plasate într-un câmp electromagnetic extern.

7.3 Aplicație: momentul cinetic total al unei particule cu spin 1/2

7.3.1 Definiție. Proprietăți

Momentul cinetic total al unei particule este pseudovectorul $\mathbf{j} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Operatorul asociat unei proiecții pe o axă dată a momentului cinetic total este suma dintre operatorul asociat componentei momentului cinetic orbital și cel asociat componentei spinului pe acea axă. Ca urmare, operatorii asociați componentelor carteziene ale momentului cinetic total sunt

$$J_x = L_x + S_x, \quad J_y = L_y + S_y, \quad J_z = L_z + S_z. \quad (7.85)$$

Cei doi termeni din fiecare sumă comută între ei, dat fiind modul lor de acțiune asupra spinorilor. Pătratul momentului cinetic total îi este asociat operatorul

$$\mathbf{J}^2 \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2. \quad (7.86)$$

Prin ridicare la pătrat și grupare a termenilor, găsim exprimarea, utilă în continuare,

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2 \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.87)$$

Operatorii momentului cinetic total sunt liniari și autoadjuncți. Ei satisfac relația fundamentală a momentelor cinetice

$$\mathbf{J} \times \mathbf{J} = i \hbar \mathbf{J}. \quad (7.88)$$

Intr-adevăr, de exemplu,

$$[J_x, J_y] = [L_x, L_y] + [S_x, S_y] + [L_x, S_y] + [S_x, L_y] = i\hbar L_z + i\hbar S_z = i\hbar J_z.$$

Din (7.88) rezultă relația

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}] = 0, \quad (7.89)$$

care exprimă comutarea pătratului operatorului cu orice componentă a sa. Demonstrația este identică formal cu cea din §4.7.3, referitoare la momentul cinetic orbital.

Operatorii momentului cinetic total acționează asupra variabilelor unghiulare și de spin.

7.3.2 Valorile proprii ale operatorilor momentului cinetic total

Ne propunem să aflăm valorile proprii pentru operatorii momentului cinetic total. Vom folosi teorema referitoare la observabile compatibile.

Pentru valorile proprii ale unei componente ne descurcăm ușor observând că spinorii

$$|l m_l + \rangle \equiv Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{r}}) | \xi \rangle, \quad |l m_l - \rangle \equiv Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{r}}) | \eta \rangle, \quad (7.90)$$

unde $Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{r}})$ este o armonică sferică, sunt spinori proprii pentru J_z , fiind spinori proprii ai fiecăruia din cei doi operatori L_z și S_z ,

$$J_z |l m_l \pm \rangle = (m_l \pm \frac{1}{2}) \hbar |l m_l \pm \rangle. \quad (7.91)$$

În felul acesta am justificat că valorile proprii ale operatorului J_z sunt multipli semiîntregi ai constantei Planck. Le vom nota cu $m \hbar$, unde m este orice semiîntreg pozitiv sau negativ. Dat fiind izotropia spațiului, afirmația referitoare la valorile proprii este valabilă pentru orice componentă a momentului cinetic total. Spinorii proprii vor diferi însă de la componentă la componentă.

Ne interesează acum operatorul pătratului momentului cinetic total. Exploatăm comutarea sa cu J_z . Teorema referitoare la observabile compatibile ne asigură că operatorii $\mathbf{J}^2$ și J_z admit spinori proprii comuni. Cum operatorul $\mathbf{J}^2$ (spre deosebire de J_z) nu comută separat cu L_z sau S_z , spinorii (7.90) nu ne sunt de folos. Pentru rezolvarea problemei, este util să mai găsim o observabilă compatibilă cu $\mathbf{J}^2$ și J_z . O asemenea observabilă este pătratul momentului cinetic orbital, cu operatorul asociat $\mathbf{L}^2$. Intr-adevăr, comutatorii în cauză sunt nuli: fiecare componentă a momentului cinetic total comută cu operatorul $\mathbf{L}^2$, de exemplu,

$$[J_x, \mathbf{L}^2] = [L_x, \mathbf{L}^2] + [S_x, \mathbf{L}^2] = 0$$

și, ca urmare, și suma pătratelor componentelor momentului cinetic total comută cu el

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2] = 0.$$

Să observăm că până acum n-am făcut apel la forma particulară a celor doi operatori $\mathbf{L}$ și $\mathbf{S}$ pe care îi adunăm. Un calcul analog celui precedent arată că sunt nuli și comutatorii dintre o componentă a momentului cinetic total și $\mathbf{S}^2$. În cazul particular pe care îl studiem, operatorul pătratului spinului nu joacă un rol important deoarece el este multiplu al operatorului unitate.

Observăm că operatorul $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, fiind exprimabil pe baza (7.87) ca

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2), \quad (7.92)$$

comută și el cu operatorii $\mathbf{J}^2$, J_z și $\mathbf{L}^2$. Este atunci convenabil să ne referim la ecuațiile de valori proprii pentru operatorii $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ și $\mathbf{L}^2$, scrise ca

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} |f\rangle = \lambda \frac{\hbar^2}{2} |f\rangle, \quad \mathbf{L}^2 |f\rangle = l(l+1) \hbar^2 |f\rangle. \quad (7.93)$$

Valoarea proprie, necunoscută, a operatorului $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ a fost scrisă convenabil ca $\lambda \hbar^2/2$. Și mai convenabil, introducând operatorii lui Pauli, prima ecuație se scrie

$$\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} |f\rangle = \lambda \hbar |f\rangle. \quad (7.94)$$

Arătăm că valorile proprii ale operatorului $\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ pot fi determinate printr-un artificiu³ fără a determina spinorii proprii. În acest scop, aplicăm operatorul $\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ celor doi membri ai ecuației precedente și ținem seama de ecuație,

$$(\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 |f\rangle = \lambda^2 \hbar^2 |f\rangle.$$

Operatorul din stânga poate fi exprimat pe baza identității Dirac (7.39), aplicată acum pentru cei doi vectori înlocuiți cu doi operatori care comută cu operatorii lui Pauli, situație în care identitatea rămâne valabilă,

$$\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{L}^2 + i \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{L} \times \mathbf{L}) = \mathbf{L}^2 - \hbar \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma},$$

deci

$$(\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = \mathbf{L}^2 - \hbar \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (7.95)$$

³ Este artificiuul pe care îl prezenta Ș. Țițeica în lecțiile sale.

A reapărut operatorul $\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}$. Atunci, aplicând operatorii din cei doi membri ai egalității precedente asupra spinorului $|f\rangle$, rezultă

$$\lambda^2 \hbar^2 |f\rangle = \hbar^2 [l(l+1) - \lambda] |f\rangle,$$

de unde egalitatea numerelor care înmulțesc același vector. Rezultă ecuația

$$\lambda(\lambda + 1) = l(l + 1),$$

cu soluțiile

$$\lambda_1 = l, \quad \lambda_2 = -l - 1. \quad (7.96)$$

Am aflat că λ poate lua orice valoare întreagă. Constatăm că dacă este vorba de spinorii proprii ai operatorului $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L}$ care sunt spinorii proprii și pentru operatorul $\mathbf{L}^2$, la fiecare valoare proprie $l(l+1)\hbar^2$ pentru acest din urmă operator corespund doi spinorii proprii ai primului operator, unul atașat valorii proprii $l\hbar$, celălalt valorii proprii $-(l+1)\hbar$.

Ne interesau însă valorile proprii ale operatorului pătratului momentului cinetic total. Folosind pentru el exprimarea (7.87) și acționând asupra vectorilor $|f\rangle$ care ascultă de ecuațiile (7.93), avem

$$\mathbf{J}^2 |f\rangle = \left(l(l+1) + \frac{3}{4} + \lambda \right) \hbar^2 |f\rangle,$$

de unde rezultă valorile proprii ale operatorului $\mathbf{J}^2$. Lăsând la o parte factorul $\hbar^2$, posibilitățile care apar sunt

$$l(l+1) + \frac{3}{4} + l = l^2 + 2l + \frac{3}{4} = \left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{3}{2}\right)$$

și

$$l(l+1) + \frac{3}{4} - l - 1 = l^2 - \frac{1}{4} = \left(l - \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2}\right).$$

Observăm că dacă $l = 0$ numai prima posibilitate, $3/4$, se realizează, deoarece putem arăta ușor că valorile proprii ale operatorului $\mathbf{J}^2$ sunt pozitive⁴.

⁴Pentru a justifica afirmația, înmulțim scalar fiecare membru al ecuației de valori proprii, $\mathbf{J}^2 |f\rangle = \beta \hbar^2 |f\rangle$, cu spinorul propriu $|f\rangle$. Explicitând operatorul pătratului cu ajutorul operatorilor asociați componentelor și ținând seama de caracterul autoadjunct al operatorilor, găsim egalitatea

$$\beta \hbar^2 (|f\rangle, |f\rangle) = (J_x |f\rangle, J_x |f\rangle) + (J_y |f\rangle, J_y |f\rangle) + (J_z |f\rangle, J_z |f\rangle),$$

în care fiecare termen din membrul drept este nenegativ, iar produsul scalar care înmulțește pe β în membrul stâng este pozitiv. Rezultă că numărul β nu ia valori negative.

În ambele cazuri, valorile proprii ale operatorului $\mathbf{J}^2$ asociat pătratului momentului cinetic total se scriu compact ca $j(j+1)\hbar^2$. În primul caz, $j = j_1 = l + 1/2$, în al doilea caz, pe care îl întâlnim doar pentru $l \neq 0$, avem $j = j_2 = l - 1/2$.

În concluzie, valorile proprii ale operatorului pătratului momentului cinetic total al unei particule de spin 1/2 sunt redată de șirul

$$j(j+1)\hbar^2, \quad \text{cu } j \text{ semiîntreg pozitiv.} \quad (7.97)$$

Spinorilor $|f\rangle$ din relațiile precedente, a căror determinare am ocolit-o, li se poate cere să fie spinori proprii și pentru operatorul J_z , deoarece el comută cu $\mathbf{J}^2$ și $\mathbf{L}^2$. Problema spinorilor proprii comuni operatorilor $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2$ și J_z va fi discutată în partea a doua a cursului.

Capitolul 8

PARTICULA ÎN CÂMP ELECTROMAGNETIC EXTERN

Studiul sistemului fizic format dintr-o particulă cu masă M și sarcină electrică q , aflată în vid în câmpul electromagnetic descris de vectorii intensitate a câmpului electric $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ și inducție magnetică $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, deschide calea spre înțelegerea comportării sistemelor atomice în interacție cu radiația electromagnetică sau cu câmpuri electric și/sau magnetic statice.

În prima parte a capitolului presupunem că particula nu are spin. Este necesar să stabilim care este operatorul hamiltonian al sistemului. În acest scop apelăm la funcția lui Hamilton a particulei din fizica clasică.

8.1 Funcția clasică a lui Hamilton

Forța la care este supusă particula încărcată electric în câmp electromagnetic extern, în vid, este forța Lorentz

$$\mathbf{F}_L(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (8.1)$$

unde $\mathbf{v}$ este viteza particulei.

Ecuatiile de mișcare clasice, $\mathbf{F}_L = M d^2\mathbf{r}/dt^2$, sunt echivalente cu un sistem de ecuații Euler-Lagrange atașat unei funcții Lagrange. În expresia ei apare una (oarecare) din perechile de potențiale, vectorial $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ și scalar $\Phi(\mathbf{r}, t)$, asociate câmpului electromagnetic. Legătura dintre câmpuri și potențiale, stabilită în electrodinamică, este [9]

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (8.2)$$

O aceeași pereche de câmpuri poate fi descrisă de o infinitate de perechi de potențiale (vezi §8.5). Expresia funcției lui Lagrange este

$$L(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{M\mathbf{v}^2}{2} + q\mathbf{A} \cdot \mathbf{v} - q\Phi. \quad (8.3)$$

Exercițiu. Scrieți ecuațiile Euler-Lagrange corespunzătoare funcției L din ecuația precedentă și arătați că ele coincid cu ecuațiile de mișcare în forma newtoniană.

Ecuațiile de mișcare sunt echivalente și cu un sistem de ecuații Hamilton, asociat unei funcții Hamilton a cărei expresie o stabilim, pornind de la funcția lui Lagrange și urmând procedeul cunoscut din mecanica clasică. Astfel, se definesc componentele *impulsului canonic* $\mathbf{p}$ asociat vectorului de poziție prin

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial v_x}, \quad p_y = \frac{\partial L}{\partial v_y}, \quad p_z = \frac{\partial L}{\partial v_z}.$$

Rezultă $p_x = M v_x + q A_x$ și expresii asemănătoare pentru celelalte componente. Compact,

$$\mathbf{p} = M\mathbf{v} + q\mathbf{A}. \quad (8.4)$$

Impulsul canonic $\mathbf{p}$ este diferit de impulsul cinetic $M\mathbf{v}$. Funcția lui Hamilton se construiește după formula

$$\mathcal{H}_{cl} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{p} - L, \quad (8.5)$$

în care viteza trebuie exprimată prin impulsul canonic. Rezultatul este o funcție numai de variabilele canonice $\mathbf{r}$ și $\mathbf{p}$ și de timp

$$\mathcal{H}_{cl}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{2M} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\Phi. \quad (8.6)$$

8.2 Operatorul hamiltonian

În mecanica cuantică mărimile clasice se regăsesc ca operatori. În prezența câmpului electromagnetic se dovedește corect procedeul prin care :

i) poziției $\mathbf{r}$ îi este atașat același operator multiplicativ ca în absența câmpului electromagnetic,

ii) impulsului canonic $\mathbf{p}$ îi este asociat operatorul $-i\hbar \nabla$.

În felul acesta funcției lui Hamilton îi este asociat operatorul

$$\mathcal{H}_{em} = \frac{1}{2M} [(P_x - q A_x)^2 + (P_y - q A_y)^2 + (P_z - q A_z)^2] + q\Phi \quad (8.7)$$

sau, compact,

$$\mathcal{H}_{\text{em}} = \frac{1}{2M} (\mathbf{P} - q \mathbf{A})^2 + q \Phi. \quad (8.8)$$

Operatorul construit este liniar și autoadjunct. Adoptăm enunțul general al postulatului IV, în care operatorul hamiltonian al particulei în condițiile considerate este $\mathcal{H}_{\text{em}}$. Dacă, în plus, particula se află într-un câmp de natură mecanică, cu forța suplimentară derivând din funcția V , atunci operatorul hamiltonian este

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{em}} + V. \quad (8.9)$$

Pentru aplicații este util să transformăm expresia operatorului hamiltonian (8.8). Efectuăm operația de ridicare la pătrat din primii termeni ai operatorului hamiltonian, ținând seama de ordinea operatorilor,

$$(P_x - q A_x)^2 = (P_x - q A_x)(P_x - q A_x) = P_x^2 - q(A_x P_x + P_x A_x) + q^2 A_x^2,$$

apoi al doilea termen din expresia precedentă îl scriem ca

$$A_x P_x + P_x A_x = 2 A_x P_x - A_x P_x + P_x A_x = 2 A_x P_x - [A_x, P_x] = 2 A_x P_x - i \hbar \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} \right).$$

Am folosit expresia (4.38) a comutatorului dintre o funcție de coordonate, aici A_x , ca operator multiplicativ și operatorul diferențial P_x . Avem astfel,

$$(P_x - q A_x)^2 = P_x^2 - 2 q A_x P_x + i \hbar q \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} \right) + q^2 A_x^2.$$

Paranteza în care este închisă derivata parțială și care subliniază faptul că derivarea afectează numai funcția A_x va fi, de obicei, omisă de acum încolo. Revenind la operatorul hamiltonian, avem

$$\mathcal{H}_{\text{em}} = \frac{1}{2M} [\mathbf{P}^2 - 2 q (A_x P_x + A_y P_y + A_z P_z) + i \hbar q \nabla \cdot \mathbf{A} + q^2 \mathbf{A}^2] + q \Phi.$$

Prin adunarea termenilor cu derivatele de ordinul întâi ale componentelor potențialului vector s-a format *divergența* sa $\nabla \cdot \mathbf{A}$. Rezultatul la care ne oprim este

$$\mathcal{H}_{\text{em}} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} - \frac{q}{M} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + i \frac{\hbar q}{2M} \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{q^2}{2M} \mathbf{A}^2 + q \Phi. \quad (8.10)$$

8.3 Ecuația de continuitate

(Calculul *facultativ*, rezultatul de știut!)

Ecuației de evoluție pentru funcția de stare,

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\mathcal{H}_{\text{em}} + V) \Psi, \quad (8.11)$$

se asociază, ca și în absența câmpului electromagnetic, o ecuație de continuitate. Pentru a o stabili, explicităm operatorul hamiltonian în ecuație, folosind (8.10),

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi + i \hbar \frac{q}{M} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi + i \frac{\hbar q}{2M} (\nabla \cdot \mathbf{A}) \Psi + \frac{q^2}{2M} \mathbf{A}^2 \Psi + q \Phi \Psi + V \Psi, \quad (8.12)$$

și scriem și complex-conjugata ecuației

$$-i \hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi^* - i \hbar \frac{q}{M} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi^* - i \frac{\hbar q}{2M} (\nabla \cdot \mathbf{A}) \Psi^* + \frac{q^2}{2M} \mathbf{A}^2 \Psi^* + q \Phi \Psi^* + V \Psi^*.$$

Inmulțim prima ecuație cu Ψ^* , a doua cu Ψ și scădem ecuațiile astfel transformate

$$\begin{aligned} & i \hbar \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*) + i \hbar \frac{q}{M} [\Psi^* \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi + \Psi \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi^* + \Psi^* \Psi (\nabla \cdot \mathbf{A})]. \end{aligned}$$

Pentru restrângerea primilor doi termeni din membrul drept folosim formula lui Green (vezi §2.4.4), iar următorii doi termeni îi restrângem pe baza expresiei gradientului unui produs a două funcții f și g ,

$$\nabla(fg) = f \nabla g + g \nabla f, \quad \text{cu } f = \Psi, \quad g = \Psi^*.$$

Devine posibilă apoi combinarea rezultatului celei de a doua restrângeri menționate, $\mathbf{A} \cdot \nabla |\Psi|^2$, cu ultimul termen din ecuație, pe baza formulei pentru divergența produsului dintre o funcție scalară f și un vector $\mathbf{a}$,

$$\nabla \cdot (f \mathbf{a}) = \mathbf{a} \cdot \nabla f + f \nabla \cdot \mathbf{a}, \quad \text{cu } f = |\Psi|^2, \quad \mathbf{a} = \mathbf{A}.$$

Atunci, ecuația ia forma unei ecuații de continuitate

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{\text{em}} = 0, \quad (8.13)$$

unde

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = |\Psi|^2, \quad \mathbf{J}_{\text{em}} = \frac{\hbar}{2iM} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{q}{M} |\Psi|^2 \mathbf{A}. \quad (8.14)$$

Ca și în cazul absenței câmpului electromagnetic, ecuația de continuitate are drept consecință independența de timp a integralei $\int_{\mathbf{r}} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$. Proprietatea pledează pentru menținerea semnificației de densitate de probabilitate de localizare pentru $|\Psi|^2$ în prezența câmpului electromagnetic.

