

UNIVERSITATEA "C.I. PARHON"
FACULTATEA DE MATEMATICI SI FIZICA.

Curs de Fizică Statistică
și
Mecanică cuantică

de prof. Serban Hiteica.

III. Teoria cuantică veche.

7
BUCUREȘTI, 1951.

III.- TEORIA CUANTICA VECHIE

Cap. I

MECANICA ANALITICA

§ 1. Teoria lui Hamilton - Jacobi. Sisteme cu 1 grad de libertate

Postulatele fundamentale ale teoriei cuantelor sunt în contradicere cu principiile mecanicii clasice. Este deci necesară o revizuire a acestor principii, înainte de a le putea aplica la studiul fenomenelor atomice. Mărimea fundamentală a teoriei cuantelor, - constanta h a lui Planck - are dimensiunile unei acțiuni (energie $\times$ timp sau impuls $\times$ lungime); pentru a ne da seama de felul în care această constantă poate fi introdusă în principiile mecanicii, este nevoie întâi să formulăm aceste principii astfel încât mărimile de tipul unei acțiuni să apară cât mai în evidență. Capitolul din mecanică în care mărimile de acest tip joacă rolul primordial a fost constituit mult înainte de formularea teoriei cuantelor și poartă numele de "mecanica analitică", deoarece modul de tratare face uz aproape exclusiv de metodele analizei, în special de acele ale calculului variațiilor. Rezultatele esențiale ale teoriei au însă o interpretare geometrică și fizică simplă, în special în cazul mișcării unui singur punct material supus unui câmp de forțe dat. În expunerea ce urmează vom porni dela acest caz simplu, căutând să obținem cât mai direct acele rezultate care ne sunt necesare pentru aplicațiile la fizica atomică; ele pot fi ușor generalizate la sisteme mai complicate.

Fie deci un punct material de masă, m , supus unui câmp de forțe $\vec{F}$. Vom presupune că acest câmp de forțe derivă dintr'un potențial U (vom mai presupune deocamdată că avem de a face cu un câmp staționar, deci forțele și potențialul U nu depind de timp. Ecuațiile diferențiale ale mișcării sunt :

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad m \cdot \frac{d^2y}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad m \cdot \frac{d^2z}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial z} \quad (1)$$

Toate mișcările posibile ale punctului în câmpul de forțe dat sunt cunoscute dacă cunoaștem integrala generală a acestui sistem de ecuații, care definește pe x, y, z în funcție de timp și de șase constante de integrare arbitrare :

$$x = f_1(t; c_1, c_2, \dots, c_6) ; \quad y = f_2(t; c_1, c_2, \dots, c_6) ; \quad z = f_3(t; c_1, \dots, c_6) \quad (2)$$

O mișcare oarecare se obține dând valori fixe acestor constante și lăsând să varieze numai timpul. Componentele vitezei punctului se obțin derivând în raport cu timpul, dar menținând fixe constantele $c_1, c_2, \dots, c_6$:

$$v_x = \frac{\partial f_1(t; c_1, \dots, c_6)}{\partial t} ; \quad v_y = \frac{\partial f_2(t; c_1, \dots, c_6)}{\partial t} ; \quad v_z = \frac{\partial f_3(t; c_1, \dots, c_6)}{\partial t} \quad (3)$$

Constantele sunt cu adevărat independente dacă putem satisface cu ajutorul relațiilor (2) și (3) oricăror condiții inițiale dorim, adică dacă putem alege constantele astfel încât la un timp dat, coordonatele și componentele vitezei pot lua orice valori dorite. Aceasta înseamnă că, pentru orice valori ale mărimilor x, y, z, v_x, v_y, v_z , sistemul compus din cele șase ecuații (2) și (3) poate fi rezolvat în raport cu $c_1, c_2, \dots, c_6$.

În mecanica analitică nu abordăm dintr'odată problema determinării soluției generale a problemei mecanice (1), ci ne preocupăm întâi de a determina familiile cu trei parametri de mișcare. O astfel de familie e definită prin ecuații de forma

$$x = f_1(t; C_1, C_2, C_3) ; \quad y = f_2(t; C_1, C_2, C_3) ; \quad z = f_3(t; C_1, C_2, C_3) \quad (4)$$

Evident că aceste funcțiuni, pentru valori constante ale parametrilor C_1, C_2, C_3 trebuie să satisfacă ecuațiilor fundamentale (1). Vom mai presupune că familia de mișcare este astfel, încât ecuațiile (4) pot fi rezolvate în raport cu C_1, C_2, C_3 care vor apărea atunci exprimate cu ajutorul lui x, y, z, t . Componentele vitezei se obțin ca mai sus prin derivare parțială în raport cu timpul

$$v_x = \frac{\partial f_1}{\partial t} , \quad v_y = \frac{\partial f_2}{\partial t} , \quad v_z = \frac{\partial f_3}{\partial t} \quad (5)$$

Dacă în membrii al doilea ai acestor ultime ecuații înlocuim pe C_1, C_2, C_3 cu expresiile lor x, y, z, t obținem prin rezolvarea sistemului (4), atunci v_x, v_y, v_z apar și ele ca funcțiuni de x, y, z, t :

$$v_x = g_1(x, y, z, t), \quad v_y = g_2(x, y, z, t), \quad v_z = g_3(x, y, z, t) \quad (6)$$

Familia de mișcări (4) definește deci un câmp de viteze prin relațiile (6), care spun că în fiecare punct al spațiului și la fiecare moment, componentele vitezei punctului care se găsește acolo la acel moment sunt perfect definite. Reciproc, dacă avem aceste relații (6) care dau câmpul de viteze, prin integrarea lui

$$\frac{dx}{dt} = g_1(x, y, z, t), \quad \frac{dy}{dt} = g_2(x, y, z, t), \quad \frac{dz}{dt} = g_3(x, y, z, t) \quad (7)$$

obținem din nou familia de mișcări (4); în adevăr, integrarea acestui sistem de ordinul întâi introduce trei constante arbitrare C_1, C_2, C_3 .

Funcțiunile g_1, g_2, g_3 care reprezintă componentele vitezei în câmp, nu pot fi arbitrare. În adevăr, mișcările obținute prin integrarea sistemului (7) trebuie să satisfacă legilor fundamentale ale dinamice exprimate prin ecuațiile (1). Ca să obținem condițiile la care trebuie să satisfacă aceste funcțiuni, nu avem decât să derivăm total în raport cu timpul relațiile (7), ținând în seamă faptul că în membrul al doilea x, y, z depind și ei de timp :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\partial g_1}{\partial t} + \frac{\partial g_1}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial g_1}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial g_1}{\partial z} \frac{dz}{dt} ; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \dots ; \quad \frac{d^2z}{dt^2} = \dots$$

Înlocuind atât pe g_1, g_2, g_3 cât și pe $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ prin v_x, v_y, v_z , înmulțind cu masa m și comparând cu ecuațiile fundamentale (1), obținem

$$m \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = - \frac{\partial U}{\partial x} ; \quad m \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + \dots \right) = - \frac{\partial U}{\partial y}$$

$$m \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + \dots \right) = - \frac{\partial U}{\partial z}$$

Orice câmp de viteze care conduce la familia de mișcări posibile în câmpul de forțe dat trebuie să satisfacă ecuațiilor (8). Nu ne punem problema generală de a determina toate aceste câmpuri de viteze, ci numai o problemă particulară, anume aceea de a dete-

ă este posibil, acele câmpuri de viteze care derivă dintr'un potențial al viteselor $\phi(x, y, z, t)$:

$$v_x = \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad v_y = \frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad v_z = \frac{\partial \phi}{\partial z}. \quad (9)$$

Pentru un moment vom restrânge chiar mai mult problema, ajungându-ne la determinarea câmpurilor staționare; prin urmare vom presupune că ϕ , deci și v_x , v_y , v_z , nu depind de timp. Dacă ipoteza (9) e verificată, rezultă imediat că $\text{rot } \vec{v} = 0$, adică

$$\frac{\partial v_z}{\partial y} = \frac{\partial v_y}{\partial z}, \quad \frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{\partial v_z}{\partial x}, \quad \frac{\partial v_y}{\partial x} = \frac{\partial v_x}{\partial y}.$$

Inlocuind atunci în prima ecuație (8) pe $\frac{\partial v_x}{\partial y}$ cu $\frac{\partial v_y}{\partial x}$ și pe $\frac{\partial v_x}{\partial z}$ cu $\frac{\partial v_z}{\partial x}$ și ținând seama de condiția de staționaritate $\frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial v_y}{\partial t} = \frac{\partial v_z}{\partial t} = 0$, căpătăm

$$m \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) = - \frac{\partial U}{\partial x},$$

care se mai poate scrie

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(m \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2} + U \right) = 0 \quad (10)$$

relație care exprimă că mărimea $\frac{mv^2}{2} + U$ e independentă de x . Din celelalte două ecuații (8) se obțin relații analoge (10) care exprimă că aceeași mărime nu depinde de y și z . Mărimea e deci constantă și valoarea ei are un sens fizic imediat: energia totală E a punctului material. Inlocuind în loc de v_x , v_y , v_z expresiile (9), avem condiția pe care trebuie să o satisfacă ϕ :

$$\frac{m}{2} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \right] + U = E \quad (11)$$

Constatăm din această ecuație că, pentru ca o familie de mișcări să dea naștere unui câmp de viteze derivând dintr'un potențial staționar, e necesar ca toate mișcările să corespundă unei aceeași energii totale E . Condiția însă nu este suficientă. Câmpurile de viteze de acest fel se obțin găsind soluțiile ecuației (11).

Să presupunem că am găsit o soluție ϕ a acestei ecuații. Câmpul de viteze respectiv se poate reprezenta geometric după aceeași procedee care se întrebuintează pentru descripția câmpurilor de forță care derivă dintr'un potențial, în special descripția câmpului electrostatic. Vom reprezenta suprafețele "echipotențiale",

$\phi(x, y, z) = C$; prin fiecare punct al spațiului trece o astfel de

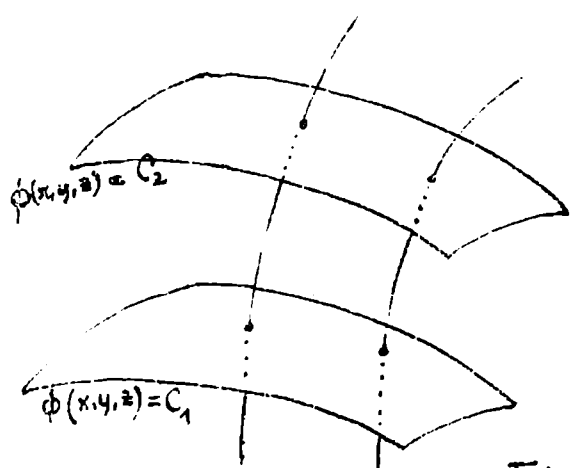


Fig. 1.

suprafață. Curbele ortogonale la familia de suprafețe echipotențiale, care corespund liniilor de forță din teoria câmpului de forță, nu sunt altceva decât traectoriile mișcărilor din familia de mișcări corespunzătoare căci vectorul viteză e tangent la traectorii, iar ecuația (9) ne spune că e normal la suprafața echipotențială.

Diferența de potențial ϕ între două puncte ale câmpului se obține integrând diferențiala totală $d\phi$ dealungul unei curbe oarecare ce unește cele două puncte :

$$\phi(P_2) - \phi(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} d\phi = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \phi}{\partial y} dy + \frac{\partial \phi}{\partial z} dz \right) = \int_{P_1}^{P_2} (v_x dx + v_y dy + v_z dz) = \int_{P_1}^{P_2} \vec{v} \cdot d\vec{s} \quad (12)$$

unde $d\vec{s}$ e vectorul de deplasare infinitezimală dealungul curbei.

Prin introducerea potențialului ϕ am obținut aproape o mărime de dimensiunile unei acțiuni; dimensiunile lui ϕ sunt viteză $\times$ lungime, pe când acțiunea are dimensiunile impuls $\times$ lungime. E suficient deci să înmulțim pe ϕ cu masa m a punctului material pentru a obține o acțiune. Vom pune deci $S(x, y, z) = m \cdot \phi(x, y, z)$ și vom lucra numai cu mărimea S , care evident reprezintă potențialul impulsului $\vec{p}$:

$$\text{grad } S = m \cdot \text{grad } \phi = m \vec{v} = \vec{p} \quad (13)$$

Trecerea dela viteză la impuls și dela ϕ la S apare în problema simplă de care ne ocupăm, ca o operație arbitrară. La sisteme mai complicate ea e însă absolut necesară, deoarece de cele mai multe ori nu există un potențial al viteselor dar există unul

al impulsurilor.

Vom numi "acțiune" potențialul S al câmpului de impulsuri deși în literatură se rezervă acest nume pentru diferența de potențial

$$S(P_2) - S(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \vec{p} d\vec{s} \quad (14)$$

Introducând în ecuația (11) acțiunea S în loc de potențialul vitezelor ϕ , obținem așa numita ecuație a lui Hamilton - Jacobi :

$$\frac{1}{2m} \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] + U = E \quad (15)$$

Suprafețele de egală acțiune $S = \text{const}$ coincid evident cu suprafețele $\phi = \text{const}$.

Să ne ocupăm acum de problema găsirii tuturor mișcărilor posibile în câmpul de forțe dat. Am constatat că o soluție particulară S a ecuației lui Hamilton - Jacobi (15) nu ne permite să determinăm decât o familie cu trei parametri de mișcări, ceea ce nu constituie încă integrala generală a problemei mecanice (1). Pentru a determina această integrală generală, care depinde de șase parametri, este necesar să cunoaștem soluții S ale ecuației (15) depinzând de trei parametri, dintre care unul evident trebuie să fie energia deoarece mișcări diferite în câmpul de forțe dat pot avea energii diferite. Odată cunoscută această soluție $S(x, y, z, a_1, a_2, E)$, integrarea sistemului (7) sau a sistemului echivalent

$$m \frac{dx}{dt} = \frac{\partial S}{\partial x}, \quad m \frac{dy}{dt} = \frac{\partial S}{\partial y}, \quad m \frac{dz}{dt} = \frac{\partial S}{\partial z} \quad (7')$$

introduce trei noi constante, deci putem obține astfel mișcarea cea mai generală. Teorema centrală a mecanicii analitice afirmă că cunoașterea unei soluții S depinzând de parametrii a_1, a_2, E ne dispensează de integrarea sistemului (7') și că soluția generală a problemei mecanice (1) se poate obține prin derivări. Vom da mai jos demonstrația analitică extrem de simplă a acestei teoreme, dar vom începe cu anumite considerații geometrice care pun în evidență sensul fizic al operațiunilor analitice pe care le vom face.

Considerațiile noastre se vor baza pe următoarea constatare

tare fundamentală : să presupunem că ne sunt cunoscute două soluții particulare $S_1(x, y, z)$ și $S_2(x, y, z)$ ale ecuației lui Hamilton - Jacobi (15) corespunzând aceleiași valori a constantei E , deci două câmpuri de impulsuri; să reprezentăm aceste două câmpuri prin familiile de suprafețe echipotențiale respective și să presupunem că suprafețele din prima și a doua familie, care trec printr'un anumit punct P al spațiului, sunt tangente în acel punct. Să consi-

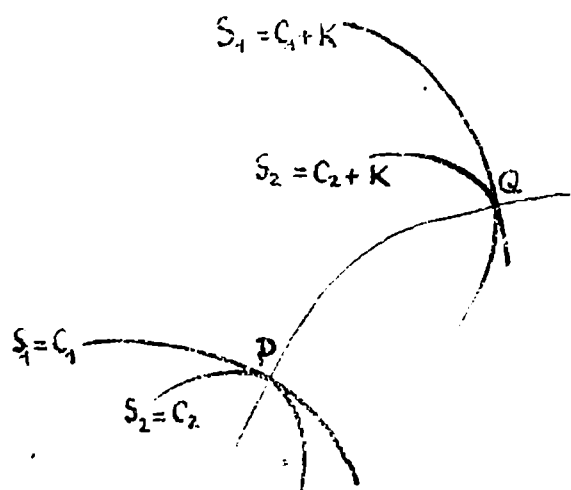


Fig. 2.

derăm acum acea mișcare a punctului material, care corespunde următoarelor condiții inițiale : la un moment dat t_0 punctul are poziția inițială P , viteza lui în acel moment având direcția normalei comune în P la cele două suprafețe, iar mărimea acelei viteze fiind cea care corespunde energiei totale date E . În adevăr, energia potențială în P e cunoscută; cunoscând

valoarea energiei totale putem forma prin diferență valoarea energiei cinetice, deci mărimea vitezei în P . Mișcarea punctului e perfect determinată și ea aparține atât familiei de mișcări definită de câmpul S_1 cât și celei definite de câmpul S_2 . De aici rezultă următoarea consecință : dacă luăm un punct Q oarecare pe traectoria mișcării astfel determinate, suprafețele echipotențiale care trec prin

Q , ale ambelor familii trebuie să taie ortogonal traectoria, deci trebuie să fie tangente una la cealaltă în punctul Q . Deasemenea putem trage concluzia că "acțiunea", adică diferența de potențial între suprafețele echipotențiale trecând respectiv prin Q și P , este aceeași pentru ambele familii de suprafețe, căci o putem calcula dealungul mișcării comune. În figură această diferență a fost notată cu K , iar K are valoarea :

$$K = \int_P^Q \vec{p} \cdot d\vec{s} \quad (\text{integrala dealungul traectoriei})$$

Odată constatate aceste fapte geometrice și mecanice simple, e ușor de văzut cum se poate folosi o integrală $S(x, y, z, a_1, a_2, E)$, depinzând de parametrii a_1, a_2, E , a ecuației lui Hamilton - Jacobi, pentru găsirea mișcării cele mai generale.

E clar că, prin alegerea constantei C , putem face ca suprafața echipotențială $S = C$ să treacă prin orice punct dintr-o anumită regiune a spațiului. Vom mai presupune că soluția S e astfel, încât printr-o alegere convenabilă a parametrilor a_1 și a_2 putem da planului tangent în punctul considerat la suprafața echipotențială orice orientare vrem. Vom spune atunci că S e o "integrală completă" a ecuației lui Hamilton - Jacobi. Vom arăta că cu ajutorul acestei integrale complete putem obține orice altă soluție a ecuației lui Hamilton - Jacobi corespunzând unei energii E date.

Fie în adevăr $S_0(x, y, z)$ o astfel de soluție și să presupunem că ne este cunoscută numai suprafața echipotențială $S_0 = C_0$. Iată construcția prin care putem atunci afla oricare altă suprafață

$$S_0 = C_0 + K$$

În fiecare punct al suprafeței date $S_0 = C_0$ să duc suprafața echipotențială a integralei complete

$S(x, y, z, a_1, a_2, E)$ care trece prin acel punct și e tangentă în acel punct la suprafața dată, și corespunzând valori date a energiei totale E ; prin ipoteză construcția e posibilă. Suprafața dată apar

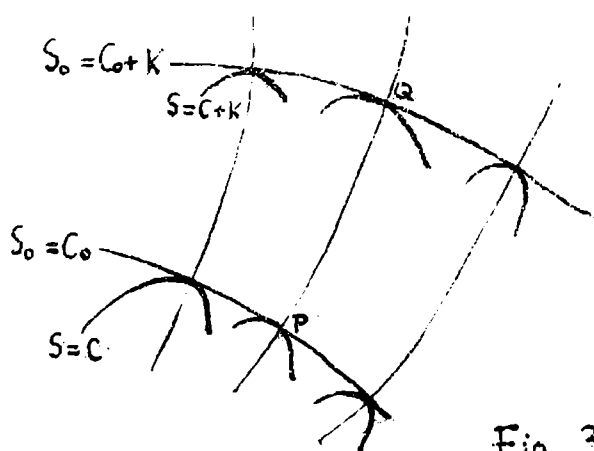


Fig. 3.

re astfel ca o înfășurătoare de integrale complete depinzând de doi parametri, anume cei doi parametri care fixează poziția unui punct oarecare pe suprafața dată. Pentru fiecare pereche de valori fixe ale acestor parametri, deci pentru fiecare suprafață înfășurată

$S = C$, să construiesc suprafața echipotențială a cărui potențial diferă de C prin constanta dată K , deci să consider suprafețele

$S(x, y, z, a_1, a_2, E) = C + K$. Lăsând să varieze cei doi parametri de cari depind a_1, a_2 și C , aceste suprafețe admit o anumită înfășurătoare. Constatarea fundamentală de mai sus, aplicată fiecărui punct de contact dintre înfășurătoare și înfășurate, ne afirmă că suprafața obținută prin construcția noastră este o suprafață echipotențială a familiei definite de suprafața dată $S_0 = C_0$ și că diferența de potențial față de aceasta are valoarea K . Deoarece suprafața dată era arbitrară, construcția ne permite să obținem orice soluție a ecuației lui Hamilton - Jacobi.

Atragem atenția asupra faptului, de o deosebită importanță

pentru fundarea mecanicii atomice, că această construcție este întru totul asemănătoare cu construcția lui Huyghens din optica geometrică: suprafețele echipotențiale, adică de egală acțiune, din mecanică sunt analogii suprafețelor de undă, adică de egală fază, din optică. Diferența de fază se deduce în optică din drumul optic, diferența de potențial al impulsurilor din mecanică se deduce din acțiunea $\int \vec{p} d\vec{s}$. Determinarea unei soluții oarecare a ecuației lui Hamilton - Jacobi cu ajutorul integralei complete este analogul determinării unei propagări de unde în optică cu ajutorul undelor elementare ale lui Huyghens. Analogia poate fi împinsă și mai departe. După cum în optică se arată că construcția lui Huyghens este echivalentă cu principiul lui Fermat, de minim al drumului optic, tot așa se poate arăta că rezolvarea problemei mecanice cu ajutorul ecuației lui Hamilton-Jacobi este echivalentă cu un principiu de minimum pentru acțiune. Deoarece pentru aplicațiile pe care le avem în vedere nu avem nevoie de aceste considerații, ne mulțumim să atragem atenția asupra lor.

Rămâne acum să traducem analitic operațiile geometrice pe care le-am discutat și în special să arătăm cum se poate obține din integrala completă o mișcare oarecare. Totalitatea punctelor Q de pe traectoria care trece prin punctul inițial P este identică cu totalitatea punctelor de contact dintre suprafețele echipotențiale ale integralei complete $S(x, y, z, a_1, a_2, E) = C + K$ și înfășurătoarea ei, menținând constante atât energia E cât și valorile celor doi parametri de care depind a_1, a_2 și E , dar lăsând să varieze diferența de potențial K . Se știe că acest punct de contact dintre o anumită suprafață a unei familii și înfășurătoarea familiei se găsește luând punctul de intersecție al suprafeței considerate cu suprafețele infinit vecine ale familiei. Putem presupune totdeauna că ne-am ales pe a_1 și a_2 ca parametri și că C este o funcțiune dată oarecare de a_1 și a_2 . Atunci coordonatele punctului de contact

Q se obțin rezolvând în raport cu x, y, z sistemul de trei ecuații

$$S(x, y, z, a_1, a_2, E) = C + K \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial a_1} = \frac{\partial C}{\partial a_1} \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial a_2} = \frac{\partial C}{\partial a_2} \quad ;$$

lăsând să varieze pe K obținem diversele puncte Q ale traectoriei. Dar ultimele două ecuații nu conțin pe K , deci coordona-

tele oricărui punct de pe traiectorie satisfac acestor ecuații ; ele sunt ecuațiile traiectoriei și se obțin deci egalând cu anumite constante $\frac{\partial C}{\partial a_1}$, $\frac{\partial C}{\partial a_2}$, pe care le vom nota mai scurt cu b_1 și b_2 derivatele parțiale ale integralei complete :

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = b_1 \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial a_2} = b_2 \quad (16)$$

În felul acesta am căpătat prima parte a teoremei centrale a lui Jacobi, privind determinarea traiectoriei. Vom să arătăm cum se poate afla modul cum această traiectorie e parcursă în timp. Dacă

t_0 este momentul la care punctul material se află în P , momentul t la care el se află într'un punct oarecare Q al traiectoriei s'ar putea afla printr'o operație de integrare de-a lungul traiectoriei $t - t_0 = \int_P^Q dt$; în adevăr, mărimea vitezei ne este cunoscută în fiecare punct din egalitatea conservării energiei $\frac{mv^2}{2} + U = E$ deci $v = \sqrt{\frac{2}{m}(E-U)}$, $dt = \frac{ds}{v} = \frac{ds}{\sqrt{\frac{2}{m}(E-U)}}$, $t - t_0 = \int_P^Q \frac{ds}{\sqrt{\frac{2}{m}(E-U)}}$ Dar cunoașterea modului cum depinde integrala completă S de valoarea energiei ne scutește de efectuarea acestei integrări. În adevăr:

$$S_Q - S_P = \int_P^Q p ds = \int_P^Q m v ds = \int_P^Q m \sqrt{\frac{2}{m}(E-U)} \cdot ds .$$

Derivând ambii membri ai acestei egalități în raport cu energia E , obținem

$$\frac{\partial S_Q}{\partial E} - \frac{\partial S_P}{\partial E} = \int_P^Q m \frac{\frac{2}{m}}{2\sqrt{\frac{2}{m}(E-U)}} ds = \int_P^Q \frac{ds}{v} = t - t_0$$

Dacă x, y, z sunt coordonatele punctului Q , avem

$$\frac{\partial S(x, y, z, a_1, a_2, E)}{\partial E} = t - t_0 + \frac{\partial S_P}{\partial E} = t - \tau \quad (17)$$

unde prin τ înțelegem constanta $t_0 - \frac{\partial S_P}{\partial E}$. Prin simplă derivare a integralei complete în raport cu energia putem deci afla modul cum traiectoria e parcursă în timp. Egalitățile (16) și (17) constituiesc enunțul teoremei lui Jacobi și ne arată modul cum o mișcare oarecare poate fi obținută din cunoașterea integralei complete. Numărul constantelor care apar e tocmai de șase, căci în afară de a_1, a_2 și E care apar în integrala completă se mai introduc constantele arbitrare b_1, b_2, τ .