8.4 Particula în câmp electric și/sau magnetic statice

În cazul în care particula se află în câmpuri externe care nu depind de timp, se lucrează în mod firesc cu potențiale $\mathbf{A}$, Φ și V care nu depind de timp. Operatorul (8.8) devine un operator independent de timp, notat H_{em} , iar operatorul (8.9), notat cu H , are semnificație de operator atașat energiei particulei în prezența câmpurilor statice. Valorile sale proprii au semnificația dată de postulatul doi. Ca urmare, prin rezolvarea ecuației

$$(H_{\text{em}} + V) w(\mathbf{r}) = W w(\mathbf{r}), \quad (8.15)$$

ca ecuație de funcții proprii, determinăm un spectru al energiei care este în general diferit de cel din absența câmpurilor externe.

8.4.1 Efectul Stark

Presupunem că este prezent doar un *câmp electric static și omogen* de intensitate $\mathcal{E}$. El este descris convenabil de potențialele

$$\Phi = -\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}, \quad \mathbf{A} = \mathbf{0}. \quad (8.16)$$

În acest fel operatorul energiei este

$$H_{\text{Stark}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V(\mathbf{r}) - q \mathcal{E} \cdot \mathbf{r}. \quad (8.17)$$

Pentru $V = 0$ spectrul energiilor este continuu atât în absența cât și în prezența câmpului electric. Pentru $V \neq 0$ există, în general, și spectru discret. Nivelele de energie ale particulei se vor modifica o dată cu câmpul electric. La intensități reduse modificarea spectrului energiilor poate fi urmărită prin comparație cu cazul absenței câmpului electric și constă în deplasări ale nivelelor nedegenerate și eventuale despicări ale nivelelor degenerate. Pentru atomi în câmp electric modificarea

spectrului energiilor se manifestă prin modificarea poziției și a numărului de linii spectrale emise sau absorbite. Efectul de modificare a spectrului de linii este cunoscut sub denumirea de *efect Stark*. La intensități slabe ale câmpului despicarea liniilor spectrale este în cazul atomului de hidrogen proporțională cu intensitatea $\mathcal{E}$ (efect Stark linar), iar la atomii cu mai mulți electroni despicarea este proporțională cu pătratul intensității (efect Stark pătratic).

8.4.2 Efectul Zeeman

Un câmp magnetic static este descris de un potențial vector $\mathbf{A}$ de care este legat prin $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Descriem câteva moduri de alegere convenabilă a potențialul vector, în cazul unui *câmp magnetic static și omogen*. Ne referim întâi la un sistem de axe de referință cu axa Oz de-a lungul câmpului magnetic. Atunci, $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_3$, cu $\mathbf{e}_3$ versorul axei Oz . Relațiile pe baza cărora determinăm potențialul vector sunt

$$\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = B.$$

Exploatăm faptul că soluția nu este unică. Cea mai simplă soluție are doar una din componentele A_x sau A_y diferite de zero. Dacă luăm $A_y = A_z = 0$, relațiile se reduc la

$$\frac{\partial A_x}{\partial z} = 0, \quad -\frac{\partial A_x}{\partial y} = B$$

și au soluția cea mai simplă $A_x = -yB$. Am determinat o soluție posibilă pentru potențialul vector și anume

$$\mathbf{A}_1 = -yB \mathbf{e}_1, \quad (8.18)$$

cu $\mathbf{e}_1$ – versorul axei Ox . Asemănător, se poate lua $A_x = A_z = 0$ și $A_y = xB$, deci o altă alegere posibilă este

$$\mathbf{A}_2 = xB \mathbf{e}_2, \quad (8.19)$$

cu $\mathbf{e}_2$ – versorul axei Oy . În sfârșit, semisuma celor doi vectori $\mathbf{A}_1$ și $\mathbf{A}_2$ constituie o a treia posibilitate interesantă pentru potențialul vector atașat aceluiași câmp magnetic omogen dirijat după axa Oz . Această semisumă se restrânge într-un produs vectorial

$$\mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}. \quad (8.20)$$

Observăm că oricare din cei trei vectori $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2$ și $\mathbf{A}_3$ are divergența egală cu zero

$$\nabla \cdot \mathbf{A}_1 = \nabla \cdot \mathbf{A}_2 = \nabla \cdot \mathbf{A}_3 = 0. \quad (8.21)$$

Exercițiu. Verificați că potențialul A_3 poate descrie un câmp magnetic omogen dirijat după o axă oarecare.

Alegem potențialul vector A_3 și ne întoarcem la expresia (8.10) a hamiltonianului în care prelucrăm produsul scalar $A \cdot P$ ținând seama că pentru un produs mixt de operatori vectoriali este adevărată numai acea identitate, dintre cele valabile pentru un produs mixt de vectori, care nu schimbă ordinea factorilor, adică

$$A_3 \cdot P = \frac{1}{2} (B \times r) \cdot P = \frac{1}{2} B \cdot (r \times P) = \frac{1}{2} B \cdot L. \quad (8.22)$$

În urma transformării a fost pus în evidență operatorul momentului cinetic orbital¹.

Operatorul energiei particulei în câmp magnetic omogen devine

$$H_{\text{magn}} = \frac{P^2}{2M} + V(r) - \frac{q}{2M} B \cdot L + \frac{q^2}{8M} B^2 r^2 \sin^2 \Theta, \quad (8.23)$$

unde Θ este unghiul dintre r și direcția câmpului magnetic. Dacă axa Oz este de-a lungul câmpului magnetic B , atunci operatorul energiei devine

$$H_{\text{magn}} = \frac{P^2}{2M} + V(r) - \frac{q}{2M} B L_z + \frac{q^2}{8M} B^2 r^2 \sin^2 \theta, \quad (8.24)$$

θ fiind unghiul polar al vectorului r .

În câmpuri magnetice de intensitate relativ mică efectul termenului pătratic în câmp magnetic este mai mic decât al celui liniar. De acest lucru ne convingem comparând valorile lor medii într-o stare staționară a sistemului în absența câmpului. Referindu-ne la cazul unui atom hidrogenoid (un electron cu sarcina $q = e < 0$ în câmpul unui nucleu fix cu Z protoni) aflat într-o stare staționară caracterizată prin numerele cuantice n, l, m , primul termen este de ordinul $|e| \hbar B / 2M$, iar al doilea de ordinul lui $n^2 e^2 a_0^2 B^2 / (Z^2 M)$, cu a_0 prima rază Bohr, deci raportul între termenul pătratic și cel liniar este pentru stări de energie joasă de ordinul lui $|e| a_0^2 / (4 \hbar Z^2) B$, adică aproximativ $10^{-6} B$, cu B valoarea inducției magnetice în Tesla. Există deci condiții în care efectul termenului pătratic în inducția magnetică poate fi neglijat, condiții în care operatorul

$$H_{\text{Zeeman}} = \frac{P^2}{2M} + V(r) - \frac{q}{2M} B L_z = H_0 - \frac{q}{2M} B L_z \quad (8.25)$$

¹Intrucât operatorul impulsului cinetic este $P - qA$, operatorul momentului cinetic orbital al particulei în prezența câmpului este de fapt $r \times (P - qA)$. Prin abuz, folosim uneori terminologia incorectă, păstrând notația și denumirea de moment cinetic orbital pentru operatorul din absența câmpului, cu expresia $r \times P$.

este cu bună aproximație operatorul energiei particulei în câmp magnetic și, ca urmare, valorile sale proprii reprezintă practic nivelele de energie în prezența câmpului magnetic. Ele sunt evident diferite de valorile proprii ale operatorului H_0 – operatorul energiei în absența câmpului.

Este ușor de descris modificarea adusă de câmpul magnetic spectrului energetic al particulei aflate în câmp de forțe central. În acest caz operatorul H_{Zeeman} comută cu operatorii L^2 și L_z , dar și cu operatorul energiei în absența câmpului. Ca urmare, cei patru operatori L^2 , L_z , H_0 și H_{Zeeman} admit un sistem complet comun de funcții proprii. Verificăm imediat că funcțiile proprii comune primilor trei operatori sunt funcții proprii și pentru operatorul H_{Zeeman} . Aceste funcții au structura $u(\mathbf{r}) = R(r) Y_{lm}$, unde funcția proprie radială este determinată o dată cu precizarea energiei potențiale. Notând cu E valoarea proprie a operatorului H_0 la care corespunde una din aceste funcții, notată $u_E(\mathbf{r})$, găsim

$$H_{\text{Zeeman}} u_E(\mathbf{r}) = \left(E - m \frac{q \hbar B}{2M} \right) u_E(\mathbf{r}) \quad (8.26)$$

sau

$$H_{\text{Zeeman}} u_E(\mathbf{r}) = W u_E(\mathbf{r}), \quad W = E - m \mu B, \quad \mu \equiv \frac{q \hbar}{2M}. \quad (8.27)$$

În cazul electronului, mărimea $\mu_B \equiv |e| \hbar / 2 m_e$, care are dimensiune de moment magnetic, poartă numele de *magnetonul lui Bohr*. Este bine de știut că fizicianul român Ștefan Procopiu a introdus și folosit această mărime înaintea lui Niels Bohr.

Nivelele de energie W sunt legate de nivelele de energie E în absența câmpului prin formula simplă din relația (8.27). Pentru generalitatea formulei nu am pus indici nivelelor de energie. Cu excepția cazului potențialului coulombian și a potențialului oscilatorului tridimensional armonic, nivelele de energie sunt diferite pentru diferite valori de numărului cuantic azimutal l .

Vom transcrie rezultatul precedent pentru un electron, considerat fără spin, în câmp coulombian atractiv

$$W_{nm} = E_n + m \mu_B B, \quad m = -n + 1, -n + 2, \dots, 0, \dots, n - 1, \quad (8.28)$$

unde E_n sunt nivelele de energie Bohr. Am indexat noile nivele, numite *nivele Zeeman*, cu numerele cuantice de care depind și am ținut seama de toate valorile numărului cuantic magnetic m asociate unui nivel Bohr. Constatăm că un nivel Bohr se despică în $2n - 1$ nivele Zeeman. Unui nivel Zeeman îi corespund toate funcțiile proprii $u_{nlm}(\mathbf{r})$ cu n și m fixați și, în consecință, cu $l \geq |m|$.

Exercițiu. Arătați că ordinul degenerării unui nivel Zeeman este $g_{nm} = n - |m|$.

Revenim la cazul particulei în câmp de forțe central oarecare. Pentru a descrie modificarea spectrului de emisie sau absorbție al particulei rezultat din modificarea spectrului energiilor, este necesar să avem în vedere diferențele dintre energiile a două nivele (final și inițial)

$$W_f - W_i = E_f - E_i - \mu (m_f - m_i) B \quad (8.29)$$

și regulile de selecție (explicația lor va apare într-un capitol din partea a doua a cursului)

$$l_f - l_i = \pm 1, \quad m_f - m_i = 0, \pm 1. \quad (8.30)$$

Rezultă că în loc de o linie spectrală de frecvență $\nu_{fi} = (|E_f - E_i|)/h$, prezentă în absența câmpului, vor apare maximum trei linii spectrale de frecvențe

$$\nu_{fi}, \quad \nu_{fi} + \nu_L, \quad \nu_{fi} - \nu_L, \quad \nu_L \equiv \frac{|q|}{4\pi M} B, \quad (8.31)$$

unde ν_L este *frecvența Larmor*. Dacă se observă toate cele trei frecvențe sau numai cele noi, depinde de poziția direcției de observație în raport cu axa câmpului magnetic. Efectul de desplicare a unei linii spectrale descris aici este *efectul Zeeman normal*.

Este important să știm că nu așa se prezintă efectul Zeeman al liniilor spectrale atomice, cu unele excepții. Astfel, în cazul atomilor de hidrogen, experiența pune în evidență desplicarea într-un număr par de componente; de exemplu, în câmp magnetic slab, prima linie spectrală din seria Lyman, corespunzătoare tranziției de pe nivelul Bohr $n = 2$ pe nivelul fundamental, are 10 componente. Se spune că în locul efectului Zeeman normal apare *efectul Zeeman anomal*. Efectul constituie una din dovezile furnizate de experiență în favoarea existenței spinului electronului. Dar, pentru a descrie corect efectul în câmpuri magnetice slabe, este nevoie să luăm în considerație nu numai momentul magnetic al electronului ci și efecte relativiste prezente în atomul de hidrogen în absența câmpului magnetic și care explică structura fină a nivelelor Bohr (în particular primul nivel excitat E_2 constă din două nivele de energie apropiate). Aceste aspecte le vom discuta în partea a doua a cursului.

La atomii cu mai mulți electroni, majoritatea liniilor spectrale prezintă efect Zeeman anomal; liniile spectrale corespunzătoare tranzițiilor între stări de spin total nul prezintă însă efectul normal.

8.5 Invarianța la etalonare

Facultativ

Potențialele electrodinamice $\mathbf{A}$ și Φ nu sunt unic determinate de câmpurile $\mathbf{E}$ și $\mathbf{B}$ pe care le descriu. Dacă o pereche de potențiale $(\mathbf{A}, \Phi)$ descrie un câmp electromagnetic dat, același câmp este descris de orice pereche de potențiale $(\mathbf{A}', \Phi')$ legată de prima pereche prin

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f, \quad \Phi' = \Phi - \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (8.32)$$

unde $f(\mathbf{r}, t)$ este o funcție continuă oarecare de coordonate și timp.

În mecanica cuantică, constatăm că o dată cu potențialele electrodinamice se schimbă și operatorul hamiltonian. Notăm cu $\mathcal{H}'_{em}$ operatorul hamiltonian construit cu potențialele $(\mathbf{A}', \Phi')$. Ecuatiile Schrödinger atașate operatorilor $\mathcal{H}_{em}$ și $\mathcal{H}'_{em}$ vor avea soluții diferite. Însă fiecare soluție a uneia din ecuații este în corespondență biunivocă cu o soluție a celeilalte ecuații și anume, *dacă Ψ este o soluție a ecuației Schrödinger atașate operatorului $\mathcal{H}_{em}$, atunci funcția*

$$\Psi'(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t) \exp\left[\frac{iq}{\hbar} f(\mathbf{r}, t)\right] \quad (8.33)$$

este soluție a ecuației Schrödinger temporale atașate operatorului hamiltonian $\mathcal{H}'_{em}$.

Afirmația precedentă se justifică prin calcul direct. Calculul se simplifică dacă folosim forma compactă (8.8) a operatorului hamiltonian după ce, în prealabil, stabilim identitatea

$$(\mathbf{P} - q\mathbf{A}') \{ F(\mathbf{r}, t) \exp\left[\frac{iq}{\hbar} f(\mathbf{r}, t)\right] \} = \exp\left[\frac{iq}{\hbar} f(\mathbf{r}, t)\right] (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) F(\mathbf{r}, t), \quad (8.34)$$

unde $F(\mathbf{r}, t)$ este o funcție oarecare de coordonate și timp.

Cele două funcții Ψ și Ψ' legate prin (8.33) descriu aceeași stare. Venim în sprijinul afirmației constatând că o serie de mărimi cu semnificație fizică sunt aceleași, indiferent de funcția, Ψ sau Ψ' , cu care lucrăm. Astfel, avem

$$|\Psi'|^2 = |\Psi|^2, \quad \mathbf{J}'_{em} = \mathbf{J}_{em}. \quad (8.35)$$

Media vitezei este de asemenea aceeași, pentru că

$$\int_{\mathbf{r}} \Psi'^* (\mathbf{P} - q\mathbf{A}') \Psi' d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}} \Psi^* (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \Psi d\mathbf{r}. \quad (8.36)$$

Rezultă că dacă fizicianul care lucrează cu potențialele $(\mathbf{A}, \Phi)$ folosește o funcție $\Psi(\mathbf{r}, t)$ pentru a descrie o stare a particulei, fizicianul care lucrează cu potențialele $(\mathbf{A}', \Phi')$ trebuie să folosească funcția (8.33) pentru a descrie aceeași stare.

Concluzia este că se poate folosi orice etalonare (adică orice pereche de potențiale din mulțimea celor care corespund unui câmp electromagnetic dat) în formulele mecanicii cuantice care descriu comportarea unei particule în câmp electromagnetic.

8.6 Particula cu spin 1/2 în câmp electromagnetic

În cazul particulei de spin 1/2 (vezi §7.2.6) starea este descrisă printr-un spinor de stare,

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \Psi_+(\mathbf{r}, t) |\xi\rangle + \Psi_-(\mathbf{r}, t) |\eta\rangle. \quad (8.37)$$

Dacă particula are un moment magnetic propriu $\mathcal{M} = \gamma \mathbf{S}$, acesta interacționează cu câmpul electromagnetic. Se adoptă pentru operatorul hamiltonian care apare în ecuația de evoluție a spinorului de stare expresia

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 - \gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \\ \mathcal{H}_0 &= \frac{1}{2M} (\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 + q\Phi + V, \end{aligned} \quad (8.38)$$

construită pornind de la operatorul hamiltonian al particulei încărcate fără spin, studiat în §8.2 și adăugând operatorul care descrie interacția momentului magnetic propriu cu câmpul magnetic, întâlnit în §7.2.4.

Ecuația de evoluție pentru spinorul de stare este echivalentă cu două ecuații cuplate pentru funcțiile Ψ_+ și Ψ_- , ecuații cu derivate parțiale de ordinul întâi în raport cu timpul. Ecuațiile sunt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_+}{\partial t} &= \left(\mathcal{H}_0 - \frac{\hbar\gamma}{2} B_z \right) \Psi_+ - \frac{\hbar\gamma}{2} (B_x - iB_y) \Psi_-, \\ i\hbar \frac{\partial \Psi_-}{\partial t} &= -\frac{\hbar\gamma}{2} (B_x + iB_y) \Psi_+ + \left(\mathcal{H}_0 + \frac{\hbar\gamma}{2} B_z \right) \Psi_-. \end{aligned} \quad (8.39)$$

Ecuațiile precedente, care poartă numele lui Pauli, sunt utile în câmpuri externe de intensitate medie. Efectele unor câmpuri foarte slabe sunt însă comparabile cu cele aduse de interacțiile legate de prezența spinului în sistemul atomic însuși, ca de exemplu interacția spin-orbită, așa că operatorul hamiltonian trebuie modificat în consecință.

Capitolul 9

SISTEME DE PARTICULE

În acest capitol sistemul fizic considerat este format dintr-un număr de N particule. Ne vom referi întâi la cazul în care particulele sunt *diferite*, adică ele se deosebesc una de cealaltă prin cel puțin unul din atributele lor intrinseci (masă, sarcină, spin). În Cap. 6 am urmărit modul în care descrie mecanica cuantică sistemul format din două particule diferite fără spin. După prezentarea a trei aplicații legate de acest sistem, vom menționa cazul a N particule diferite care pot avea și spin. Apoi vom prezenta cazul sistemelor formate din particule *identice*. Descrierea lor în mecanica cuantică are la bază un nou postulat, *postulatul simetrizării*. Cunoașterea acestui postulat este esențială dat fiind numeroasele sale consecințe privind proprietăți esențiale ale lumii atomice. În încheierea capitolului ne vom referi la sistemul format din două particule cu spin $1/2$, sistem care stă la baza descrierii multor sisteme fizice concrete din lumea microscopică.

9.1 Sistem de două particule diferite fără spin

În Cap. 6 am urmărit cum se aplică postulatele mecanicii cuantice unui sistem fizic format din două particule diferite fără spin. Revenim cu unele aplicații. Folosim aceleași notații ca în Cap. 6: particulele, numerotate cu 1 și 2, având masa M_1 și M_2 , respectiv.

9.1.1 Problema de valori proprii a energiei pentru un sistem izolat de două particule

În condiții independente de timp, are sens observabila energie totală a sistemului de două particule. Particulele interacționează și, dacă sistemul nu este izolat, suferă

influența unor câmpuri externe, presupuse statice. În §6.4 a fost scrisă expresia (6.38) a operatorului energiei, de la care pornim aici,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + V_1(\mathbf{r}_1) + V_2(\mathbf{r}_2) + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \quad (9.1)$$

corespunzătoare unor forțe conservative: energiile potențiale V_1 și V_2 descriu acțiunea unor câmpuri externe asupra particulelor, iar energia V descrie interacția dintre particule și este funcție doar de distanța dintre particule $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

Ne referim aici la cazul în care sistemul de particule este izolat, caz în care asupra sistemului nu se exercită forțe externe, deci termenii V_1 și V_2 lipsesc. Transcriem operatorul energiei pentru două particule care nu sunt supuse unor forțe exterioare cu ajutorul coordonatelor centrului de masă și al coordonatelor relative. În acest scop considerăm suma termenilor care depind de coordonatele x_1 și x_2 din operatorul energiei cinetice și folosim expresiile pentru derivatele de ordinul întâi date de (6.15)

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{M_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} &= \frac{1}{M_1} \left(\frac{M_1}{M} \frac{\partial}{\partial x_{\text{CM}}} + \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{M_2} \left(\frac{M_2}{M} \frac{\partial}{\partial x_{\text{CM}}} - \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \\ &= \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial x_{\text{CM}}^2} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

Adunând expresiile corespunzătoare pentru celelalte perechi de variabile reconstituim laplaceienii și obținem operatorul energiei ca

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\text{CM}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(r). \quad (9.2)$$

Operatorul energiei sistemului de două particule asupra cărora nu acționează forțe externe este suma dintre un operator al energiei centrului de masă și un operator al energiei unei particule având drept coordonate de poziție coordonatele relative și masa egală cu masa redusă, aflată sub influența forței care derivă din energia potențială $V(r)$.

În cazul considerat, ecuația cu valori proprii a energiei,

$$H u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = W u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (9.3)$$

admite *soluții particulare* care sunt egale cu produsul dintre o funcție de coordonatele centrului de masă cu o funcție de coordonatele relative

$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = w(\mathbf{r}_{\text{CM}}) v(\mathbf{r}). \quad (9.4)$$

Intr-adevăr, să căutăm o asemenea soluție. Avem

$$H u = -\frac{\hbar^2}{2M} v \Delta_{\text{CM}} w - \frac{\hbar^2}{2\mu} w \Delta_{\text{r}} v + V(r) w v$$

și, ca urmare, ecuația de valori proprii se transcrie ca o egalitate de funcții de variabile diferite

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\Delta_{\text{CM}} w}{w} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\Delta_{\text{r}} v}{v} + W - V(r).$$

Egalitatea nu este posibilă decât în cazul în care cele două expresii se reduc la o aceeași constantă, pe care s-o notăm E . Rezultă câte o ecuație pentru fiecare din funcțiile necunoscute w și v . Ecuațiile sunt

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\text{CM}} w = E w \quad (9.5)$$

și

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\text{r}} v + V(r) v = (W - E) v. \quad (9.6)$$

Prima ecuație este ecuația Schrödinger independentă de timp pentru o particulă liberă, având masa egală cu masa totală M . Constanta E rezultată din separarea variabilelor joacă în ecuație rolul valorii proprii. Știm atunci (vezi §2.4.c) că E ia orice valoare nenegativă. De asemenea, ne este cunoscut un sistem complet de funcții proprii ale ecuației.

A doua ecuație este ecuația Schrödinger independentă de timp pentru o particulă cu masa egală cu masa redusă μ și având energia potențială egală cu energia potențială de interacție a particulelor $V(r)$. În această ecuație rolul valorii proprii îl are diferența $W - E$. Spectrul energiilor, determinat o dată cu energia potențială, este în general un spectru mixt. Dacă notăm cu E_n o valoare proprie din acest spectru, pentru valorile proprii W pe care le căutăm rezultă

$$W = E_n + E, \quad E \geq 0. \quad (9.7)$$

Constatăm astfel că spectrul energiilor unui sistem de două particule este un spectru continuu.

În tranzițiile sistemului, energia centrului de masă se conservă, astfel încât diferența a două energii coincide cu diferența a două valori proprii din spectrul de energii furnizat de ecuația (9.6),

$$W' - W = E_{n'} - E_n. \quad (9.8)$$

Ajungem la concluzia că efectul mișcării ambelor particule asupra spectrului energetic, așa cum se manifestă el în tranziții, este înlocuirea, în expresia care redă spectrul obținut considerând o particulă fixă în câmpul de forțe care derivă din energia potențială $V(\mathbf{r})$, a masei particulei în mișcare prin masa redusă a celor două particule.

Concluzia calculului precedent este verificată direct de datele spectroscopiei atomice; de exemplu, liniile spectrale ale diferiților atomi hidrogenoizi diferă de liniile spectrale ale atomului fictiv care ar avea nucleul fix, iar înlocuirea masei electronului cu masa redusă a sistemului electron-nucleu în expresia nivelelor Bohr redă corect diferențele.

9.1.2 Evoluția în timp a sistemului izolat de două particule

În cazul particulelor izolate de exterior, hamiltonianul coincide cu operatorul energiei studiat în secțiunea precedentă.

O soluție a ecuației Schrödinger temporale este bine determinată dacă se cunoaște soluția la un moment inițial, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0)$. Există și prezintă interes *soluțiile particulare* care au structura

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = f(\mathbf{r}_{\text{CM}}, t) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (9.9)$$

Ecuația Schrödinger temporală conduce la separarea variabilelor

$$\frac{-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\text{CM}} f - i\hbar \frac{\partial f}{\partial t}}{f} = \frac{\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi - V(\mathbf{r}) \psi + i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}}{\psi}. \quad (9.10)$$

Egalitatea cere ca funcțiile din cei doi membri ai săi să coincidă cu o aceeași funcție dependentă numai de timp. Notăm cu $\Lambda(t)$ o asemenea funcție. Dacă luăm $\Lambda = 0$, rezultă că fiecare din funcțiile f și ψ ascultă de o ecuație Schrödinger temporală pentru o particulă, una liberă, alta în câmpul de forțe creat de cealaltă. Se arată că în cazul $\Lambda \neq 0$, soluțiile celor două ecuații se modifică, dar produsul lor nu, așa că este suficient să se considere cazul $\Lambda = 0$. Soluția cea mai generală pentru funcția f este atunci un pachet de unde de Broglie. Funcțiile de undă ale sistemului de două particule se construiesc cu ajutorul unor suprapuneri de soluții de tipul descris.

Exercițiu. Arătați că adăugarea unei funcții reale de timp $\Lambda(t)$ la operatorul hamiltonian al unei particule poate fi eliminată printr-o transformare a soluțiilor ecuației Schrödinger temporale

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \tilde{\Psi}(\mathbf{r}, t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t \Lambda(t') dt'\right].$$

Explicați pe baza acestui rezultat posibilitatea de a lua $\Lambda = 0$ în ec. (9.10).

9.1.3 Sistemul de două particule în câmp electromagnetic extern

Considerăm că asupra sistemului de două particule acționează un câmp electromagnetic extern descris de potențialele $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ și $\Phi(\mathbf{r}, t)$. Hamiltonianul sistemului, scris prin corespondență cu fizica clasică (vezi cazul unei particule, Cap. 8), este

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2M_1} [\mathbf{P}_1 - q_1 \mathbf{A}(\mathbf{r}_1, t)]^2 + \frac{1}{2M_2} [\mathbf{P}_2 - q_2 \mathbf{A}(\mathbf{r}_2, t)]^2 \\ & + q_1 \Phi(\mathbf{r}_1, t) + q_2 \Phi(\mathbf{r}_2, t) + V_1(\mathbf{r}_1) + V_2(\mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (9.11)$$

Un caz particular simplu este cel al particulei în câmp electric omogen $\mathcal{E}(t)$, dependent de timp. În acest caz pentru descrierea câmpului este suficient unul din potențialele $\mathbf{A}$ și Φ . Este mai intuitiv să descriem câmpul prin potențialul scalar (etalonarea lungimii)

$$\Phi = -\mathbf{r} \cdot \mathcal{E}(t). \quad (9.12)$$

În cazul în care nu mai acționează alte forțe externe, hamiltonianul este

$$\mathcal{H}_L = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + V(\mathbf{r}) - q_1 \mathbf{r}_1 \cdot \mathcal{E}(t) - q_2 \mathbf{r}_2 \cdot \mathcal{E}(t). \quad (9.13)$$

Operatorul se transcrie convenabil în coordonatele centrului de masă și coordonatele relative. Primii trei termeni i-am întâlnit în §9.1.1. Ultimii doi se transcriu pe baza relațiilor (6.12)

$$q_1 x_1 + q_2 x_2 = q_1 \left(x_{\text{CM}} + \frac{M_2}{M} x \right) + q_2 \left(x_{\text{CM}} - \frac{M_1}{M} x \right) = Q x_{\text{CM}} + q x, \quad (9.14)$$

unde sarcinile

$$Q = q_1 + q_2, \quad q = \left(\frac{M_2}{M} q_1 - \frac{M_1}{M} q_2 \right) \quad (9.15)$$

sunt sarcina totală și sarcina redusă a sistemului de două particule.

Atunci, operatorul hamiltonian se transcrie

$$\mathcal{H}_L = \mathcal{H}_{\text{CM}} + \mathcal{H}_{\text{rel}}, \quad \mathcal{H}_{\text{CM}} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} - Q \mathbf{r}_{\text{CM}} \cdot \mathcal{E}(t), \quad \mathcal{H}_{\text{rel}} = \frac{\mathbf{P}_{\text{rel}}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) - q \mathbf{r} \cdot \mathcal{E}(t), \quad (9.16)$$

unde primul termen este operatorul hamiltonian al centrului de masă care se comportă ca o particulă liberă având masa egală cu masa totală și sarcina electrică egală cu sarcina totală, sub acțiunea câmpului electric, iar al doilea operator este operatorul hamiltonian al unei particule, având masa egală cu masa redusă și sarcina egală

cu sarcina electrică redusă, aflată în câmpul de forțe al interacției particulelor și sub acțiunea aceluiași câmp electric.

În cazul particular în care particulele au sarcini de semn opus, egale în mărime, avem

$$q_2 = -q_1 \rightarrow Q = 0, \quad q = q_1. \quad (9.17)$$

În acest caz, centrul de masă se mișcă liber.

9.1.4 Sisteme de N particule diferite

Nimic esențial nu se schimbă în formalismul mecanicii cuantice atunci când trecem de la două la mai multe particule diferite. În continuare vom presupune că particulele au și spin.

Descrierea unei stări pure a unui *sistem de N particule* diferite o realizează o funcție de timp, de $3N$ variabile de poziție și de un număr de variabile de spin egal cu numărul de particule care au spin. Pentru fiecare particulă cu spin, variabila de spin este asociată proiecției spinului pe o aceeași axă fixă, luată în continuare ca axă Oz a unui sistem fix de axe. În cazul spinului $1/2$, variabila de spin ia numai două valori, egale cu $1/2$ și $-1/2$. Dacă toate particulele din sistem au spin $1/2$, atunci funcția de stare depinde de $4N + 1$ variabile,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t), \quad \sigma_j = \pm 1/2, \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (9.18)$$

Funcția de stare îndeplinește condiții de regularitate și este normată conform

$$\int_{\mathbf{r}_1} \dots \int_{\mathbf{r}_N} \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} |\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = 1. \quad (9.19)$$

Din funcția de stare rezultă legile statistice pentru observabile. Mărimea cel mai direct accesibilă este modulul pătrat al funcției de stare, din care se obține probabilitatea dp ca *simultan* particula 1 să fie localizată în elementul de volum dV_1 din vecinătatea punctului de vector de poziție $\mathbf{r}_1$, având proiecția spinului pe axa Oz egală cu $\sigma_1 \hbar$, particula 2 să fie localizată în elementul de volum dV_2 din vecinătatea punctului de vector de poziție $\mathbf{r}_2$, având proiecția spinului pe axa Oz egală cu $\sigma_2 \hbar$, $\dots$, și particula N să fie localizată în elementul de volum dV_N din vecinătatea punctului de vector de poziție $\mathbf{r}_N$, având proiecția spinului pe axa Oz egală cu $\sigma_N \hbar$, conform

$$dp = |\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)|^2 dV_1 \dots dV_N. \quad (9.20)$$

Dacă vrem să scriem mai puțin, vom folosi pentru funcția de stare notația

$$\Psi(1, 2, \dots, N, t) \quad (9.21)$$

și vom numi *coordonatele particulelor* variabilele de care depinde funcția de stare. În mod curent, acestea sunt coordonatele de poziție și variabilele de spin.

9.2 Sisteme de particule identice

Două particule sunt identice dacă ele au aceleași atribute intrinseci (masă, sarcină, spin, moment magnetic propriu). Nici o experiență nu poate distinge între două asemenea particule.

9.2.1 Implicații ale identității particulelor pentru mărimile cu care operează mecanica cuantică

Pentru un sistem format din particule identice care ascultă de mecanica cuantică, suntem obligați să recunoaștem că *numerotarea particulelor nu are sens*. Pentru a lămurii înțelesul acestei afirmații, ne vom referi la cazul a două particule pe care la un moment dat t_0 le observăm și le numerotăm.

i) Dacă particulele ascultă de mecanica clasică, din atributele de mișcare, $\mathbf{r}_1(t_0)$, $\mathbf{v}_1(t_0)$ și $\mathbf{r}_2(t_0)$, $\mathbf{v}_2(t_0)$, cunoscute la un moment inițial t_0 , rezultă, dacă sunt cunoscute forțele care acționează asupra particulelor, starea de mișcare la un moment de timp ulterior t , dată de $\mathbf{r}_1(t)$, $\mathbf{v}_1(t)$ și $\mathbf{r}_2(t)$, $\mathbf{v}_2(t)$. Observând particulele la momentul t vom putea spune care este particula căreia la momentul t_0 i-am atribuit numărul 1 și care este particula căreia i-am atribuit numărul 2. Are sens numerotarea, pentru că ea poate fi reconstituită.

ii) Dacă particulele ascultă de mecanica cuantică, evoluția lor în timp are loc cu suprapunerea zonelor de localizare. În acest fel, dacă la momentul t_0 determinăm pozițiile particulelor și numerotăm particulele, localizarea lor la momentul t nu ne permite să spunem care este particula 1 și care este particula 2, deoarece pentru oricare dintre ele probabilitatea de a fi localizată într-o regiune dată a spațiului este în general nenulă. Ca urmare, numerotarea atribuită inițial, nemaiputând fi reconstituită ulterior, devine o operație fără sens.

O numerotare trebuie să apară în mărimile cu care lucrăm (funcții de stare, observabile), dar ea nu trebuie să aibă sens absolut, altfel spus, oricum am numerota particulele, rezultatele cu semnificație fizică nu trebuie să fie afectate. Astfel:

1) *Observabilele unui sistem de particule identice sunt simetrice în raport cu numerotarea particulelor.* Acestor observabile le sunt evident asociați operatori simetrici în raport cu numerotarea particulelor.

Intr-adevăr, neavând sens numerotarea particulelor identice, observabilele individuale nu au sens. Au sens observabile ca impulsul total, spinul total ș.a.

2) *Funcția de stare a unui sistem de particule identice poartă aceeași informație, oricum ar fi numerotate particulele.*

Intrucât două funcții de stare descriu aceeași stare atunci când ele diferă printr-un factor de fază constant, rezultă că funcția de stare a unui sistem de particule identice se bucură de proprietatea

$$\Psi(i_1, i_2, \dots, i_N, t) = \lambda_P \Psi(1, 2, \dots, N, t), \quad |\lambda_P| = 1, \quad (9.22)$$

unde $(i_1, i_2, \dots, i_N)$ reprezintă setul de numere $(1, 2, \dots, N)$ scris în altă ordine decât ordinea crescătoare, adică o *permutare* a acestora. Notăția folosită ține cont de faptul că factorul λ_P ar putea depinde de permutare.

Pentru cele ce urmează sunt necesare câteva definiții și notații legate de permutări.

9.2.2 Permutări și paritatea lor. Operatori asociați permutărilor. Funcții complet simetrice și funcții complet antisimetrice

O permutare a N obiecte este redată cu ajutorul simbolului

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & j & \dots & N \\ i_1 & i_2 & \dots & i_j & \dots & i_N \end{pmatrix}, \quad (9.23)$$

unde în primul rând apar numerele întregi de la 1 la N în ordine crescătoare, iar în rândul al doilea apar aceleași numere scrise în altă ordine. Există $N!$ asemenea permutări, dacă includem permutarea identică

$$\mathcal{E} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & j & \dots & N \\ 1 & 2 & \dots & j & \dots & N \end{pmatrix}. \quad (9.24)$$

Aplicarea succesivă a două permutări $\mathcal{P}_1$ și $\mathcal{P}_2$ constituie o nouă permutare $\mathcal{P}$, numită produsul lor $\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2 = \mathcal{P}$.