După cum am anunțat, rezultatele (16) și (17) pot fi verificate foarte ușor pe cale analitică. Deoarece sensul geometric și fizic al acestor rezultate este lămurit prin considerațiile de mai sus, vom folosi de acum înainte procedeul analitic, care conduce mai repede la rezultat. Iată în ce constă acest procedeu :

Să presupunem că am substituit în ecuația lui Hamilton - Jacobi (15) integrala completă $S(x, y, z, a_1, a_2, E)$. Egalitatea trebuie să fie verificată care ar fi valorile parametrilor a_1, a_2, E , ea e deci o identitate în acești parametri. Dacă derivăm ambii membri ai identității în raport cu a_1 , obținem

$$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial a_1} + \frac{\partial S}{\partial y} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial a_1} + \frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial z \partial a_1} \right) = 0$$

deoarece U nu depinde de a_1 . Folosind relația (13), care se poate scrie $\frac{1}{m} \text{grad } S = v$, adică $\frac{1}{m} \cdot \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{dx}{dt}$, $\frac{1}{m} \cdot \frac{\partial S}{\partial y} = \frac{dy}{dt}$, $\frac{1}{m} \cdot \frac{\partial S}{\partial z} = \frac{dz}{dt}$, ecuația precedentă se scrie

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial S}{\partial a_1} \right) \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial S}{\partial a_1} \right) \cdot \frac{dy}{dt} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial S}{\partial a_1} \right) \cdot \frac{dz}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial S}{\partial a_1} \right) = 0,$$

ceea ce exprimă că mărimea $\frac{\partial S}{\partial a_1}$ nu depinde de timp, are deci o valoare constantă pe care o putem nota cu C_1 . Am verificat astfel prima relație (16). În același mod se verifică relația a doua (16). Relația (17) se verifică derivând ecuația lui Hamilton - Jacobi în raport cu energia E :

$$\frac{1}{m} \left[\frac{\partial S}{\partial x} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial E} + \frac{\partial S}{\partial y} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial E} + \frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial z \partial E} \right] = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) = 1 \quad \text{sau} \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial S}{\partial E} - t \right) = 0$$

care exprimă constanta lui $\frac{\partial S}{\partial E} - t$, adică tocmai ecuația (17).

§ 2.- Cazul câmpurilor nestationare de viteză

Dacă potențialul U din care derivă forțele depinde de timp, nu mai este posibil să construim câmpuri staționare de viteză din care să rezulte mișcări compatibile cu legea fundamentală a dinamicii. Aceasta se constată din faptul că energia totală nu mai e o constantă, deci nu mai putem da o valoare fixă parametrului E d

ecuația lui Hamilton - Jacobi. Suntem deci nevoiți să considerăm și câmpuri de viteze sau de impulsuri variabile în timp. Dealtfel considerația acestor feluri de câmpuri e utilă de multe ori chiar în cazuri când U nu depinde de timp. În adevăr, de multe ori e comod să grupăm în aceeași familie mișcări care nu au o aceeași valoare a constantei E , deci, care conform unei observații făcute mai sus, nu pot da naștere unor câmpuri staționare de viteze. Vom porni atunci dela ecuațiile generale (8), în care $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \neq 0$. Vom căuta și în acest caz câmpuri care derivă dintr-un potențial, dar acest potențial trebuie să conțină în mod explicit timpul. Vom introduce dela început potențialul impulsurilor, de dimensiunile unei acțiuni și îl vom nota $V(x, y, z, t)$:

$$\vec{p} = m\vec{v} = \text{grad } V. \quad (18)$$

Câmpul viteselor, ca și al impulsurilor, are deci rotația nulă și din nou putem înlocui în (8) pe $\frac{\partial v_x}{\partial y}$ cu $\frac{\partial v_y}{\partial x}$ și pe $\frac{\partial v_x}{\partial z}$ cu $\frac{\partial v_z}{\partial x}$, așa încât prima ecuație (8) devine

$$m \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial v^2}{\partial x} \right) = - \frac{\partial U}{\partial x}$$

sau

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p^2}{2m} \right) + \frac{\partial U}{\partial x} = 0.$$

(18) Înlocuind în această ecuație pe p_x cu valoarea sa din $\frac{\partial V}{\partial x}$, căpătăm

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\text{grad } V)^2 + U \right] = 0.$$

Această ecuație, împreună cu celelalte două corespunzând axelor y și z , ne spun că paranteza mare [...] nu depinde de x , y , z , deci ea nu poate depinde decât de timp :

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right] + U = \psi(t)$$

În această ecuație putem totdeauna presupune potențialul

V astfel ales, încât funcțiunea $\psi(t)$ din membrul al doilea, fie nulă. Fie, în adevăr, $\psi(t)$ o funcțiune primitivă a lui $\psi'(t) = \psi(t)$. Potențialul $V_1(x, y, z, t) = V(x, y, z, t) - \psi(t)$ are același gradient ca și V : $\text{grad } V_1 = \text{grad } V$, dar derivatele în raport cu timpul diferă prin funcțiunea $\psi(t)$: $\frac{\partial V_1}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial t} - \psi(t)$. El dă naștere exact aceluiași câmp de impulsuri ca și V , dar satisface ecuației

$$\frac{\partial V_1}{\partial t} + \psi(t) + \frac{1}{2m} [\text{grad } V_1]^2 + U = \psi(t)$$

în care dispare funcțiunea ψ . Presupunând că dela început potențialul a fost ales astfel încât ψ să dispară, avem următoarea ecuație a lui Hamilton - Jacobi pentru potențialul impulsurilor într-un câmp nestaționar :

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right] + U(x, y, z, t) = 0. \quad (19)$$

Fiecare soluție particulară a acestei ecuații conduce la formarea gradientului, conform ecuației (18), la un câmp de impulsuri, apoi prin integrare la o familie cu trei parametri de mișcare.

Teorema fundamentală a lui Jacobi se enunță aici în mod următor : dacă avem o integrală completă $V(x, y, z, a_1, a_2, a_3, t)$ depinzând de trei parametri, a ecuației (19), putem obține prin derivări soluția generală a problemei mecanice ; nu avem decât să egalăm derivatele parțiale ale lui V în raport cu cei trei parametri cu trei noi constante arbitrare :

$$\frac{\partial V}{\partial a_1} = b_1, \quad \frac{\partial V}{\partial a_2} = b_2, \quad \frac{\partial V}{\partial a_3} = b_3. \quad (20)$$

Rezolvând aceste ecuații în raport cu x, y, z putem exprima aceste cantități în funcțiune de timp și de cele șase constante $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$. Condiția ca soluția dată să fie cu adevărat o integrală completă este ca rezolvarea sistemului (20) să se poată face. Analitic această condiție se exprimă prin aceea că determinantul funcțional al primilor membri, luat față de x, y, z să fie diferit de zero :

$$\frac{D \left(\frac{\partial V}{\partial a_1}, \frac{\partial V}{\partial a_2}, \frac{\partial V}{\partial a_3} \right)}{D(x, y, z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial a_1 \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial a_2 \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial a_3 \partial x} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial a_1 \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial a_2 \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial a_3 \partial y} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial a_1 \partial z} & \frac{\partial^2 V}{\partial a_2 \partial z} & \frac{\partial^2 V}{\partial a_3 \partial z} \end{vmatrix} \neq 0 \quad (21)$$

Verificarea analitică a enunțului (20) se face, exact ca în cazul staționar, derivând succesiv ambii membri ai ecuației (19) în raport cu parametrii a_1, a_2, a_3 :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) + \frac{1}{m} \left[\frac{\partial V}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) + \frac{\partial V}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) + \frac{\partial V}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) \right] = 0$$

apoi, înlocuind componentele lui $\frac{1}{m} \text{grad } V$ prin componentele vitezei

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) + \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) + \frac{dy}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) + \frac{dz}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial V}{\partial a_1} \right) = 0,$$

relația obținută ne spune că $\frac{\partial V}{\partial a_1}$ e o constantă, pe care o notăm cu ϵ_1 . În același mod se verifică și celelalte două ecuații (20).

Observăm că ecuația (19) poate fi folosită chiar atunci când potențialul U al forțelor nu depinde de timp. O soluție particulară V a acestei ecuații ne conduce în general, prin formarea gradientului, la un câmp nestaționar de impulsuri. Pentru ca totuși acest câmp să fie staționar, e necesar și suficient ca în V variabila t să fie separată, adică V să fie suma unui termen depinzând numai de x, y, z cu un termen numai de t :

$$V(x, y, z, t) = S(x, y, z) + T(t).$$

Introducând această formă separată a lui V în ecuația generală (19), avem

$$T'(t) + \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] + U(x, y, z) = 0.$$

Primul termen din primul membru al acestei ecuații depinde numai de timp, ceilalți doi numai de coordonatele spațiale. Pentru ca suma lor să fie constant egală cu zero, trebuie ca termenul întâi să fie constant, iar suma celorlalți doi să aibă o valoare constantă

egală și de semn contrar cu aceea a primului termen :

$$\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] + U(x, y, z) = E \quad ; \quad T'(t) = -E$$

Rezultă că S satisface ecuației (15) din cazul staționar de aceea l-am notat cu acelaș simbol; apoi constanta nu este altceva decât energia totală, iar în fine $T = -Et$, neglijând o constantă aditivă neinteresantă. Alegând deci pentru V soluții de forma

$$V(x, y, z, t) = S(x, y, z) - Et, \quad (22)$$

câmpul de impulsuri corespunzător e staționar. În căutarea unei integrale complete de forma (22) a ecuației lui Hamilton - Jacobi, putem alege pe E ca unul dintre parametri; integrala atunci devine

$$V(x, y, z, t, E, a_1, a_2) = S(x, y, z, E, a_1, a_2) - Et$$

și formulele generale (20) se reduc la cele cunoscute (17) și (16) din cazul staționar discutat mai sus. Dar uneori e util să se considere integrale complete de forma (22) în care nici unul dintre parametri nu coincide cu energia. Constanta E apare atunci ca funcție de cei trei parametri constanți a_1, a_2, a_3 și integrala completă se scrie

$$V(x, y, z, t, a_1, a_2, a_3) = S(x, y, z, a_1, a_2, a_3) - E(a_1, a_2, a_3) \cdot t \quad (23)$$

Formulele generale (20) ne dau în acest caz

$$\frac{\partial S}{\partial a_i} = \frac{\partial E}{\partial a_i} \cdot t + b_i \quad (24)$$

deci derivatele parțiale ale lui S față de parametri sunt funcții liniare de timp. Forma (23) a integralei complete ne va fi foarte utilă în discuția sistemelor periodice.

§ 3.- Sisteme cu n grade de libertate

Procedeele expuse mai sus în cazul special al mișcării unui punct material se generalizează ușor la sisteme cu mai multe grade de libertate, dacă ecuațiile de mișcare se pot reduce la forma canonică a lui Hamilton

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H(x, p, t)}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H(x, p, t)}{\partial x_i} \quad (25)$$

prin introducerea unor variabile de poziție $x_1, x_2, \dots, x_n$ și a unor variabile de impuls : $p_1, p_2, \dots, p_n$.

Vom considera și în acest caz câmpuri de impulsuri, date prin expresii de forma

$$p_i = f_i(t, x_1, \dots, x_n), \quad (26)$$

singura deosebire față de cazul punctului material fiind aceea că, aceste câmpuri nu sunt definite în spațiul ordinar, ci în spațiul cu n dimensiuni al variabilelor $x_1, x_2, \dots, x_n$, numit "spațiul configurațiilor" sistemului. Introducând expresiunile (26) în membrii ai doilea ai ecuațiilor $\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, putem exprima vitezele cu ajutorul coordonatelor și timpului, obținând un sistem de forma

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x_1, \dots, x_n); \quad (i = 1, \dots, n)$$

a cărui integrare ne conduce la aflarea unei familii cu n parametri de mișcare. Pentru ca aceste mișcări să satisfacă sistemului canonic complet (25), funcțiunile f_i din (26) trebuie să satisfacă unor anumite condiții, care se obțin formând derivata totală a lui p_i în raport cu timpul, și egalând-o cu $-\frac{\partial H}{\partial x_i}$:

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial f_i}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial f_i}{\partial x_k} \cdot \frac{dx_k}{dt} = \frac{\partial f_i}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial f_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_k} = - \frac{\partial H}{\partial x_i} \quad (27)$$

Vom căuta acum acele câmpuri de impulsuri care derivă dintr'un potențial.

$$p_i = \frac{\partial V(t, x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} = f_i(t, x_1, \dots, x_n) \quad (28)$$

In acest caz avem evident $\frac{dp_i}{dx_k} = \frac{dp_k}{dx_i}$, deci ecuația (27) se poate scrie

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right) + \sum_k \frac{\partial p_k}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_k} + \frac{\partial H}{\partial x_i} = 0.$$

Această relație este echivalentă cu următoarea :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\partial V}{\partial t} + H \left(x, \frac{\partial V}{\partial x}, t \right) \right] = 0, \quad (29)$$

oăci derivata în raport cu x_i nu se calculează păstrând constante impulsurile p_i , ci ținând seama că în câmpul dat ele depind de x_i conform relațiilor (28). Cele n ecuații (29) spun că expresia $\frac{\partial V}{\partial t} + H \left(x, \frac{\partial V}{\partial x}, t \right)$ nu depinde de $x_1, \dots, x_n$, ci poate depinde cel mult de timp. Ca în cazul special discutat mai sus, putem presupune potențialul V astfel ales, încât funcțiunea de timp să fie identic nulă, deci să avem

$$\frac{\partial V}{\partial t} + H \left(x, \frac{\partial V}{\partial x} \right) = 0 \quad (30)$$

Aceasta e ecuația lui Hamilton - Jacobi pentru un sistem cu oricâte grade de libertate. Teorema lui Jacobi se enunță și se demonstrează exact ca în cazul particular al punctului material : dacă se cunoaște o integrală completă a ecuației (30), adică o soluție V depinzând de n parametri $a_1, a_2, \dots, a_n$, relațiile

$$\frac{\partial V}{\partial a_i} = b_i \quad (i=1, \dots, n), \quad (31)$$

presupuse rezolabile în raport cu $x_1, x_2, \dots, x_n$, ne dau soluția generală a sistemului canonic (25), constantele de integrare fiind $a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n$. În adevăr, derivând în raport cu a_i ambii membri ai ecuației (30), obținem

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V}{\partial a_i} \right) + \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \cdot \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial V}{\partial a_i} \right) = 0.$$

Inlocuind pe $\frac{\partial H}{\partial p_k}$ cu valoarea $\frac{dx_k}{dt}$ din (25), avem

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V}{\partial a_i} \right) + \sum_k \frac{dx_k}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial V}{\partial a_i} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial V}{\partial a_i} \right) = 0,$$

relație care exprimă că $\frac{\partial V}{\partial a_i}$ e o constantă față de timp.

În cazul particular în care funcțiunea hamiltoniană nu depinde explicit de timp, se pot căuta integrale complete ale ecuației lui Hamilton - Jacobi (30) în care timpul să fie separat, deci câmpul respectiv de impulsuri (28) să fie staționar. Potențialul V va avea atunci expresia

$$V = S(x_1, \dots, x_n, a_1, \dots, a_n) - E(a_1, \dots, a_n) \cdot t, \quad (32)$$

iar ecuația lui Hamilton - Jacobi (30) se reduce la următoarea ecuație care ne determină funcțiunea de acțiune restrânsă S :

$$H\left(x, \frac{\partial S}{\partial x}\right) = E \quad (32')$$

Ecuațiile mișcării (31) devin în acest caz :

$$\frac{\partial S}{\partial a_i} = \frac{\partial E}{\partial a_i} \cdot t + \ell_i \quad (33)$$

Putem specializa mai mult, presupunând că energia totală E coincide cu unul dintre parametrii a_i , de exemplu cu a_n . Atunci din integrala completă $S(x_1, \dots, x_n, a_1, \dots, a_{n-1}, E)$ a ecuației (32) obținem, prin aplicarea formulelor (33)

$$\frac{\partial S}{\partial a_i} = \ell_i \quad (i=1, \dots, n-1) \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial E} = t + \ell_n, \quad (34)$$

căci $\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0$ pentru $i=1, \dots, n-1$ iar $\frac{\partial E}{\partial E} = 1$. Rezultatele acestea constituie generalizarea celor găsite în cazul punctului material.

§ 4.- Transformări canonice

Întreaga teorie expusă în paragrafele precedente poate fi privită din alt punct de vedere decât cel adoptat până acum. Ne vom pune problema de a face o schimbare de variabile în sistemul canonic (25), trecând de la vechile variabile $x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n, t$ la alte $2n+1$ variabile, apoi vom căuta să alegem această schimbare astfel, încât în noile variabile sistemul să fie mai ușor de inte-

grat. Pentru a nu complica în mod inutil problema, vom presupune că timpul nu suferă nici o schimbare, deci că transformarea este de forma

$$x_i = f_i(t, a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n) \quad , \quad p_i = g_i(t, a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n) \quad (35)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

unde noile variabile au fost notate cu $a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n, t$. Pentru a avea efectiv de a face cu o schimbare de variabile, e necesar ca ecuațiile (35) să fie rezolvabile față de $a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n$. Mișcarea sistemului este cunoscută dacă putem afla modul cum variază în timp aceste cantități. Ecuațiile diferențiale care determină această variație se obțin derivând total în raport cu timpul relațiile (35) și înlocuind valorile obținute în sistemul canonic (25)

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial x_i}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial x_i}{\partial a_k} \dot{a}_k + \sum_k \frac{\partial x_i}{\partial b_k} \dot{b}_k = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (36)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial p_i}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial p_i}{\partial a_k} \dot{a}_k + \sum_k \frac{\partial p_i}{\partial b_k} \dot{b}_k = - \frac{\partial H}{\partial x_i}$$

Putem presupune că în expresia lui H am înlocuit, cu ajutorul formulelor de transformare (35), vechile variabile x, p prin noile variabile a, b ; derivatele funcțiunii H în raport cu aceste noi variabile sunt

$$\frac{\partial H}{\partial a_r} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial a_r} + \sum_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial a_r}$$

$$\frac{\partial H}{\partial b_r} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial b_r} + \sum_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial b_r}$$

Inlocuind în membrii ai doilea ai acestor egalități pe $\frac{\partial H}{\partial x_i}, \frac{\partial H}{\partial p_i}$ prin valorile lor date de (36) și grupând convenabil termenii, căpătăm :

$$\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial a_r} &= \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial a_r} - \frac{\partial p_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial a_r} \right) + \sum_k \dot{a}_k \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial a_k} \frac{\partial p_i}{\partial a_r} - \frac{\partial p_i}{\partial a_k} \frac{\partial x_i}{\partial a_r} \right) \\ &+ \sum_k \dot{b}_k \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial b_k} \frac{\partial p_i}{\partial a_r} - \frac{\partial p_i}{\partial b_k} \frac{\partial x_i}{\partial a_r} \right) \\ \frac{\partial H}{\partial b_r} &= \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial b_r} - \frac{\partial p_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial b_r} \right) + \sum_k \dot{a}_k \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial a_k} \frac{\partial p_i}{\partial b_r} - \frac{\partial p_i}{\partial a_k} \frac{\partial x_i}{\partial b_r} \right) \\ &+ \sum_k \dot{b}_k \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial b_k} \frac{\partial p_i}{\partial b_r} - \frac{\partial p_i}{\partial b_k} \frac{\partial x_i}{\partial b_r} \right)\end{aligned}$$

În membrii ai deile a acestor ecuații, atât coeficienții derivatelor $\dot{a}_k$ și $\dot{b}_k$ cât și termenii liberi au toți aceeași structură : ei sunt de forma

$$\sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial u} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial v} - \frac{\partial p_i}{\partial u} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial v} \right),$$

unde u și v sunt două oarecare dintre cele $2n+1$ noi variabilele $t, a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n$. O astfel de expresie se numește "paranteza lui Lagrange" a variabilelor u, v și se notează cu simbolul $[u, v]$. Observăm că o astfel de paranteză își schimbă semnul dacă permutăm pe u cu v :

$$[u, v] = -[v, u]. \quad (37)$$

Cu aceste simboluri sistemul diferențial care determină evoluția în timp a noilor variabile se scrie :

$$\begin{aligned}[t, a_r] + \sum_k \dot{a}_k [a_k, a_r] + \sum_k \dot{b}_k [b_k, a_r] &= \frac{\partial H}{\partial a_r} \\ [t, b_r] + \sum_k \dot{a}_k [a_k, b_r] + \sum_k \dot{b}_k [b_k, b_r] &= \frac{\partial H}{\partial b_r}\end{aligned} \quad (38)$$

Până acum, schimbarea de variabile (35) putea fi arbitrară; singura condiție pe care trebuie să o satisfacă funcțiunile f_i și g_i este, în afară unor condiții evidente de continuitate și derivabilitate, aceea de a permite rezoluția sistemului (35) în raport cu noile variabile. De acum înainte vom specializa transformarea, impunându-i condiția ca ea să derive dintr-o "funcțiune genera-

toare " $F(t, x_1, \dots, x_n, a_1, \dots, a_n)$, continuă și derivabilă până la un ordin suficient de mare și astfel încât sistemul

$$\frac{\partial F}{\partial a_i} = b_i \quad (i=1, \dots, n) \quad (39)$$

să fie solubil în raport cu variabilele x_i . Aceste relații sunt construite în perfectă analogie cu relațiile (31) ale teoriei lui Jacobi, cu singura deosebire că funcțiunea F nu e restrânsă numai la soluțiile unei ecuații cu derivate parțiale. Soluția sistemului (39) față de $x_1, \dots, x_n$ ne dă primele n ecuații (35). Celelalte n ecuații le obținem punând, tot în analogie cu teoria lui Jacobi,

$$p_i = \frac{\partial F}{\partial x_i} \quad (i=1, \dots, n) \quad , \quad (40)$$

în membrul al doilea variabilele x_i fiind presupuse înlocuite prin expresiile lor în funcțiune de $t, a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n$.

Pentru a vedea ce devine sistemul diferențial (38) pentru o astfel de transformare specială, este necesar să calculăm parantezele lui Lagrange corespunzătoare. Vom forma în acest scop diferențiala totală a funcțiunii generatoare F , exprimată întâi cu ajutorul variabilelor t, x, a de care ea depinde explicit :

$$dF = \frac{\partial F}{\partial t} dt + \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i + \sum_i \frac{\partial F}{\partial a_i} da_i$$

sau, ținând seamă de (39) și (40) :

$$dF = \frac{\partial F}{\partial t} dt + \sum p_i dx_i + \sum b_i da_i$$

Trecem apoi la noile variabile independente t, a, b punând

$$dx_i = \frac{\partial x_i}{\partial t} dt + \sum_k \frac{\partial x_i}{\partial a_k} da_k + \sum_k \frac{\partial x_i}{\partial b_k} db_k$$

și grupând la un loc termenii cu aceeași diferențială :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial t} + \sum_i p_i \frac{\partial x_i}{\partial t} \right) dt + \sum_k \left(b_k + \sum_i p_i \frac{\partial x_i}{\partial a_k} \right) da_k + \sum_k \left(\sum_i p_i \frac{\partial x_i}{\partial b_k} \right) db_k$$

Este suficient de a scrie condițiile de integrabilitate ale acestei diferențiale totale pentru a obține imediat valorile parantezelor lui Lagrange. În adevăr, pentru perechea de variabile t, a_k condiția este

$$\frac{\partial}{\partial a_k} \left(\frac{\partial F}{\partial t} + \sum_i p_i \cdot \frac{\partial x_i}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\ell_k + \sum p_i \frac{\partial x_i}{\partial a_k} \right)$$

sau

$$\frac{\partial}{\partial a_k} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right) + \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial a_k} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial t} + \sum_i p_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial a_k \partial t} = \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial a_k} + \sum p_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial a_k \partial t},$$

care se reduce la

$$\frac{\partial}{\partial a_k} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right) + [t, a_k] = 0 \quad (41)$$

$$\text{La fel se obține} \quad \frac{\partial}{\partial \ell_k} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right) + [t, \ell_k] = 0 \quad (41')$$

Iuând apoi succesiv două variabile a , de exemplu a_k și a_ℓ , apoi variabilele ℓ_k și ℓ_ℓ , în fine a_k și ℓ_ℓ , obținem prin calcule analoage

$$[a_k, a_\ell] = 0, \quad [\ell_k, \ell_\ell] = 0, \quad [\ell_k, a_\ell] = \delta_{k\ell}, \quad (41'')$$

unde simbolul $\delta_{k\ell}$ are valoarea 1 pentru $k = \ell$ și valoarea zero pentru $k \neq \ell$. Apariția acestui simbol se datorește prezenței termenului ℓ_k în coeficientul lui da_k . Derivata acestui termen în raport cu o variabilă ℓ_ℓ este tocmai 1 sau 0 după cum $k = \ell$ sau $k \neq \ell$.

Introducând valorile (41), (41') și (41'') ale parantezelor lui Lagrange în sistemul (38), acesta devine

$$-\frac{\partial}{\partial a_r} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right) + \dot{\ell}_r = \frac{\partial H}{\partial a_r}, \quad -\frac{\partial}{\partial \ell_r} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right) - \dot{a}_r = \frac{\partial H}{\partial \ell_r}$$

sau

$$\dot{\ell}_r = \frac{\partial}{\partial a_r} \left(\frac{\partial F}{\partial t} + H \right), \quad \dot{a}_r = -\frac{\partial}{\partial \ell_r} \left(\frac{\partial F}{\partial t} + H \right) \quad (42)$$

Putând

$$K = \frac{\partial F}{\partial t} + H\left(x, \frac{\partial F}{\partial x}, t\right), \quad (43)$$

sistemul diferențial (25), exprimat cu ajutorul noilor variabile a, b, t , păstrează forma canonică

$$\dot{b}_r = \frac{\partial K}{\partial a_r}, \quad \dot{a}_r = - \frac{\partial K}{\partial b_r}, \quad (44)$$

variabilele b și a jucând respectiv rolul noilor variabile de poziție și impuls, iar noua funcțiune hamiltoniană fiind K . Transformările de variabile care păstrează forma canonică a sistemului diferențial se numesc "transformări canonice". Calculul nostru arată că o transformare care derivă dintr-o funcțiune generatoare F prin intermediul formulelor (39) și (40) este o transformare canonică.

Interpretarea teoremei lui Jacobi cu ajutorul transformărilor canonice este foarte simplă dacă ținem seama de forma (43) a funcțiunii hamiltoniene în sistemul transformat. Să presupunem întâi că vechea funcțiune H nu depinde explicit de timp, și să căutăm o transformare canonică, independentă și ea de timp și astfel încât noua funcțiune K să depindă numai de variabilele $a_1, \dots, a_n$. Notând cu $S(x_1, \dots, x_n, a_1, \dots, a_n)$ funcțiunea generatoare a transformării căutate, ea trebuie să satisfacă ecuației

$$H\left(x, \frac{\partial S}{\partial x}\right) = K(a)$$

care coincide, cu excepția notațiunilor, cu ecuația lui Hamilton - Jacobi (32); sistemul canonic în noile variabile a, b se scrie

$$\dot{b}_r = \frac{\partial K}{\partial a_r}, \quad \dot{a}_r = - \frac{\partial K}{\partial b_r} = 0$$

și se integrează imediat :

$$a_r = \text{const}, \quad b_r = \frac{\partial K}{\partial a_r} \cdot t + \beta_r$$

Tinând seama de definiția (39), aceste relații coincid

până la notații cu ecuațiile (33).

Trecând acum la cazul general al unei transformări care depinde de timp, ne putem alege funcțiunea generatoare V a unei transformări astfel, încât noua funcțiune hamiltoniană să fie identic nulă. Este suficient ca V să satisfacă ecuației

$$K = \frac{\partial V}{\partial t} + H\left(x, \frac{\partial V}{\partial x}, t\right) = 0 \quad .$$

Noul sistem hamiltonian se integrează imediat :

$$Q_r = \text{const} \quad , \quad \mathcal{C}_r = \text{const} \quad .$$

Prin teoria transformărilor canonice am putut deci obține toate rezultatele lui Jacobi.