Totalitatea permutărilor de N obiecte formează un *grup finit* cu $N!$ elemente, operația de înmulțire a două permutări fiind aplicarea lor succesivă. În orice grup finit este valabilă proprietatea:

Produsul a două permutări de N obiecte, $\mathcal{P}_0$ și $\mathcal{P}_1$, în care permutarea $\mathcal{P}_0$ este fixată, iar permutarea $\mathcal{P}_1$ coincide pe rând cu fiecare permutări de același număr de obiecte, parcurge în altă ordine toate elementele grupului.

Cele mai simple permutări sunt transpozițiile, permutările care schimbă între ele numai două obiecte

$$\mathcal{P}_{ik} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & i & \cdots & k & \cdots & N \\ 1 & 2 & \cdots & k & \cdots & i & \cdots & N \end{pmatrix}, \quad i \neq k. \quad (9.25)$$

Pătratul unei transpoziții este permutarea identică

$$\mathcal{P}_{ik}^2 = \mathcal{E}. \quad (9.26)$$

Orice permutare poate fi scrisă, în mai multe moduri, ca un produs de transpoziții. Ordinea transpozițiilor și numărul lor se schimbă de la o variantă la alta. Nu se schimbă însă paritatea numărului de transpoziții efectuate. Aceasta este o caracteristică a fiecărei permutări, numită *paritatea ei*. Transpozițiile sunt permutări impare. Vom atașa fiecărei permutări un număr, notat $\delta_{\mathcal{P}}$, definit prin

$$\delta_{\mathcal{P}} = \begin{cases} 1, & \mathcal{P} - \text{permutare pară} \\ -1, & \mathcal{P} - \text{permutare impară} \end{cases}. \quad (9.27)$$

Fiecărei permutări $\mathcal{P}$ i se asociază un operator $\hat{P}$ acționând asupra funcțiilor de variabilele de poziție și spin a N particule, cu modul de acțiune

$$\hat{P} f(1, 2, \cdots, N) = f(i_1, i_2, \cdots, i_N). \quad (9.28)$$

Cu ajutorul acestui operator, cerința (9.22) pe care o îndeplinește funcția de stare a unui sistem de particule identice se transcrie ca

$$\hat{P} \Psi(1, 2, \cdots, N) = \lambda_{\mathcal{P}} \Psi(1, 2, \cdots, N). \quad (9.29)$$

În particular,

$$\hat{P}_{ik} \Psi(1, 2, \cdots, N) = \lambda_{ik} \Psi(1, 2, \cdots, N), \quad k \neq i. \quad (9.30)$$

Din proprietatea (9.26) rezultă

$$\lambda_{ik}^2 = 1, \quad k \neq i. \quad (9.31)$$

Dacă $\lambda_{ik} = 1$ în relația (9.31), se spune că funcția Ψ este simetrică în coordonatele de indici i și k , iar dacă $\lambda_{ik} = -1$, funcția este antisimetrică în raport cu perechea de coordonate menționată. Funcția care îndeplinește relația

$$\hat{P}_{ik} \Psi_S(1, 2, \dots, N) = \Psi_S(1, 2, \dots, N), \quad \text{orice } k \neq i, \quad (9.32)$$

este denumită *funcție complet simetrică*, iar funcția care îndeplinește relația

$$\hat{P}_{ik} \Psi_A(1, 2, \dots, N) = -\Psi_A(1, 2, \dots, N), \quad \text{orice } k \neq i, \quad (9.33)$$

este denumită *funcție complet antisimetrică*.

Vom folosi în continuare o proprietate a acelor funcții pe care le lasă neschimbate, până la factor, orice operator de transpoziție, și anume:

O funcție pentru care

$$\hat{P}_{ik} f(1, 2, \dots, N) = \lambda_{ik} f(1, 2, \dots, N), \quad k \neq i, \quad (9.34)$$

pentru orice pereche de indici (i, k) este fie complet simetrică, fie complet antisimetrică.

Demonstrație (facultativ): Se folosește identitatea

$$\mathcal{P}_{ik} = \mathcal{P}_{ij} \mathcal{P}_{jk} \mathcal{P}_{ij}, \quad i \neq k, \quad i \neq j, \quad j \neq k,$$

ușor de verificat. Ei îi corespunde egalitatea operatorială

$$\hat{P}_{ik} = \hat{P}_{ij} \hat{P}_{jk} \hat{P}_{ij}, \quad i \neq k, \quad i \neq j, \quad j \neq k.$$

Aplicând operatorii din membrul stâng și drept al egalității precedente unei funcții care se bucură de proprietatea (9.34), găsim egalitatea de numere

$$\lambda_{ik} = \lambda_{ij} \lambda_{jk} \lambda_{ij}, \quad i \neq k, \quad i \neq j, \quad j \neq k$$

sau

$$\lambda_{ik} = \lambda_{jk}, \quad i \neq k, \quad i \neq j, \quad j \neq k.$$

Relația precedentă arată că valoarea numărului λ_{ik} nu depinde de valoarea luată de primul indice. Dar cum $\mathcal{P}_{ik} \equiv \mathcal{P}_{ki}$, atunci $\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$ și, deci, numărul λ_{ik} nu depinde nici de valoarea celui de al doilea indice.

La acțiunea operatorului asociat unei permutări oarecare, funcția complet simetrică nu se schimbă, iar funcția complet antisimetrică nu se schimbă dacă permutarea este pară și își schimbă semnul dacă permutarea este impară,

$$\hat{P} \Psi_S = \Psi_S, \quad \hat{P} \Psi_A = \delta_P \Psi_A, \quad (9.35)$$

cu δ_P definit în rel. (9.27).

Exercițiu. Demonstrați că două funcții, una complet simetrică, alta complet antisimetrică sunt ortogonale.

9.2.3 Postulatul simetrizării

Ne întoarcem la funcția care descrie o stare pură a unui sistem de particule identice. Am văzut că ea trebuie să asculte de (9.29), pentru ca numerotarea particulelor să nu afecteze proprietățile stării. Afirmatia demonstrată în paragraful precedent referitoare la funcțiile care au o asemenea proprietate lasă funcției de stare posibilitatea de a fi complet simetrică sau complet antisimetrică în coordonatele particulelor. Mai departe de atât nu putem afla nimic pe cale logică. Există dovezi experimentale puternice în favoarea afirmației pe care o enunțăm în continuare sub denumirea de *postulatul simetrizării*.

O stare pură a unui sistem de particule identice este descrisă:

- i) printr-o funcție complet simetrică în coordonatele particulelor, în cazul particulelor de spin întreg,*
 - ii) printr-o funcție complet antisimetrică în coordonatele particulelor, în cazul particulelor de spin semiîntreg.*
-

Particulele cu spin întreg poartă numele de *bozoni*, iar particulele de spin semiîntreg *fermioni*. Comportarea sistemelor cu număr mare de particule identice este diferită în cele două cazuri : bozonii ascultă de statistica Bose-Einstein și fermionii de statistica Fermi-Dirac.

Clasificarea particulelor elementare în bozoni și fermioni se face în directă legătură cu spinul lor. Conținutul de bază al atomilor (electronii) și nucleelor (protonii și neutronii), precum și antiparticulele lor sunt fermioni. Fermioni sunt și mezonii μ , și neutrinii, care au toți spin $1/2$. Bozoni sunt fotonii (spin 1) și mezonii π și K (spin 0).

În cazul unui sistem compus (nucleu, atom, moleculă), funcția de stare care descrie un asemenea sistem trebuie să respecte principiul simetrizării în raport cu coordonatele fiecărui tip de particule identice din care este format. De exemplu, pentru o moleculă de hidrogen, formată din doi protoni și doi electroni, funcția de stare trebuie să fie antisimetrică în raport cu coordonatele celor doi electroni și tot antisimetrică în raport cu coordonatele celor doi protoni.

Din cunoașterea conținutului unui sistem compus rezultă comportarea funcției de stare care descrie o mulțime de sisteme compuse identice, atunci când nu se detaliază coordonatele conținutului ci numai cele ale sistemului compus luat ca un întreg: funcția de stare este simetrică în raport cu coordonatele sistemelor compuse (poziția și proiecția spinul total al sistemului compus pe o axă fixă) dacă sistemele

conțin un număr par de fermioni și antisimetrică dacă ele conțin un număr impar de fermioni. Justificarea acestei afirmații o găsim în faptul că la permutarea a două sisteme compuse are loc permutarea simultană a tuturor constituenților lor. Rezultă că un nucleu este fermion dacă el conține un număr impar de nucleoni [exemple: nucleul de tritium ($p, 2n$), nucleul de He^3 ($2p, n$)] și bozon dacă el conține un număr par de nucleoni [exemple: deuteronul (p, n), particula α ($2p, 2n$), nucleul de azot ($7p, 7n$)]. În cazul atomilor intervine și numărul de electroni, ceea ce face ca deuteriul (p, n, e), atomul de He^3 ($2p, 1n, 2e$), atomul de azot ($7p, 7n, 7e$) să fie fermioni, iar atomul de hidrogen ($1p, 1e$) și atomul de He^4 ($2p, 2n, 2e$) să fie bozoni. În cazul atomilor de heliu, deosebirea de comportare între He^3 și He^4 la temperaturi joase se leagă de statistica diferită de care ascultă.

9.2.4 Incadrarea postulatului simetrizării în formalismul mecanicii cuantice

Ne interesăm de compatibilitatea și relația dintre noul postulat admis și celelalte postulate formulate până acum.

Postulatul simetrizării exprimă o restrângere a conținutului general al postulatului I, necesară pentru a descrie corect comportarea sistemelor de particule identice: nu orice funcție care îndeplinește condițiile de regularitate și este integrabilă în modul pătrat poate descrie un sistem de particule identice, ci numai o funcție care are simetria cerută de tipul de particule pe care le descrie.

Conținutul postulatului al doilea este și el afectat: operatorii asociați observabilelor unui sistem de particule identice sunt operatori simetrici în coordonatele particulelor. În §9.2.5 ne vom ocupa de evidențierea unor particularități ale problemei de valori proprii asociate unui operator autoadjunct simetric în coordonatele particulelor. La sfârșitul aceleiași secțiuni vom atrage atenția asupra unei consecințe a modificării postulatului al doilea pe care o pune în evidență aplicarea postulatului al treilea.

Arătăm acum că descrierea sistemelor de particule identice prin funcții de stare dotate cu simetrie este compatibilă cu evoluția lor în timp dictată de postulatul al patrulea. Legea de evoluție în timp se exprimă cu ajutorul unui operator hamiltonian care este simetric în coordonatele particulelor

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \Psi. \quad (9.36)$$

Presupunem că la un moment de timp t_0 funcția de stare are un caracter de simetrie bine determinat. La momentul de timp apropiat, $t_0 + dt$, funcția de stare

se schimbă în

$$\Psi(t_0 + dt) \simeq \Psi(t_0) + \left. \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right|_{t=t_0} dt = \Psi(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}(t_0) \Psi(t_0) dt.$$

Am folosit ecuația de evoluție și faptul că operatorul hamiltonian poate depinde de timp, dar nu conține derivate în raport cu timpul. Relația precedentă ne arată că "adaosul" la funcția de stare adus de evoluția în timp de la t_0 la $t_0 + dt$ are același caracter de simetrie ca funcția la momentul inițial, deoarece prin aplicarea unui operator simetric unei funcții dotate cu simetrie nu se modifică proprietățile de simetrie ale acesteia. În concluzie, evoluția în timp nu modifică proprietățile de simetrie ale funcției de stare.

9.2.5 Observabile simetrice. Degenerarea de schimb

Fie B un operator liniar, autoadjunct și simetric în raport cu coordonatele a N particule. Proprietatea de simetrie este redată compact de relația de comutare a operatorului B cu operatorul $\hat{P}$ asociat unei permutări $\mathcal{P}$ oarecare,

$$[B, \hat{P}] = 0. \quad (9.37)$$

Valabilitatea relației se verifică imediat prin aplicarea comutatorului asupra unei funcții de coordonatele a N particule.

Considerăm ecuația de valori proprii atașată operatorului B

$$B v(1, 2, \dots, N) = b v(1, 2, \dots, N). \quad (9.38)$$

Aplicăm operatorul de permutare $\hat{P}$ celor doi membri ai ecuației și folosim relația (9.37). Ecuația astfel obținută,

$$B(\hat{P} v(1, 2, \dots, N)) = b \hat{P} v(1, 2, \dots, N),$$

ne arată că funcția $\hat{P} v$ este funcție proprie a operatorului B o dată cu funcția v și corespunde la aceeași valoare proprie b . În general cele două funcții sunt liniar-independente, adică nu diferă numai printr-un factor constant. Pornind de la o funcție proprie v , construim, prin aplicarea fiecăruia din operatorii asociați permutărilor de N obiecte, un număr de $N!$ funcții. Numărul celor liniar-independente nu poate depăși ordinul degenerării valorii proprii b .

Degenerarea pe care o prezintă în general operatorii simetrici, exprimată prin aceea că funcțiile v și $\hat{P} v$ corespund la aceeași valoare proprie, se numește *degenerare de schimb*.

Dacă valoarea proprie este nedegenerată atunci, oricare ar fi permutarea, trebuie să avem

$$\hat{P}v = C_P v, \quad C_P - \text{constantă.} \quad (9.39)$$

Dacă ne referim la transpoziții, relația precedentă se reduce la relația (9.34). Ca urmare, pe baza proprietății demonstrate în §9.2.2, constanta nu depinde de permutare și funcția proprie v este fie complet simetrică, fie complet antisimetrică în coordonatele particulelor. Am stabilit astfel că *funcția proprie asociată unei valori proprii nedegenerate a unui operator simetric este fie complet simetrică fie complet antisimetrică.*

În cazul unei valori proprii degenerate, pornind de la o funcție proprie v oarecare, se construiesc combinațiile liniare

$$v_S(1, 2, \dots, N) = \sum_P \hat{P}v(1, 2, \dots, N), \quad (9.40)$$

$$v_A(1, 2, \dots, N) = \sum_P \delta_P \hat{P}v(1, 2, \dots, N). \quad (9.41)$$

Amândouă sunt funcții proprii pentru aceeași valoare proprie ca și funcția v de plecare. Prima funcție este complet simetrică în coordonatele particulelor, a doua complet antisimetrică. Afirmatia se verifică prin aplicarea unui operator de permutare oarecare $\hat{Q}$ funcțiilor v_S și v_A , după care se folosește proprietatea, amintită în §9.2: produsul de permutări QP în care permutarea Q este fixată, iar permutarea P parcurge toate cele $N!$ permutări, parcurge și el, în altă ordine cele $N!$ permutări. Folosim, de asemenea, faptul că paritatea produsului de permutări este egală cu produsul parităților permutărilor factor.

În cazul cel mai simplu, $N=2$, funcțiile simetrică și antisimetrică construite pornind de la o funcție $v(1, 2)$ sunt

$$v_S(1, 2) = v(1, 2) + v(2, 1), \quad v_A(1, 2) = v(1, 2) - v(2, 1). \quad (9.42)$$

Facultativ. Întâlnim uneori următoarea situație: un operator B asociat unei observabile B a unui sistem de particule identice admite o valoare proprie b nedegenerată căreia îi corespunde o funcție proprie v_b al cărei caracter de simetrie este diferit de caracterul de simetrie al funcției de stare care descrie sistemul fizic. Afirmăm că această valoare proprie este exclusă din mulțimea de valori posibile pentru observabila respectivă.

Justificăm afirmația pentru cazul unui sistem format din fermioni identici. Fie b o valoare proprie nedegenerată pentru care funcția proprie atașată este complet simetrică în coordonatele fermionilor. Funcția de stare este (trebuie să fie) complet antisimetrică.

Conform principiului al treilea, dacă valoarea proprie b aparține spectrului discret, probabilitatea de realizare a unui rezultat coincizând cu b este $|(v_b, \Psi)|^2 = 0$, iar dacă b aparține spectrului continuu, probabilitatea de realizare a unui rezultat în intervalul $(b, b + db)$ este $dp = |(v_b, \Psi)|^2 db = 0$. Anularea celor două probabilități este datorată valorii 0 pe care o are produsul scalar a două funcții, una complet simetrică, alta complet antisimetrică. Deci, în cazul considerat, deși b este valoare proprie, ea nu aparține mulțimii de valori posibile pentru observabila B . O situație asemănătoare apare în cazul unui sistem de bozoni pentru o valoare proprie nedegenerată a unei observabile căreia îi corespunde o funcție proprie complet antisimetrică

9.2.6 Problema de valori proprii a energiei pentru un sistem de particule independente. Principiul de excluziune Pauli

Ne ocupăm de problema energiei unui sistem de particule identice în aproximația particulelor independente.

Operatorul energiei unui sistem de N particule identice *independente* este o sumă de operatori,

$$H = \sum_{j=1}^N h(j), \quad (9.43)$$

care diferă unul de celălalt doar prin indicele coordonatelor uniparticulă de care depinde. Ca și în secțiunile precedente, prin coordonatele unei particule înțelegem coordonatele de poziție și variabila de spin. Cel mai simplu exemplu îl constituie

$$h(j) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_j + V(\mathbf{r}_j). \quad (9.44)$$

În general, particulele interacționează și operatorul energiei nu are structura întâlnită în ecuația (9.43). Este frecvent utilizată aproximația în care operatorul energiei este aproximat cu un operator de forma (9.43), cu termenii individuali dați de (9.44), unde energia potențială este o energie potențială efectivă capabilă să înglobeze într-o anumită măsură interacția dintre particule.

În cele ce urmează nu vom preciza forma operatorului h , numit *operator al energiei uniparticulă*. Vom presupune că problema energiei pentru o particulă este cunoscută și o vom reda în notații cât mai simple

$$h(j) u_n(j) = E_n u_n(j). \quad (9.45)$$

Nu apare decât un singur indice la funcția proprie, deși în general este nevoie de mai mulți dacă valoarea proprie este degenerată. Totalitatea funcțiilor proprii u_n se presupune a forma un sistem complet de funcții.

Dacă funcțiile proprii ale ecuației precedente sunt cunoscute, atunci se verifică imediat că un produs de funcții proprii uniparticulă, fiecare depinzând de coordonatele uneia din cele N particule ale sistemului,

$$v_{n_1 n_2 \dots n_N}(1, 2, \dots, N) = u_{n_1}(1) u_{n_2}(2) \dots u_{n_N}(N), \quad (9.46)$$

este funcție proprie pentru operatorul energiei sistemului (9.43) și corespunde la valoarea proprie W egală cu suma valorilor proprii la care corespund funcțiile uniparticulă

$$W = E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N}. \quad (9.47)$$

Așa cum știm, funcția

$$\Psi(1, 2, \dots, N, t) = v_{n_1 n_2 \dots n_N}(1, 2, \dots, N) e^{-\frac{i}{\hbar} W t} \quad (9.48)$$

este o *soluție* a ecuației Schrödinger temporale. Dacă valorile proprii uniparticulă aparțin toate spectrului discret, funcția este normabilă. Ea nu este o *funcție de stare* decât dacă respectă principiul simetrizării.

Funcția v cu expresia (9.46) nu are proprietăți de simetrie decât în cazuri particulare. Ea este simetrică în coordonatele a două particule dacă numerele cuantice ale funcțiilor proprii în care apar aceste coordonate sunt aceleași. Știm însă să construim pornind de la funcția v atât o funcție complet simetrică, cât și o funcție complet antisimetrică, urmând procedeul descris în §9.2.5. Astfel,

$$v_{\{n_1 n_2 \dots n_N\}}^S(1, 2, \dots, N) = \sum_{\mathcal{P}} \hat{P} [u_{n_1}(1) u_{n_2}(2) \dots u_{n_N}(N)] \quad (9.49)$$

este o funcție complet simetrică în coordonatele particulelor, iar

$$v_{\{n_1 n_2 \dots n_N\}}^A(1, 2, \dots, N) = \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \hat{P} [u_{n_1}(1) u_{n_2}(2) \dots u_{n_N}(N)] \quad (9.50)$$

este o funcție complet antisimetrică în aceste coordonate. Notăția din cele două relații precedente, în care numerele cuantice apar între acolade, vrea să sublinieze faptul că în cazul celor două funcții v^S și v^A nu mai există nici o legătură între un număr cuantic fixat din șir și coordonatele uneia din particule, așa cum există în cazul funcției de plecare v . Fiecare funcție uniparticulă din produsul inițial apare pe rând cu coordonatele tuturor particulelor. De exemplu, în cazul $N = 2$,

$$\begin{aligned} v_{n_1 n_2}(1, 2) &= u_{n_1}(1) u_{n_2}(2), \\ v_{\{n_1 n_2\}}^S(1, 2) &= u_{n_1}(1) u_{n_2}(2) + u_{n_2}(1) u_{n_1}(2), \\ v_{\{n_1 n_2\}}^A(1, 2) &= u_{n_1}(1) u_{n_2}(2) - u_{n_2}(1) u_{n_1}(2). \end{aligned}$$

Se observă că dacă $n_1 = n_2$, atunci $v_{\{n_1 n_1\}}^A = 0$.

Revenind la cazul general, din funcția (9.49) se construiește, prin înmulțire cu factorul temporal $\exp(-\frac{i}{\hbar} W t)$ (și cu un factor de normare) o funcție de stare Ψ^S care poate descrie un sistem de N bozoni identici, iar din funcția (9.50) o funcție de stare Ψ^A care poate descrie un sistem de N fermioni identici. În stările staționare ale unui sistem de bozoni descrise de Ψ^S și în cele descrise de Ψ^A în cazul fermionilor stările uniparticulă ocupate sunt cele descrise de numerele cuantice $n_1, n_2, \dots, n_N$.

În cazul *bozonilor*, numerele cuantice din setul $n_1, n_2, \dots, n_N$ atașat funcției v^S pot fi oricare din mulțimea celor care descriu funcțiile proprii ale energiei uniparticulă și deci și stările staționare uniparticulă. Este posibil și ca toate cele N numere cuantice să coincidă între ele. În particular, rezultă că dacă E_0 este nivelul fundamental pentru o particulă, nivelul fundamental al sistemului de N bozoni este

$$W_0 = N E_0. \quad (9.51)$$

Să arătăm că în cazul *fermionilor*, stările ocupate trebuie să fie toate distincte. Proprietatea devine evidentă dacă observăm că funcția v^A se poate scrie ca un determinant al unei matrici cu N linii și N coloane al cărei element de indici (i, j) este funcția $u_{n_i}(j)$, adică,

$$v^A = \begin{vmatrix} u_{n_1}(1) & u_{n_1}(2) & \dots & u_{n_1}(N) \\ u_{n_2}(1) & u_{n_2}(2) & \dots & u_{n_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{n_N}(1) & u_{n_N}(2) & \dots & u_{n_N}(N) \end{vmatrix}. \quad (9.52)$$

Dacă două stări ocupate coincid, de exemplu $n_j = n_k$ ($j \neq k$), atunci două linii ale determinantului devin identice și, ca urmare, determinantul se anulează.

Observațiile făcute se exprimă mai intuitiv astfel: *într-un sistem de N fermioni identici independenți doi fermioni nu pot ocupa aceeași stare cuantică uniparticulă, în timp ce în cazul bozonilor identici, oricâți dintre ei, eventual toți, se pot afla în aceeași stare.*

Afirmația referitoare la fermioni nu este altceva decât *principiul de excluziune*, formulat de Pauli în 1925, în cazul electronilor dintr-un atom. Constatăm că principiul lui Pauli este o consecință directă a descrierii stării unui sistem de fermioni identici printr-o funcție de stare complet antisimetrică în coordonatele particulelor.

Cu ajutorul principiului simetrizării se descifrează o serie de particularități ale lumii microscopice. Să considerăm un singur exemplu: problema energiei stării fundamentale a unui sistem de N fermioni identici aflați în câmp de forțe. Continuăm să

lucrăm în aproximația particulelor independente. Fie $E_0, E_1, \dots$ și $g_0, g_1, g_2, \dots$ nivelele de energie uniparticulă și, respectiv, ordinele degenerării lor. Energia cea mai joasă corespunde ocupării stărilor atașate celor mai joase nivele de energie, respectând principiul lui Pauli. Ea este dată de

$$W_0 = g_0 E_0 + g_1 E_1 + \dots + g_{K-1} E_{K-1} + f_K E_K, \quad (9.53)$$

unde valoarea ultimului nivel ocupat și a gradului de ocupare f_K rezultă din relațiile

$$f_K \leq g_K, \quad g_0 + g_1 + g_2 + \dots + g_{K-1} + f_K = N. \quad (9.54)$$

Cum, în mod curent $N > g_0$, avem $W_0 > N E_0$, mărime care ar reprezenta energia stării fundamentale dacă particulele ar fi fost bozoni.

9.2.7 Aplicarea principiului lui Pauli la atomi

În cazul atomilor structura în pături se explică pe baza principiului de excluziune. În aproximația câmpului central mediu, operatorul energiei are structura (9.43) cu energia potențială din (9.44) funcție doar de distanța electron-nucleu. Determinarea energiei potențiale efective se face pentru fiecare atom în parte, folosind în esență metoda Hartree-Fock. Pentru un atom neutru, energia potențială efectivă respectă condițiile

$$V_e(r) \rightarrow -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad r \rightarrow 0, \quad V_e(r) \rightarrow -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (9.55)$$

În tratarea simplificată de aici, operatorul energiei nu depinde de spin, iar energia potențială este centrală, așa că ecuația Schrödinger uniparticulă admite soluții de forma

$$R_{El}(r) Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{r}}) | \xi \rangle, \quad R_{El}(r) Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{r}}) | \eta \rangle, \quad (9.56)$$

unde $| \xi \rangle$ și $| \eta \rangle$ sunt spinorii proprii ai operatorului proiecției spinului electronului pe axa Oz a unui sistem de axe cartezian fix [vezi (7.18)]. Valorile energiei și funcția radială R_{El} se determină prin rezolvarea ecuației radiale. Nivelele de energie se schimbă o dată cu l . Dat fiind o funcție proprie radială, ei i se asociază un număr cuantic n definit prin afirmația

$$n - l - 1 \quad \text{este numărul de noduri ale funcției radiale}, \quad (9.57)$$

care are la bază proprietatea funcțiilor radiale cu l fixat de a avea un număr de noduri mai mare sau egal cu $l + 1$. Energia la care este asociată funcția respectivă

se schimbă cu n și l . În cazul câmpului pur coulombian, nivelele de energie depind numai de n . Sunt convenabile notarea funcțiilor radiale cu R_{nl} , ca și în cazul atomului de hidrogen (fără a uita că este vorba de cu totul alte funcții) și scrierea compactă

$$|n l m_l \frac{1}{2}\rangle \equiv R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\hat{r}) |\xi\rangle, \quad |n l m_l - \frac{1}{2}\rangle \equiv R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\hat{r}) |\eta\rangle. \quad (9.58)$$

Apare astfel un al patrulea număr cuantic, notat m_s , care poate lua valorile $1/2$ și $-1/2$. Stările staționare se caracterizează atunci prin valorile celor patru numere cuantice n, l, m_l, m_s , ca și în cazul atomului de hidrogen. Fiecare nivel de energie este degenerat de ordin $2(2l+1)$. Conform principiului de excluziune, în atom nu pot exista doi electroni care să ocupe aceeași stare caracterizată prin numerele cuantice n, l, m_l, m_s .

Totalitatea stărilor cu aceeași energie formează o *pătură*. În loc de notația E_{nl} se folosește notația din spectroscopie, în care numărul cuantic n este urmat de o literă: s pentru $l = 0$, p pentru $l = 1$, d pentru $l = 2$, f pentru $l = 3$ etc.

Ordinea în care se succed nivelele pe axa energiei nu depinde prea mult de forma potențialului efectiv. Despicarea între nivelele cu același n și valori diferite pentru l este, cel puțin pentru valori mici ale lui n și Z , mai mică decât distanța între nivelele cu valori diferite ale numărului cuantic n . Pentru o valoare fixată a lui n nivelele se dispun în ordinea creșterii numărului cuantic l , ceea ce se explică prin efectul repulsiv al termenului centrifugal din ecuația Schrödinger radială. Ecranarea sarcinii nucleare de către electroni accentuează scăderea energiei de legătură. Electronilor din stări cu moment cinetic nenul nefiindu-le accesibilă vecinătatea nucleului, spre deosebire de cazul stărilor s , ei sunt mai puțin atrași de nucleu (la o distanță mai mare forța scade și datorită ecranării). Astfel, electronii plasați în păturile $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$ vor fi tot mai puțin legați. Creșterea numerelor cuantice n și l conduce la situația în care energia electronilor $3d$ depășește energia păturii $4s$ și, ca urmare, pătura $4s$ se ocupă înaintea păturii $3d$. Situația se repetă în cazul păturilor $4d$ și $5s$, $4f$ și $6s$ etc.

Pentru determinarea precisă a nivelelor atomilor cu mai mulți electroni trebuie incluse efectele relativiste.

9.3 Sisteme atomice cu doi fermioni identici cu spin 1/2

La scară atomică întâlnim sisteme (nuclee, atomi sau molecule) care conțin două particule identice de spin $1/2$: atomul de heliu și ionii pozitivi din secvența heliului

(Li^+ , Be^{++} , ...) conțin fiecare doi electroni, ionul molecular de hidrogen conține doi protoni. Molecula de hidrogen conține două tipuri de particule identice: doi protoni și doi electroni. Pentru cele ce urmează este util să considerăm întâi situația unui sistem format numai din două particule cu spin $1/2$ aflate în repaus.

9.3.1 Sistem de două particule cu spin $1/2$ în repaus

Pentru un sistem de două particule cu spin $1/2$ în repaus observabilele de bază sunt proiecțiile spinilor pe axe. Dacă particulele sunt diferite, au sens observabilele spinilor individuali, dacă ele sunt identice numai componentele spinului total sunt observabile.

Ne referim întâi la cazul particulelor *diferite*. Ne amintim că pentru o particulă de spin $1/2$ am reprezentat prin simbolul $|\xi\rangle$ starea particulară în care observabila proiecție a spinului pe axa Oz ia cu certitudine valoarea $\hbar/2$, și prin simbolul $|\eta\rangle$ starea în care aceeași observabilă ia cu certitudine valoarea $-\hbar/2$. Starea cea mai generală este suprapunerea celor două stări,

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t) |\xi\rangle + c_2(t) |\eta\rangle. \quad (9.59)$$

Am numit spinori mărimile de tipul precedent.

Notăm acum cu $|\xi_1\rangle$ și $|\eta_1\rangle$ spinorii de tipul descris anterior pentru particula 1 și cu $|\xi_2\rangle$ și $|\eta_2\rangle$ spinorii corespunzători particulei 2, atunci când particulele sunt considerate ca sisteme fizice distincte. Considerăm acum sistemul format din cele două particule. În cazul a două particule diferite ne putem referi simultan la proiecția spinului fiecărei particule pe axa Oz ; avem patru posibilități pentru rezultatele unei măsurători a celor două observabile

$$\left(\frac{\hbar}{2}, \frac{\hbar}{2}\right), \quad \left(\frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2}\right), \quad \left(-\frac{\hbar}{2}, \frac{\hbar}{2}\right), \quad \left(-\frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2}\right).$$

Nu putem prevedea care posibilitate se va realiza într-o stare oarecare a sistemului. Stărilor particulare în care cele două observabile iau cu certitudine una din perechile de valori indicate anterior le atașăm simbolurile

$$|\xi_1 \xi_2\rangle, \quad |\xi_1 \eta_2\rangle, \quad |\eta_1 \xi_2\rangle, \quad |\eta_1 \eta_2\rangle. \quad (9.60)$$

Pentru desemnarea acestor simboluri vom folosi denumirea de vectori, adoptată în cazul general, la sfârșitul capitolului 6. Notăm cu $\mathbf{S}^{(1)}$ și $\mathbf{S}^{(2)}$ operatorii spinilor individuali.

Pe baza unei proprietăți demonstrate în Cap. 6, conform căreia condiția necesară și suficientă ca la un moment dat o observabilă să ia cu certitudine o singură valoare

este ca funcția de stare la acel moment să fie funcție proprie pentru operatorul asociat observabilei respective, afirmăm că dat fiind stările pe care le descriu, în care două observabile au valori bine determinate, cei patru vectori trebuie să asculte de ecuațiile

$$S_z^{(1)} | \xi_1 \xi_2 \rangle = \frac{\hbar}{2} | \xi_1 \xi_2 \rangle, \quad S_z^{(2)} | \xi_1 \xi_2 \rangle = \frac{\hbar}{2} | \xi_1 \xi_2 \rangle, \quad (9.61)$$

$$S_z^{(1)} | \xi_1 \eta_2 \rangle = \frac{\hbar}{2} | \xi_1 \eta_2 \rangle, \quad S_z^{(2)} | \xi_1 \eta_2 \rangle = -\frac{\hbar}{2} | \xi_1 \eta_2 \rangle, \quad (9.62)$$

$$S_z^{(1)} | \eta_1 \xi_2 \rangle = -\frac{\hbar}{2} | \eta_1 \xi_2 \rangle, \quad S_z^{(2)} | \eta_1 \xi_2 \rangle = \frac{\hbar}{2} | \eta_1 \xi_2 \rangle, \quad (9.63)$$

$$S_z^{(1)} | \eta_1 \eta_2 \rangle = -\frac{\hbar}{2} | \eta_1 \eta_2 \rangle, \quad S_z^{(2)} | \eta_1 \eta_2 \rangle = -\frac{\hbar}{2} | \eta_1 \eta_2 \rangle. \quad (9.64)$$

Relațiile precedente arată că fiecare din operatorii $S_z^{(1)}$ și $S_z^{(2)}$ acționează numai asupra variabilei de spin asociate particulei căreia îi corespunde operatorul.

Corespunzând la valori proprii diferite pentru cel puțin unul din cei doi operatori autoadjuncți $S_z^{(1)}$ și $S_z^{(2)}$, cei patru vectori sunt reciproc ortogonali. Li vom presupune și normați.

Starea cea mai generală a celor două particule în repaus este suprapunerea celor patru stări particulare descrise, deci este reprezentată prin

$$| \Psi(t) \rangle = c_{++}(t) | \xi_1 \xi_2 \rangle + c_{+-}(t) | \xi_1 \eta_2 \rangle + c_{-+}(t) | \eta_1 \xi_2 \rangle + c_{--}(t) | \eta_1 \eta_2 \rangle. \quad (9.65)$$

În felul acesta cei patru vectori (9.60) subîntind un spațiu 4-dimensional pe care îl vom denumi spațiul spinului pentru cele două particule de spin 1/2. Ei formează o bază ortonormată în acest spațiu, cunoscută sub numele de *baza standard* a spațiului spinului pentru două particule de spin 1/2. Atunci, produsul scalar a doi vectori din spațiul spinului,

$$\begin{aligned} | f \rangle &= f_{++} | \xi_1 \xi_2 \rangle + f_{+-} | \xi_1 \eta_2 \rangle + f_{-+} | \eta_1 \xi_2 \rangle + f_{--} | \eta_1 \eta_2 \rangle, \\ | g \rangle &= g_{++} | \xi_1 \xi_2 \rangle + g_{+-} | \xi_1 \eta_2 \rangle + g_{-+} | \eta_1 \xi_2 \rangle + g_{--} | \eta_1 \eta_2 \rangle, \end{aligned} \quad (9.66)$$

este dat de

$$\langle f | g \rangle = f_{++}^* g_{++} + f_{+-}^* g_{+-} + f_{-+}^* g_{-+} + f_{--}^* g_{--}. \quad (9.67)$$

Condiția de normare pentru vectorul de stare (9.65) se exprimă prin egalitatea

$$| c_{++}(t) |^2 + | c_{+-}(t) |^2 + | c_{-+}(t) |^2 + | c_{--}(t) |^2 = 1. \quad (9.68)$$

Vom nota cu $\mathbf{S} = \mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)}$ operatorul asociat spinului total al celor două particule. Observăm că în fiecare din cele patru stări (9.60) proiecția spinului total pe axa Oz are o valoare bine determinată. Valorile sunt $\hbar$, 0 , 0 și $-\hbar$, iar din relațiile (9.61)-(9.64) rezultă

$$S_z |\xi_1 \xi_2\rangle = \hbar |\xi_1 \xi_2\rangle, \quad S_z |\xi_1 \eta_2\rangle = 0, \quad (9.69)$$

$$S_z |\eta_1 \xi_2\rangle = 0, \quad S_z |\eta_1 \eta_2\rangle = -\hbar |\eta_1 \eta_2\rangle, \quad (9.70)$$

în acord cu proprietatea menționată anterior a stărilor cu valoare bine determinată pentru o observabilă.

Valorii proprii 0 pentru S_z îi sunt atașați doi vectori ai bazei standard, $|\xi_1 \eta_2\rangle$ și $|\eta_1 \xi_2\rangle$. Orice combinație liniară a lor este vector propriu al operatorului S_z pentru valoarea proprie 0 . În particular, suma și diferența acestor vectori are această proprietate. Se va dovedi util să lucrăm cu vectorii normați

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi_1 \eta_2\rangle + |\eta_1 \xi_2\rangle), \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi_1 \eta_2\rangle - |\eta_1 \xi_2\rangle). \quad (9.71)$$

Vectorii

$$|\xi_1 \xi_2\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi_1 \eta_2\rangle + |\eta_1 \xi_2\rangle), \quad |\eta_1 \eta_2\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi_1 \eta_2\rangle - |\eta_1 \xi_2\rangle) \quad (9.72)$$

sunt normați și reciproc ortogonali și formează și ei o bază ortonormată a spațiului spinului a două particule de spin $1/2$, numită *baza canonică*.