§ 5.- Teoria perturbațiilor.

(Metoda variației constantelor)

Sistemele diferențiale canonice, care se întâlnesc în problemele de fizică atomică, nu pot fi în general integrate exact. Trebuie deci găsite metode care să permită cel puțin o integrare aproximativă. Probleme de aceeași natură au mai fost întâlnite în mecanica cerească și astronomii au creat un număr de metode care pot fi imediat aplicate la fizica atomică. Ne vom mărgini aici la discuția metodei variației constantelor, propusă de Lagrange.

Să presupunem că funcțiunea hamiltoniană H a sistemului poate fi descompusă într'o sumă de doi termeni

$$H = H_0 + H_1 \quad (45)$$

astfel încât termenul al doilea H_1 , numit termenul perturbator, să fie mic; să mai presupunem că problema mecanică ce se obține neglijând acest termen, deci identificând pe H cu H_0 , poate fi integrată exact. Soluția generală va fi de tipul (35) și va conține

$2n$ constante arbitrare, n fiind numărul de grade de libertate ale sistemului. Dacă ținem în seamă influența termenului perturbator

mișcarea nu va mai fi aceeași, constantele arbitrare ale problemei neperturbate își pierd caracterul de constante, devenind funcțiuni de timp. Dacă însă perturbația e suficient de mică, această variație a constantelor e lentă, astfel încât pot fi găsite expresii analitice aproximative care să dea valorile acestor "constante" în funcțiune de timp pe durate de timp destul de lungi. Modul în care constantele problemei neperturbate variază în timp sub influența perturbației e dat de sistemul diferențial obținut prin transformarea sistemului canonic dat dela variabilele inițiale la constantele de integrare luate ca noi variabile. Transformarea are forma cea mai simplă dacă păstrează caracterul canonic al sistemului. Vom presupune deci că derivă dintr-o funcțiune generatoare $V(t, x, a)$, care satisface ecuației lui Hamilton - Jacobi corespunzătoare problemei neperturbate :

$$\frac{\partial V}{\partial t} + H_0 = 0 \quad (46)$$

Am presupus că știm să integrăm problema neperturbată, deci știm să determinăm pe V ca integrală completă a ecuației (46). Introducând noile variabile ℓ_i prin relațiile

$$\frac{\partial V}{\partial a_i} = \ell_i,$$

evoluția în timp a variabilelor a , ℓ e dată de sistemul

$$\dot{\ell}_r = \frac{\partial K}{\partial a_r}, \quad \dot{a}_r = - \frac{\partial K}{\partial \ell_r},$$

unde $K = \frac{\partial V}{\partial t} + H_0 + H_1$. Ținând seamă de condiția (46), acest sistem se reduce la

$$\dot{\ell}_r = \frac{\partial H_1}{\partial a_r}, \quad \dot{a}_r = - \frac{\partial H_1}{\partial \ell_r} \quad (47)$$

Este deci suficient să exprimăm termenul perturbator cu ajutorul constantelor mișcării neperturbate pentru a obține sistemul canonic care determină variația acestor constante. Până acum nu am făcut uz de faptul că H_1 e mic, căci transformarea dela sistemul inițial la sistemul (47) poate fi făcută oricare ar fi ordinul de mărime al lui H_1 . Dar în acest caz general, sistemul

H_1 poate fi tot atât de greu de integrat ca și sistemul inițial. Ipoteza micinii lui H_1 însă simplifică mult integrarea sistemului (47); în adevăr, în această ipoteză $\dot{G}_1$ și $\dot{A}_1$ sunt foarte mici, deci a și $\dot{G}$ variază foarte puțin pe durate de timp suficient de lungi. Găsim expresii aproximative suficient de corecte ale acestei variații dacă înlocuim în membrii ai doilea ai ecuațiilor (47) pe a_1 și $\dot{G}_1$ prin valorile lor inițiale; integrarea sistemului se reduce astfel la simple cuadraturi. Dacă este nevoie, se pot obține succesiv aproximații superioare înlocuind, la fiecare ordin de aproximație, în membrii ai doilea ai ecuațiilor (47) valorile corecte ale variabilelor a , $\dot{G}$ prin aproximația de ordin imediat inferior celei pe care vrem să o calculăm.

Capitolul II

Mișcări periodice și multiplu - periodice

În acest capitol vom aplica metodele mecanicii analitice la studiul mișcărilor periodice. Sistemele mecanice conservative care admit astfel de mișcări prezintă un deosebit interes pentru fizica atomică. Motivul este următorul :

Știm că legile mecanicii și electromagnetismului clasic nu sunt valabile la scară atomică. Dar pentru a ne putea da seama în moduri cum aceste legi trebuie modificate ca să devină aplicabile la fenomenele atomice, e necesar să considerăm întâi modelele clasice cele mai apropiate de realitate, să studiem proprietățile lor și să vedem care trăsături ale acestor modele pot fi păstrate și care trebuie înlocuite pentru a le pune de acord cu experiența. Fenomenele de emisie, absorbție și dispersie a radiației arată clar că modelele clasice cele mai potrivite pentru atomi și molecule sunt acelea ale unor sisteme mecanice care execută mișcări periodice. În adevăr, faptul că radiația emisă de un atom are frecvențe bine definite nu se poate interpreta clasic altfel, decât admitând că în atom există sarcini electrice care se mișcă periodic, frecvența mecanică fiind egală cu frecvența radiației emise. Existența acestor frecvențe mecanice e confirmată prin fenomenele de absorbție și dispersie care arată că atomul poate intra în rezonanță atunci când e supus unor câmpuri electromagnetice alternative având anumite frecvențe bine definite.

§ 6.- Sisteme cu un grad de libertate

Cazul sistemelor conservative cu un grad de libertate e deosebit de simplu și se poate trata ușor prin mijloace elementare. În adevăr, cu ajutorul integralei prime a energiei, integrarea ecuațiilor de mișcare se poate reduce la cuadraturi. Fie x variabila de poziție care caracterizează configurația sistemului, p impulsul conjugat corespunzător și $H(x, p)$ funcțiunea hamiltoniană

presupusă independentă de timp.

Sistemul de ecuații canonice

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad , \quad \dot{p} = - \frac{\partial H}{\partial x} \quad (1)$$

admite integrala

$$H(x, p) = \text{const} = E$$

unde E este energia totală a sistemului. Rezolvând această ecuație în raport cu impulsul p , obținem

$$p = p(x, E) \quad ; \quad (3)$$

introducând această expresie în membrul al doilea al primei ecuații canonice, putem exprima pe $\dot{x}$ în funcțiune numai de x și E

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}(x, p) = \frac{\partial H}{\partial p}(x, p(x, E)) = f(x, E).$$

Această ecuație se integrează prin separație :

$$\frac{dx}{f(x, E)} = dt \quad ; \quad t - t_0 = \int_{x_0}^x \frac{dx}{f(x, E)}. \quad (4)$$

Pentru ca mișcarea să fie periodică, trebuie ca, după scurgerea unui timp T , numit perioadă, starea sistemului, definită prin configurație și viteza lui, să fie aceeași ca în momentul inițial t_0 . Această condiție poate fi realizată în două feluri: sau variabilele x și $\dot{x}$ revin la valorile inițiale și avem de a face cu o mișcare de oscilație; sau valoarea finală a lui x nu coincide cu cea inițială, dar totuși configurația devine aceeași. Acest ultim caz se poate întâmpla dacă variabila x e de tipul unui unghi, care nu e definit prin configurația sistemului decât până la multipli de 2π . Când unghiul crește sau scade cu 2π , configurația revine la situația inițială și mișcarea executată este o rotatie.

Un exemplu tipic de mișcare oscilatorie îl constituie un punct material de masă m , capabil de a se mișca pe o linie (dreaptă sau curbă) și supus unor forțe derivând dintr'un potențial

U care prezintă un minimum pentru o anumită poziție a punctului (poziția de echilibru) și crește monoton când punctul se îndepărtează în ambele sensuri de la această poziție. Notând cu x abscisa punctului de-a lungul liniei, cu x_0 abscisa poziției de echilibru și cu $p = m\dot{x}$ impulsul, funcțiunea lui Hamilton se scrie

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + U(x)$$

iar U are aspectul din figura alăturată. În special, dacă forța e proporțională cu distanța de la poziția de repaos, U crește proporțional cu patratul acestei distanțe și curba reprezentativă e o parabolă. Ecuația (3) se reduce în acest caz la

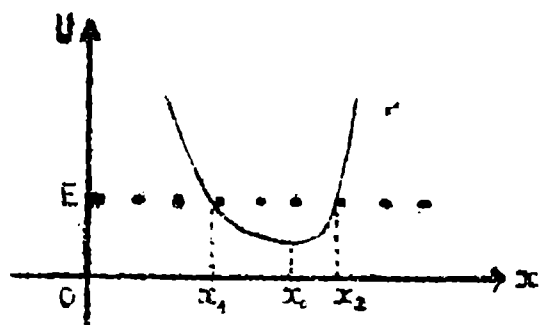


Fig. 1.

$$p = \pm \sqrt{2m(E - U)} = f(x, E) \quad (3')$$

Deoarece cantitatea de sub radical trebuie să fie pozitivă, se vede că pozițiile pe care le poate lua punctul material se găsesc în intervalul x_1, x_2 , obținut prin intersecția curbei reprezentative a potențialului U cu dreapta punctelor de ordonată constant egală cu E . În planul fazelor x, p , ecuațiile echivalente (2) sau (3) sunt reprezentate grafic prin curbe ca în figura alăturată: x variază între limitele x_1 și x_2 ; pentru aceste puncte $U(x_1) = U(x_2) = E$, deci

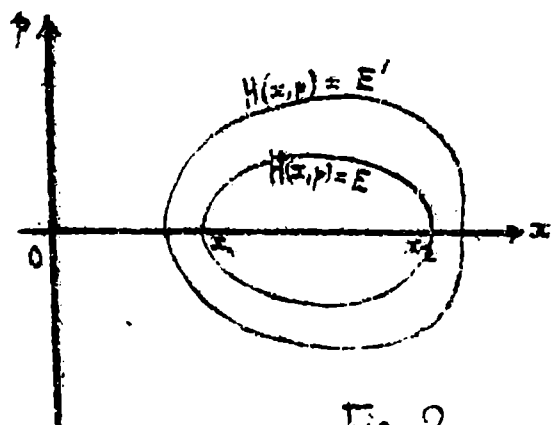


Fig. 2.

$p = 0$; pentru orice altă valoare a lui x în interiorul intervalului (x_1, x_2) , p ia două valori egale și de semne contrarii, și diferite de zero; curba e deci simetrică față de axa Ox ; pentru $x = x_0$ ordonata p ia valoarea maximă.

În general, avem de a face cu mișcări oscilatorii atunci când curbele $H(x, p) = E$ sunt curbe închise, astfel încât, pentru

$E' > E$ curba corespunzând parametrului E' să conțină în interiorul său pe cea corespunzând parametrului E . În figura 3 am reprezentat două curbe corespunzând parametrilor E și $E + dE$.

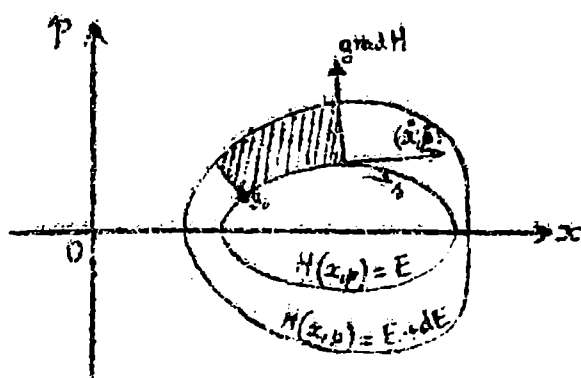


Fig. 3.

Deoarece energia e e integrală primă a mișcării, punctul reprezentativ al sistemului în planul fazelor se mișcă dealungul unei astfel de curbe.

Vectorul de componente $\dot{x}$ și $\dot{p}$, reprezentând viteza de deplasare a punctului reprezentativ în planul fazelor, este evident tangent la curbă. Ecuațiile canonice

(1) ne mai spun că mărimea lui este

egală cu mărimea vectorului grad H de componente $\frac{\partial H}{\partial x}$ și $\frac{\partial H}{\partial p}$, normal la curbă $H(x, p) = E$ și că el este situat față de aceste axe Ox față de axa Op . În figura (3) sensul de deplasare pe curbă e deci invers sensului trigonometric. Dacă notăm cu

s arcul pe curbă măsurat în acest sens dela o origine arbitrară, avem $\frac{ds}{dt} = \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dp}{dt}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)^2} = |\text{grad } H|$ (4); din această ecuație rezultă imediat modul cum punctul reprezentativ se deplasează pe curbă :

$$t - t_0 = \int_{s_0}^s \frac{ds}{|\text{grad } H|} \quad (5)$$

Admitând că grad H nu se anulează nicăieri în lungul curbei, deci că aceasta nu are puncte singulare, obținem perioada mișcării efectuând integrala (5) pentru un circuit complet în lungul curbei, operație pe care o vom nota cu simbolul $\oint$:

$$T = \oint \frac{ds}{|\text{grad } H|} \quad (6)$$

Această relație are o interpretare geometrică simplă dacă folosim faptul că $|\text{grad } H|$ este limita raportului dintre $E' - E$ și distanța δ , măsurată dealungul normalei, dintre curbele

$$H(x, p) = E \quad \text{și} \quad H(x, p) = E' :$$

$$| \text{grad } H | = \lim_{\delta} \frac{E' - E}{\delta} \quad (7)$$

atunci când E' tinde către E . Introducând această expresie în (6), obținem

$$T = \lim_{\delta} \oint \frac{\delta \cdot ds}{E' - E} = \lim_{\delta} \frac{\oint \delta \cdot ds}{E' - E}$$

oaci $E' - E$ este constant de-a lungul curbei. Integrala $\oint \delta \cdot ds$ de la numărător nu este însă altceva decât aria coroanei cuprinse între cele două curbe închise $H = E$ și $H = E'$. Dacă notăm cu J aria domeniului cuprins în interiorul curbei $H(x, p) = E$ și cu J' aceeași mărime pentru curba $H(x, p) = E'$, avem

$$T = \lim_{\delta} \frac{J' - J}{E' - E} = \frac{dJ}{dE} \quad (8)$$

sau, introducând frecvența $\nu = 1/T$:

$$\nu = \frac{dE}{dJ} \quad (9)$$

Introducând acum expresia (7) a lui $| \text{grad } H |$, în relația (5), obținem

$$t - t_0 = \lim_{\delta} \frac{\int_{s_0}^s \delta \cdot ds}{E' - E} = \lim_{\delta} \frac{J' - J}{E' - E} \cdot \frac{\int_{s_0}^s \delta \cdot ds}{J' - J} = \frac{dJ}{dE} \cdot \lim_{\delta} \frac{\int_{s_0}^s \delta \cdot ds}{J' - J} \quad (10)$$

Raportul a cărui limită apare în ultimul membru al acestei egalități reprezintă raportul dintre aria porțiunii de coroană infinitesimală cuprinsă între punctele de abscisă curbilinie s_0 și s și aria totală a coroanei. Limita acestui raport, care e evident funcție de abscisa s , se notează cu litera w :

$$w(s) = \lim_{\delta} \frac{\int_{s_0}^s \delta \cdot ds}{J' - J}$$

Când s crește pornind de la s_0 și descrie un ocol al curbei de energie constantă, w crește de la 0 la 1. Pentru a fi poziția unui punct pe această curbă putem lua ca parametru pe w în loc de s . Coordonatele x și p ale punctului sunt funcțiuni

riodice de w cu perioada 1. De aceea această variabilă a primit numele de variabilă unghiulară. Dacă anumite condițiuni de regularitate sunt satisfăcute, coordonatele pot fi dezvoltate în serie Fourier după funcțiunile $\cos 2\pi n w$ și $\sin 2\pi n w$, unde n este un număr întreg și pozitiv. De multe ori e util să se introducă exponențialele imaginare $e^{\pm 2\pi i n w} = \cos 2\pi n w \pm i \sin 2\pi n w$. Atunci seria Fourier devine o serie în $e^{\pm 2\pi i n w}$, care se scrie mai comod ca o serie în $e^{2\pi i \tau w}$ unde întregul τ poate lua valori pozitive, negative sau zero :

$$x = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} x_{\tau} \cdot e^{2\pi i \tau w}, \quad p = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} p_{\tau} \cdot e^{2\pi i \tau w} \quad (11)$$

Coefficienții x_{τ} și p_{τ} se calculează după formulele obișnuite

$$x_{\tau} = \oint x(w) \cdot e^{-2\pi i \tau w} dw = \int_0^1 x(w) \cdot e^{-2\pi i \tau w} dw$$

$$p_{\tau} = \oint p(w) \cdot e^{-2\pi i \tau w} dw = \int_0^1 p(w) \cdot e^{-2\pi i \tau w} dw$$

Ecuatia (10) arată că w este funcțiune lineară de timp :

$$w = \frac{dF}{dJ} (t - t_0) = \nu (t - t_0) \quad (12)$$

În baza acestei relații și a ecuației (9), periodicitatea cu perioada 1 față de w a variabilelor x și p e identică cu periodicitatea față de timp cu perioada T . Înlocuind pe (12) în seriile Fourier (11), obținem pe x și p ca funcțiuni de timp :

$$x = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} x_{\tau} \cdot e^{2\pi i \tau \nu (t - t_0)}, \quad p = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} p_{\tau} \cdot e^{2\pi i \tau \nu (t - t_0)} \quad (11')$$

În definitiv, cercetarea noastră ne-a condus la introducerea noilor mărimi J și w pentru caracterizarea mișcării. Mărimea J , egală cu aria regiunii din planul fazelor cuprinsă în interiorul curbei $H(x, p) = E$, se poate calcula prin integrala :

$$J = \oint p(x, E) \cdot dx \quad (13)$$

Dimensiunile ei, fiind date de produsul dintre impuls și coordonată de poziție, sunt acelea ale unei acțiuni, de aceea J poartă numele de variabilă de acțiune. Ea e evident funcțiune de energie și, reciproc, energia se poate exprima în funcțiune de J . Ca și energia, ea e deci constantă pentru o mișcare dată.

Variabila unghiulară w este astfel definită, încât satisface următoarelor condiții: 1° variabilele x și p sunt funcțiuni periodice de w cu perioada 1. 2° w e funcțiune lineară de timp, dată de expresia (12).

Sub formă de diferențială, ecuațiile de mișcare pentru J și w se scriu

$$\dot{w} = \gamma = \frac{dE}{dJ}, \quad \dot{J} = 0. \quad (14)$$

Observăm că ele formează un sistem canonic, în care w figurează ca variabilă de poziție iar J ca impulsul conjugat. În adevăr, sistemul (14) se poate scrie

$$\dot{w} = \frac{\partial E}{\partial J}, \quad \dot{J} = - \frac{\partial E}{\partial w},$$

căci energia nu depinde decât de J , deci $\frac{\partial E}{\partial w} = 0$, $\frac{\partial E}{\partial J} = \frac{dE}{dJ}$.

Relațiile (14), care exprimă pe x și p în funcțiune de J și w reprezintă deci o transformare canonică.

Toate aceste rezultate se regăsesc imediat cu ajutorul metodelor mecanicii analitice. Ecuația lui Hamilton - Jacobi pentru acțiunea restrânsă S a sistemului este

$$H\left(x, \frac{\partial S}{\partial x}\right) = E. \quad (15)$$

și se obține, ca de obicei, înlocuind în ecuația conservării energiei impulsul p prin expresia lui ca gradient al acțiunii. După cum ecuația (2), rezolvată în raport cu p , ne conduce la relația (3), tot așa ecuația (15) se poate rezolva în raport cu $\frac{\partial S}{\partial x}$ și ne conduce la ecuația

$$\frac{\partial S}{\partial x} = p(x, E), \quad (16)$$

are se integrează imediat

$$S = \int p(x, E) \cdot dx \quad (17)$$

Sensul pe care îl are variabila J rezultă clar din comparația acestei ecuații cu egalitatea (13) : J este cantitatea cu care crește acțiunea S când sistemul descrie o perioadă întreagă.

Expresiunea (17) pentru S reprezintă o integrală completă a ecuației lui Hamilton - Jacobi (15), parametrul arbitrar fiind E . În general, o integrală completă depinde de un parametru a , și energia este și ea funcțiune de acel parametru. În capitolul precedent am arătat că o astfel de integrală completă definește o transformare canonică, noua variabilă de impuls fiind parametrul a , iar noua variabilă de poziție b fiind dată de expresia :

$$b = \frac{\partial S(x, a)}{\partial a} \quad (18)$$

Această nouă variabilă de poziție este funcțiune liniară de timp, căci :

$$\dot{b} = \frac{dE}{da} = \text{const.}, \quad b = \frac{dE}{da} \cdot t + b_0$$

Constatăm că b și a au o parte din proprietățile variabilelor w și J . Pentru ca b să poată fi identificată cu variabila unghiulară w , trebuie ca rezolvând pe (18) în raport cu x să obținem o funcțiune periodică de b cu perioada 1. Această condiție se mai poate exprima și în modul următor : când x descrie o oscilație completă, b dat de (18) trebuie să crească cu unitatea. Derivând relația (18) pentru o valoare constantă a lui a avem :

$$db = \frac{\partial^2 S}{\partial a \partial x} \cdot dx = \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) dx = \frac{\partial p(x, a)}{\partial a} \cdot dx$$

Creșterea lui b pentru o oscilație completă este :

$$\oint db = \oint \frac{\partial p}{\partial a} \cdot dx = \frac{d}{da} \oint p \cdot dx = \frac{dJ}{da}$$

Condiția ca această creștere să fie egală cu unitatea, ne permite să identificăm pe b cu variabila unghiulară w .

este

$$\frac{dJ}{da} = 1 \quad \text{sau} \quad dJ = da, \quad a = J + \text{const}$$

Deci parametrul a , care apare ca impuls conjugat al variabilei unghiulare w , este egal cu J până la o constantă aditivă arbitrară. Dar dacă ținem seama de proprietatea lui J de a fi egală cu creșterea acțiunii S pentru o oscilație completă, e ușor de pus o condiție suplimentară care să ne permită identificarea fără nici o ambiguitate a parametrului a cu variabila unghiulară J vom cere ca funcțiunea :

$$S' = S - J.w \quad (1)$$

să fie periodică cu perioada 1 față de variabila w . În adevăr când w crește cu unitatea, sistemul descrie o oscilație completă deci S crește cu J . Termenul substractiv $J.w$ crește și el cu J la creșterea lui w cu unitatea. Diferența S' are deci valoarea inițială, prin urmare e funcțiune periodică.

Pentru un sistem care descrie mișcări oscilatorii, există deci totdeauna o integrală completă $S(x, J)$ a ecuației lui Hamilton - Jacobi astfel încât următoarele condițiuni să fie îndeplinite :

1^o). Definind variabila unghiulară w prin ecuația

$$w = \frac{\partial S}{\partial J},$$

variabilele canonice x și p sunt funcțiuni periodice de w cu perioada 1.

2^o). Funcțiunea

$$S' = S - J.w$$

e funcțiune periodică de w cu perioada 1.

Prin aceste condiții J e definit fără nici o ambiguitate iar w e definit până la o constantă aditivă arbitrară care poate depinde de J , căci poate adăuga integralei complete S o funcțiune arbitrară de J fără a infrânge condițiile 1^o și 2^o). R.

cinetică energie și variabila de acțiune astfel definită se poate deduce din expresia (13)

Ca exemplu al dezvoltărilor ce preced vom discuta mișcările oscilatorului linear armonie. Luând ca origine poziția de echilibru, forța este dirijată spre această poziție și proporțională cu elongația : $F = -kx$; energia potențială are deci expresia

$$U = \frac{k}{2} x^2$$

iar funcțiunea lui Hamilton $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} x^2$. Curbele de energie constantă în planul fazelor au ecuația

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} x^2 = E$$

sau

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1$$

Ele sunt elipse de semi-axe $\sqrt{2mE}$ și $\sqrt{2E/k}$. Aria domeniului cuprins în interiorul unei astfel de elipse, egală cu variabila de acțiune J , este dată de produsul semi-axelor înmulțit cu π :

$$J = \pi \sqrt{2mE} \cdot \sqrt{\frac{2E}{k}} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} E$$

De aici rezultă că frecvența e aceeași pentru toate mișcările :

$$\nu = \frac{dE}{dJ} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Acțiunea ea însăși se calculează din ecuația lui Hamilton Jacobi :

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \frac{k}{2} x^2 = E$$

sau

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \pm \sqrt{2m(E - \frac{k}{2} x^2)} \quad , \quad S = \int \sqrt{2m(E - \frac{k}{2} x^2)} \cdot dx \quad (20)$$

Putem determina direct variabila unghiulară w derivând

în raport cu J :

$$w = \frac{\partial S}{\partial J} = \frac{\partial S}{\partial E} \cdot \frac{dE}{dJ} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \int \frac{m}{\sqrt{2m(E - \frac{k}{2}x^2)}} dx . \quad (20)$$

Punând $x = \sqrt{\frac{2E}{k}} \cdot \xi$, avem

$$w = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \int \frac{m}{\sqrt{2mE(1-\xi^2)}} \sqrt{\frac{2E}{k}} d\xi = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} = \frac{1}{2\pi} \arcsin \xi ,$$

deci :

$$\xi = \sin 2\pi w , \quad x = \sqrt{\frac{2E}{k}} \cdot \sin 2\pi w . \quad (21)$$

Introducând această valoare a lui x în integrala (20), obținem

$$\begin{aligned} S &= \int \sqrt{2mE(1-\sin^2 2\pi w)} \cdot 2\pi \sqrt{\frac{2E}{k}} \cdot \cos 2\pi w dw \\ &= 4\pi E \sqrt{\frac{k}{m}} \int \cos^2 2\pi w \cdot dw = 2J \cdot \int \cos^2 2\pi w dw \\ &= J \cdot \int (1 + \cos 4\pi w) \cdot dw = Jw + \frac{J}{4\pi} \sin 4\pi w = \\ &= Jw + \frac{J}{2\pi} \sin 2\pi w \cdot \cos 2\pi w . \end{aligned}$$

Condiția 2^a), ca $S - Jw$ să fie funcțiune periodică de cu perioada 1, e evident satisfăcută. Condiția 1^a) pentru variabilă

x este și ea satisfăcută, așa cum rezultă din expresia (21); și Fourier a variabilei x se reduce la un singur termen, cel care răspunde vibrației fundamentale. Seria lui Fourier pentru p se ține prin derivare în raport cu timpul, ținând seamă de faptul că

$$\dot{w} = \dot{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} :$$

$$p = m\dot{x} = m \cdot 2\pi \dot{w} \sqrt{\frac{2E}{k}} \cdot \cos 2\pi w = m \sqrt{\frac{2E}{m}} \cdot \cos 2\pi w$$

În definitiv, trecerea dela variabilele inițiale, x, p la variabilele unghiulare și de acțiune se face prin formulele

$$x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2J}{m\gamma}} \sin 2\pi w, \quad p = \sqrt{2m\gamma J} \cos 2\pi w \quad (23)$$

În cazul mișcării periodice de rotatie, vom presupune că poziția sistemului e definită printr'un unghi φ , dar că la rândul său poziția nu definește unghiul decât până la multipli de 2π ; cu alte cuvinte unghiurile $\varphi \pm 2\pi n$, unde n este un întreg, definesc aceeași poziție a sistemului. Energia cinetică este de formă

$\frac{1}{2} A \dot{\varphi}^2$, unde A are dimensiunile unui moment de inerție. Impulsul $p = A \dot{\varphi}$ are dimensiunile unui moment al cantității de mișcare. Energia potențială $U(\varphi)$ depinde de poziția sistemului, deci este o funcțiune periodică de φ cu perioada 2π . Funcțiunea lui Hamilton este

$$H(\varphi, p) = \frac{p^2}{2A} + U(\varphi)$$

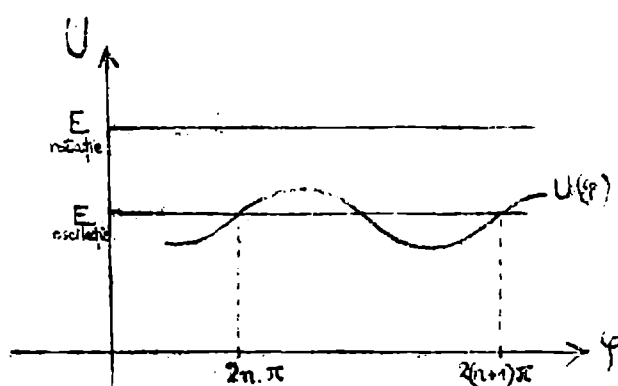
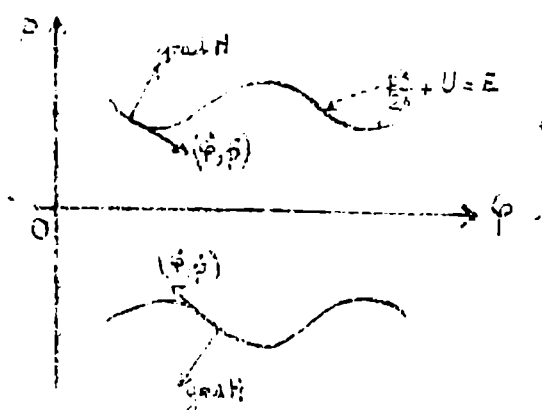


Fig. 4.

Energia totală este evident cel puțin egală cu valoarea minimă a energiei potențiale. Dacă ea este mai mică decât valoarea maximă, mișcarea este o oscilație în jurul poziției care corespunde minimului energiei potențiale. Dacă însă energia totală e mai mare decât maximul energiei potențiale, φ crește sau scade monoton și mișcarea este o rotație. În planul fazelor, curbele de energie constantă (și mai mare decât maximul lui U) au aspectul din figura 5: pentru fiecare valoare a lui φ ecuația $\frac{p^2}{2A} + U(\varphi) = E$ are două valori egale și de semne contrarii pentru p . Când U e minim p e maxim și reciproc, și p variază periodic cu perioada 2π față de φ . Mișcarea punctului reprezentativ în planul fazelor se face dealungul uneia sau celeilalte curbe și corespunde unei rotații directe sau retrograde. Si în acest caz putem introduce variabila de

acțiune J , definită prin aria cuprinsă între curba punctelor cu aceeași energie totală, axa Oq



și două paralele la axa Oq având între ele o distanță egală cu $2W$. Ea e egală cu valoarea absolută a variației acțiunii S pentru o perioadă întreagă

$$\Delta S = \int_{q_0}^{q_0+2\pi} p dq, \quad J = |\Delta S| = \left| \int_{q_0}^{q_0+2\pi} p dq \right|$$

Fig. 5.-

Ca și în cazul oscilației, se poate arăta că frecvența rotației e dată de relația (3). De asemenea se poate introduce o variabilă unghiulară w , definită ca în cazul oscilației și care are proprietatea de a crește linear cu timpul.

Singura deosebire esențială față de cazul oscilației este aceea că

q nu e funcțiune periodică de w cu perioada 1, ci, atunci când w crește cu unitatea, q crește sau scade cu 2π , după cum rotația este directă sau retrogradă. Rezultă că suma sau diferența $q \pm 2\pi w$ este funcțiune periodică de w :

$$q = \pm 2\pi w + \text{funcție periodică de } w \quad (24)$$

Ca exemplu de sistem care poate avea mișcări de oscilație sau de rotație cităm cazul pendulului. Dacă q este unghiul pe care îl face raza Om cu verticala, energia potențială este dată de

$$U = mgl(1 - \cos q)$$

Funcțiunea lui Hamilton se scrie

$$H = \frac{p^2}{2ml^2} + mgl(1 - \cos q)$$



Fig. 6.

După cum energia totală E , care este obligator pozitivă, este mai mare sau mai mică decât maximul $2mgl$ al energiei potențiale, mișcarea e o rotație sau o oscilație. În cazul limită că

$E = 2mgl$ curbele de egală energie în planul fazelor au ecuația

$$\begin{aligned} \frac{p^2}{2ml^2} + mgl(1 - \cos q) &= 2mgl \\ p^2 &= 4m^2gl^2(1 + \cos q) = 8m^2gl^2 \cos^2 \frac{q}{2} \end{aligned}$$

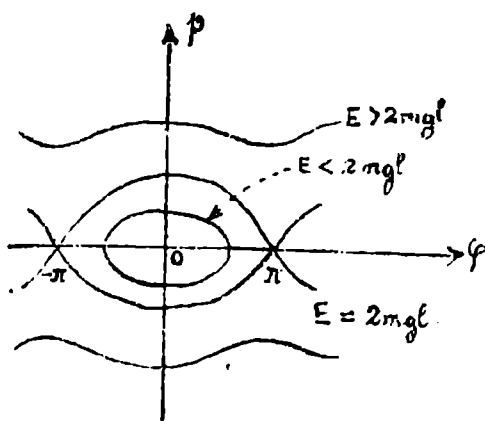


Fig. 7.-

anulării numitorului $\cos \frac{\varphi}{2}$

la limita $\varphi \rightarrow \pi$.

$$p = \pm \sqrt{8m^2 g l^3} \cdot \cos \frac{\varphi}{2}$$

În acest caz mișcarea nu e periodică deoarece este necesar un timp infinit pentru ca punctul să atingă poziția

$$\begin{aligned} \varphi &= \pi \\ t &= \int_0^\pi \frac{dt}{d\varphi} d\varphi = \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\dot{\varphi}} = m l^2 \int_0^\pi \frac{d\varphi}{p} = \\ &= \frac{m l^2}{\sqrt{8m^2 g l^3}} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\cos \frac{\varphi}{2}} = \infty \end{aligned}$$

Integrala e divergentă din cauza

§ 7.- Sisteme multiplu - periodice

Generalizarea la sisteme mecanice cu mai multe grade de libertate a rezultatelor precedente se poate face în mai multe direcțiuni. Putem considera ca fapt esențial proprietatea de periodicitate a mișcării, adică existența unui interval de timp T , numit perioadă, astfel încât pozițiile și vitezele tuturor punctelor materiale care constituie sistemul să aibă aceleași valori la un moment carec t și la momentul $t + T$. Vom întâlni mai târziu exemple de astfel de sisteme. Ele însă formează o clasă prea restrânsă și multe sisteme mecanice care prezintă interes în fizica atomică nu intră în această clasă. O clasă mai vastă de sisteme, care cuprinde ca un caz particular pe cele periodice, este aceea a sistemelor multiplu-periodice. Această clasă este definită prin aceea că se pot introduce variabile de acțiune și variabile unghiulare care au aceleași proprietăți ca perechea de variabile la fel numite din cazul sistemelor cu un grad de libertate.

Fie deci un sistem conservativ cu n grade de libertate, descris prin variabilele de poziție $x_1, x_2, \dots, x_n$, impulsurile conjugate $p_1, p_2, \dots, p_n$ și funcțiunea hamiltoniană

$H(x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n)$. Vom spune că acest sistem e multiplu - periodic, dacă ecuația lui Hamilton - Jacobi pentru acțiunea restrânsă S

$$H(x_1, \dots, x_n, \frac{\partial S}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial x_n}) = E \quad (25)$$

admite o integrală completă $S(x_1, \dots, x_n, J_1, \dots, J_n)$ depinzând de n

parametri $J_1, \dots, J_n$ numiți "variabile de acțiune" astfel încât următoarele condițiuni să fie satisfăcute :

1°. Definind variabilele unghiulare $w_1, w_2, \dots, w_n$ prin ecuațiile

$$w_i = \frac{\partial S}{\partial J_i} \quad (26)$$

coordonatele de poziție $x_1, \dots, x_n$ exprimate în funcțiune de $w_1, w_2, \dots, w_n$ prin rezolvarea sistemului (26), să fie funcțiuni periodice cu perioada 1 față de fiecare dintre variabilele

(Ne mărginim în acest enunț, la cazul când coordonatele $x_1, \dots, x_n$ sunt de tipul coordonatelor carteziane, adică univoc determinate de poziția sistemului. Dacă unele coordonate x sunt de tipul unor unghiuri, condiția trebuie înlocuită printr-o condiție analoagă cu (24).

2°. Funcțiunea

$$S' = S - \sum_{i=1}^n w_i J_i \quad (27)$$

este periodică cu perioada 1 față de fiecare dintre variabilele w . Această condiție generalizează condițiunea (19) întâlnită în cazul sistemelor cu un grad de libertate.

Dacă presupunem că anumite condițiuni de regularitate sunt satisfăcute, rezultă din 1° că coordonatele x_r pot fi dezvoltate în serii Fourier multiple față de variabilele w :

$$x_r = \sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} \sum_{\tau_1=-\infty}^{+\infty} \dots \sum_{\tau_n=-\infty}^{+\infty} x_{\tau, \tau_1, \dots, \tau_n}^{(r)} \cdot e^{2\pi i (\tau w_1 + \dots + \tau_n w_n)} \quad (28)$$

unde coeficienții depind de $J_1, \dots, J_n$.

Din faptul că S e o integrală completă a ecuației (25), rezultă că energia totală E nu depinde de variabilele $x_1, \dots, x_n$ dar poate depinde de $J_1, \dots, J_n$. Teorema lui Jacobi ne spune atunci că variabilele unghiulare w depind linear de timp (vezi c.(33), cap. precedent),

$$w_r = \frac{\partial S}{\partial J_r} = \frac{\partial E}{\partial J_r} t + \delta_r \quad (29)$$

unde $\delta_1, \dots, \delta_n$ sunt n noi constante arbitrare. Coeficienții

lui t din aceste expresii poartă numele de frecvențe fundamentale ale sistemului și sunt notați cu ν_k :

$$\nu_k = \frac{\partial E}{\partial J_k} \quad (30)$$

Introducând expresiile (29) în seria (28), putem exprima coordonatele x_k în funcțiune de timp :

$$x_k = \sum \dots \sum x_{\nu}^{(n)} e^{2\pi i (\nu_1 \delta_1 + \dots + \nu_n \delta_n) t + 2\pi i (\nu_1 \phi_1 + \dots + \nu_n \phi_n)} \quad (31)$$

Fiecare termen al acestei serii e funcțiune periodică de timp cu perioada egală cu $(\nu_1 \delta_1 + \dots + \nu_n \delta_n)^{-1}$. Seria ea însăși nu e periodică decât dacă termenii au o perioadă comună. În acest caz trebuie să existe o durată T astfel încât, când timpul crește cu T , sistemul să revină în poziția inițială, deci toate variabilele unghiulare să crească cu unitatea sau cu multiplii de unitate, adică cu numere întregi :

$$\Delta w_k = \nu_k \Delta t = \nu_k T = n_k \quad (n_k = \text{întreg})$$

Notând $T = \frac{1}{\nu}$ aceste relații se scriu

$$\nu_k = n_k \cdot \nu \quad (32)$$

deci sistemul nu e periodic decât dacă frecvențele fundamentale sunt multiplii întregi ai unei aceiași frecvențe ν . Sistemele periodice sunt deci un caz particular al sistemelor multiplu-periodice ; în cazul general nu există relații de forma (32) și sistemul nu e periodic în sensul strict al cuvântului.

Pentru a putea aplica definiția precedentă a sistemelor multiplu-periodice, trebuie să răspundem la următoarele două chestiuni :

A) Cum se poate recunoaște dacă un sistem dat prin funcțiunea hamiltoniană H este multiplu - periodic, deci dacă ecuația lui Hamilton - Jacobi admite o integrală completă satisfăcând condițiilor 1° și 2° ?

B) Dacă admite o astfel de integrală completă, admite una singură sau mai multe, deci există un singur mod de a defini varia-

18. Întrebare: J și w sau mai multe?

La întrebarea A ne vom mărgini să dăm un răspuns parțial, care este suficient pentru toate aplicațiile pe care le vom face la problemele fizicii atomice. Vom admite că variabilele $x_1, \dots, x_n$ pot fi astfel alese, încât ecuația lui Hamilton - Jacobi să admită o integrală completă cu "variabilele separate", adică egală cu o sumă de termeni care depind fiecare de câte o singură variabilă x :

$$S(x_1, \dots, x_n, a_1, \dots, a_n) = S_1(x_1, a_1, \dots, a_n) + S_2(x_2, a_1, \dots, a_n) + \dots + S_n(x_n, a_1, \dots, a_n) \quad (33)$$

Parametrii a sunt cei n parametri de care depinde integrala completă. Câmpul de impulsuri definit de această integrală completă este astfel încât fiecare variabilă p_r depinde numai de variabila x_r corespunzătoare:

$$p_r = \frac{\partial S}{\partial x_r} = \frac{\partial S_r(x_r, a_1, \dots, a_n)}{\partial x_r} \quad (33')$$

Sistemul este multiplu periodic, dacă fiecare termen al sumei (33) are proprietățile acțiunii din câmpul sistemelor periodice cu un singur grad de libertate, cu alte cuvinte vom presupune că reprezentarea grafică în planul x_r, p_r , a relației (33') este o curbă de tipul celor discutate în paragraful precedent.

Mărginind discuția la cazul oscilației lui x_r vom nota cu J_r creșterea lui S_r atunci când x_r descrie o oscilație completă. Ea e dată de aria domeniului din interiorul curbei:

$$J_r = \Delta S_r = \oint dS_r = \oint \frac{\partial S_r}{\partial x_r} dx_r = \oint p_r dx_r \quad (34)$$

Cantitățile J_r depind de parametrii $a_1, \dots, a_n$. Rezolvând ecuațiile (34) față de $a_1, \dots, a_n$ putem introduce în integrala completă (33) pe $J_1, \dots, J_n$ ca noi parametri. Integrala completă astfel exprimată are proprietățile 1° și 2°, deci $J_1, \dots, J_n$ pot fi identificate cu variabilele de acțiune. În adevăr, din (26) rezultă:

$$w_r = \frac{\partial S(x_1, J_1, \dots, J_n)}{\partial J_r} = \frac{\partial S_1(x_1, J_1, \dots, J_n)}{\partial J_r} + \frac{\partial S_2(x_2, J_1, \dots, J_n)}{\partial J_r} + \dots + \frac{\partial S_n(x_n, J_1, \dots, J_n)}{\partial J_r} \quad (35)$$

Să studiem variația lui w_r când una singură dintre coordo-

natele x , să zicem x_s , descrie o oscilație completă :

$$\Delta w_r = \oint \frac{\partial w_r}{\partial x_s} dx_s = \oint \frac{\partial S_s(x_s, J_1, \dots, J_n)}{\partial J_r \partial x_s} dx_s = \frac{\partial}{\partial J_r} \oint \frac{\partial S_s}{\partial x_s} dx_s = \frac{\partial J_s}{\partial J_r} = \delta_{rs} \quad (35)$$

unde simbolul δ_{rs} are valoarea 1 dacă $r=s$ și valoarea 0 dacă $r \neq s$. Reciproc, să presupunem sistemul (35) rezolvat în raport cu variabilele $x_1, \dots, x_n$ și să studiem variația uneia dintre ele atunci când w_r crește cu unitatea, ceilalți w rămânând constanți. Variabila x_r trebuie să descrie o oscilație completă, căci altfel din (36) ar rezulta că w_r nu a crescut cu unitatea. Din contră, orice alt x_s cu $s \neq r$ nu poate descrie o oscilație completă, deoarece din (36) ar rezulta că w_s a crescut cu o unitate, deci nu a rămas constant. Prin urmare coordonatele x sunt funcții periodice cu perioada 1 dată de fiecare w_r . Deasemenea, când w_r crește cu o unitate, celelalte variabile unghiulare rămânând constante, singurul termen din (33) care variază e S_r și el crește totuși cu J_r .

Prin urmare funcțiunea $S' = S - \sum J_k w_k$ nu suferă nici o variație, căci variația termenului substractiv $J_r w_r$ compensează variația lui S . Cele două condiții 1° și 2° sunt deci satisfăcute.

Pentru a răspunde la întrebarea (B), să presupunem că ecuația lui Hamilton - Jacobi (25) ar mai admite o integrală completă $\bar{S}(x_1, \dots, x_n, \bar{J}_1, \dots, \bar{J}_n)$ depinzând de parametri $\bar{J}_1, \dots, \bar{J}_n$ care să aibă proprietățile 1° și 2°. Variabilele unghiulare corespunzătoare sunt date de expresii analoage cu (26) :

$$\bar{w}_i = \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{J}_i} \quad (37)$$

Pentru amândouă integralele prime, impulsurile sunt date de

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial x_i} = \frac{\partial \bar{S}}{\partial x_i}$$

derivatele parțiale fiind calculate respectiv în ipoteza că parametrii J sau $\bar{J}$ sunt constanți.

Atât trecerea dela variabilele x, p la variabilele w, J cât și aceea dela aceleași variabile primitive x, p la noile vari-

bile $\bar{w}, \bar{j}$ constituie câte o transformare canonică. Eliminând variabilele primitive x, p , obținem o trecere directă de la variabilele w, j la variabilele $\bar{w}, \bar{j}$; ea este tot o transformare canonică, deoarece în ambele sisteme de variabile ecuațiile de mișcare au forma canonică. Fie F funcțiunea generatoare a acestei transformări; ea depinde de vechile variabile de poziție w și de noile variabile de impuls $\bar{j}$, iar formulele de transformare sunt date de ecuațiile (vezi ec.(39), (40), cap. precedent)

$$\bar{w}_i = \frac{\partial F(w_1, \dots, w_n, \bar{j}_1, \dots, \bar{j}_n)}{\partial \bar{j}_i} \quad ; \quad \bar{j}_i = \frac{\partial F(w_1, \dots, w_n, \bar{j}_1, \dots, \bar{j}_n)}{\partial w_i} \quad (38)$$

Să studiem primul grup de ecuații din acest sistem, punând

$$\bar{w}_i = \frac{\partial F}{\partial \bar{j}_i} = f_i(w, \bar{j})$$

Dacă dăm uneia dintre variabilele w din membrul al doilea, fie w_k , o creștere egală cu unitatea, conform condiției 1^o variabilele x și p iau aceeași valoare; rezultă atunci din condiția 1^o aplicată variabilelor $\bar{w}$ că acestea trebuie să varieze cu un multiplu al perioadei, adică cu un întreg N_{ik} :

$$(\bar{w}_i)_{w_k \rightarrow w_k + 1} = f_i(w_1, \dots, w_k + 1, \dots, w_n; \bar{j}) - f_i(w_1, \dots, w_k, \dots, w_n; \bar{j}) = N_{ik}$$

De aci rezultă că funcțiunile

$$P_i = f_i(w, \bar{j}) - \sum_{k=1}^n N_{ik} w_k$$

nu variază când o oarecare dintre variabilele w_k crește cu o unitate, deci că aceste funcțiuni sunt periodice cu perioada 1 față de fiecare dintre variabilele w ; putem scrie deci

$$\bar{w}_i = f_i(w, \bar{j}) = \sum_{k=1}^n N_{ik} w_k + P_i(w, \bar{j}) \quad (39)$$

Acste ecuații pot fi rezolvate în raport cu variabilele w . Un raționament identic cu cel precedent ne arată că soluția trebuie să fie de forma

$$w_k = \sum_{\ell=1}^n \bar{N}_{k\ell} \bar{w}_\ell + \bar{P}_k(\bar{w}, \bar{J})$$

unde $\bar{N}_{k\ell}$ sunt niște numere întregi iar funcțiunile $\bar{P}_k$ sunt periodice cu perioada 1 față de fiecare variabilă $\bar{w}$. Introducând aceste expresii în (39), trebuie să obținem o identitate în $\bar{w}$:

$$\bar{w}_i = \sum_k \sum_\ell N_{ik} \bar{N}_{k\ell} \bar{w}_\ell + f_i(\bar{w}, \bar{J}, \bar{J})$$

Funcțiunile compuse $f_i(\bar{w}, \bar{J}, \bar{J})$ sunt periodice în $\bar{w}$. Pentru ca membrul al doilea al identității să fie linear în $\bar{w}$, trebuie ca aceste funcțiuni periodice să fie lineare. Dar o funcțiune periodică nu poate fi lineară decât dacă se reduce la o constantă. Dar, membrul întâi fiind omogen în $\bar{w}$, aceste constante trebuie să fie nule. Identitatea se reduce la

$$\bar{w}_i = \sum_k \sum_\ell N_{ik} \bar{N}_{k\ell} \bar{w}_\ell.$$

Egalând coeficienții lui $\bar{w}_\ell$ în ambii membri, obținem condiția

$$\sum_k N_{ik} \bar{N}_{k\ell} = \delta_{i\ell}$$

Notând cu Δ determinantul coeficienților N_{ik} și cu $\bar{\Delta}$ acel al coeficienților $\bar{N}_{k\ell}$, rezultă din relația de mai sus că

$$\Delta \cdot \bar{\Delta} = 1$$

Atât determinantul Δ cât și $\bar{\Delta}$ au valori întregi, căci toate elementele lor sunt întregi. Produsul a două numere întregi nu poate fi unitatea decât dacă aceste numere sunt ambele egale cu ± 1 . Prin urmare în ecuațiile (39) determinantul coeficienților are valoarea ± 1 :

$$\Delta = \pm 1$$

(40)

Să folosim acum faptul că variabilele de acțiune $\bar{J}$ și $\bar{J}$ sunt constante în timp, iar variabilele unghiulare $\bar{w}$ și $\bar{w}$

sunt funcțiuni lineare de timp; mai precis, avem

$$w_k = v_k t + \delta_k \quad \left(v_k = \frac{\partial E}{\partial J_k}, \quad \delta_k = \text{const} \right)$$

Introducând aceste expresii în (39), căpătăm :

$$\bar{w}_i = \sum_k N_{ik} (v_k t + \delta_k) + P_i (w_1 + \delta_1, \dots, w_n + \delta_n)$$

Să presupunem că am dezvoltat în serie Fourier multiplă funcțiunea periodică P_i ; ea apare ca o sumă de termeni de formă

$$\text{const.} \cdot e^{2\pi i (x_1 n_1 + \dots + x_n n_n)} \quad (41)$$

unde coeficienții $x_1, \dots, x_n$ sunt întregi pozitivi sau negativi. Înlocuind valorile lui w_k în funcție de timp obținem termeni de formă

$$\text{const.} \cdot e^{2\pi i (v_1 n_1 + \dots + v_n n_n) t + 2\pi i (x_1 \delta_1 + \dots + x_n \delta_n)}$$

Dar o astfel de sumă nu poate fi funcțiune lineară de timp decât dacă fiecare termen este constant în timp. Această condiție nu este îndeplinită pentru termenul (41) decât în cazul când sau factorul constant e nul, sau coeficientul lui t dela exponent e nul :

$$x_1 n_1 + \dots + x_n n_n = 0 \quad (42)$$

Pe baza acestei constatări, sistemele mecanice multiple periodice se împart în două categorii : 1°. sisteme nedegenerate care au proprietatea de a nu admite nici o relație lineară cu coeficienți întregi între frecvențele lor fundamentale, de tipul relației (42), decât cea pentru care toți coeficienții sunt nuli ; 2°. sisteme degenerate, care admit una sau mai multe astfel de relații lineare independente cu coeficienți diferiți de zero. În special, sistemele periodice admit $n-1$ astfel de relații, așa cum rezultă din ecuațiile (32) prin eliminarea lui v .