Exercițiu. Verificați afirmația precedentă referitoare la baza canonică, folosind proprietățile vectorilor bazei standard.

Arătăm acum că vectorii bazei standard sunt și vectori proprii ai operatorului pătratului spinului total

$$\mathbf{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2. \quad (9.73)$$

Transcriem acest operator ca

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}^{(1)})^2 + (\mathbf{S}^{(2)})^2 + 2\mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{S}^{(2)} = \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(2)}, \quad (9.74)$$

introducând operatorii lui Pauli asociați fiecărei particule. Este necesar deci să acționăm cu operatorul

$$\boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(2)} = \sigma_x^{(1)} \sigma_x^{(2)} + \sigma_y^{(1)} \sigma_y^{(2)} + \sigma_z^{(1)} \sigma_z^{(2)}. \quad (9.75)$$

Folosind modul de acțiune al operatorilor Pauli asociați fiecărei particule avem

$$\sigma^{(1)} \cdot \sigma^{(2)} | \xi_1 \xi_2 \rangle = | \eta_1 \eta_2 \rangle - | \eta_1 \eta_2 \rangle + | \xi_1 \xi_2 \rangle = | \xi_1 \xi_2 \rangle . \quad (9.76)$$

Asemănător găsim

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)} \cdot \sigma^{(2)} | \xi_1 \eta_2 \rangle &= 2 | \eta_1 \xi_2 \rangle - | \xi_1 \eta_2 \rangle , \\ \sigma^{(1)} \cdot \sigma^{(2)} | \eta_1 \xi_2 \rangle &= 2 | \xi_1 \eta_2 \rangle - | \eta_1 \xi_2 \rangle , \\ \sigma^{(1)} \cdot \sigma^{(2)} | \eta_1 \eta_2 \rangle &= | \eta_1 \eta_2 \rangle . \end{aligned}$$

Din adunarea și scăderea primelor două relații din șirul precedent, găsim

$$\sigma^{(1)} \cdot \sigma^{(2)} (| \xi_1 \eta_2 \rangle + | \eta_1 \xi_2 \rangle) = | \xi_1 \eta_2 \rangle + | \eta_1 \xi_2 \rangle , \quad (9.77)$$

$$\sigma^{(1)} \cdot \sigma^{(2)} (| \xi_1 \eta_2 \rangle - | \eta_1 \xi_2 \rangle) = -3 (| \xi_1 \eta_2 \rangle - | \eta_1 \xi_2 \rangle) . \quad (9.78)$$

Cu rezultatele precedente revenim la (9.74) și stabilim ecuațiile

$$S^2 | \xi_1 \xi_2 \rangle = 2\hbar^2 | \xi_1 \xi_2 \rangle , \quad S^2 | \eta_1 \eta_2 \rangle = 2\hbar^2 | \eta_1 \eta_2 \rangle , \quad (9.79)$$

$$S^2 (| \xi_1 \eta_2 \rangle + | \eta_1 \xi_2 \rangle) = 2\hbar^2 (| \xi_1 \eta_2 \rangle + | \eta_1 \xi_2 \rangle) , \quad (9.80)$$

$$S^2 (| \xi_1 \eta_2 \rangle - | \eta_1 \xi_2 \rangle) = | \text{zero} \rangle , \quad (9.81)$$

care arată că, într-adevăr, *vectorii bazei canonice sunt vectori proprii ai operatorului S^2 asociat pătratului spinului total*.

Dacă valoarea $2\hbar^2$ se scrie în forma $s(s+1)\hbar^2$ cu $s=1$, expresia ei devine asemănătoare celei întâlnite pentru valorile proprii ale pătratului momentului cinetic orbital, $l(l+1)\hbar^2$, și pentru pătratul spinului unei particule de spin 1/2, pentru care $3\hbar^2/4 = 1/2(1/2+1)\hbar^2$. Pe baza acestei observații și având în vedere și valorile proprii pentru S_z cărora le sunt asociați, rezultă: *cei trei vectori care corespund la valoarea proprie $2\hbar^2$ pentru operatorul pătratului spinului total descriu stări de spin total 1, iar vectorul care corespunde la valoarea proprie 0 descrie o stare de spin total zero*. Este potrivită atunci notația $| s m_s \rangle$ cu $s=1$, $m_s = -1, 0, 1$ și $s=0$, $m_s = 0$. Explicit,

$$\begin{aligned} | 11 \rangle &\equiv | \xi_1 \xi_2 \rangle , & | 10 \rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (| \xi_1 \eta_2 \rangle + | \eta_1 \xi_2 \rangle) , & | 1-1 \rangle &\equiv | \eta_1 \eta_2 \rangle , \\ | 00 \rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (| \xi_1 \eta_2 \rangle - | \eta_1 \xi_2 \rangle) . \end{aligned} \quad (9.82)$$

Vectorii precedenți sunt deci vectorii proprii comuni operatorului pătratului spinului total și componente sale după axa Oz .

Observăm că vectorii atașați spinului total 1 sunt simetrici în raport cu numerotarea celor două particule, în timp ce vectorul atașat spinului total 0 este antisimetric. În situația idealizată a două particule identice de spin $1/2$ în repaus, singura stare care respectă principiul simetrizării ar fi descrisă de $|\psi(t)\rangle = c(t) |0, 0\rangle$ cu $|c(t)| = 1$.

Exercițiu. Arătați că vectorii

$$\begin{aligned} |\beta_1\rangle &= \frac{|\xi_1 \xi_2\rangle + |\eta_1 \eta_2\rangle}{\sqrt{2}}, & |\beta_2\rangle &= \frac{|\xi_1 \eta_2\rangle + |\eta_1 \xi_2\rangle}{\sqrt{2}}, \\ |\beta_3\rangle &= \frac{|\xi_1 \xi_2\rangle - |\eta_1 \eta_2\rangle}{\sqrt{2}}, & |\beta_4\rangle &= \frac{|\xi_1 \eta_2\rangle - |\eta_1 \xi_2\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

formează o bază ortonormată în spațiul spinului a două particule de spin $1/2$ în repaus. Această bază, denumită *baza Bell*, este folosită în teoria cuantică a informației [10].

9.3.2 Două particule diferite cu spin $1/2$ în mișcare

Spațiul stărilor pentru două particule de spin $1/2$ în mișcare este un spațiu infinit-dimensional. Vectorii spațiului se exprimă convenabil ca suprapunere de vectorii bazei standard, cu coeficienți dependenți de variabilele de poziție ale celor două particule. În particular, un vector care descrie o stare pură, notat $|\Psi(1, 2, t)\rangle$, se scrie

$$\begin{aligned} |\Psi(1, 2, t)\rangle &= \phi_{11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |\xi_1 \xi_2\rangle + \phi_{1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |\xi_1 \eta_2\rangle \\ &+ \phi_{-11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |\eta_1 \xi_2\rangle + \phi_{-1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |\eta_1 \eta_2\rangle, \end{aligned} \quad (9.83)$$

deci este caracterizat prin patru funcții de timp și de șase coordonate de poziție. Mulțimea funcțiilor posibile este supusă condițiilor de regularitate și de integrabilitate în modul pătrat în raport cu cele șase variabile de poziție. Pentru vectorii din această categorie

$$\begin{aligned} |f(1, 2)\rangle &= f_{11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\xi_1 \xi_2\rangle + f_{1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\xi_1 \eta_2\rangle \\ &+ f_{-11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\eta_1 \xi_2\rangle + f_{-1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\eta_1 \eta_2\rangle, \\ |g(1, 2)\rangle &= g_{11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |\xi_1 \xi_2\rangle + g_{1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\xi_1 \eta_2\rangle \\ &+ g_{-11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\eta_1 \xi_2\rangle + g_{-1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\eta_1 \eta_2\rangle, \end{aligned} \quad (9.84)$$

produsul scalar este dat de

$$\begin{aligned}
 (|f\rangle, |g\rangle) &\equiv \langle f | g \rangle \\
 &= \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} [f_{11}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) g_{11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) + f_{1-1}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) g_{1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \\
 &\quad + f_{-11}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) g_{-11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) + f_{-1-1}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) g_{-1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (9.85)
 \end{aligned}$$

Vectorul de stare (9.83) este normat dacă

$$\begin{aligned}
 \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} [|\phi_{11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 + |\phi_{-11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 \\
 + |\phi_{1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 + |\phi_{-1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1. \quad (9.86)
 \end{aligned}$$

O scriere alternativă, menționată deja în §9.2 și folosită în cazul unei particule în Cap. 7, o realizează funcția

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, t).$$

Corespondența este

$$\Psi(\mathbf{r}_1, 1/2, \mathbf{r}_2, 1/2, t) = \phi_{11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (9.87)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, 1/2, \mathbf{r}_2, -1/2, t) = \phi_{1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (9.88)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, -1/2, \mathbf{r}_2, 1/2, t) = \phi_{-11}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (9.89)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, -1/2, \mathbf{r}_2, -1/2, t) = \phi_{-1-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t). \quad (9.90)$$

Dacă particulele sunt diferite, cele patru mărimi

$$\begin{aligned}
 |\phi_{++}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, & \quad |\phi_{+-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
 |\phi_{-+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, & \quad |\phi_{--}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
 \end{aligned}$$

reprezintă probabilitatea de localizare a particulei 1 în $d\mathbf{r}_1$ și a particulei 2 în $d\mathbf{r}_2$, cu proiecțiile spinului celor două particule egale cu, respectiv, $\hbar/2$ și $\hbar/2$, $\hbar/2$ și $-\hbar/2$, $-\hbar/2$ și $\hbar/2$, $-\hbar/2$ și $-\hbar/2$.

Vectorul de stare (9.83) poate fi prezentat și ca o combinație a vectorilor proprii ai pătratului spinului total

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\rangle = \sum_{m_s=-1}^1 \psi_{1m_s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |1m_s\rangle + \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |s=0, m_s=0\rangle. \quad (9.91)$$

În acest caz condiția de normare cere ca

$$\int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \left[\sum_{m_s=-1}^1 |\psi_{1 m_s}|^2 + |\chi|^2 \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1. \quad (9.92)$$

Exercițiu. Exprimați cele patru funcții de coordonatele particulelor din (9.91) prin cele patru funcții din (9.83).

9.3.3 Ortostări și parastări

Dacă cele două particule de spin $1/2$ sunt *identice*, atunci vectorul de stare trebuie să respecte principiul simetrizării, adică să fie antisimetric în raport cu numerotarea particulelor

$$|\Psi(2, 1)\rangle = -|\Psi(1, 2)\rangle. \quad (9.93)$$

Pentru a impune condiția de antisimetrie este comodă descompunerea (9.91). Ținând seama de proprietățile de simetrie ale vectorilor bazei canonice, descrise la sfârșitul secțiunii §9.3.1, condiția precedentă se transcrie

$$\begin{aligned} & \sum_{m_s=-1}^1 \psi_{1 m_s}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) |1 m_s\rangle - \chi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) |s=0, m_s=0\rangle \\ &= - \sum_{m_s=-1}^1 [\psi_{1 m_s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |1 m_s\rangle + \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) |s=0, m_s=0\rangle] \end{aligned}$$

și conduce la cerințele

$$\psi_{1 m_s}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) = -\psi_{1 m_s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad m_s = 1, 0, -1, \quad \chi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) = \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t). \quad (9.94)$$

Am justificat astfel afirmația: *Pentru ca un vector din spațiul stărilor să descrie doi fermioni de spin $1/2$ identici este necesar și suficient ca funcțiile de coordonatele de poziție care înmulțesc vectorii de spin total 1 să fie antisimetrice, iar funcția care înmulțește vectorul de spin 0 să fie simetrică.*

Stările particulare descrise de vectori cu structura

$$|\Psi^{\text{orto}}\rangle = F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |1 m\rangle, \quad m = 1, 0, -1, \quad F(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (9.95)$$

se numesc *ortostări*, iar stările descrise de

$$|\Psi^{\text{para}}\rangle = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |s=0, m=0\rangle, \quad f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (9.96)$$

se numesc *parastări*.

Din definițiile precedente, rezultă exprimarea alternativă a proprietății justificate anterior: *cea mai generală stare a unui sistem de două particule de spin 1/2 identice este o suprapunere de trei ortostări cu o parastare.*

9.3.4 Aplicație: stări staționare pentru sisteme atomice cu doi electroni

Sisteme atomice cu doi electroni sunt atomul neutru de heliu, ionii pozitivi din secvența heliului (Li^+ , Be^{++} , ...) și ionul negativ de hidrogen, H^- .

În *aproximația* cea mai joasă, sistemele sunt descrise în teorie nerelativistă, nucleul este considerat fix și sunt luate în considerație doar interacțiunile electrostatice din sistem. Dacă nucleul are Z protoni, operatorul energiei corespunzător acestor aproximații are expresia

$$H_{\text{NR}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \quad (9.97)$$

Prin r_{12} este notată distanța dintre electroni.

Ca în alte cazuri studiate, rezolvarea problemei de valori proprii a energiei se simplifică dacă folosim existența unor observabile compatibile cu energia și compatibile între ele. Operatorul energiei H_{NR} comută atât cu operatorul momentului cinetic orbital

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}^{(1)} + \mathbf{L}^{(2)}, \quad (9.98)$$

cât și cu operatorul spinului total $\mathbf{S}$

$$[H_{\text{NR}}, \mathbf{L}] = 0, \quad [H_{\text{NR}}, \mathbf{S}] = 0. \quad (9.99)$$

Exercițiu. Justificați prima relație de comutare din relația precedentă folosind (6.19).

Stările staționare se construiesc din vectori proprii ai energiei aparținând spațiului stărilor și care satisfac principiul simetrizării. Comutarea operatorului energiei cu operatorii asociați observabilelor compatibile – pătratul spinului total și componenta sa după axa Oz – ne garantează existența unor stări staționare care sunt ortostări sau parastări. Într-adevăr, vectorii proprii ai energiei $|W\rangle$ pot fi aleși în așa fel ca ei să fie vectori proprii și pentru $\mathbf{S}^2$ și S_z , adică

$$|W\rangle = u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |s m_s\rangle, \quad s = 0, 1, \quad \text{cu} \quad H_{\text{NR}} u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = W u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (9.100)$$

Dacă pentru ultima ecuație, care coincide cu ecuația de valori proprii a energiei în spațiul stărilor particulelor fără spin, se iau în considerare soluțiile antisimetrice în coordonatele de poziție, stările staționare construite cu ajutorul lor și a spinorilor $|1 m_s\rangle$ ($m_s = 1, 0, -1$) sunt *ortostări*, iar dacă se iau în considerare soluțiile simetrice în coordonatele de poziție, stările staționare construite cu ajutorul lor și a spinorului $|00\rangle$ sunt *parastări*. Folosim și compatibilitatea cu observabilele L^2 și L_z . Atunci notația

$$|W L M s m_s\rangle$$

indică numerele cuantice care caracterizează un vector propriu al energiei atomului cu doi electroni în aproximația nerelativistă. Stările cu $s = 1$ sunt ortostări, cele cu $s = 0$ sunt parastări. Nivelele de energie sunt degenerate în raport cu numerele cuantice M și m_s . În aproximația adoptată, nivelele de energie sunt indicate în spectroscopie prin notația

$$^{2s+1}L_J, \quad s = 0, 1, \quad J = |L - s|, \dots, L + s. \quad (9.101)$$

Notația reflectă faptul că, la valori fixate pentru numerele cuantice L și s , stările staționare nu sunt stări proprii ale pătratului momentului cinetic total și indică valorile posibile pentru numărul cuantic J , cel care redă valorile proprii ale pătratului acestui moment cinetic ca $J(J+1)\hbar^2$, conform teoremei Clebsch-Gordan (vezi partea a doua a cursului).

Aproximația electronilor independenți

Aproximația cea mai joasă corespunde neglijării interacției dintre electroni

$$H_{\text{NR}} \rightarrow H_0 = H_0^{(1)} + H_0^{(2)}, \quad H_0^{(j)} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j}, \quad j = 1, 2. \quad (9.102)$$

Operatorul energiei devine astfel suma operatorilor energiei a doi atomi hidrogenoizi formați din nucleu și câte unul din electronii sistemului. Așa cum am văzut în cazul general în §9.3.6, orice produs de funcții proprii ale operatorilor uniparticulă este funcție proprie pentru suma operatorilor și corespunde la o valoare proprie egală cu suma valorilor proprii atașate factorilor. În cazul concret de față întâlnim trei categorii de funcții proprii

- $u_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) u_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \rightarrow E_{n_1}^Z + E_{n_2}^Z,$
- $u_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) u_{E l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \rightarrow E_{n_1}^Z + E, \quad E \geq 0,$

$$\bullet \quad u_{E l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) u_{E' l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \rightarrow E + E', \quad E, E' \geq 0.$$

A fost indicată valoarea proprie pentru operatorul H_0 la care corespunde fiecare produs de funcții. Cu E_n^Z este notat un nivel de energie Bohr în cazul nucleului cu Z protoni. Funcțiile proprii indicate nu au proprietăți de simetrie, cu excepția cazului $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_1 = m_2$. Funcțiile se schimbă și ele o dată cu Z .

Dăm în continuare unele detalii privitoare la *spectrul energiilor în aproximația electronilor independenți*, spectru care se obține parcurgând toate posibilitățile descrise anterior.

Energia cea mai joasă (nivelul fundamental) are valoarea

$$W^{(0)} = 2 E_1^Z = -\frac{Z^2 e_0^2}{a_0} = -Z^2 \times 27,2 \text{ eV}, \quad W^{(0)\text{He}} = -108,8 \text{ eV}. \quad (9.103)$$

Vectorul propriu unic care-i corespunde în aproximația electronilor independenți este parastarea

$$u_{100}(\mathbf{r}_1) u_{100}(\mathbf{r}_2) | 00 \rangle. \quad (9.104)$$

În starea fundamentală cei doi spini sunt antiparaleli și este nulă nu numai proiecția spinului total pe axa Oz , dar și mărimea sa.

Nivelele simplu excitate au energii date de formula

$$E_1^Z + E_n^Z, \quad n > 1; \quad (9.105)$$

în cazul heliului înfinitatea de nivele din această categorie se întinde de la -68 eV la $-54,4 \text{ eV}$.

Următoarele valori proprii pe axa energiei sunt date de formula

$$E_1^Z + E, \quad \text{cu } E \geq 0$$

și corespund unui spectru continuu care începe la E_1^Z , deci la $-54,4 \text{ eV}$ în cazul heliului și care se întinde până la infinit.

Intervin *nivelele dublu excitate* date de

$$E_{n_1}^Z + E_{n_2}^Z, \quad n_1, n_2 > 1.$$

Ele se suprapun peste spectrul continuu. Primul nivel de acest tip este situat la $2 E_2^Z$, adică la $-27,2 \text{ eV}$ în cazul heliului. Această *suprapunere între spectrul discret și spectrul continuu*, neîntâlnită de noi în situațiile studiate până acum, există și dacă depășim aproximația electronilor independenți și se întâlnește la toți atomii cu

mai mulți electroni, la molecule și nuclee. Este o caracteristică a spectrului energetic care își lasă amprenta asupra fenomenelor fizice la care participă aceste sisteme (împrăștiere electron-atom, absorbție de radiație electromagnetică).

Nivelele dublu excitate ale heliului și ale ionilor din secvența sa sunt *nivele de autoionizare*. Denumirea este legată de procesul de autoionizare care este posibil pornind din asemenea stări. De exemplu, dată fiind egalitatea

$$2 E_2^Z = 2 E_1^Z + \hbar\omega = E_1^Z + E, \quad E > 0,$$

un atom cu doi electroni aflat în starea dublu excitată de energie $2 E_2^Z$ se poate dezexcita, trecând pe nivelul fundamental și emițând un foton de energie $\hbar\omega$, dar este posibil ca numai unul din electroni să treacă la energia cea mai joasă, în timp ce celălalt electron trece în spectrul continuu și astfel atomul se ionizează. Ionizarea aceasta, care are loc fără energie din exterior, corespunde unei *tranziii neradiative*. Situația, descrisă aici în mod simplist în aproximația electronilor independenți, este tratată adecvat de mecanica cuantică. Interacția dintre electroni joacă un rol important în calculul poziției nivelelor de autoionizare și a lărgimii lor.

Anexa A

PROBABILITĂȚI ȘI LEGI STATISTICE

Recurgem inevitabil la calculul probabilităților ori de câte ori condițiile de desfășurare a unei experiențe nu permit să se prevadă rezultatul ei.

Termenul de *experiență* este cel folosit în continuare pentru a desemna o situație studiată, fie că este vorba de aruncarea unui zar, măsurarea unei mărimi fizice pentru un sistem macroscopic sau atomic, emisia spontană a unui foton cu caracteristici date în urma dezexcitării unui sistem atomic sau orice alt fenomen microscopic sau macroscopic pentru care rezultatul nu poate fi prevăzut. Desfășurarea efectivă a unei experiențe conduce la realizarea unuia sau mai multor *evenimente* dintr-o mulțime de evenimente posibile. Printre ele se disting evenimentele, numite *evenimente elementare*, care se pot realiza numai în unul dintr-o mulțime de cazuri posibile ca urmare a efectuării experienței. Fie un exemplu extrem de simplu în care experiența constă în aruncarea unui zar care are trei fețe de culoare roșie și trei fețe albastre. Evenimentul care constă în obținerea unui număr fixat din cele șase posibile este un eveniment elementar. Evenimentul care constă din realizarea unei fețe de culoare roșie nu este un eveniment elementar, el se poate realiza în trei din cele șase cazuri posibile pentru rezultatul experienței.

1. Frecvențe relative și probabilități

Ne plasăm întâi în condițiile unei experiențe cu un număr finit de evenimente elementare, notate $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_r$.

Pentru a studia un fenomen de genul menționat trebuie să avem la dispoziție un număr mare de realizări ale experienței din care vom extrage numărul de cazuri în care s-a realizat fiecare eveniment. Fie N numărul total de experiențe analizate și N_j numărul de cazuri în care s-a realizat evenimentul $\mathcal{E}_j$. Evident, $\sum_{j=1}^r N_j = N$.

Caracterizăm fiecare eveniment elementar prin valoarea raportului, notat ν_j ,

$$\nu_j \equiv \frac{N_j}{N}, \quad 0 \leq \nu_j \leq 1, \quad j = 1, \dots, r, \quad \sum_{j=1}^r \nu_j = 1, \quad (\text{A.1})$$

mărime numită *frecvență relativă de realizare a evenimentului $\mathcal{E}_j$ în setul de N experiențe analizat*. Dacă efectuăm și analizăm un nou set de N' repetări ale aceluiași fenomen și calculăm frecvențele relative, vom obține valori $\nu'_1, \nu'_2, \dots, \nu'_r$ diferite de cele din primul set de experiențe. Are semnificație comportarea frecvențelor relative pentru valori mari ale numărului N de repetări ale experienței. Ne interesează acele fenomene pentru care frecvențele relative nu diferă mult de la un set de N repetări ale experienței la un alt set format din N' repetări, atunci când amândouă numerele N și N' sunt foarte mari. În aceste cazuri, cu cât N și N' sunt mai mari, cu atât frecvențele relative sunt mai apropiate. Intuitiv, afirmăm că la o creștere a numărului N dincolo de o anumită limită modificarea frecvențelor relative va fi practic neglijabilă. Spunem că în condițiile descrise se manifestă o proprietate de *stabilitate a frecvențelor relative*, iar experiența (fenomenul) în cauză se desfășoară cu respectarea unei *legi statistice*. Apare atunci ca firească ipoteza existenței unui set de r numere (câte unul atribuit fiecărui eveniment elementar) pozitive, subunitare și cu suma egală cu 1,

$$p_1, p_2, \dots, p_r, \quad 0 \leq p_j \leq 1, \quad j = 1, \dots, r, \quad \sum_{j=1}^r p_j = 1, \quad (\text{A.2})$$

numite *probabilități*; p_j este probabilitatea de realizare a evenimentului $\mathcal{E}_j$ la o efectuare a experienței. Ultima relație reprezintă *condiția de normare a probabilităților*. Mulțimea celor r probabilități exprimă cantitativ o lege statistică, aceea care guvernează fenomenul studiat. Cunoașterea probabilităților reprezintă cunoașterea fenomenului respectiv, de multe ori singura posibilă.

Determinarea probabilităților nu este o problemă a matematicii, ci o problemă a disciplinei căreia îi aparține experiența studiată (biologie, economie, fizică sau sociologie). Numai modul de operare cu evenimente și probabilități aparține unui capitol al matematicii, calculul probabilităților, ale cărui rudimente trebuie cunoscute de orice fizician. Fără de aceasta însușirea fizicii statistice și a mecanicii cuantice nu este posibilă.

2. Rudimente de calculul probabilităților

Un eveniment care se realizează cu certitudine este notat cu U , iar un eveniment care nu se realizează niciodată este notat cu V .

Intre evenimentele posibile ale unei experiențe pot exista anumite relații:

- i) $A \subset B$ (evenimentul A implică evenimentul B), dacă realizarea evenimentului A atrage după sine realizarea evenimentului B ;
- ii) $A = B$ (evenimente egale), dacă $A \subset B$ și $B \subset A$;
- iii) $C = A \cap B$ (evenimentul C este *produsul* evenimentelor A și B) dacă realizarea evenimentului C înseamnă realizarea și a evenimentului A și a evenimentului B (se folosește și notația $C = AB$);
- iv) $C = A \cup B$ (evenimentul C este *suma* sau reuniunea evenimentelor A și B) dacă eveniment favorabil este realizarea unuia dintre cele două evenimente (notație alternativă $C = A + B$);
- v) două evenimente A și B sunt *incompatibile* dacă ele nu se realizează simultan, adică dacă $AB = V$;

vi) două evenimente A și $\bar{A}$ sunt opuse dacă $A + \bar{A} = U$ și $AB = V$, adică la efectuarea unei experiențe se realizează sau unul sau celălalt (nici o dată simultan).

Calculul probabilităților poate fi prezentat pornind de la *trei axiome* referitoare la probabilitățile evenimentelor care se pot realiza într-o experiență. Cu notația $p(A)$ pentru probabilitatea evenimentului A axiomele sunt:

- a) $p(A) \geq 0$,
- b) $p(U) = 1$,
- c) $p(A_1 + A_2) = p(A_1) + p(A_2)$ pentru $A_1 A_2 = V$.

Axiomele precedente apar ca firești, relațiile fiind adevărate pentru frecvențe relative.

Consecințele directe ale axiomelor sunt și ele firești, fiind și ele relații valabile pentru frecvențele relative. Astfel,

- 1) $p(V) = 0$,
- 2) $p(\bar{A}) = 1 - p(A)$,
- 3) $p(A) \leq 1$,
- 4) $p(A + B) = p(A) + p(B) - p(AB)$.

Exercițiu. Verificați valabilitatea axiomelor și a consecințelor lor lucrând cu frecvențe relative.

3. Variabile aleatoare, valoarea medie și abaterea standard

O variabilă aleatoare este o mărime legată de o experiență și a cărei valoare este determinată de rezultatul experienței. Pentru o experiență cu r evenimente

elementare o variabilă aleatoare, notată cu x , ia valori notate cu $x_1, x_2, \dots, x_r$ după cum se realizează evenimentele $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_r$. După efectuarea de N ori a unei experiențe se poate face o statistică a fiecărei observabile aleatoare. Fiecăreia dintre ele i se poate calcula *valoarea medie*, conform

$$\bar{x}_{\text{exp}} = \frac{\sum_{j=1}^r x_j N_j}{N} = \sum_{j=1}^r \nu_j. \quad (\text{A.3})$$

Pentru valori mari ale numărului de experiențe efectuate, media astfel calculată este apropiată de media statistică (teoretică) definită prin

$$\bar{x} \equiv \sum_{j=1}^r x_j p_j, \quad (\text{A.4})$$

denumită pe scurt *valoarea medie*.

Valoarea medie are următoarele proprietăți:

- i) $\overline{C} = C$ pentru C – constantă,
- ii) $\overline{ax + by} = a\bar{x} + b\bar{y}$, unde a și b sunt constante, iar x și y sunt variabile aleatoare,
- iii) $\overline{xy} \neq \bar{x}\bar{y}$.

O variabilă aleatoare este și *abaterea de la valoarea medie* a unei observabile aleatoare date,

$$\delta x \equiv x - \bar{x}. \quad (\text{A.5})$$

Valorile ei posibile depind de valorile variabilei considerate, dar cer și cunoașterea mediei mărimii respective.

Valoarea medie a abaterii de la medie este nulă, $\overline{\delta x} = 0$, așa că această variabilă nu este interesantă. În schimb, pătratul ei este. Pătratul abaterii de la medie,

$$(\delta x)^2 = (x - \bar{x})^2 \quad (\text{A.6})$$

se numește *abatere pătratică*. Media ei, *abaterea pătratică medie*,

$$\overline{(\delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} \quad (\text{A.7})$$

este o caracteristică importantă a statisticii unei observabile aleatoare. Prin transformarea expresiei de definiție rezultă direct

$$\overline{(\delta x)^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2. \quad (\text{A.8})$$

Scrierea abaterii pătratică medii în forma

$$\overline{(\delta x)^2} = \sum_{j=1}^r p_j (x_j - \bar{x})^2 \quad (\text{A.9})$$

arată că abaterea pătratică medie este suma unor termeni pozitivi. Ca urmare, ea nu se poate anula decât în cazul în care fiecare termen al sumei este zero, caz în care variabila aleatoare se reduce la o constantă,

$$\overline{(\delta x)^2} = 0 \quad \longleftrightarrow \quad x = C. \quad (\text{A.10})$$

Abaterea pătratică medie este o măsură a gradului în care o variabilă se abate de la o valoare constantă. Într-adevăr, abaterea pătratică medie ia valori mici dacă toți termenii sumei precedente sunt mici, ceea ce se întâmplă dacă probabilități apreciabile au doar valorile apropiate de valoarea medie, deci valori apropiate una de alta.

Abaterea standard, definită prin

$$\Delta x \equiv \sqrt{\overline{(\delta x)^2}}, \quad (\text{A.11})$$

este o mărime cu aceleași dimensiuni cu variabila aleatoare căreia îi este asociată.

4. Mulțime continuă de evenimente. Densitatea de probabilitate

Situația în care mulțimea evenimentelor unei experiențe este continuă se întâlnește în mod curent în practică. Exemplu: într-o experiență de măsurare a impulsului electronului de recul în efectul Compton, componenta impulsului pe o axă fixată este o variabilă aleatoare care poate lua un continuu de valori între zero și o valoare $p_{\max}$ a cărei expresie nu este relevantă aici.

Limbajul și noțiunile folosite în cazul experiențelor cu un continuu de evenimente elementare sunt în corespondență cu cele folosite în cazul numărului finit de evenimente (sau infinit, dar mulțime numărabilă a evenimentelor). Astfel, pentru a caracteriza un eveniment folosim unul sau mai mulți indici care variază continuu, în locul indicelui întreg care numerota evenimentele în cazul studiat anterior. Ne referim numai la cazul în care un singur indice este suficient pentru a indica un eveniment elementar. Trecerea la cazul mai multor indici este directă. Notăm cu α indicele folosit și cu $\mathcal{E}(\alpha)$ evenimentul asociat; mulțimea evenimentelor elementare este obținută prin modificarea continuă a indicelui între două limite date,

$$\mathcal{E}(\alpha), \quad \alpha_1 \leq \alpha \leq \alpha_2. \quad (\text{A.12})$$

În mod evident, evenimentele realizate la efectuarea unui număr mare N de experiențe nu pot acoperi mulțimea infinită și continuă a evenimentelor posibile. Din această cauză, pentru a descrie rezultatele obținute, intervalul (α_1, α_2) este împărțit într-un număr de s subintervale de lungimi egale sau nu și se numără câte evenimente cu indici aparținând fiecărui subinterval s-au realizat. Fie $\delta N(\beta)$ numărul de evenimente realizate caracterizate prin valoarea luată de α plasată în intervalul întins de la β la $\beta + \delta\beta$. Evenimentelor din acest interval li se asociază frecvența relativă

$$\delta \nu(\beta) = \frac{\delta N(\beta)}{N}, \quad \sum \delta \nu(\beta) = 1.$$

Suma este extinsă asupra tuturor subintervalurilor în care a fost împărțit intervalul (α_1, α_2) . Cu cât intervalul $\delta\beta$ este mai mic, cu atât numărul de evenimente $\delta N(\beta)$ și frecvența relativă sunt mai mici. Pentru fenomenele guvernate de legi statistice, atunci când numărul de experiențe analizat este mare, frecvența relativă manifestă proprietatea de stabilitate descrisă în cazul experiențelor cu un număr finit de evenimente: frecvența relativă se apropie de o *probabilitate* $\delta p(\beta)$ de realizare a evenimentelor cu indici în intervalul considerat

$$\delta \nu(\beta) \rightarrow \delta p(\beta), \quad \sum \delta p(\beta) = 1. \quad (\text{A.13})$$

Și probabilitatea $\delta p(\beta)$ se micșorează o dată cu intervalul $\delta\beta$. Raportul dintre probabilitatea $\delta p(\beta)$ și mărimea intervalului tinde spre o limită, atunci când $\delta\beta$ tinde la zero,

$$\frac{\delta p(\beta)}{\delta\beta} \rightarrow \mathcal{P}(\beta) \quad (\text{A.14})$$

numită *densitate de probabilitate* sau *funcție de distribuție* a evenimentelor studiate. Probabilitatea de realizare a evenimentelor cu indicele plasat într-un interval infinitesimal $d\beta$ este infinitesimală și ea și are expresia

$$dp(\beta) = \mathcal{P}(\beta) d\beta, \quad (\text{A.15})$$

cu

$$\int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \mathcal{P}(\beta) d\beta = 1. \quad (\text{A.16})$$

Densitatea de probabilitate este o mărime nenegativă, $\mathcal{P}(\beta) \geq 0$, iar egalitatea precedentă reprezintă *condiția de normare* pentru legea de distribuție a evenimentelor elementare considerate.

Valorile pe care le ia o *variabilă aleatoare* sunt redată de o funcție de indicele α ,

$$x(\alpha), \quad \alpha_1 \leq \alpha \leq \alpha_2. \quad (\text{A.17})$$

Ca urmare, variabila x ia o valoare în intervalul $[x(\beta), x(\beta + d\beta)] = x(\beta) + dx$ cu probabilitatea (A.15), iar valoarea medie a variabilei aleatoare x este

$$\bar{x} = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} x(\beta) dp(\beta) = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} x(\beta) \mathcal{P}(\beta) d\beta. \quad (\text{A.18})$$

Media are aceleași proprietăți ca în cazul experiențelor cu număr finit de evenimente, iar abaterea pătratică medie caracterizează în același mod statistica unei variabile aleatoare.

5. Verificarea unei legi statistice. Colectiv statistic

Așa cum trebuie să fi fost clar de la început, ne-am referit la fenomene al căror rezultat nu este unic determinat de condițiile care definesc desfășurarea lui. Pentru a stabili dacă fenomenul se supune sau nu unei legi statistice, pentru a descoperi legea statistică pe cale experimentală în lipsa unei teorii sau pentru a verifica rezultatele unei teorii exprimate prin probabilități sau/și densități de probabilitate, este nevoie ca experiența să fie repetată de un număr suficient de mare de ori. Prin definiție, un *colectiv statistic* atașat unui sistem dat constă dintr-o mulțime de copii identice ale sistemului, toate plasate în aceleași condiții.

Fie cazul în care există o teorie care prevede legea statistică căreia i se supune experiența efectuată. Vom fi în această situație în mecanica cuantică. Presupunem, pentru simplificare, că numărul de evenimente elementare este finit, egal cu r . În această situație, pentru un colectiv statistic cu N exemplare ($N \gg 1$) putem prevedea că numărul N_j de exemplare în care se va realiza evenimentul elementar $\mathcal{E}_j$ este aproximativ egal cu $p_j N$, unde p_j este probabilitatea pe care o prevede teoria pentru evenimentul considerat. Dacă efectuăm numai o dată experiența, nu putem indica decât setul de probabilități $p_1, p_2, \dots, p_r$.

6. Legi statistice cu și fără suport în legi dinamice

În *fizica clasică* întâlnim în primul rând *legi dinamice*, legi care au un caracter determinist, în sensul că având suficiente cunoștințe inițiale despre un sistem, comportarea sa ulterioară poate fi prevăzută cu certitudine. Exemplul cel mai simplu ni-l furnizează legea a II-a a mecanicii newtoniene. Întâlnim însă și *legi statistice*, ca de exemplu legea de distribuție Maxwell după viteze. Asemenea legi se referă la sisteme

cu număr mare de constituenți microscopici și ne explicăm necesitatea legilor statistice prin lipsa de informație la un moment inițial asupra stării de mișcare a fiecărui constituent. Limbajul statistic apare în acest caz ca introdus din rațiuni practice și nu este negată valabilitatea legilor dinamice. Acestea din urmă sunt văzute a sta la baza legilor statistice, constituie suportul lor, pornind de la care legile statistice pot fi înțelese și reconstituite.