Ne vom ocupa întâi de sistemele nedegenerate. Concluzia raționamentului nostru este că seriile Fourier P_i se reduc la

membru constant, independent de variabilele unghiulare, având în vedere primele ecuații (38),

$$\bar{w}_i = \sum_k N_{ik} w_k + P_i(\bar{J}) = \frac{\partial F(w, \bar{J})}{\partial \bar{J}_i}$$

Derivând în raport cu $\bar{J}_k$ această egalitate, obținem

$$\frac{\partial P_i}{\partial \bar{J}_k} = \frac{\partial^2 F}{\partial \bar{J}_i \partial \bar{J}_k},$$

Membrul al doilea fiind simetric față de indicii i și k trebuie să avem

$$\frac{\partial P_i}{\partial \bar{J}_k} = \frac{\partial P_k}{\partial \bar{J}_i},$$

ceea ce ne permite să afirmăm că funcțiunile P_i sunt derivatele parțiale ale unei funcțiuni $\mathcal{P}(\bar{J})$:

$$P_i(\bar{J}) = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \bar{J}_i}$$

Dacă formăm diferențiala totală a funcțiunii F menținând constante mărimile w , obținem

$$dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial \bar{J}_i} d\bar{J}_i = \sum_i \bar{w}_i d\bar{J}_i = \sum_i \sum_k N_{ik} w_k d\bar{J}_i + \sum_i P_i d\bar{J}_i = \sum_i \sum_k N_{ik} w_k d\bar{J}_i + \sum_i P_i d\bar{J}_i$$

Prin integrare se deduce

$$F = \sum_i \sum_k N_{ik} w_k \bar{J}_i + \mathcal{P}(\bar{J}) + Q(w) \quad (43)$$

unde se introduce aditiv mărimea arbitrară Q , care e constantă față de $\bar{J}_1, \dots, \bar{J}_n$ dar poate, a priori, depinde de variabilele w . Putem folosi acum al doilea grup al sistemului (38):

$$\bar{J}_k = \frac{\partial F}{\partial w_k} = \sum_i N_{ik} \bar{J}_i + \frac{\partial Q(w)}{\partial w_k}$$

Să folosim condiția 2^o impusă sistemelor multiplu periodice, anume aceea că funcțiunile $S' = S - \sum_k \bar{J}_k w_k$, respectiv

$\bar{S}' = \bar{S} - \sum_k \bar{J}_k \bar{w}_k$, sunt funcțiuni periodice cu perioada 1 față de

fiecare variabilă w , respectiv $\bar{w}$. Formând diferențialele totale ale acestor funcțiuni, obținem :

$$\begin{aligned} dS' &= \sum \frac{\partial S}{\partial x_r} dx_r + \sum \frac{\partial S}{\partial \bar{J}_r} d\bar{J}_r - \sum \bar{J}_r dw_r - \sum w_r d\bar{J}_r \\ &= \sum p_r dx_r + \sum w_r d\bar{J}_r - \sum w_r d\bar{J}_r - \sum \bar{J}_r dw_r \\ &= \sum p_r dx_r - \sum \bar{J}_r dw_r \end{aligned}$$

La fel :

$$d\bar{S}' = \sum p_r dx_r - \sum \bar{J}_r d\bar{w}_r$$

iar prin diferență

$$d(\bar{S}' - S) = \sum \bar{J}_r dw_r - \sum \bar{J}_r d\bar{w}_r = \sum \bar{J}_r dw_r + \sum \bar{w}_r d\bar{J}_r - d \sum \bar{J}_r \bar{w}_r$$

Utilizând relațiile (38), ecuația devine

$$\begin{aligned} d(\bar{S}' - S) &= \sum \frac{\partial F}{\partial w_r} dw_r + \sum \frac{\partial F}{\partial \bar{J}_r} d\bar{J}_r - d \sum \bar{J}_r \frac{\partial F}{\partial \bar{J}_r} \\ &= d \left(F - \sum \bar{J}_r \frac{\partial F}{\partial \bar{J}_r} \right) \end{aligned}$$

de unde rezultă că

$$\bar{S}' - S = F - \sum \bar{J}_r \frac{\partial F}{\partial \bar{J}_r} + \text{const}$$

Funcțiunile $\bar{S}'$ și S' fiind periodice, trebuie ca și membrul al doilea să fie periodic. Putem construi acest membru al doilea cu ajutorul expresiei (43) pentru F :

$$\begin{aligned} F &= \sum \bar{J}_i \frac{\partial F}{\partial \bar{J}_i} = \sum N_{ik} w_k \bar{J}_i + P(\bar{J}) + Q(w) \\ &- \sum_i \bar{J}_i \left(\sum_k N_{ik} w_k + \frac{\partial P}{\partial \bar{J}_i} \right) = Q(w) + P(\bar{J}) - \sum \bar{J}_i \frac{\partial P}{\partial \bar{J}_i} \end{aligned}$$

Singurul termen care depinde de variabilele w este $Q(w)$, deci el trebuie să fie periodic cu perioada 1 față de fiecare variabilă w și poate fi dezvoltat în serie Fourier multiplă. Atunci derivatele $\frac{\partial Q}{\partial w_k}$, care apar în membrul al doilea al egalităților (44) sunt și ele serii Fourier, dar fără termen constant, deci acestea dispar prin derivare.

Pentru a face ultimul pas în șirul nostru de concluzii, vom folosi proprietatea variabilelor de acțiune de a fi constante față de timp. Introducând expresiile variabilelor în funcțiune de timp în membrul al doilea al relațiilor (44), derivatele $\frac{\partial Q}{\partial w_k}$ devin sume de termeni de formă (41). Dar am văzut că, pentru sistemele nedegenerate, o astfel de sumă nu poate fi independentă de timp decât dacă se reduce la termenul cu $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n = 0$, iar acest termen e nul pentru $\frac{\partial Q}{\partial w_k}$. Deci

$$\frac{\partial Q}{\partial w_k} = 0, \quad Q = \text{const}$$

și, neglijând constanta aditivă Q , fără importanță pentru funcția generatoare F a transformării, aceasta se reduce la

$$F = \sum_i \sum_k N_{ik} w_k \bar{J}_i + P(\bar{J})$$

iar relațiile dintre vechile și noile variabile unghiulare și de acțiune iau forma definitivă

$$\bar{w}_i = \sum_k N_{ik} w_k + \frac{\partial P(\bar{J})}{\partial \bar{J}_i}, \quad \bar{J}_k = \sum_i N_{ik} \bar{J}_i \quad (45)$$

Reciproc, se verifică imediat că o astfel de transformare satisface condițiunile 1^o) și 2^o), deci variabilele $\bar{w}$ și $\bar{J}$ pot fi considerate ca variabile unghiulare și de acțiune pentru sistemul mecanic considerat.

În rezumat, putem enunța următoarea propoziție :

Dacă un sistem multiplu - periodic este nedegenerat, variabilele de acțiune $\bar{J}$ nu sunt definite decât până la o transformare lineară și omogenă cu coeficienți întregi și cu determinant egal cu ± 1 .

Observăm că la o astfel de transformare, frecvențele fundamentale se transformă și ele după legea

$$\bar{V}_i = \frac{d\bar{w}_i}{dt} = \sum_k N_{ik} \frac{dw_k}{dt} = \sum_k N_{ik} \omega_k \quad (46)$$

Sisteme degenerate. Să presupunem întâi că există o singură relație de comensurabilitate între frecvențele fundamentale ale sistemului, adică o relație lineară de forma

$$N_1 \omega_1 + N_2 \omega_2 + \dots + N_n \omega_n = 0 \quad (47)$$

unde întregii N_i nu sunt toți nuli, dar sunt primi între ei. Evident că vom putea face totdeauna o schimbare de variabile de tipul (51), căci ea nu înfrânge condițiile 1° și 2°. În special, să ne alegem coeficienții întregi ai transformării astfel încât ultima linie a tabloului lor să coincidă cu coeficienții relației (47):

$$N_{n1} = N_1; \quad N_{n2} = N_2; \quad \dots \quad N_{nn} = N_n$$

Se poate demonstra că o astfel de alegere e totdeauna posibilă. Atunci ultima relație (46) ne dă, ținând seama de (47):

$$\frac{\partial E}{\partial \bar{w}_n} = \bar{V}_n = \sum_k N_{nk} \omega_k = \sum_k N_k \omega_k = 0$$

Aceasta se exprimă în modul următor: putem alege variabilele de acțiune astfel, încât energia să nu depindă de una dintre ele, de exemplu de ultima: frecvența fundamentală corespunzătoare e nulă, deci variabila unghiulară a mișcării. Intre celelalte $n-1$ frecvențe fundamentale nu pot exista relații de comensurabilitate, căci aceasta ar implica existența altor relații de forma (47), contrazicând ipotezei că există una singură. Deci $\bar{w}_n$ e singura constantă auxiliară.

Să admitem că dela început alegerea variabilelor J și w a fost făcută astfel încât energia să nu depindă de J_n și deci w_n să fie constant. Urmărind pas cu pas raționamentul făcut în cazul sistemelor nedegenerate, constatăm că următoarele concluzii trebuiesc modificate: Funcțiunile $\mathcal{R}$, care în cazul absenței degenerescenței trebuiau să fie independente de $w_1, \dots, w_n$ pot acum depinde periodic de constanta auxiliară w_n , deci și funcțiu-

nea $\mathcal{P}$ poate depinde de w_n . Deasemenea Q nu mai este obligat să
 independent de $w_1, \dots, w_n$ ci poate depinde periodic de w_n .
 Funcțiunea generatoare a transformării se scrie

$$F = \sum_i \sum_k N_{ik} w_k \bar{J}_i + \mathcal{P}(\bar{J}, w_n) + Q(w_n)$$

Vom cere ca și în noile variabile energia să nu depindă de
 $\bar{J}_n$, deci variabila $\bar{w}_n$ să fie constantă auxiliară. Dar

$$\bar{w}_n = \frac{\partial F}{\partial \bar{J}_n} = \sum_k N_{nk} w_k + \frac{\partial \mathcal{P}(\bar{J}, w_n)}{\partial \bar{J}_n} = \text{const}$$

deducem

$$\frac{d\bar{w}_n}{dt} = \bar{v}_n = \sum_{k=1}^n N_{nk} v_k = 0$$

Dar în suma asupra frecvențelor fundamentale, ultimul ter-
 men se anulează, cîci $v_n = 0$. Rezultă că

$$\sum_{k=1}^{n-1} N_{nk} v_k = 0$$

Dar cum, prin ipoteză, nu putem avea astfel de relații de
 comensurabilitate între frecvențele $v_1, \dots, v_{n-1}$; trebuie ca

$$N_{n1} = N_{n2} = \dots = N_{n,n-1} = 0$$

Considerăm acum formulele de transformare pentru variabile
 le de acțiune :

$$J_k = \frac{\partial F}{\partial w_k}$$

Deci $k = 1, 2, \dots, n-1$, avem

$$J_k = \sum_{i=1}^n N_{ik} \bar{J}_i$$

unde ultimul termen, cel care corespunde lui $i = n$, se anulează,
 cîci $N_{nk} = 0$ pentru $k = 1, \dots, n-1$; deci

$$J_k = \sum_{i=1}^{n-1} N_{ik} \bar{J}_i \quad (k = 1, \dots, n-1)$$

(48)

$$J_n = \sum_{i=1}^n N_{in} \bar{J}_i + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial w_n} + \frac{\partial Q}{\partial w_n}$$

Vom numi variabilele de acțiune $J_1, \dots, J_{n-1}$, care intră efectiv în expresia energiei, "variabile de acțiune proprii". Ecuațiile (48) arată că ele sunt definite până la o substituție liniară cu coeficienți întregi, dar că variabila de acțiune improprie J_n e într-o largă măsură arbitrară oăci în transformările ei poate intra constanta auxiliară w_n .

Dacă există $n-m$ relații de comensurabilitate independente de forma (47), putem anula $n-m$ frecvențe fundamentale, deci energia nu e funcțiune decât de m variabile de acțiune proprii, care în mod analog sunt definite până la o substituție liniară cu coeficienți întregi; celelalte $n-m$ variabile de acțiune sunt arbitrare într-o mult mai largă măsură. În special, dacă sistemul e pur periodic, există cele $n-1$ relații de comensurabilitate (32) și sistemul nu e decât o singură frecvență fundamentală; energia depinde de o singură variabilă de acțiune proprie, care e perfect definită. Ea e evident egală cu creșterea acțiunii pentru o perioadă a mișcării :

$$J = \Delta S = \oint \sum p_i dx_i$$

C a p i t o l u l I I I

CUANTIFICAREA SISTEMELOR MECANICE SIMPLU

SI MULTIPLU PERIODICE

§ 8.- Introducere. Principiul de corespondență

Interpretarea teoretică a fenomenelor fizice la scară atomică au ca punct de plecare cele două postulate fundamentale ale lui Bohr . Aceste două postulate nu constituie însă o fundație suficientă pentru construirea sistematică, deductivă, a teoriei atomice. În adevăr, fiind dat un sistem atomic de o structură cunoscută, adică fiind cunoscute particulele elementare care alcătuiesc sistemul și forțele care se exercită între aceste particule cele două postulate nu ne dau nici un procedeu pentru a determina proprietățile stărilor staționare a căror existență e afirmată de primul postulat, în special nu rezultă nici un procedeu pentru aflarea energiilor $E_1, E_2, \dots, E_n$ ale acestor stări. Iar dacă presupunem că energiile au fost găsite pe cale experimentală, postulatul al doilea ne permite să determinăm numai frecvența radiației emise, dar nu spune cu privire la intensitatea sau starea de polarizare a acelei radiații. Cele două postulate constituie deci un fel de cadru al unei teorii, rămânând ca în interiorul acestui cadru să umplem golurile prin legi de natură specială.

În acest capitol vom arăta cum se pot găsi astfel de legi, care să dea cel puțin o soluție provizorie problemelor rămase fără răspuns prin simpla formulare a celor două postulate fundamentale. Ideia călăuzitoare în această cercetare este de a folosi la maximum metodele și rezultatele fizicii clasice. Știm că în principiu aceste legi sunt în contradicție cu rezultatele experimentale condensate în cele două postulate, deci că ele nu pot fi aplicate riguros fenomenelor la scară atomică. Pe de altă parte nenumărate experiențe dovedesc valabilitatea legilor clasice atunci când sunt aplicate interpretării fenomenelor macroscopice. Mecanica analitică ne arată în mod destul de precis care e frontiera dintre domeniul în care e

valabilă fizica clasică și cel în care apar trăsăturile specifice ale fizicii atomice. În adevăr, aceste trăsături specifice sunt caracterizate prin apariția constantei h a lui Planck, de dimensiunile unei acțiuni. În sistemul de unități c.g.s., adaptat pentru teritoriul la scară macroscopică, această constantă are valoarea numerică extrem de mică de $6,6 \times 10^{-27}$ ergi $\times$ secunde.

Un fenomen ascultă de legile clasice dacă mărimile de tip unei acțiuni, care intervin în acest fenomen, sunt mari față de h . În special, dacă avem de a face cu un sistem simplu sau multiplu periodic, legile mecanice clasice studiate în capitoul precedent sunt sigur valabile dacă variabilele de acțiune J au valori mari față de h .

O primă condiție pe care trebuie să o satisfacă legile cuantice pe care le căutăm e deci următoarea: aceste legi trebuie să conducă la rezultate care tind asimptotic către cele clasice atunci când mărimile de tipul unei acțiuni devin mari față de constanta lui Planck. Această condiție poartă numele de principiu de corespondență a lui Bohr, deoarece fiecărui rezultat al legilor cuantice îi putem face să corespundă asimptotic un rezultat dedus din aplicarea legilor clasice.

Formulat însă ca mai sus, principiu de corespondență e de puțin folos, căci presupune cunoașterea a priori a legilor cuantice și permite numai a posteriori o verificare a corespondenței asimptotice. El nu devine cu adevărat util decât dacă îi inversăm enunțul: din anumite rezultate clasice, presupuse cunoscute, variabile asimptotic, putem, printr-o extrapolare convenabilă, să aflăm legi cuantice exacte. Această formulare e numită tot principiu de corespondență, deși nu este vorba de un principiu în sensul în care acest cuvânt se întrebuintează în celelalte capitole ale fizicii. De obicei prin termenul de principiu se înțelege un enunț din care se pot trage concluzii prin raționament logic; în cazul principiului de corespondență nu avem de a face cu un astfel de enunț, căci nu ni se arată, care anume rezultate practice se pot extrapola la domeniul acțiunilor de mărime comparabilă cu h și cum trebuie făcută această extrapolare. Rămâne ca intuiția cercetătorului condusă de rezultatele experimentale, să facă alegerea cea mai potrivită.

§ 9.- Principiul invarianței adiabatică. Vom începe prin a semnală un caz în care sigur o extrapolare a legilor clasice nu e posibilă : e vorba de procesul de tranziție a unui sistem atomic dintr'o stare staționară în alta, sub influența unui câmp de radiație sau a ciocnirilor cu alte particule atomice. Acest proces discontinuu este atât de străin de toate concepțiile fizicii clasice, încât nu putem imagina un mecanism clasic prin care el să poată fi descris. Observăm că, în ambele cazuri, tranziția discontinuă se produce sub acțiunea unui câmp de forțe care variază foarte repede în timp. În primul caz forța este cea exercitată de câmpurile electrice și magnetice ale radiației, care oscilează cu o frecvență foarte ridicată, în al doilea de forțele de interacțiune dintre sistemele care se ciocnesc, forțe care variază foarte repede, deoarece viteza relativă a acestor sisteme trebuie să fie destul de mare pentru ca la ciocnire procesul de tranziție dintr'o stare staționară în alta să aibă loc.

Putem însă modifica energia unui sistem și prin intervenția din exterior care variază încet în timp. Experiența arată că în acest caz sistemul nu suferă tranziții cuantice dintr'o stare în alta, ci variază continuu ; sistemul rămânând mereu în aceeași stare cuantică. Un exemplu de astfel de intervenție care modifică energia unui sistem este acela de a supune sistemul unui câmp electric sau magnetic extrem de încet variabil. Experiența arată că liniile spectrale emise de sistem sunt modificate sub acțiunea acestor câmpuri, deci, conform postulatului al doilea al lui Bohr, trebuie să se modifice și energiile stărilor staționare. Variind încet câmpul aplicat, liniile spectrale se deplasează continuu și tind către liniile nemodificate atunci când câmpul tinde către zero.

Este natural să încercăm să explicăm clasic această variație continuă a stărilor staționare. Vom admite deci, cel puțin provizoriu, că într'o stare staționară mișcările interne ale sistemului pot fi descrise clasic. Să presupunem că am numerotat într'o ordine oarecare girul stărilor staționare, caracterizând fiecare astfel de stare printr'unul sau mai multe numere întregi, pe care le vom numi "numere cuantice". Modificând printr'o intervenție exterioară suficient de lentă mișcările sistemului, proprietățile stărilor

staționare vor varia continuu. Dar numerele quantice întregi nu pot suferi variații continue. Ele trebuie deci să rămână constante. Printr'o analogie cu terminologia din termodinamică, o transformare extrem de lentă a unui sistem mecanic a fost numită o transformare adiabatică, iar o mărime care nu variază într'o astfel de transformare se numește un invariant adiabatic. Raționamentul nostru ne conduce la concluzia că numerele quantice prin care am caracterizat stările staționare ale unui sistem atomic sunt astfel de invariante adiabatice. Dacă ipoteza valabilității mecanicii clasice pentru descrierea mișcărilor într'o stare staționară e realizată, trebuie să admitem că numerele quantice sunt direct legate de anumite mărimi mecanice ale sistemului, și că aceste mărimi sunt și ele invariante adiabatice. Prima problemă pe care o avem de rezolvat este deci de a găsi astfel de invariante adiabatice ai mișcărilor clasice.

§ 10.- Invarianta adiabatică a variabilei de acțiune pentru sisteme cu un grad de libertate

În cazul sistemelor periodice cu un grad de libertate problema găsirii invariantelor adiabatice e deosebit de simplă. Să presupunem că cele două variabile canonice sunt x și p , iar că funcțiunea hamiltoniană depinde de un parametru λ care variază foarte încet în timp. Pentru orice valoare constantă dată lui λ vom presupune că mișcarea e periodică, de tipul celor discutate în capitolul precedent; pentru a avea un caz precis, vom presupune că e vorba de o oscilație, deci curbele $H(x, p, \lambda) = E$ sunt niște ovale pentru orice valori ale lui λ și E , alese în anumite intervale. Dacă λ variază în timp, energia nu mai este constantă, iar variația ei este dată de ecuația

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial H}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial H}{\partial \lambda} \dot{\lambda} = \frac{\partial H}{\partial \lambda} \dot{\lambda} \quad (1)$$

deoarece primii doi termeni se compensează atunci când înlocuim $\dot{x}$ și $\dot{p}$ prin valorile deduse din ecuațiile canonice. Condițiunea de adiabatică a variației lui λ poate fi formulată în modul

următor : într'un interval de timp dela t_1 până la t_2 , presupunem lung față de perioada mișcării, λ variază cu cantitatea foarte mică $\delta\lambda$. Pentru simplitate vom presupune că această variație este uniformă, deci $\dot{\lambda} = \frac{\delta\lambda}{t_2-t_1}$. Variația δE a energiei, care și ea e foarte mică se obține integrând în timp ecuația (1) dela t_1 la t_2 :

$$\delta E = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dE}{dt} dt = \frac{\delta\lambda}{t_2-t_1} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial H}{\partial \lambda} dt \quad (2)$$

În integrale din membrul al doilea al ecuației (2), trebuie presupus că $\frac{\partial H}{\partial \lambda}$ este exprimat în funcțiune de timp înlocuind pe x , p , λ prin expresiunile lor în funcțiune de timp. Dar deoarece λ variază extrem de puțin în intervalul t_1, t_2 , putem neglija variația sa și putem calcula integrala ca și cum λ ar fi constant. Atunci integrala împărțită prin t_2-t_1 nu este altceva decât valoarea mijlocie a lui $\frac{\partial H}{\partial \lambda}$ pe intervalul de timp considerat. Dar deoarece acest interval este lung față de perioada mișcării, valoarea mijlocie coincide practic cu valoarea mijlocie pentru o perioadă T . Avem în definitiv în cazul transformării adiabatică următoarea relație între variația energiei și variația parametrului λ :

$$\delta E = \delta\lambda \frac{1}{T} \oint \frac{\partial H}{\partial \lambda} dt \quad (3)$$

Înmulțind ambii membri cu perioada $T = \oint dt$, putem scrie

$$\oint (\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta\lambda) dt = 0 \quad (4)$$

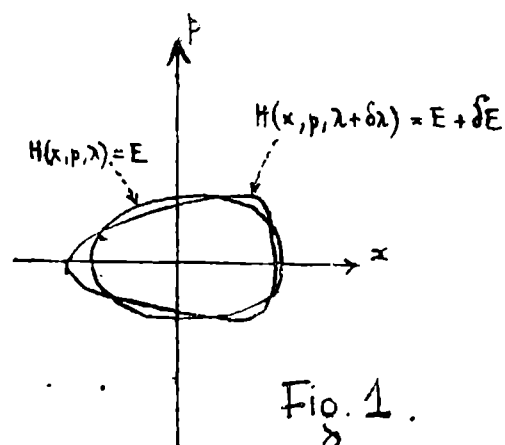
Primiul membru al acestei ecuații nu este însă altceva decât variația integralai $\oint p dx$, adică variația variabilei de acțiune J .

Ca să punem în evidență acest fapt, să înlocuim variabila de integrare t prin arcuul de curbă s de-a lungul ovalului de cur-

și $H(x, p, \lambda) = E$:

$$ds = \sqrt{dx^2 + dp^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)^2} \cdot d\lambda$$

sau $d\lambda = \frac{ds}{|\text{grad } H|}$



Ecuația (4) se scrie :

$$\oint \frac{\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda}{|\text{grad } H|} ds = 0 \quad (5)$$

Dar cantitatea de integrat nu e altceva decât distanța normală Δ între cele două ovale infinit vecine $H(x, p, \lambda) = E$ și $H(x, p, \lambda + \delta\lambda) = E + \delta E$

Ultima ecuație se mai poate scrie $H(x, p, \lambda) + \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda = E + \delta E$ sau $H(x, p, \lambda) = E + \delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda$. În adevăr, cosinii directori ai normalei sunt $\alpha = \frac{\partial H / \partial x}{|\text{grad } H|}$ și $\beta = \frac{\partial H / \partial p}{|\text{grad } H|}$, deci o deplasare cu cantitatea Δ de-a lungul normalei, pornind de la un punct x, p situat pe primul oval, ne duce la un punct de coordonate $x + \alpha \Delta, p + \beta \Delta$, care trebuie să fie situat pe al doilea oval, deci

$$H(x + \alpha \Delta, p + \beta \Delta, \lambda) = H(x, p, \lambda) + \Delta \left(\alpha \frac{\partial H}{\partial x} + \beta \frac{\partial H}{\partial p} \right) = E + \delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda$$

De aci rezultă că

$$\Delta = \frac{\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda}{\alpha \frac{\partial H}{\partial x} + \beta \frac{\partial H}{\partial p}} = \frac{\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda}{|\text{grad } H|}$$

Ecuația (5) se mai poate scrie :

$$\oint \Delta ds = 0$$

unde membrul întâi reprezintă variația ariei domeniului cuprins în

interiorul ovalului, adică variația $\oint J$ a variabilei de acțiune J . Prin urmare, dacă condițiunea de adiabatică este satisfăcută, variabila de acțiune are o variație nulă, adică este invariantă.

Această proprietate are consecințe extrem de importante pentru problema care ne preocupă. În adevăr să presupunem că printr-o transformare adiabatică putem transforma potențialul $V(x)$ sub acțiunea căruia oscilează sistemul în forma parabolică, corespunzătoare din cazul oscilației armonice. Ovalurile se vor transforma în elipsele studiate la capitolul precedent și oscilația inițială se va transforma într-o oscilație armonică. În tot lungul acestei transformări, variabila de acțiune J rămâne invariantă. Dar legile de cuantificare ale oscilatorului armonic ne sunt cunoscute: știim că valorile energiilor stărilor staționare formează o progresie aritmetică cu rația $h\nu$:

$$E_n = E_0 + h\nu n$$

Pe de altă parte știm că relația dintre energie și variabila de acțiune J se reduce în cazul oscilației armonice la

$J = \frac{E}{\nu}$, deci stările staționare cuantice sunt caracterizate prin următoarele valori ale acestei variabile:

$$J_n = \frac{E_0 + h\nu n}{\nu} = \frac{E_0}{\nu} + h n = J_0 + h n \quad (6)$$

prin urmare ele formează o progresie aritmetică cu rația h . Din cauza invarianței adiabatică a lui J , acest rezultat trebuie să fie valabil și pentru oscilația inițială, anarmonică. Condiția de cuantificare (6) are deci un caracter general și vom postula valabilitatea ei pentru orice sistem periodic cu un grad de libertate. Cu ajutorul ei putem determina nivelele de energie pentru orice astfel de sistem: e suficient să exprimăm energia cu ajutorul variabilei de acțiune după legile mecanicii clasice, apoi să considerăm că stări staționare în sensul postulatului întâi al lui Bohr acele stări care satisfac condițiunii (6).

§ 11. - Principiul de corespondență pentru un grad de li-
bertate. Condiția de cuantificare (6) a variabilei de acțiune, dându-ne posibilitatea să determinăm nivelele de energie ale sistemului, ne permite să aflăm și frecvențele spectrale emise sau absorbite de acest sistem; postulatul al doilea al lui Bohr ne spune atunci că frecvențele sunt date în teoria cuantelor de expresia

$$\nu_{qn} = \frac{E_n - E_n'}{h}$$

Vom arăta că frecvențele astfel calculate satisfac principiul de corespondență, deci că la limite unor acțiuni mari față de h , ele coincid cu frecvențele clasice. În adăvăr, avem $E_n = E(J_n)$ deci

$$\nu_{qn} = \frac{E(J_n) - E(J_n')}{h}$$

unde

$$J_n = J_0 + h \cdot n$$

Presupunând că variabilele J au valori mari față de h , deci că n și n' sunt numere mari, dar că diferența între ele e mică, diferența energiilor poate fi înlocuită prin diferențiala

$$\nu_{qn} \approx \frac{1}{h} \left(\frac{dE}{dJ} \right) \cdot \Delta J = \left(\frac{dE}{dJ} \right)_{J=J_n} \cdot \frac{h(n-n')}{h} = (n-n') \cdot \nu_{cl} \quad (7)$$

unde prin $\nu_{cl} = \left(\frac{dE}{dJ} \right)_{J=J_n}$ înțelegem frecvența mecanică dată de legile clasice pentru mișcarea care corespunde valorii J_n a variabilei de acțiune. Teoria emisieii undelor electromagnetice de către un sistem oscilant de sarcini electrice ne spune că frecvența acestor unde este egală cu frecvența mecanică sau cu un multiplu întreg al acestei frecvențe fundamentale. Relația asimptotică (7) ne spune că frecvențele cuantice date de postulatul al doilea tind către aceste valori clasice și precizează că diferența numerelor cuantice

n și n' ale celor două stări între care se face tranziția corespunde cu ordinul armonicii clasice. Reciproc s'ar putea folosi relația (7), postulată ca valabilă pe baza principiului de corespondență

ta, pentru a ajunge la relațiile de cuantificare (6).

Bohr a căutat să extindă corespondența (7) dintre frecvențe și la intensitățile radiației emise. Extrapolarea intensităților clasice la numere cuantice mici prezintă însă dificultăți deosebite, de care ne vom ocupa într-un capitol ulterior. Într-un singur caz această extrapolare se poate face fără ambiguități: e cazul oscilatorului armonic. Dacă o oscilație armonică apar cu o intensitate identică nulă, adică nulă oricare ar fi valoarea lui J , pentru oscilația care să răscăte emisia. Atunci putem trage concluzia că intensitatea cuantică corespunzătoare acestor armonice este și ea nulă, deci tranzițiile pentru care diferența $n - n'$ are acea valoare care corespunde ordinului armonice clasice sunt interzise. Se obțin astfel așa numitele "reguli de selecție" pentru numărul cuantic n .

Un exemplu de astfel de reguli de selecție ne e dat de oscilatorul armonic. În acest caz momentul electric dezvoltat în serie Fourier nu conține decât termenul fundamental, toate armonicele superioare având o amplitudine, deci și o intensitate, nulă. Rezultă cuantic că orice tranziție între două nivele ale căror numere cuantice n diferă prin mai mult de o unitate sunt interzise în teoria cuantică. Regula de selecție se formulează deci: $\Delta n = \pm 1$. Singura radiație pe care o poate emite sau absorbi un oscilator armonic în teoria cuantelor este deci radiația având o frecvență egală cu frecvența lui mecanică, deoarece

$$\nu_{\text{radiație}} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h \nu_{\text{mec}} \Delta n}{h} = \nu_{\text{mec}} \Delta n = \nu_{\text{mec}}$$

Oscilatorul cuantic se comportă din acest punct de vedere exact ca un oscilator clasic.

§ 12.- Sisteme periodice și multiplu - periodice cu mai multe grade de libertate. Rezultatele discutate în paragraful precedent se pot generaliza la sisteme multiplu - periodice. Se poate dovedi că variabilele de acțiune proprii $J_1, \dots, J_n$ sunt invariante adiabactice, dar că cele improprii nu au această proprietate. Demonstrația nu e atât de simplă ca în cazul sistemelor cu un grad de libertate, deoarece nu este suficient să folosim principiul conservării energiei. Trebuiesc scrise ecuațiile corecte de variație a lor

J în timp, atunci când parametrul λ variază, și arătat că în cazul limită a unei variații extrem de lente, variabilele J proprii rămân constante. Nu vom da aici demonstrația, ci vom admite rezultatul. Este natural atunci să impunem variabilelor J proprii condiții de cuantificare de tipul

$$J_i^{(n_i)} = J_i^{(0)} + h n_i \quad (i = 1, 2, \dots, r; \quad n_i = 0, 1, 2, \dots) \quad (6)$$

care generalizează condiția (6) valabilă pentru un grad de libertate.

În schimb, variabilele de acțiune improprii rămân necuantificate. Deoarece energia nu depinde decât de variabilele proprii ea e perfect determinată prin condițiile de cuantificare. Analiza făcută în capitolul precedent ne arată că dacă impunem condiții de cuantificare de formă (8) unui anumit sistem $J_1, \dots, J_r$ de variabile de acțiune proprii, aceste condiții rămân valabile pentru orice alt sistem echivalent $J'_1, \dots, J'_r$, deoarece cele două sisteme de variabile proprii, sunt legate prin relații lineare cu coeficienți întregi. Condiții de tipul (8) pentru J atrag deci după sine condiții de același tip pentru J' .

Am atras atenția asupra faptului că variabilele improprii nu trebuiesc cuantificate, deci consecințele particulare care ar rezulta dintr-o astfel de cuantificare, nu au sens fizic. În schimb cuantificarea acestor variabile nu are nici un efect asupra energiei care nu depinde de ele. Pentru calculul nivelelor de energie nu e deci necesar să luăm precauția de a o exprima întâi cu ajutorul variabilelor de acțiune proprii, ci putem folosi orice sistem de variabile de acțiune pe care le cuantificăm prin condiții de tipul (8). Această observație ușurează de multe ori calculul energiei.

Principiul de corespondență pentru frecvențe se verifică în cazul actual ca și în cazul unui singur grad de libertate, deoarece în aceleași condiții avem egalitatea asimptotică

$$\nu_{qn} = \frac{\Delta E}{h} \approx \frac{1}{h} \sum_i \frac{\partial E}{\partial J_i} \Delta J_i = \sum_i \nu_i \frac{\Delta J_i}{h} = \sum_i \nu_i \Delta n_i \quad (9)$$

Prin urmare o tranziție cuantică în care numărul cuantic n_i variază cu Δn_i unități corespunde armonicei clasice de ordinul Δn_i a frecvenței fundamentale ν_i . Dacă intensitatea clasice

ce corespunzând acestei armonice e identic nulă, putem trage concluzia că tranziția cuantică respectivă e interzisă și obținem astfel o regulă de selecție pentru numărul cuantic.

În rezumat, procedeul de cuantificare este următorul : se studiază mișcările clasice ale sistemului , iar dintre acestea se consideră ca "permise" de teoria cuantelor și se pun în corespondență cu stările staționare ale sistemului acelea care satisfac unor condiții de cuantificare de tipul (8). Singurele mărimi pe care le-am lăsat până acum nedefinite sunt valorile inițiale $J_i^{(0)}$ ale progresiilor aritmetice cu rația $\hbar$. La început s'au ales toate acele valori egale cu zero; experiența a arătat însă că se obțin rezultate mai bune dacă se rezervă valoarea inițială zero numai la mișcările de rotație și se adoptă valoarea inițială $\frac{\hbar}{2}$ pentru mișcările de oscilație. În acest caz condiția de cuantificare se scrie

$$J_{osc} = \hbar \left(n_{osc} + \frac{1}{2} \right) \quad (n_{osc} = 0, 1, \dots) \quad (10)$$

Această alegere poate fi justificată prin procedeele corecte de cuantificare date de mecanica ondulatorie.

Că procedeul rezumat mai sus nu poate avea un caracter definitiv rezultă din următoarele considerațiuni : pornim prin a postula valabilitatea universală a mecanicii clasice, apoi o restrângem la anumite mișcări cuantificate, excluzând acele mișcări care nu satisfac unor condiții de tipul (8). Dar această excludere atrage după sine că nici mișcarea în stările care satisfac acestor condiții nu poate avea un sens fizic bine definit. În adevăr, mișcarea e dată pe lângă variabilele J , prin cunoașterea variabilelor unghiulare φ . Dar acestea se obțin prin derivarea în raport cu J a funcțiunii de acțiune S și această derivare nu are sens fizic dacă singurele valori ale lui J care au un sens fizic formează un șir discontinuu.

Capitolul IV

MISCAREA ÎN CÂMP CENTRAL (TRATARE CLASICĂ).

În acest capitol vom aplica procedeele generale de cuantificare a sistemelor multiple - periodice la mișcarea unei particule într-un câmp de forțe central. Rezultatele obținute își vor găsi imediat aplicații la atomii sau ioni care nu conțin decât un singur electron: în acest caz forța se reduce la atracția electrostatică dintre nucleu și electron. Dar în mare măsură aceste rezultate pot fi extinse și la studiul atomilor cu mai mulți electroni, deoarece în primă aproximație forțele exercitate asupra unui electron de către nucleu și de către ceilalți electroni pot fi asimilate cu un câmp de forțe central.

Înaintea de a trata problema prin metodele mecanicii analitice, revizuirea următoarelor rezultate care se obțin imediat cu ajutorul metodelor elementare ale mecanicii: în cazul mișcării unei particule într-un câmp static central se conservă nu numai energia totală, ci și vectorul momentului cantității de mișcare, vector care deci e constant în mărime și direcție. Orbița particulei este o curbă plană, planul său trecând prin centrul de forță și fiind perpendicular pe direcția momentului cantității de mișcare.

§ 13.- Ecuația lui Hamilton - Jacobi în coordonate polare.

Notând ca de obicei cu U energia potențială a particulei în câmpul de forțe dat, dacă acest câmp e central, U este funcție numai de distanța r dintre particulă și centrul de forțe.



Fig. 1

Vom raporta pozițiile particulei la un sistem cartezian având originea în centrul de forțe. Ecuația lui Hamilton - Jacobi pentru acțiunea restrânsă S se scrie

$$\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] + U(r) = E, \quad (1)$$

unde m e masa particulei.

Vom arăta că se poate obține o integrală completă a acestei ecuații în care variabilele apar separate, dacă se introduce ca noi variabile coordonatele polare r, θ, φ ale particulei, definite ca în figura alăturată. Relațiile dintre coordonatele carteziane și coordonatele polare sunt atunci

$$x = r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi, \quad y = r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi, \quad z = r \cdot \cos \theta. \quad (2)$$

Pentru a face schimbarea de variabilă (2) în ecuația (1), e suficient să observăm că expresiunea $(\frac{\partial S}{\partial x})^2 + (\frac{\partial S}{\partial y})^2 + (\frac{\partial S}{\partial z})^2$ reprezintă pătratul lungimii vectorului grad S , și că putem calcula acest pătrat aplicând teorema lui Pitagora componentelor după orice sistem de trei direcții ortogonale. Un astfel de sistem e constituit din raza vectorie $r=OM$ dealungul căreia variază numai r , tangenta la meridian, dealungul căreia variază numai θ , și tangenta la paralelul prin M , dealungul căreia variază numai φ . Distanțele parcurse dealungul acestor direcții, atunci când variază respectiv r, θ, φ cu $dr, d\theta, d\varphi$, sunt respectiv

$$dr, \quad r d\theta, \quad r \sin \theta d\varphi \quad (3)$$

căci meridianul e un cerc mare de rază r , pe când paralelul e în general un cerc mic de rază $r \sin \theta$. Componentele gradientului lui S după cele trei direcții sunt deci respectiv

$$\frac{\partial S}{\partial r}, \quad \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial S}{\partial \theta}, \quad \frac{1}{r \sin \theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial \varphi}; \quad (4)$$

Deoarece S este potențialul impulsului $\vec{p}$ ($\text{grad } S = \vec{p}$), componentele (4) sunt deci componentele impulsului pe cele trei direcții ortogonale. Ecuația lui Hamilton - Jacobi (1) se scrie

$$\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial S}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{r \sin \theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 \right] + U(r) = E \quad (5)$$

Vom separa întâi acțiunea S într-o parte radială, depinzând numai de r și o parte depinzând numai de unghiuri:

$$S = S_1(r) + S_2(\theta, \varphi) \quad (6)$$

Introducând această expresie în (6) obținem

$$\frac{1}{2m} \left\{ \left(\frac{dS_1}{dr} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial S_2}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \right\} + U(r) = E$$

sau, înmulțind ambii membri cu $2mr^2$,

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial S_2}{\partial \varphi} \right)^2 = 2mr^2 [E - U(r)] - r^2 \left(\frac{dS_1}{dr} \right)^2$$

Primul membru al acestei ecuații depinde numai de θ, φ cel de al doilea numai de r . Pentru ca cei doi membri să fie identici egali, ei trebuie să se reducă fiecare identic la o aceeași valoare constantă, care, dată fiind forma primului membru, trebuie să fie pozitivă. Vom nota această constantă cu A^2 unde $A > 0$ rezultă deci

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial S_2}{\partial \varphi} \right)^2 = A^2$$

$$2mr^2 [E - U(r)] - r^2 \left(\frac{dS_1}{dr} \right)^2 = A^2$$

Ultima ecuație se mai poate scrie

$$\left(\frac{dS_1}{dr} \right)^2 = 2m(E - U) - \frac{A^2}{r^2},$$

de unde rezultă imediat pentru $S_1(r)$ expresia

$$S_1(r) = \int \sqrt{2m(E - U) - \frac{A^2}{r^2}} \cdot dr$$

Constanta A are o semnificație mecanică simplă, așa cum rezultă imediat din (6); în adevăr, împărțind ambii membri ai acestei egalități cu r^2 , obținem

$$\left(\frac{1}{r} \frac{\partial S_2}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{r \cdot \sin \theta} \frac{\partial S_2}{\partial \varphi} \right)^2 = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial S}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{r \cdot \sin \theta} \frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 = \frac{A^2}{r^2}$$

Primul membru reprezintă suma pătratelor componentelor impulsului pe cele două direcții perpendiculare pe raza vectorială,

este pătratul mărimii componentei impulsului transversal pe raza rectoare, adică $p^2 \cdot \sin^2 \alpha$, dacă prin p indicăm mărimea impulsului și prin α unghiul dintre direcția lui și direcția razei rectoare. Deci

$$A^2 = r^2 \cdot p^2 \cdot \sin^2 \alpha, \quad A = r \cdot p \cdot \sin \alpha,$$

ceea ce înseamnă că A este mărimea momentului cantității de mișcare a particulei; acest moment e definit ca produsul vectorial dintre vectorul de poziție $\vec{r}$ și impulsul $\vec{p}$, iar mărimea lui e egală cu produsul mărimilor acestor vectori înmulțit cu sinusul unghiului dintre ei.

Ecuația unghiulară (6) se poate separa la rândul ei, căutând soluții de forma

$$S_2(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) + \phi(\varphi) \quad (8)$$

Introducând această expresie în (7), obținem

$$\left(\frac{d\Theta}{d\theta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \left(\frac{d\phi}{d\varphi}\right)^2 = A^2$$

sau

$$\left(\frac{d\phi}{d\varphi}\right)^2 = \sin^2 \theta \cdot \left[A^2 - \left(\frac{d\Theta}{d\theta}\right)^2 \right].$$

În această ultimă ecuație variabilele apar separate, deci o argumentație analoagă cu cea făcută mai sus ne conduce să afirmăm că fiecare membru în parte trebuie să fie constant; rezultă că

$$\frac{d\phi}{d\varphi} = B \quad ; \quad \sin^2 \theta \cdot \left[A^2 - \left(\frac{d\Theta}{d\theta}\right)^2 \right] = B^2 \quad \text{sau} \quad \left(\frac{d\Theta}{d\theta}\right)^2 = A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta},$$

de unde obținem imediat

$$\phi = B\varphi, \quad \Theta = \int \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta}} \cdot d\theta \quad (9)$$

Semnificația mecanică a constantei B se deduce din aceea

că

$$\frac{1}{r \cdot \sin \theta} \frac{d\phi}{d\varphi} = \frac{1}{r \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{B}{r \cdot \sin \theta}$$

reprezintă componenta impulsului pe direcția tangentă la paralelul trecând prin punct. Această componentă, înmulțită cu brațul de pârghie $r \cdot \sin \theta$ față de axa Oz , are ca valoare pe B și este egală cu momentul cantității de mișcare față de această axă; B e deci egal cu componenta momentului impulsului în direcția axei Oz . Observăm că B poate avea și valori negative, după orientarea în spațiu a vectorului care reprezintă momentul impulsului. În definitiv, acțiunea S se poate scrie

$$\begin{aligned} S &= S_1(r) + S_2(\theta, \varphi) = S_1(r) + \Theta(\theta) + \phi(\varphi) = \\ &= \int \sqrt{2m(E-U) - \frac{A^2}{r^2}} dr + \int \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta}} d\theta + B\varphi. \end{aligned} \quad (10)$$

Această soluție a ecuației lui Hamilton - Jacobi reprezintă o integrală completă, deoarece depinde de cele trei constante arbitrare, E, A, B a căror semnificație mecanică a fost discutată. Observăm că în (10) partea unghiulară $\Theta + \phi$ nu depinde de forma specială a potențialului $U(r)$, oricare ar fi câmpul central, acești termeni rămân mereu aceiași. Natura specială a forțelor nu intervine decât în termenul radial S_1 al acțiunii.

§ 14.- Proprietățile mișcării deduse din integrala completă

Din forma (10) a integralei complete rezultă imediat că mișcarea are caracter periodic de rotație față de variabila φ și caracter periodic de oscilație față de variabila θ ; în adevăr, θ nu poate varia decât în intervalul de valori în care cantitatea de sub radical este pozitivă :

$$A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta} \geq 0, \quad 1 \geq \sin^2 \theta \geq \frac{B^2}{A^2} \quad (11)$$

Mărginind pe θ la valori cuprinse în intervalul $0, \pi$ rezultă din (11) că θ poate oscila între două valori θ_1 și θ_2 simetric față de $\pi/2$ și date de

$$\sin \theta_1 = -\frac{B}{A}, \quad \sin \theta_2 = +\frac{B}{A}.$$

Aceste valori sunt reale, deoarece B , fiind proiecția pe axa Oz a vectorului moment al impulsului, vector de mărime A , e de forma

$$B = A \cos i,$$

unde i este unghiul de înclinație între acest vector și axa Oz , sau, ceea ce e tot una, între planul orbitei și planul xOy .

Caracterul mișcării față de variabila r depinde de natura forțelor centrale care lucrează asupra particulei. Vom presupune că această forță tinde către zero când $r \rightarrow \infty$ și că descreșterea către această limită a mărimei forței e suficient de rapidă pentru ca lucrul mecanic efectuat de forță, atunci când punctul ei de aplicare se deplasează la infinit, să fie finit. Atunci U tinde către o limită finită când $r \rightarrow \infty$ și putem presupune că am ales astfel constanta care rămâne arbitrară la definiția lui U , încât această limită să fie nulă. În urma acestei normări a energiei potențiale U , distingem două tipuri de mișcări: 1^o) mișcările pentru care energia totală E e pozitivă. În acest caz punctul material m se poate depărta până la infinit deoarece cantitatea de sub radicalul care intră în expresia lui $S_1(r)$ rămâne pozitiv când $r \rightarrow \infty$:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left[2m(E - U) - \frac{A^2}{r^2} \right] = 2mE > 0$$

Aceste mișcări nu au caracter periodic, particula nu rămâne tot timpul în vecinătatea centrului de forță, ci corespund unei ciocniri între particulă și centrul de forțe: particula pornește de la infinit, e deviată de forțele exercitate de central O și se depărtează din nou la infinit. În cercetările care ne interesează în acest capitol vom exclude deci cazul acesta. 2^o) $E < 0$. Pentru ca expresia de sub radical să poată avea valori pozitive, e necesar ca, cel puțin într'un anumit interval, U să capete valori negative deci să existe o regiune a spațiului în care forțele sunt attractive. Vom presupune deci existența acestei regiuni și vom nota cu r_{min}

și $r_{\max}$ extremitățile intervalului în care cantitatea de sub radical e pozitivă. Vom presupune de asemenea că $r_{\min}$ și $r_{\max}$ sunt rădăcini simple ale expresiei de sub radical ; considerațiile expuse în capitolul II ne conduc atunci la concluzia că mișcarea are caracter periodic de oscilație și față de variabila r . În acest caz punctul material constituie un sistem multiplu - periodic.

Aplicând teorema centrală a lui Jacobi obținem concluzii mai precise cu privire la mișcare. Această teoremă ne spune că traiectoriile particulei se obțin egalând cu niște constante arbitrare derivatele parțiale ale integralei complete în raport cu parametrii

A și B . Vom scrie deci întâi

$$\frac{\partial S}{\partial B} = \frac{\partial \Theta}{\partial B} + \frac{\partial \phi}{\partial B} = \frac{\partial \Theta}{\partial B} + \varphi = \varphi_0 \quad (13)$$

unde φ_0 e o constantă arbitrară. Dar

$$\frac{\partial \Theta}{\partial B} = \frac{\partial}{\partial B} \int \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta}} \cdot d\theta = - \int \frac{B}{\sin^2 \theta \cdot \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta}}} \cdot d\theta.$$

Integrala se poate efectua dacă luăm pe $\cotg \theta$ ca variabilă de integrare :

$$-\frac{d\theta}{\sin^2 \theta} = d(\cotg \theta) \quad , \quad \frac{1}{\sin^2 \theta} = \frac{\cot^2 \theta + \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \cot^2 \theta + 1$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial B} = \int \frac{d(B \cotg \theta)}{\sqrt{A^2 - B^2(1 + \cot^2 \theta)}} = \int \frac{d(B \cotg \theta)}{\sqrt{A^2 - B^2 - (B \cotg \theta)^2}}.$$

Punând $B \cotg \theta = u$, avem

$$\frac{\partial \Theta}{\partial B} = \int \frac{du}{\sqrt{A^2 - B^2 - u^2}} = \arcsin \frac{u}{\sqrt{A^2 - B^2}} = \arcsin \frac{B \cotg \theta}{\sqrt{A^2 - B^2}} \quad (14)$$

Constanta aditivă de integrare poate fi lăsată la o parte dacă presupunem spre exemplu că limita inferioară de integrare a fost aleasă egală cu $\frac{\pi}{2}$. Avem atunci din (14) :

$$\arcsin \frac{B \cotg \theta}{\sqrt{A^2 - B^2}} = \varphi_0 - \varphi \quad (14')$$

sau

$$\frac{B \cotg \theta}{\sqrt{A^2 - B^2}} = \sin(\varphi_0 - \varphi) = \sin \varphi_0 \cdot \cos \varphi - \cos \varphi_0 \cdot \sin \varphi$$

Interpretarea geometrică a acestei ecuații este evidentă dacă trecem la coordonate carteziane înmulțind ambii membri cu $r \cdot \sin \theta$:

$$\frac{B r \cos \theta}{\sqrt{A^2 - B^2}} = r \sin \theta \cos \varphi \sin \varphi_0 - r \sin \theta \sin \varphi \cos \varphi_0$$

sau

$$\frac{B}{\sqrt{A^2 - B^2}} \cdot z = x \sin \varphi_0 - y \cdot \cos \varphi_0$$

sau

$$-\sqrt{A^2 - B^2} \cdot \sin \varphi_0 \cdot x + \sqrt{A^2 - B^2} \cdot \cos \varphi_0 \cdot y + Bz = 0 \quad (15)$$

Ecuația ne spune prin urmare că orbita e o curbă plană, al cărei plan trece prin origine și e perpendicular pe vectorul de componente $-\sqrt{A^2 - B^2} \cdot \sin \varphi_0$, $\sqrt{A^2 - B^2} \cdot \cos \varphi_0$, B .

Acest vector, care are mărimea egală cu A și proiecția pe axa Oz egală cu B este momentul cantității de mișcare. Unghiul constant φ_0 fixează deci complet orientarea acestui vector în spațiu, deci orientarea planului orbitei. Făcând $z = 0$ în ecuația (15), obținem intersecția planului orbitei cu planul xOy .
 $y = x \cdot \tg \varphi_0$; φ_0 deci poate fi interpretat și ca unghiul pe care îl face această intersecție cu axa Ox . Imprumutând terminologia folosită în astronomie, această intersecție se numește "linia nodurilor", deoarece punctele unde orbita traversează planul xOy se numesc "nodurile" orbitei.

O a doua ecuație pentru orbită se obține egalând cu o constantă arbitrară derivata integralei complete în raport cu parametrul A :

$$\frac{\partial S}{\partial A} = \frac{\partial S_1(r, E, A)}{\partial A} + \frac{\partial \Theta}{\partial A} = \omega$$

Dar

$$\frac{\partial \Theta}{\partial A} = \int \frac{A}{\sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta}}} d\theta \quad (16)$$

Înmulțind atât numărătorul cât și numitorul funcțiunii de integrat cu $\sin \theta$, se obține

$$\frac{\partial \Theta}{\partial A} = \int \frac{A \cdot \sin \theta \cdot d\theta}{\sqrt{A^2 \sin^2 \theta - B^2}} = - \int \frac{d(A \cos \theta)}{\sqrt{A^2(1 - \cos^2 \theta) - B^2}} = - \int \frac{d(A \cos \theta)}{\sqrt{A^2 - B^2 - (A \cos \theta)^2}}$$

Luând ca variabilă de integrare pe $A \cos \theta$, se obține

$$\frac{\partial \Theta}{\partial A} = - \arcsin \frac{A \cdot \cos \theta}{\sqrt{A^2 - B^2}},$$

unde am presupus, ca mai sus, că limita inferioară de integrare e $\frac{\pi}{2}$. Pentru a interpreta geometric membrul al doilea al relației (16), vom introduce un nou sistem de axe $O\xi\eta\zeta$, astfel încât axa $O\xi$ să aibă direcția momentului cantității de mișcare, $O\xi$ direcția liniei nodurilor, iar $O\eta$ fiind perpendiculară pe amândouă. Planul orbitei e atunci planul $\xi O\eta$. Față de vechile axe, un vector unitate în direcția $O\xi$ are componentele

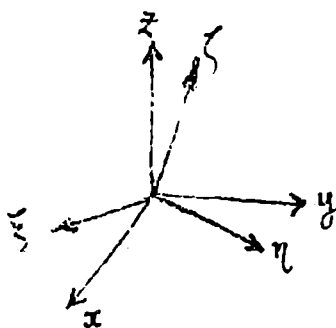


Fig. 2.

$$: \cos \varphi_0, \sin \varphi_0, 0$$

un vector unitate în direcția $O\xi$ are componentele

$$: - \frac{\sqrt{A^2 - B^2}}{A} \sin \varphi_0, \frac{\sqrt{A^2 - B^2}}{A} \cos \varphi_0, \frac{B}{A}$$

Formând produsul vectorial al acestor doi vectori, în ordinea $O\xi \times O\xi$, obținem vectorul unitate în direcția axei $O\eta$:

$$: - \frac{B}{A} \sin \varphi_0, \frac{B}{A} \cos \varphi_0, - \frac{\sqrt{A^2 - B^2}}{A}$$

Un punct de coordonate ξ, η în planul orbitei are deci coordonatele

$$\left. \begin{aligned} x &= \xi \cdot \cos \varphi_0 - \frac{B}{A} \eta \sin \varphi_0 \\ y &= \xi \cdot \sin \varphi_0 + \frac{B}{A} \eta \cos \varphi_0 \\ z &= - \frac{\sqrt{A^2 - B^2}}{A} \eta \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

polare

Trecând la coordonate atât în spațiu, cât și în planul orbitei prin formulele $\xi = r \cos \omega$ $\eta = r \sin \omega$, ultima ecuație (17) devine

$$r \cos \theta = - \frac{\sqrt{A^2 - B^2}}{A} \cdot r \sin \omega$$

deci

$$\frac{A \cos \theta}{\sqrt{A^2 - B^2}} = - \sin \omega$$

sau

$$\omega = - \arcsin \frac{A \cos \theta}{\sqrt{A^2 - B^2}}$$

Comparând cu ecuația (16), obținem semnificația geometrică a derivatei $\frac{\partial \Theta}{\partial A}$:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial A} = \omega, \quad (18)$$

unde ω este unghiul polar în planul orbitei. A doua relație dată de teorema lui Jacobi se scrie deci

$$\frac{\partial S_1(r, E, A)}{\partial A} = - \int \frac{\frac{A}{r^2} dr}{\sqrt{2m(E-U) - \frac{A^2}{r^2}}} = \omega_0 - \omega \quad (19)$$

Această relație ne dă ecuația orbitei într-un sistem de coordonate polare plane din planul orbitei. Ea nu se poate explicita decât dacă se dă explicit forma funcției potențiale U .