Fizica cuantică, bazată pe studiul comportării atomilor și al radiației electromagnetice, a devenit descifrabilă o dată cu recunoașterea valabilității unor *legi statistice referitoare la comportarea individuală a microparticulelor*. Mărimile care sunt atașate mișcării unei particule, care pentru fizica clasică sunt funcții de timp ale căror valori pot fi prevăzute, devin în lumea microscopică variabile aleatoare pentru care pot fi formulate numai legi de distribuție. Orice încercare de a găsi legi dinamice dincolo de legile statistice ale mecanicii cuantice s-a dovedit sortită eșecului. De la mai bine de 80 de ani de la consolidarea ei, mecanica cuantică este aplicată cu succes în forma unei teorii inerent statistice.

Referințe

Lucrarea [11], Anexa I

Anexa B

ECUATIA LUI HERMITE

Ne ocupăm de determinarea acelor soluții ale ecuației lui Hermite,

$$H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1)H = 0, \quad (\text{B.1})$$

care apar în expresia funcțiilor proprii ale energiei oscilatorului liniar armonic (vezi §2.2.5). Aceste soluții sunt *polinoamele lui Hermite*. Arătăm principalele etape ale calculului prin care se stabilește acest rezultat.

- Soluții ale ecuației Hermite ca serie de puteri

Ecuația Hermite este o ecuație diferențială de ordinul al doilea, liniară, cu coeficientul primei derivate funcție de variabila ξ . Suntem în unul din cazurile în care soluțiile pot fi reprezentate ca serii de puteri¹

$$H(\xi) = \xi^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k. \quad (\text{B.2})$$

O soluție cu reprezentarea precedentă este mărginită numai dacă $s \geq 0$, altfel soluția devine nemărginită pentru $\xi \rightarrow 0$. În cazul concret de față nu vom întâlni cazul $s < 0$. Modul de scriere a seriei presupune $a_0 \neq 0$, altfel definiția exponentului s ar fi ambiguă.

Vom cere ca seria să asculte de ecuația lui Hermite. În acest scop vom scrie seria mai compact

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^{k+s},$$

¹Pentru ecuația diferențială de ordin n adusă la forma în care coeficientul derivatei de ordin n este o constantă, reprezentarea ca serie este totdeauna posibilă atunci când coeficienții celorlalte derivate și al funcției sunt funcții olomorfe de variabilă. Sunt admise și anumite singularități ale acestor coeficienți.

o vom deriva termen cu termen

$$H'(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+s) a_k \xi^{k+s-1}, \quad H''(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+s)(k+s-1) a_k \xi^{k+s-2}$$

și o vom introduce în ecuație. Grupând convenabil termenii, avem

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+s)(k+s-1) a_k \xi^{k+s-2} = \sum_{k'=0}^{\infty} [2(k'+s)+1-\lambda] a_{k'} \xi^{k'+s}.$$

Pentru mai multă claritate, în seria din membrul drept indicele de sumare a fost notat altfel decât în membrul stâng.

Ecuația lui Hermite s-a transformat în egalitatea a două serii de puteri ale variabilei ξ . Ea poate fi îndeplinită pentru orice valoare a variabilei numai dacă sunt egali coeficienții acelorași puteri ale sale din cele două serii. Observăm întâi că primele două puteri, ξ^{s-2} și ξ^{s-1} , lipsesc din membrul drept, ceea ce implică anularea coeficienților lor din membrul stâng,

$$s(s-1)a_0 = 0, \quad (s+1)s a_1 = 0. \quad (\text{B.3})$$

Egalând apoi coeficienții unei puteri oarecare $\xi^{\nu+s}$ cu ν întreg nenegativ, găsim

$$(\nu+s+1)(\nu+s+2)a_{\nu+2} = [2(\nu+s)+1-\lambda]a_{\nu}, \quad \nu = 0, 1, \dots \quad (\text{B.4})$$

Relația precedentă este o *relație de recurență pentru coeficienții seriei*. Relația leagă coeficienții ai căror indici diferă prin două unități. Astfel, coeficienții se determină unul pe altul din doi în doi: din a_0 rezultă bine determinați coeficienții $a_2, a_4, \dots$, iar din a_1 coeficienții cu indice impar $a_3, a_5, \dots$.

Urmărim consecințele relațiilor de recurență. Prima egalitate din (B.3) determină valorile posibile pentru s :

$$s = 0 \quad \text{sau} \quad s = 1,$$

deoarece $a_0 \neq 0$. Dacă $s = 0$, a doua relație din (B.3) este îndeplinită și nu rezultă nici o restricție pentru a_1 . Dacă însă $s = 1$, aceeași egalitate cere ca a_1 să se anuleze.

Ținând seama de consecințele deduse, seria H din (B.2) se poate scrie în cazul $s = 1$ ca suma a două serii independente. Vom scrie în amândouă cazurile

$$H(\xi) = H_{\text{I}}(\xi) + H_{\text{II}}(\xi),$$

cu

$$H_I(\xi) = \xi^s \sum_{\nu \text{ par}}^{\infty} a_{\nu} \xi^{\nu}, \quad s = 0, 1, \quad (\text{B.5})$$

$$H_{II}(\xi) = \sum_{\nu \text{ impar}}^{\infty} a_{\nu} \xi^{\nu} \quad \text{pentru } s = 0, \quad H_{II} \equiv 0 \quad \text{pentru } s = 1. \quad (\text{B.6})$$

Pe baza (B.4), raportul coeficienților a două puteri succesive (ambele pare sau ambele impare) din cele două serii este dat de

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_{\nu}} = \frac{2(\nu + s) + 1 - \lambda}{(\nu + s + 1)(\nu + s + 2)}, \quad \nu = 0, 1, \dots \quad (\text{B.7})$$

și arată convergența seriilor pentru orice valoare a variabilei ξ .

• Comportarea asimptotică a seriei $H(\xi)$

Observăm că până acum n-au fost impuse condițiile de regularitate. Unele proprietăți sunt deja asigurate (continuitatea funcției și a derivatei), dar proprietatea de mărginire nu. Este momentul să ne întrebăm dacă soluția pe care am construit-o prin calculul de până acum este mărginită pentru orice valoare a variabilei ξ . Pot apărea probleme atunci când ξ ia valori mari ($\xi \rightarrow \pm\infty$). Analiza comportării la distanțe mari a seriei H_I (și H_{II} , dacă este cazul) se poate face prin raționamentul care urmează, bazat pe comparația dintre seria H și funcția exponențială

$$w(\xi) = \exp(\xi^2).$$

Funcția w are dezvoltarea în serie

$$w(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\xi^{2k}}{k!} = \sum_{\nu \text{ par}}^{\infty} c_{\nu} \xi^{\nu},$$

cu

$$c_{\nu} = \frac{1}{\left(\frac{\nu}{2}\right)!}, \quad \frac{c_{\nu+2}}{c_{\nu}} = \frac{2}{\nu + 2}, \quad \nu \text{ par}.$$

În ambele serii, H_I și w , comportarea asimptotică este determinată de puterile mari ale seriei ξ^{ν} , cu $\nu > N$, $N \gg 1$. Pentru asemenea valori ale lui ν raportul coeficienților $a_{\nu+2}/a_{\nu}$, dat de relația de recurență (B.7), este bine aproximat de

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_{\nu}} \approx \frac{2}{\nu}, \quad \nu \gg 1.$$

Observăm că aceeași comportare o are raportul coeficienților care caracterizează seria $w(\xi)$. Pe baza observației precedente afirmăm că la distanțe mari seria H se comportă ca seria w , adică devine nemărginită ca și ea.

Este momentul să ne amintim că am ajuns să ne interesăm de ecuația Hermite în legătură cu problema funcțiilor proprii ale energiei $u(\xi)$ pentru un oscilator liniar armonic. În §2.2.5 am stabilit expresia (2.56), adică $u(\xi) = \exp(-\xi^2/2) H(\xi)$ care face legătura cu o soluție a ecuației Hermite. Constatăm că factorul $\exp(-\xi^2/2)$ nu poate compensa creșterea indefinită a seriei H și, ca urmare, soluția găsită până acum pentru ecuația lui Hermite nu conduce la o funcție proprie a energiei pentru oscilatorul liniar armonic. Rezultă că ne interesează numai soluțiile ecuației Hermite care devin mărginite prin înmulțire cu funcția $\exp(-\xi^2/2)$.

- Reducerea seriei $H(\xi)$ la un polinom

Observăm că dacă seria (H_I sau H_{II}) pe care o analizăm este un *polinom*, comportarea la distanțe mari descrisă anterior nu mai este valabilă și, deși valoarea polinomului crește indefinit la valori mari ale variabilei, funcția $u(\xi)$ amintită anterior scade pentru valori mari ale variabilei, deoarece pentru $\xi \rightarrow \pm\infty$, funcția $\exp(-\xi^2/2)$ merge la zero mai repede decât crește orice polinom. Dacă examinăm relația generală de recurență (B.4), constatăm că seria se reduce la un polinom numai dacă pentru o anumită valoare a indicelui ν , notată ν_0 , este îndeplinită egalitatea

$$2(\nu_0 + s) + 1 - \lambda = 0.$$

Mărimea care determină îndeplinirea relației precedente este parametrul λ din ecuația Hermite. Dacă

$$\lambda = 2(\nu_0 + s) + 1, \quad \nu_0 \text{ par}$$

seria H_I se reduce la polinom de grad $\nu_0 + s$. Având în vedere valorile luate de s (0 sau 1), notând $n = \nu_0 + s$, condiția precedentă se rescrie

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{B.8})$$

A doua serie H_{II} nu se reduce la polinom dacă λ ia valori din setul precedent. Singura posibilitate pentru ca H să fie polinom este $a_1 = 0$, caz în care toți termenii seriei H_{II} sunt nuli. *În concluzie, dacă în (B.1) λ este un număr impar pozitiv, ecuația se reduce la ecuația diferențială a polinoamelor Hermite,*

$$H'' - 2\xi H' + 2nH = 0, \quad (\text{B.9})$$

și seria dată de (B.2) se reduce (până la factor) la polinomul Hermite de grad n .

Până acum polinomul Hermite a fost determinat până la un factor. Înainte de alte considerații, este necesar să facem precizarea care definește unic polinoamele Hermite: adoptăm definiția standard a polinoamelor Hermite, conform căreia coeficientul puterii celei mai mari din polinom este egal cu 2^n .

Polinoamele Hermite se calculează ușor pe baza unei relații de recurență

$$H_{n+1} - 2\xi H_n + 2n H_{n-1} = 0, \quad (\text{B.10})$$

în care este suficient să precizăm că $H_0(\xi) = 1$. Găsim imediat

$$H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2. \quad (\text{B.11})$$

Polinomul Hermite H_n are paritatea lui n ,

$$H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi). \quad (\text{B.12})$$

Exerciții:

1) Considerați ecuația lui Hermite cu $n = 0$ și arătați că singura ei soluție mărginită este o constantă. Obțineți apoi, cu ajutorul relației de recurență, polinoamele Hermite de grad $n \leq 4$.

2) Justificați proprietatea de paritate pe baza relației de recurență.

3) Arătați că polinoamele Hermite derivă din funcția generatoare

$$S(t; \xi) = \exp(-t^2 + 2t\xi). \quad (\text{B.13})$$

Aceasta înseamnă că dezvoltarea funcției S în serie de puteri ale parametrului t are drept coeficienți polinoamele Hermite (împărțite la $n!$),

$$\exp(-t^2 + 2t\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} t^n. \quad (\text{B.14})$$

Pe baza relației precedente se stabilesc ușor o serie de proprietăți ale polinoamelor Hermite.

Indicație: Arătați că funcțiile H_n din (B.14) satisfac ecuația lui Hermite (B.1) și sunt polinoame.

Anexa C

ECUAȚIA LAPLACE-KUMMER

Structura ecuației Laplace- Kummer

$$z \frac{d^2 F}{dz^2} + (b - z) \frac{dF}{dz} - a F = 0 \quad (\text{C.1})$$

garantează existența unor soluții care sunt serii de puteri ale variabilei z ,

$$F = z^\sigma \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^{\sigma+k}.$$

Condiția $c_0 \neq 0$ asigură definirea neambiguă a numărului σ . Derivând seria termen cu termen și grupând convenabil în două serii cei patru termeni din ecuație (primii doi termeni împreună, al treilea și al patrulea împreună), aducem ecuația la egalitatea a două serii de puteri ale variabilei z

$$\sum_{k=0}^{\infty} (\sigma + k) (\sigma + k - 1 + b) c_k z^{\sigma+k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} (\sigma + k + a) c_k z^{\sigma+k}.$$

Egalitatea seriilor implică egalitatea coeficienților acelorași puteri ale variabilei z . În membrul stâng al egalității există puterea $z^{\sigma-1}$ care nu apare în membrul drept. Ca urmare, coeficientul ei trebuie să se anuleze, adică

$$\sigma (\sigma - 1 + b) c_0 = 0.$$

Apoi, puterile $z^{\sigma+k}$ cu $k = 0, 1, \dots$ apar în ambii membri. Egalarea coeficienților lor duce la relația de recurență

$$(\sigma + k + 1) (\sigma + k + b) c_{k+1} = (\sigma + k + a) c_k, \quad k = 0, 1, \dots$$

Din prima condiție aflăm imediat valorile numărului σ ,

$$\sigma_1 = 0, \quad \sigma_2 = 1 - b,$$

și deci deducem comportarea dominantă posibilă pentru o soluție în vecinătatea punctului $z = 0$,

$$F(z) \rightarrow c_0 + d_0 z^{1-b} \quad z \rightarrow 0.$$

Observăm următoarele: i) cele două comportări (constantă sau z^{1-b}) sunt distincte dacă $b \neq 1$, și, ca urmare, pornind de la ele construim două soluții liniar-independente, notate aici f_1 și f_2 ;

ii) dacă $\operatorname{Re}(1 - b) < 0$, soluția f_2 este nemărginită;

iii) o analiză mai atentă arată că în cazul în care b este un întreg pozitiv, singularitatea din vecinătatea originii este de tipul $\ln z$.

În aplicația din §5.3 interesează doar cazul $\sigma = 0$. În acest caz relația de recurență devine

$$c_{k+1} (k + 1) (k + b) = (k + a) c_k, \quad k = 0, 1, \dots \quad (\text{C.2})$$

Ea arată că o dată cu primul coeficient c_0 soluția reprezentată prin seria de plecare este bine determinată. Alegerea $c_0 = 1$ conduce la expresiile (5.35) ale primilor coeficienți ai seriei și la expresia generală a coeficientului redată în (5.34). Seria astfel obținută este seria lui Kummer sau funcția hipergeometrică degenerată.

Seria Kummer nu are sens dacă parametrul b este întreg negativ sau zero. Nu ne vor interesa aceste cazuri.

Un argument de plauzibilitate pentru *comportarea asimptotică* (5.36) la $|z| \rightarrow \infty$ rezultă din comparația dintre raportul (C.2) al coeficienților puterilor succesive ale variabilei pentru valori mari ale indicelui,

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} = \frac{k + a}{(k + 1)(k + b)} \approx \frac{1}{k}, \quad k \gg 1,$$

și același tip de raport din seria exponențială

$$e^z = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} d_k z^k, \quad \frac{d_{k+1}}{d_k} = \frac{k!}{(k+1)!} = \frac{1}{k+1}.$$

Se constată că raportul este același la valori mari ale indicelui, deci, până la un factor comun, puterile de la o valoare a indicelui încolo au același coeficient în cele două serii. Întrucât aceste puteri determină valoarea seriilor la valori mari ale variabilelor, afirmăm că seriile au aceeași comportare asimptotică.

Pentru o justificare riguroasă a comportării asimptotice prezentate aici, vezi [11] (Anexa 2, §2).

Raționamentul precedent nu se aplică dacă parametrul a este întreg negativ sau zero, caz în care seria se reduce la polinom.

Referințe

A. Erdelyi *et al.*, *Higher Transcendental Functions*, McGraw-Hill, New York, 1953), vol. I, Cap. VI

BIBLIOGRAFIE

- [1] B. H. Brandsen și C. J. Joachain, *Fizica atomului și a Moleculei*, Ed. Tehnică, București, 1998; ed. 2-a (în limba engleză) Prentice Hall, 2003
- [2] S. Țițeica, *Curs de Fizică Statistică și Teoria Cuantelor*, Editura All, București, 2000
- [3] B. H. Brandsen și C. J. Joachain, *Introducere în mecanica cuantică*, Editura Tehnică, 1999; ed. 2-a, în limba engleză, Prentice-Hall, 2000
- [4] V. Florescu, T. Marian și M. Zaharia, *Probleme de Mecanică Cuantică* (2 volume), Tipografia Universității din București, vol. I 1986, vol. II 1987
- [5] R. Feynman, *Fizica Modernă, Mecanica Cuantică*, Editura Tehnică, București, 1970
- [6] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, 1970; ed.3-a (lb. engleză) 1998
- [7] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, National Bureau Standards, 1984
- [8] V. Florescu, *Mecanica cuantică*, Tipografia Universității din București, partea I-a 1979 (reeditare 1983)
- [9] I. Mercheș și L. Burlacu, *Mecanică analitică și a mediilor deformabile*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983
- [10] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press (2000)
- [11] S. Țițeica, *Mecanica Cuantică*, Editura Academiei, București, 1984

ALTE MANUALE RECOMANDATE

D. Bohm, *Quantum Theory*, Prentice-Hall, New York, 1951

Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique* (2 volume), Hermann, 1973; limba engleză, John Willey & Sons, 1977

P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (prima ediție în 1930), ed. 4-a, Oxford University Press, 1958

S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*, John Willey and Sons, Inc., 1974

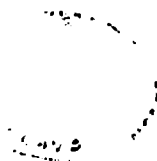
L. D. Landau și E. M. Lifșitș, *Mecanică Cuantică*, Ed. Tehnică, București, 1965

A. Messiah, *Mecanică Cuantică* (2 volume, traducere din limba franceză), Ed. Științifică, București, 1973

L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, ed. 3-a, Mc Graw-Hill Book, Co., 1968



Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1836/2007
la Tipografia Editurii Universității din București



19 lei

Multă vreme mecanica cuantică nu a interesat decât pe fizicieni. Astăzi domeniul ei de aplicații s-a extins nu numai la alte discipline științifice, cum sunt chimia și biologia, dar și la unele discipline tehnice. Inginerul care se ocupă de dispozitive electronice cu semiconductori, sau de laseri, sau de reactoare nucleare, trebuie să aibă cunoștințe de mecanică cuantică pentru a înțelege în adâncime mecanismul intim al proceselor care se petrec în aceste dispozitive.

Șerban Țițeica

Prefață la *Mecanica cuantică*, 1984

ISBN 973737361-8



Lei 19,00