Ultima relație dată de teorema lui Jacobi arată modul cum orbita e parcursă în timp. Ea se scrie

$$\frac{\partial S_1}{\partial E} = \int \frac{m \cdot dr}{\sqrt{2m(E-U) - \frac{A^2}{r^2}}} = t - t_0 \quad (20)$$

și este echivalentă cu legea ariilor: scriind sub formă diferențială relațiile (19) și (20), avem

$$\frac{m \cdot dr}{\sqrt{2m(E-U) - \frac{A^2}{r^2}}} = dt, \quad \frac{\frac{A}{r^2} dr}{\sqrt{2m(E-U) - \frac{A^2}{r^2}}} = d\omega$$

și împărțind membru cu membru :

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{A}{mr^2} \quad \text{sau} \quad mr^2\dot{\omega} = A$$

§ 15.- Determinarea variabilelor de acțiune și unghiului
 După procedeu general indicat pentru sistemele multiplu - perioade
 separabile, variabilele de acțiune se obțin calculând creșterea
 acțiunii S atunci când fiecare variabilă în care se face separa
 dere are o perioadă completă. În cazul mișcării în câmp central
 avem astfel trei variabile de acțiune

$$J_r = \oint \sqrt{2m(E-U) - \frac{A^2}{r^2}} dr, \quad J_\theta = \oint \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2\theta}} d\theta, \quad J_\varphi = \int B d\varphi$$

Ultimele două pot fi determinate independent de forma
 potențialului U . Dacă facem convențiunea ca în cazul rotației să nu
 avem decât valori pozitive pentru variabila de acțiune, obținem

$$J_\varphi = 2\pi |B|$$

Calculul lui J_θ se simplifică dacă ținem seama că această
 integrală e o funcțiune omogenă de gradul întâi de A și B ;
 deosebi proprietate care are de altfel și integrala nedefinită $\odot$

$$\odot = \int_{\pi/2}^{\theta} \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2\varphi}} d\theta$$

De aci rezultă, prin aplicarea formulei lui Euler pentru
 funcțiunile omogene, că

$$\odot = A \frac{\partial \odot}{\partial A} + B \frac{\partial \odot}{\partial B}$$

relație care poate fi verificată direct, înlocuind expresiile
 necesare ale derivatelor parțiale. Am arătat însă (vezi (13), 14)
 că,

$$\frac{\partial \odot}{\partial A} = \omega, \quad \frac{\partial \odot}{\partial B} = \varphi_0 - \varphi$$

$$\Theta = A\omega - B(\varphi - \varphi_0),$$

unde rezultă că variația lui Θ , atunci când ω crește cu 2π iar φ crește sau scade, după semnul lui B , cu 2π , este

$$J_\theta = 2\pi (A - |B|) \quad (23)$$

unde rezultă că

$$A = \frac{J_\theta}{2\pi} + |B| = \frac{J_\theta + J_\varphi}{2\pi} \quad (24)$$

Prima relație (21) ne permite să calculăm pe J_r în funcție de A și de energie, dacă energia potențială U e cunoscută. Reciproc, din această relație putem scădea valoarea energiei în funcție de J_r și de A deci, după (24), în funcție de J_r și de suma $J_r + J_\varphi$:

$$E = E(J_r, J_\theta + J_\varphi)$$

Această expresiune ne arată că mișcarea în câmp central este totdeauna cel puțin simplu degenerată, deoarece frecvențele oscilației lui θ și rotației lui φ sunt egale:

$$\gamma_\theta = \frac{\partial E}{\partial J_\theta} = \frac{\partial E}{\partial J_\varphi} = \gamma_\varphi$$

consecință

Acest rezultat e o consecință a faptului că orbita e plană, deci că semi-dreapta dealungul căreia e situată raza vectoare revine după un anumit timp în aceeași poziție, fără ca totuși distanța r să revină în mod necesar la valoarea inițială. Revenirea semi-dreptei la poziția inițială trage după sine revenirea simultană a unghiurilor θ și φ respectiv la valoarea inițială sau la valoarea inițială plus 2π .

Pentru a elimina variabilele de acțiune improprii, vom face substituția lineară cu coeficienți întregi și determinant egal cu

$$\left. \begin{aligned} \bar{J}_1 &= \bar{J}_r + \bar{J}_\theta + \bar{J}_\varphi = \bar{J}_r + 2\pi A \\ \bar{J}_2 &= \bar{J}_\theta + \bar{J}_\varphi = 2\pi A \\ \bar{J}_3 &= \bar{J}_r = 2\pi |B| \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Variabila $\bar{J}_3$ nu mai apare în expresia energiei și frecvența respectiv $\frac{\partial E}{\partial \bar{J}_3}$ e nulă.

Variabilele unghiulare se obțin formând derivatele parțiale ale acțiunii S în raport cu variabilele de acțiune :

$$w_3 = \frac{\partial S}{\partial \bar{J}_3} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\partial S}{\partial |B|} = \pm \frac{\varphi_0}{2\pi}, \quad w_2 = \frac{\partial S}{\partial \bar{J}_2} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial A} = \frac{1}{2\pi} \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial A} \right)_{J_1 = \text{const}} + \frac{\partial \Theta}{\partial A} \right]$$

$$w_1 = \frac{\partial S_1}{\partial \bar{J}_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial \bar{J}_1} = \frac{\partial E}{\partial \bar{J}_1} \cdot \int \frac{m dr}{\sqrt{2m(E-U) - \frac{A^2}{r^2}}} \quad (27)$$

Din teoria generală expusă în capitolul II rezultă că înverșarea ultimei relații (26') ne permite să exprimăm pe r ca funcțiune periodică cu perioada 1 față de variabila w_1 :

$$r = P(w_1) \quad (28)$$

Evident că, în afară de w_1 , r mai depinde (în mod neperiodic) de E și A , deci de $\bar{J}_1$ și $\bar{J}_2 = 2\pi A$.

Variabila unghiulară w_2 e o sumă de doi termeni, termenul $\frac{1}{2\pi} \frac{\partial \Theta}{\partial A}$ este egal cu $\frac{\omega}{2\pi}$ (vezi ec.18). Celălalt este o funcțiune de r , E , A , deci de r , $\bar{J}_1$ și $\bar{J}_2$. Punând în evidență numai dependența față de r , vom scrie :

$$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{\partial S_1}{\partial A} \right)_{J_1 = \text{const}} = f(r);$$

derivarea față de A se face păstrând constante celelalte variabile de acțiune ; de aceea am arătat printr'un indice că $\bar{J}_1$ trebuie menținut constant. Funcțiunea $f(r)$ nu e o funcțiune uniformă de r , căci creșterea acestei funcțiuni atunci când r descrie o oscilație completă e dată de

$$\Delta f = \oint \frac{\partial f}{\partial r} dr = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\partial}{\partial A} \oint \frac{\partial S_1}{\partial r} dr = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\partial J_1}{\partial A} \right)_{J_1 = \text{const}} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\partial (J_1 - 2\pi A)}{\partial A} \right)_{J_1 = \text{const}} = -1,$$

căci J_1 e constant la derivarea în raport cu A .

Decarece w_1 crește cu 1 când r descrie o oscilație completă, rezultă că suma $w_1 + f(r)$ e o funcțiune uniformă de r fie $g(r)$:

$$w_1 + f(r) = g(r)$$

$$w_2 = \frac{\omega}{2\pi} + g(r) - w_1, \quad \omega = 2\pi w_2 + 2\pi w_1 - 2\pi g(r) \quad (28)$$

Această relație ne permite să exprimăm coordonatele carteziene ale particulei materiale în funcțiune de variabilele unghiulare și de variabilele de acțiune. Exprimând întâi coordonatele ξ și η din planul orbitei avem:

$$\begin{aligned} \xi &= r \cdot \cos \omega = r \cdot \cos [2\pi w_2 + 2\pi w_1 - 2\pi g(r)] = r \cdot \cos 2\pi(w_1 - g) \cdot \cos 2\pi w_2 \\ &\quad - r \cdot \sin 2\pi(w_1 - g) \cdot \sin 2\pi w_2 \\ \eta &= r \cdot \sin \omega = r \cdot \sin [2\pi w_2 + 2\pi w_1 - 2\pi g(r)] = r \cdot \cos 2\pi(w_1 - g) \cdot \sin 2\pi w_2 \\ &\quad + r \cdot \sin 2\pi(w_1 - g) \cdot \cos 2\pi w_2 \end{aligned}$$

Coefficienții $r \cdot \cos 2\pi(w_1 - g) = r \cdot \cos g \cdot \cos 2\pi w_1 + r \cdot \sin 2\pi g \cdot \sin 2\pi w_1$ și $r \cdot \sin 2\pi(w_1 - g) = r \cdot \cos 2\pi g \cdot \sin 2\pi w_1 - r \cdot \sin 2\pi g \cdot \cos 2\pi w_1$ sunt sume de produse între funcțiuni uniforme de r , care deci sunt periodice cu perioada 1 în w_1 , înmulțit cu $\cos 2\pi w_2$ sau $\sin 2\pi w_2$, ceea ce nu distruge proprietățile lor de periodicitate. Putem scrie:

$$\begin{aligned} \xi &= P_1(w_1) \cdot \cos 2\pi w_2 - P_2(w_1) \cdot \sin 2\pi w_2 \\ \eta &= P_1(w_1) \cdot \sin 2\pi w_2 + P_2(w_1) \cdot \cos 2\pi w_2 \end{aligned} \quad (29)$$

Evident că P_1 și P_2 mai depind în mod neperiodic de J_1 și J_2 . Înlocuind expresiile (29) în formulele (17) și ținând seama de prima relație (26) care leagă pe ψ_0 de w_3 , putem exprima coordonatele x, y, z în funcțiune de $w_1, w_2, w_3, J_1, J_2, J_3$. Caracterul

de periodicitate a fost pus în evidență, iar din formulele (29) și (17) rezultă că armonice superioare ale variabilelor w_2 și w_3 nu apar în expresiile lui x, y, z deci nu apar $\sin 2\pi n w_{2,3}, \cos 2\pi n w_{2,3}$ cu un coeficient $n > 1$.

§ 16.- Cazul atracției electrostatice dintre un nucleu și un electron. În cazul când particula e un electron de sarcină $-e$ iar centrul de forță un nucleu de sarcină Ze , energia potențială U are forma coulombiană:

$$U = - \frac{Ze^2}{r^2} \quad (30)$$

Cunoscând această formă, atât mișcarea cât și relația dintre energie și variabilele de acțiune J_1, J_2 pot fi determinate explicit. Ecuația (19) care determină forma orbitei devine

$$- \int \frac{\frac{A}{r^2} dr}{\sqrt{2m(E + \frac{Ze^2}{r}) - \frac{A^2}{r^2}}} = \omega_0 - \omega.$$

Luând ca variabilă de integrare pe $u = \frac{A}{r}$, avem $du = -\frac{A}{r^2} dr$, deci

$$\begin{aligned} \omega - \omega_0 &= - \int \frac{du}{\sqrt{2mE + \frac{2mZe^2}{A}u - u^2}} = - \int \frac{du}{\sqrt{2mE + \frac{m^2Z^2e^4}{A^2} - (u - \frac{mZe^2}{A})^2}} \\ &= \arccos \frac{u - \frac{mZe^2}{A}}{\sqrt{2mE + \frac{m^2Z^2e^4}{A^2}}}, \end{aligned}$$

de unde, prin inversare,

$$\frac{A}{r} = u = \frac{mZe^2}{A} + \sqrt{2mE + \frac{m^2Z^2e^4}{A^2}} \cos(\omega - \omega_0) \quad (31)$$

Se verifică ușor că această ecuație în coordonate polare reprezintă o elipsă, având focarul în origine și axa mare în direcțiunea dreptei de azimut ω_0 . Distanța r ia valoarea minimă când membrul al doilea al ecuației (31) e maxim, deci pentru $\omega = \omega_0$, și valoarea maximă când $\omega = \omega_0 + \pi$. Punând ca de obicei

$$r_{\min} = a(1-\varepsilon), \quad r_{\max} = a(1+\varepsilon), \text{ unde } a \text{ este semi-axa mare și } \varepsilon \text{ ex-}$$

centricitatea elipsei, avem

$$\frac{A}{a(1-\varepsilon)} = \frac{m\bar{Z}e^2}{A} + \sqrt{2mE + \frac{m^2\bar{Z}^2e^4}{A^2}} \quad ; \quad \frac{A}{a(1+\varepsilon)} = \frac{m\bar{Z}e^2}{A} - \sqrt{2mE + \frac{m^2\bar{Z}^2e^4}{A^2}}$$

$$\frac{A}{a(1-\varepsilon)} = \frac{m\bar{Z}e^2}{A} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2EA^2}{m\bar{Z}^2e^4}}\right) \quad ; \quad \frac{A}{a(1+\varepsilon)} = \frac{m\bar{Z}e^2}{A} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2EA^2}{m\bar{Z}^2e^4}}\right) \quad (32)$$

Împărțind membru cu membru aceste relații, obținem

$$\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon} = \frac{1 - \sqrt{1 + \frac{2EA^2}{m\bar{Z}^2e^4}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{2EA^2}{m\bar{Z}^2e^4}}}$$

deci

$$\varepsilon = \sqrt{1 + \frac{2EA^2}{m\bar{Z}^2e^4}} \quad (33)$$

mărimă care e mai mică decât unitatea, deoarece $E < 0$. Apoi, înmu-
țind de exemplu prima relație (32) cu $\frac{1-\varepsilon}{A}$ și ținând seama
de (33), obținem :

$$\frac{1}{a} = \frac{m\bar{Z}e^2}{A^2} (1+\varepsilon)(1-\varepsilon) = \frac{m\bar{Z}e^2}{A^2} (1-\varepsilon^2) = -\frac{m\bar{Z}e^2}{A^2} \frac{2EA^2}{m\bar{Z}^2e^4} = -\frac{2E}{\bar{Z}e^2} \quad (34)$$

relație din care rezultă că axa mare a orbitei e invers proporțio-
nală cu energia, factorul de proporționalitate fiind independent
de excentricitate.

Variabila de acțiune J_r se găsește substituind în prima
relație (21) expresia lui U dată de (30) :

$$J_r = \oint \sqrt{2mE + \frac{2m\bar{Z}e^2}{r} - \frac{A^2}{r^2}} dr \quad (35)$$

integrala fiind luată o oscilație completă a lui r , adică o creș-
tere de la $r_{\min}$ la $r_{\max}$, apoi descreșterea din nou la valoarea
de la $r_{\min}$. Dacă $r_{\min} = r_{\max}$, deci dacă orbita e circulară, J_r
trebuie să se anuleze. În acest caz polinomul de gradul II în $1/r$ de
sub radical trebuie să aibă rădăcini confundate, deci

$$(mZe^2)^2 = -2mE A^2$$

sau

$$A = \frac{mZe^2}{\sqrt{-2mE}} \quad (36)$$

(Acelaș rezultat putea fi obținut anulând excentricitatea (33)). Prin urmare din (35) J_r apare ca o funcțiune de E și A care se anulează atunci când aceste cantități satisfac relației (36). Dar derivând această funcțiune în raport cu A , când menținem pe E constant, căpătăm

$$\frac{\partial J_r(E, A)}{\partial A} = - \oint \frac{\frac{A}{r^2} dr}{\sqrt{2mE + \frac{2mZe^2}{r} - \frac{A^2}{r^2}}}$$

Integrala nedefinită din membrul al doilea a fost calculată cu ocazia determinării formei orbitei, fiind egală cu azimutul în planul orbitei. Integrala definită pentru o oscilație completă e deci egală în valoare absolută cu orșeterea acestui azimut, adică cu 2π . Deci :

$$\frac{\partial J_r(E, A)}{\partial A} = -2\pi$$

De aci rezultă

$$J_r = -2\pi A + \text{Const.}$$

unde constanta e independentă de A , dar poate depinde de E . Ea se determină prin condiția ca J_r să se anuleze atunci când relația (36) e satisfăcută, deci în definitiv

$$J_r = 2\pi \left(\frac{mZe^2}{\sqrt{-2mE}} - A \right) \quad (37)$$

Această ecuație poate fi rezolvată în raport cu energia care ne apare astfel exprimată cu ajutorul variabilelor de acțiune

$$J_r \text{ și } 2\pi A = J_z : \quad \frac{J_r + 2\pi A}{2\pi} = \frac{mZe^2}{\sqrt{-2mE}}, \quad -2mE = \frac{4\pi^2 m^2 Z^2 e^4}{(J_r + 2\pi A)^2}$$

deci

$$E = -\frac{2\pi^2 m \tilde{Z}^2 e^4}{(J_1 + J_2)^2} = -\frac{2\pi^2 m \tilde{Z}^2 e^4}{J_1^2} \quad (38)$$

unde am introdus variabila de acțiune J_1 definită prin ec. (26). Se constată din (38) că energia nu depinde de variabila de acțiune J_2 deci și J_2 e o variabilă improprie. Acest rezultat e legat de faptul că, în cazul considerat acum al atracției coulombiene, mișcarea e pur periodică și orbita e o curbă închisă. Observăm în trecut că unica frecvență diferită de zero e dată de $\frac{dE}{dJ_1}$, deci perioada respectivă T este dată de

$$\frac{1}{T} = \frac{4\pi^2 m \tilde{Z}^2 e^4}{J_1^3} ;$$

eliminând atât energia E , cât și variabila J_1 , între această ultimă relație și ecuațiile (38) și (34) se obține "legea a treia a lui Kepler", care exprimă o relație între semiaxă a și perioada T .

C a p i t o l u l V

CUANTIFICAREA MISCĂRII ÎN CÂMP CENTRAL ȘI ALTE APLICATII LA STRUCTURA INVELISULUI ELECTRONIC AL ATOMULUI

§ 17.- Miscarea în câmp central.- Analiza precedentă, bazată pe mecanica clasică, ne-a condus la determinarea variabilelor de acțiune care corespund mișcării unei particule într'un câmp central. Cuantificarea se face apoi după regulile expuse în cap. III. Deoarece mișcarea separată a unghiului φ este o rotație, variabila de acțiune corespunzătoare trebuie să ia valori egale cu multiplii întregi de h :

$$J_{\varphi} = h \cdot n_{\varphi} \quad (n_{\varphi} = 0, 1, 2, \dots) \quad (1)$$

Dar din (22) rezultă că $J_{\varphi} = 2\pi|B|$, deci

$$|B| = \frac{1}{2\pi} \cdot J_{\varphi} = \frac{h}{2\pi} \cdot n_{\varphi} \quad (1')$$

Data fiind semnificația mecanică a lui B , vom mai scrie $B = M_z$, unde M_z este componenta în direcția axei O_z a momentului cantității de mișcare $\vec{M}$. Această componentă poate lua valori pozitive și negative, deci, ținând în seamă condiția (1), putem scrie

$$M_z = \frac{h}{2\pi} \cdot m \quad (2)$$

unde m este un nou număr cuantic, care poate lua valori întregi pozitive, negative, sau valoarea zero. Din motive ce vor apărea clar mai târziu, el este numit "numărul cuantic magnetic", de unde simbolul m . Acest simbol este încetățenit în spectroscopie, deși ar putea duce la confuzii cu simbolul folosit pentru masa particulei. Această confuzie trebuie evitată cu grijă. Din comparația definițiilor (1) și (2) rezultă

$$n_{\varphi} = |m| .$$

Coordonata polară θ descrie o mișcare de oscilație, deci variabila de acțiune corespunzătoare ia valori egale cu multiplii semi-întregi de $\hbar$:

$$J_\theta = \hbar \left(n_\theta + \frac{1}{2} \right) \quad (n_\theta = 0, 1, 2, \dots)$$

Dacă introducem variabila de acțiune J_2 definită prin (26) și legată de constanta A , egală cu mărimea M a momentului cantității de mișcare, avem

$$M = A = \frac{J_2}{2\pi} = \frac{J_\theta + J_\varphi}{2\pi} = \frac{\hbar}{2\pi} \left(n_\theta + \frac{1}{2} + |m| \right). \quad (3)$$

Putem introduce un singur număr cuantic $\ell = n_\theta + |m|$ pentru a determina mărimea momentului cantității de mișcare :

$$A = M = \frac{\hbar}{2\pi} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots) \quad (3')$$

Acest număr întreg poartă numele de "numărul cuantic azimutal". Este evident, din definiția lui ℓ și din faptul că n_θ nu e niciodată negativ, că avem inegalitatea

$$\ell \geq |m| \quad (4)$$

din care rezultă că pentru o valoare dată a numărului cuantic azimutal ℓ , numărul cuantic magnetic nu poate lua decât cele $2\ell + 1$ valori

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, +\ell \quad (5)$$

În special, pentru $\ell = 0$, m nu poate avea decât valoarea zero. Observăm că $\frac{M_z}{M} = \cos i$ unde i este unghiul dintre direcția momentului cantității de mișcare și de direcția axei Oz , sau, ceea ce e tot una, unghiul dintre planul orbitei perpendicular pe $\vec{M}$ și planul xOy perpendicular pe Oz . Din (2) și (3') rezultă că $\cos i$ nu poate lua decât cele $2\ell + 1$ valori

$$\cos i = \frac{m}{\ell} = \frac{-\ell}{\ell}, \frac{-\ell+1}{\ell}, \dots, \frac{+\ell}{\ell}$$

Această cuantificare a orientării în spațiu a planului orbitei se numește "quantificarea de direcție".

Variabila polară r descrie și ea o mișcare de oscilație, deci variabila de acțiune corespunzătoare trebuie egalată cu multipli semi-întregi de $\hbar$:

$$J_r = \hbar \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \quad (n_r = 0, 1, 2, \dots)$$

Dacă introducem, conform definiției (26), variabila J_1 , avem

$$J_1 = J_r + 2\pi A = \hbar \left(n_r + \frac{1}{2} + \ell + \frac{1}{2} \right),$$

deci J_1 poate fi quantificat cu ajutorul unui singur număr cuantic numit "numărul cuantic principal n ", definit prin

$$n = n_r + \ell + 1 \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (6)$$

atunci

$$J_1 = \hbar \cdot n \quad (7)$$

Observăm că numărul cuantic principal nu poate lua valoarea zero, și că, dat fiind că n_r nu e negativ, avem inegalitatea

$$n > \ell + 1 \quad (8)$$

Pentru un număr cuantic principal dat n , numărul cuantic azimutal nu poate lua decât valorile

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (9)$$

Discuția făcută în paragraful precedent ne-a arătat că mișcarea în câmp central e degenerată, și că variabila $J_3 = J_\varphi$ e totdeauna improprie. Dacă câmpul e coulombian, variabila $J_2 = 2\pi A$ este și ea improprie, singura variabilă de acțiune proprie fiind J_1 . Rezultă că, în acest caz, quantificarea variabilelor J_2 și J_3 nu are sens fizic și că numai quantificarea variabilei J_1 are sens. Este de altfel natural ca de exemplu quantificarea de direcție față de axa Oz să nu aibă nici un sens fizic atâta timp cât această axă nu este într-o nimic privilegiată față de alte direcțiuni ale spațiului. Stim însă că quantificarea variabilelor improprie nu influențează asupra valorilor energiei. Pe de altă parte, vom discuta mai departe mișcarea în câmpuri centrale necoulombiene, pentru care variabila J_2 devine variabilă proprie, apoi perturbație

Introdusă în mișcare printr'un câmp magnetic exterior, a cărei direcție este astfel privilegiată în spațiu, perturbație care ridică și degenerescența de direcție, variabila J_z devenind proprie. Discrepanța făcută în acest paragraf asupra numerelor cuantice l și m pășă atunci o semnificație fizică.

În cazul mișcării în câmp coulombian, energia e dată de (38). Introducând pentru J_z expresia cuantificată (7), obținem pentru nivelele de energie

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (10)$$

Acest rezultat este fundamental pentru interpretarea spectrelor atomilor și ionilor cu un singur electron. Conform postulatului al doilea al lui Bohr, frecvențele liniilor spectrale ale acestor atomi și ioni sunt date de

$$\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

sau, caracterizând ca în spectroscopie liniile spectrale prin intervalul lungimii de undă $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$:

$$\frac{\nu}{c} = Z^2 R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (11)$$

unde

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \quad (12)$$

este așa numita constantă a lui Rydberg. În special, în cazul hidrogenului avem $Z=1$ și formula (11) se reduce la

$$\frac{\nu}{c} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (13)$$

Experiența verifică bine acest rezultat teoretic. În adevăr, liniile spectrale ale hidrogenului atomic pot fi grupate în serii. Numărul de unde ν/c al liniilor unei serii oarecare poate fi reprezentat cu mare precizie printr'o formulă de tipul (13), dând lui n' o valoare fixă, caracteristică pentru întreaga serie, iar lui n valori variabile, mai mari decât n' , valori care caracte-

rizează fiecare linie a seriei. Numerele de undă ale unei serii cresc monoton și tind către o valoare limită obținută făcând pe n să tindă către infinit. Câteva dintre seriile spectrului hidrogenului atomic poartă denumiri speciale. Astfel, pentru $n'=2, n=3,4,\dots$, frecvențele respective corespund liniilor seriei lui Balmer, ale cărei prime linii se găsesc în domeniul vizibil al spectrului, iar limita în ultravioletul apropiat. Seria cu $n'=1$ poartă numele de serie Lyman și se află în întregime în ultraviolet. Seria cu $n'=3$ poartă numele de serie lui Paschen și se află în infraroșu, etc.

Valoarea experimentală a constantei R este

$$R_H = 109677,81 \text{ cm}^{-1} \quad (14)$$

în foarte bună concordanță cu valoarea teoretică obținută înlocuind în expresia (12) constantele universale prin valorile lor cunoscute din alte determinări.

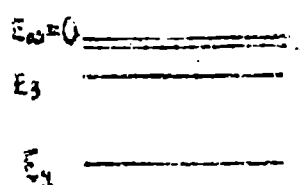


Fig. 1.

În spectroscopie se obișnuiește să se reprezinte nivelele de energie sub forma unei scheme ca în figura alăturată. La o scară convenabil aleasă, distanțele dintre treptele orizontale reprezentând două nivele de energie sunt proporționale cu diferența energiilor acestor nivele, deci și cu frecvența sau numărul de unde al liniei spectrale, emise în tranziția respectivă.

Liniiile spectrale ele însăși sunt reprezentate prin săgeți care indică tranziția careia i se datorește emisia liniei. Diferența de energie între un nivel carecure și nivelul E_∞ reprezintă energia necesară pentru a îndepărta la infinit electronul situat inițial pe acest nivel. În special, dacă la început electronul se află în stare fundamentală, energia aceasta de ionizare e dată de

$$E = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$$

Înlocuind în această expresie valorile constantelor fundamentale se obține o vloare de 13,53 eV, în bună concordanță cu rezultatele experimentale directe.

În fine, formula (34) ne arată că semi-axa mare a elipsei descrise de electron^{este} legată direct de energie. Înlocuind valoarea (10) se obține

$$a_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2 Z} \cdot n^2, \quad (15)$$

deci semi-axa mare crește proporțional cu pătratul numărului cuantic principal n . În special, pentru starea fundamentală a atomului de hidrogen corespunzând valorii $n=1$, avem

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,532 \text{ \AA}, \quad (16)$$

valoare care corespunde cu ordinul de mărime cunoscut al razelor atomilor.

§ 18.- Miscarea nucleului. Dacă încercăm să aplicăm formula (11) la spectrul heliului simplu ionizat, pentru care $Z=2$, constatăm că numerele de unde care corespund tranzițiilor între nivele având numere cuantice n și n' pare coïncidă exact cu numerele de unde ale liniilor hidrogenului. Ar trebui deci ca în spectrul ionului He^+ să se găsească exact toate liniile hidrogenului atomic și în plus linii care corespund tranzițiilor între două nivele dintre care unul cel puțin, are număr cuantic impar. Experiența arată că în adevăr anumite linii din spectrul ionului He^+ au numere de undă foarte vecine de cele ale liniilor hidrogenului, dar că coïncidența nu e perfectă. Deosebirea se explică teoretic prin aceea că nucleii celor două sisteme monoelectronice H și He^+ nu au aceeași masă.

În studiul mișcării în câmp central am presupus tot timpul că centrul de forță e fix în origine. De fapt, ceea ce e fix, sau descrie o mișcare rectilinie uniformă fără influență sensibilă asupra spectrului, e centrul de greutate al sistemului nucleu + electron; deși nucleul este mult mai greu decât electronul, totuși acest centru nu coïncide perfect cu nucleul și deci acesta din urmă are și el o mișcare de amplitudine foarte mică în jurul centrului. Următoarele considerații ne arată care sunt modificările ce trebuie introduse în rezultatele noastre pentru a ține seama de mișcarea

nucleului.

Fie în general un sistem compus din două particule de mase m_1 și m_2 și având coordonatele $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$. Presupunem că singurele forțe care lucrează asupra acestor particule sunt acțiuni mutuale de atracție sau repulsie, satisfăcând principiul acțiunii și reacțiunii. Ecuațiile de mișcare sunt deci

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = X, \quad m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -X$$

și alte două perechi analoage corespunzând axelor Oy și Oz . Dacă introducem coordonatele relative $x = x_1 - x_2, y = y_1 - y_2, z = z_1 - z_2$ obținem

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d^2 x_1}{dt^2} - \frac{d^2 x_2}{dt^2} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) X$$

sau

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 x}{dt^2} = X$$

și alte două ecuații analoage corespunzând celorlalte axe. Rezultă că mișcarea relativă a celor două particule se face după exact aceleași legi ca și când particula a doua ar fi fixă, cu singura condiție de a se înlocui masa primei particule prin "masa redusă"

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

De altfel și în expresia energiei cinetice a sistemului apare masa redusă în loc de masa individuală a particulelor. În adevăr, presupunând că centrul de greutate e în repaos în originea axelor, avem $m_1 x_1 + m_2 x_2 = 0$ și două ecuații analoage pentru celelalte axe de coordonate. Coordonatele x_1 și x_2 se exprimă atunci în modul următor cu ajutorul coordonatei relative $x = x_1 - x_2$

$$x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} x, \quad x_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} x,$$

de unde rezultă că pentru contribuția mișcării în direcția Ox energia cinetică

$$\frac{m_1}{2} \dot{x}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{x}_2^2 = \frac{m_1}{2} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \dot{x}^2 + \frac{m_2}{2} \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{x}^2$$

Cum energia potențială nu depinde decât de coordonatele relative, singura modificare ce trebuie introdusă în formulele obținute presupunând că nucleul e în repaos este înlocuirea masei m a electronului prin masa redusă

$$\frac{mM}{m+M} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}$$

a sistemului electron plus nucleu, M fiind masa acestuia din urmă. Deoarece masa electronului e foarte mică față de aceea a nucleului, factorul de corecție $\frac{1}{1 + \frac{m}{M}}$ e foarte apropiat de unitate, dar el diferă de la sistem la sistem. În special, expresia (13) a nivelelor de energie trebuie modificată în forma

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m \tilde{Z}^2 e^4}{h^2 \left(1 + \frac{m}{M}\right)} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (15)$$

deci constanta lui Rydberg devine

$$R_{He} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c \left(1 + \frac{m}{M}\right)} \quad (15')$$

și nu mai este identică pentru hidrogen și pentru ionul He^+ . Valoarea (14) este valoarea experimentală pentru hidrogen, de aceea e fost notată cu R_H . Valoarea experimentală pentru ionul de heliu este

$$R_{He} = 109722,31 \text{ cm}^{-1} \quad (17')$$

Diferența între valorile constantei lui Rydberg explică faptul că liniile spectrale ale hidrogenului, nu coincid cu anumite linii din spectrul heliului ionizat. Din această diferență se poate deduce o valoare foarte precisă pentru masa electronului, în scara fizică a maselor. Avem în adevăr

$$\frac{R_{He}}{R_H} = \frac{1 + \frac{m}{M_{He}}}{1 + \frac{m}{M_H}}$$

de unde se poate determina valoarea lui m , înlocuind pe M_H și M_{He} prin valorile lor cunoscute din scara fizică a greutăților atomice.

Datorită acestui efect al masei nucleului asupra frecven-

tei liniilor spectrale a fost pusă în evidență pentru prima oară existența unui izotop greu al hidrogenului.

Prin calcul, din cunoașterea masei electronului și a valorii empirice a constantei lui Rydberg pentru hidrogen se poate deduce prin calcul valoarea pe care ar avea-o această constantă în cazul când masa nucleului ar fi infinită. Valoarea obținută este

$$R_{\infty} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} = 109737, 11 \text{ cm}^{-1}$$

§ 19.- Miscarea în câmp central necoulombian. Proprietatea orbitei unui electron, atras de un nucleu după legea lui Coulomb, de a fi o curbă închisă, deci faptul că mișcarea este simplu periodică, este o caracteristică specială a legii de forță, cum e de exemplu cea a atracției elastice, proporțională cu distanța. Pentru alte legi de forță centrale, orbita nu mai este o curbă închisă și mișcarea prezintă un caracter dublu periodic. Vom discuta acum o astfel de lege, care prezintă aplicații importante în fizica atomică.

Spectrele discutate în paragraful precedent, ale atomilor și ionilor cu un singur electron, sunt cele mai simple spectre atomice care se întâlnesc. Un aspect analog, dar ceva mai complicat, îl prezintă spectrele metalelor alcaline și ale ionilor învecinați cu același număr de electroni, adică spectrele metalelor alcalino-pământoase ($\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$) simplu ionizate, sau ale metalelor pământoase ($\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) dublu ionizate, etc. Liniiile spectrale emise de acești atomi sau ioni se pot grupa în serii asemănătoare cu seriile cunoscute dela spectrul hidrogenului; liniile unei aceleiași serii nu sunt echidistante, ci distanța între ele scade spre extremitatea violetă, astfel încât liniile converg către o limită a seriei situată în spre lungimile de undă mici. Se știe din chimie că metalele alcaline au un electron foarte slab legat, dat fiind faptul că ele se ionizează ușor pentru a da ioni pozitivi $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{etc.}$ E natural să presupunem că spectrul este datorit mișcărilor acestui singur electron, pe care îl vom numi "electronul optic" al atomului (respectiv ionului învecinat). Din faptul că emisia e datorită mișcărilor unui singur electron rezultă analogia cu spectrele hidrogenului sau ionilor hidrogenoizi, dar din faptul că mișcarea nu se face în câmpul exclusiv al nucleului, ci și sub acțiunea celorlalți electroni rezultă anumite deosebiri care trebuiesc analizate mai amănunțit.

Problema mecanică corectă pe care o pune studiul unui atom cu cel de litiu este problema de a studia mișcarea celor trei electroni ai atomului sub influența atracției nucleului pozitiv și a repulsiunii lor mutuale. Problema aceasta este extrem de complicată. Ea însă se simplifică dacă ținem seama de faptul că electronul optic, fiind mai slab legat decât ceilalți doi, are o situație specială. El se mișcă o fracțiune importantă din timpul total în regiuni spațiale depărtate de sistemul compus din nucleu și ceilalți doi electroni mai strâns legați, sistem pe care îl vom numi "restul atomic" (Atomrumpf, atomic core). Acțiunea acestui rest asupra electronului optic poate fi înlocuită într-o foarte bună aproximație prin aceea a unui câmp electrostatic, neglijând deci schimburile de energie între electronul optic și rest, și atribuind electronului optic o energie individuală constantă. Problema mecanică se reduce de la studiul mișcării unei particule într'un câmp central static, problemă pe care am rezolvat-o la începutul acestui capitol; problema fizică este aceea de a determina o expresiune cât mai potrivită pentru potențialul câmpului static.



Fig. 2.

Să considerăm pentru aceasta problema generală a acțiunii unui rest atomic, compus dintr'un nucleu de sarcină Ze și din n electroni strâns legați de el, asupra electronului optic. Atâta timp cât electronul optic se găsește la distanțe mari față de

dimensiunile restului, putem concentra întreaga sarcină netă $(Z-n)e$ a restului în nucleu și energia potențială o putem aproxima foarte bine prin expresia coulombiană

$$U(r) = - \frac{(Z-n)e^2}{r}$$

(pentru $r \gg$ dimensiunea restului)

Se poate spune că cei n electroni ai restului au un "efect de ecran" asupra sarcinii nucleului, reducând-o la o valoare efectivă

$$ze = (\tilde{Z}-n)e, \quad \tilde{Z} = Z - n \quad (18)$$

Când r scade, deci când electronul optic se apropie de nucleu, el pătrunde în regiunea în care se mișcă electronii

restului. Conform unei teoreme de electro-statică sarcinile care se găsesc în exteriorul sferei de rază r nu mai au nici o acțiune asupra electronului optic, deci numai o fracțiune din numărul total

n al electronilor restului mai exercită o acțiune de ecran asupra sarcinii nucleului, deci sarcina totală efectivă crește. Putem reprezenta energia potențială printr-o expresie de forma

$$U(r) = - \frac{(Z-n)e^2 f(r)}{r} = - \frac{ze^2 f(r)}{r} \quad (19)$$

unde $f(r)$ ia valoarea unu când r e mai mare față de dimensiunile restului, și crește atunci când r scade, electronul optic apropiindu-se de nucleu. Dezvoltând această funcțiune după puterile lui $\frac{1}{r}$, putem scrie

$$f(r) = 1 + \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2} + \dots$$

În cele ce urmează, pentru ușurarea calculelor, ne vom măgăini la primii doi termeni din această serie. Rezultatele nu pot avea pretenția de a reprezenta în mod cantitativ spectrele studiate, ci nu indică decât calitativ care sunt decesebirile esențiale față de spectrul hidrogenului. Vom pune deci

$$U(r) = - \frac{ze^2}{r} \left(1 + \frac{c_1}{r}\right) \quad (20)$$

unde constanta c_1 este "pozitivă" pentru a reda calitativ creșterea lui $f(r)$ cu scăderea lui r .

Studiul mișcării electronului optic sub acțiunea câmpului de forțe având energia potențială (20) se face după procedeele generale discutate la începutul acestui capitol. Expresiile variabilelor de acțiune J_θ și J_φ nu suferă nici o modificare, pe când J_r devine

$$J_r = \oint \sqrt{2m(E-U) - \frac{A^2}{r^2}} \cdot dr = \oint \sqrt{2m\left(E + \frac{ze^2}{r} \left(1 + \frac{c_1}{r}\right)\right) - \frac{A^2}{r^2}} \cdot dr$$

Grupând într'un singur termen cei doi termeni de sub radical care conțin pe r^2 la numitor, avem

$$J_r = \oint \sqrt{2m\left(E + \frac{ze^2}{r}\right) - \frac{A'^2}{r^2}} \cdot dr$$

Expresia nu se deosebește de cea (35) obținută la studiul sistemelor hidrogenoide decât prin înlocuirea lui A^2 prin $A'^2 = A^2 - 2mze^2c_1$. Relația dintre energie și variabilele de acțiune se va obține deci în cazul actual înlocuind în (38) pe A cu A' :

$$E = - \frac{2\pi^2 m z^2 e^4}{(J_r + 2\pi A')^2}$$

Considerând perturbația produsă prin prezența termenului $\frac{C_1}{r^2}$ ca mică, se capătă printr-o dezvoltare în serie după formula binomului

$$A' = \sqrt{A^2 - 2mze^2C_1} = A \sqrt{1 - \frac{2mze^2C_1}{A^2}} = A \left(1 - \frac{mze^2C_1}{A^2} + \dots \right)$$

ser, păstrând numai primii doi termeni din această serie,

$$A' \approx A - \frac{mze^2C_1}{A}$$

de unde

$$E = - \frac{2\pi^2 m z^2 e^4}{\left(J_r + 2\pi A - \frac{2mze^2C_1}{A} \right)^2}$$

Introducând variabilele de acțiune J_1 și J_2 definite prin (26), căpătăm

$$E = - \frac{2\pi^2 m z^2 e^4}{\left(J_1 - \frac{4\pi^2 m z e^2 C_1}{J_1} \right)^2} \quad (27)$$

Această expresie arată că energia depinde explicit de ambele variabile de acțiune J_1 și J_2 , deci că mișcarea în planul orbitei nu mai este degenerată. O imagine calitativă despre forma orbitei se poate obține în modul următor :



Fig. 3.

Dacă reprezentăm întâi elipsa kepleriană care corespunde mișcării în câmpul coulombian al unui centru de sarcină, orbita reală va coincide cu această curbă în regiunea distanțelor mari față de dimensiunile restului atomic. La distanțe mici însă, forțele de atracție sunt mai puternice decât cele date de un centru de sarcină ze , deci orbita are o curbura mai pronunțată. După ce parcurgem ramura interioară a orbitei,

particula ese iară din regiunea restului, pătrunzând în regiunea unde legea lui Coulomb e din nou valabilă și începe iar să descrie un arc de elipsă care nu coincide însă cu arcuî descris înainte de pătrunderea în regiunea restului atomic. Orbita are

deci forma din figură, denumită "rozetă"; ea poate fi considerată ca provenind din suprapunerea unei mișcări eliptice peste o mișcare de precesie a elipsei. Introducând coordonate polare r și ω în planul orbitei, se constată că mișcarea lor periodică nu se face cu aceeași frecvență în timpul necesar pentru ca r să parcurgă de la valoarea sa maximă și să revină la aceeași valoare, unghiul crește cu mai mult de 2π , deci perioada oscilației radiale e mai lungă decât perioada rotației axiale.

Deoarece energia depinde explicit de variabila de acțiune J_ω , frecvența $\nu_\omega = \frac{\partial E}{\partial J_\omega}$ nu mai e nulă și variabila unghiulară nu mai e constantă în timp. Formulele (29) arată că componentele momentului electric al atomului, exprimate ca serii Fourier față de variabilele unghiulare, nu conține decât termeni corespunzând frecvențelor fundamentale ν_ω ; atât termenul independent de ω cât și armonicele superioare lipsesc. Principiile expuse în cap. () ne conduc atunci la formularea următoarei reguli de selecție: singure tranzițiile în care numărul cuantic azimutal corespunzând variabilei de acțiune J_ω variază cu o unitate,

$$\Delta l = \pm 1 \quad (22)$$

sunt permise.

Cuantificarea energiei (21) se face după regulile (3'), (7), introducând numărul cuantic principal n și numărul cuantic azimutal l :

$$E_{n,l} = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{\left[n - \frac{4\pi^2 m e^2 c}{h^2 (l + 1/2)} \right]^2} = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{\left[n - \frac{4\pi^2 m e^2 c}{h^2 (l + 1/2)} \right]^2} \quad (23)$$

Se constată că energia depinde de ambele numere cuantice n și l . Deosebirea față de expresia (10) din cazul sistemelor hidrogenoide constă în prezența termenului substractiv

$$\delta = \frac{4\pi^2 m e^2 c}{h^2 (l + 1/2)} \quad (24)$$

dela numitorul fracțiunii. În aproximația noastră, acest termen substractiv, numit "corecția lui Rydberg", depinde numai de numărul cuantic azimutal. Calculul mai exact arată că el poate depinde într-o mai slabă măsură și de numărul cuantic principal. Expresia (23) arată că această corecție e cu atât mai mică, cu cât numărul

cuantic azimutal e mai mare. Efectul ei asupra energiei este de a coborî un nivel cu număr cuantic principal dat față de nivelul cu acelaș număr cuantic principal al unui sistem hidrogenoid :

$$E_n (\text{hidrogenoid}) - E_{n,l} = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n-\delta)^2} \right] > 0$$

diferența energiilor fiind cu atât mai mare, cu cât corecția δ e mai mare. Măsurătorile spectroscopice permit să se determine direct mărimea $n - \delta$ care se numește "numărul cuantic efectiv" al nivelului și se notează cu n^* . Expresia energiei se scrie atunci

$$E_{n,l} = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^{*2}} \quad (25)$$

Totalitatea nivelelor se reprezintă printr-o schemă complexă reprezentând prin trăsături orizontale situate pe aceeași coloană verticală poziția diverselor nivele cu aceeași valoare a numărului

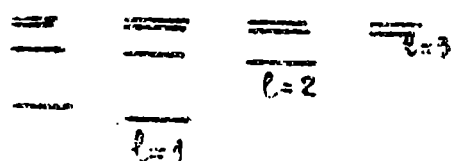


Fig. 4.

$l=0$

cuantic azimutal, dar diferind prin numărul cuantic principal. Pentru fiecare valoare a numărului cuantic azimutal se obține o astfel de scară. În nomenclatura spectroscopiei, nivelele cu $l=0$ se numesc nivele s, nivelele cu $l=1$ se numesc nivele p, cele cu $l=2$ nivele d, cele cu $l=3$ nivele f, continuând apoi alfabetic g, h,

Tranzițiile între nivele, care dau naștere liniilor spectrale, se fac cu respectarea regulii de selecție $\Delta l = \pm 1$ (32), deci nu există decât tranziții între nivelele unor coloane vecine. Seria de linii spectrale obținute prin tranziții între un nivel p carecoare și nivelul s fundamental, care e nivelul fundamental al întregului atom, se numește seria principală (de unde simbolul p) și este observată și în absorbție. Seria care rezultă din tranziții între un nivel s carecoare și nivelul fundamental p se numește seria Hînă (de unde simbolul s, inițiala cuvântului "sharp"). Seria care rezultă din tranziții între un nivel d carecoare și si-

velul fundamental p se numește seria difusă. Ea are aceeași limită de convergență ca și seria fină. În anumite condiții se pot pune în evidență și liniile unei serii, numită fundamentală, care rezultă din tranziții între un nivel f oarecare și nivelul d fundamental.

Constatațiile experimentale sunt în bună concordanță cu schema teoretică. Această nu explică numai existența scriilor observate, ci dă în mod calitativ corect și poziția relativă a nivelelor de asemenea e destul de bine verificată experimental constanța corecției δ a lui Rydberg pentru nivelele aceleiași familii. Tabelul alăturat conține numerele cuantice efective n^* pentru nivelele atomului de Na.

Nivela	s	$n^* = 1,63$	2,64	3,65	4,65	5,65	6,65
"	p	$= 2,12$	3,13	4,14	5,14	6,14	7,14
"	d	$= 2,99$	3,99	4,99	5,99	6,99	
"	f	$= 4,00$	5,00	6,00			

Se verifică faptul că aceste numere, pentru nivelele aceleiași familii, formează practic o progresie aritmetică cu rația una așa cum cere formula

$$n^* = n - \delta$$

dacă considerăm pe δ independent de n . De asemenea se constată că diferența între n^* și un întreg e foarte mică pentru familiile d și f ; în acest ultim caz diferența e mai mică decât precizia datelor din tabelă. Teoria arată că în acest caz corecția δ e foarte mică, deci trebuie admis că numerele cuantice principale adevărate n încep, respectiv pentru familiile d și f , cu valorile 3 și 4. Această concluzie e în concordanță cu inegalitatea cunoscută dintre numărul cuantic principal și cel asimutal

$$n \geq l + 1$$

Pentru nivelele din familia p trebuie admisă valoarea 0, pentru corecția δ a lui Rydberg, cu excepția primelor două nivele unde ea are valorile 0,86 și 0,87. Numerele cuantice adevărate respective încep deci cu valoarea 3, deși inegalitatea (26) ar permite

și valoarea 2. E evident absurd să admitem o corecție Rydberg

$\delta = -0,14$, deoarece corecția e prin esență pozitivă. Cât de familie s'ar părea că valoarea de adoptat pentru corecția δ fi 0,35, respectiv 0,37 și 0,36 pentru primele două nivele. Așa ipoteză ne-ar conduce la valoarea 2 pentru numărul cuantic adevărat al stării fundamentale. Totuși ipoteza este inadmisibilă, căci valoarea 0,35 ar fi mai mică decât corecția 0,95 a nivelului p , știind că nivelele s trebuie să aibă corecția cea mai mare. Sunte forțați să admitem că în acest caz, corecția are valoarea suprațară 1,35 (respectiv 1,37 și 1,36 pentru primele două nivele) și nivelul fundamental are numărul cuantic principal adevărat egal 3. O sumă de alte argumente, asupra cărora nu e cazul să insistăm aici, confirmă această concluzie. Raționamente de același tip ce duc la concluzia că nivelele fundamentale ale atomilor celorlalte metale alcaline Li, K, Rb, Cs au respectiv numerele cuantice s vărate 2, 4, 5, 6, egale cu numărul de ordine al liniei din care face parte metalul în sistemul periodic al elementelor. Această concluzie este de mare importanță pentru interpretarea, din punctul de vedere al structurii atomice, a sistemului periodic. Deasemenea ne arată cât de mult sunt coperite nivelele s ale atomilor complexi față de nivelele cu același număr cuantic principal al sistemelor hidrogenoide; pentru Cs numărul cuantic efectiv al stării fundamentale s $n^* = 1,87$ iar numărul cuantic adevărat are valoarea $n = 6$, deci corecția δ are valoarea 5,13. Această legătură mult mai puternică a electronului optic se datorează faptului că orbitalele s , fiind orbite de excentricitate mare, permit acest electron să se apropie mult de nucleu și să utilizeze deci atracția puternică a acestuia fără interpunerea efectului de ecran al electronilor restului atomic.

O trăsătură fundamentală a spectrelor metalelor alcaline a ionilor isoelectronici rămâne neexplicată în teoria expusă mai sus; este faptul că liniile nu sunt simple, ci sunt constituite dintr'un sistem de linii cu lungimi de undă foarte vecine; este cunoscut exemplul liniei galbene a sodiului, care e de fapt constituită dintr'un dublet ale cărui linii au lungimile de undă de 5890 Å și 5896 Å. Asupra explicării acestui fenomen vom revine într'un paragraf ulterior.

§ 20.- Efectul Zeeman. Variabila de acțiune J , proporțională cu proiecția momentului impulsului pe axa Oz , rămâne variabilă proprie atâta timp cât câmpul de forțe este un câmp central, deci atâta timp cât direcția axei Oz nu este într-o nicio privilegii față de celelalte direcții ale spațiului. Pentru a ridica această ultimă degenerescență este deci necesar să se distragă simetria centrală a forțelor prin aplicarea unui câmp exterior. Efectul unui câmp electric cauzat asupra mișcării unui electron supus inițial unui câmp central se numește efectul Stark, iar efectul unui câmp magnetic se numește efectul Zeeman. În cele ce urmează ne vom ocupa numai de ultimul, care prezintă o importanță teoretică și practică mai mare.

Forța exercitată de un câmp magnetic asupra unei sarcini punctuale în mișcare depinde de viteza punctului încărcat. Până acum am ocupat decât de forțe conservative depinzând numai de poziția punctelor materiale, și numai în acest caz am arătat că ecuațiile mișcării se pot scrie sub formă canonică, deci se pot folosi metodele mecanicii analitice. Vom arăta acum că ecuațiile de mișcare ale unui punct material electrizat, supus acțiunii unui câmp electromagnetic variabil, se pot scrie sub formă canonică. Dacă notăm respectiv cu $\vec{E}$ și $\vec{H}$ câmpul electric și magnetic (măsurate în unități Gauss), forța executată asupra sarcinei q este

$$\vec{F} = q \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right) \quad (26)$$

unde c e viteza luminii și simbolul $\times$ reprezintă produsul vectorial. Ecuația de mișcare se scrie deci

$$\frac{d}{dt} m \vec{v} = q \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right) \quad (27)$$

Câmpurile $\vec{E}$ și $\vec{H}$ se pot exprima cu ajutorul potențialului scalar ϕ și potențialului vectorial $\vec{A}$ în modul următor:

$$\vec{E} = -\text{grad } \phi - \frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt}, \quad \vec{H} = \text{rot } \vec{A} \quad (28)$$

Introducând aceste expresii în ecuația de mișcare corespunzătoare

$$\frac{d}{dt} m \vec{v} = -q \text{grad } \phi - \frac{q}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{q}{c} \vec{v} \times \text{rot } \vec{A}$$

Componenta pe axa Ox a ultimului termen este (abstracție făcând de factorul scalar q/c)

$$v_y \left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) - v_z \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) = v_y \frac{\partial A_z}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_x}{\partial y} - v_z \frac{\partial A_z}{\partial y} - v_y \frac{\partial A_x}{\partial z}$$

deci prima ecuație de mișcare devine

$$\frac{d}{dt} m v_x = -q \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{q}{c} \left(v_y \frac{\partial A_z}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_x}{\partial y} - v_z \frac{\partial A_z}{\partial y} - v_y \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) - \frac{q}{c} \left(v_x \frac{\partial A_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial A_x}{\partial z} \right)$$

Ultimul paranteză este identică cu derivata totală în timp a termenului în paranteză, obținem

$$\frac{d}{dt} \left(m v_x + \frac{q}{c} A_x \right) = -q \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{q}{c} \left(v_y \frac{\partial A_z}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_x}{\partial y} - v_z \frac{\partial A_z}{\partial y} - v_y \frac{\partial A_x}{\partial z} \right)$$

Împreună cu două ecuații analogice pentru componentele pe celelalte axe, forma ecuației (30) ne conduce să definim ca impulsul unei particule într'un câmp electromagnetic general expresia

$$\vec{p} = m \vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A}$$

compusă dintr'un impuls cinetic $m \vec{v}$ și un impuls potențial $\frac{q}{c} \vec{A}$. Din ecuația vectorială (30) avem

$$v_i = \frac{dx_i}{dt} = \frac{p_i - \frac{q}{c} A_i}{m} \quad (30')$$

unde i reprezintă indicii uneia dintre axele de coordonate. Din (30') deducem

$$\frac{dp_i}{dt} = -q \frac{\partial \phi}{\partial x_i} + \frac{q}{c} \sum_k v_k \frac{\partial A_k}{\partial x_i} = -q \frac{\partial \phi}{\partial x_i} + \frac{q}{mc} \sum_k (p_k - \frac{q}{c} A_k) \frac{\partial A_k}{\partial x_i}$$

Sistemul de ecuații (30) și (31), care definește mișcarea punctului are forma canonică. În adevăr, dacă introducem în

hamiltoniană

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i \left(p_i - \frac{q}{c} A_i \right)^2 + q \phi \quad (32)$$

se verifică imediat că (30) coincide cu $\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$, iar (31) cu $\frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i}$. Observăm că, dacă introducem vitezele v_i , funcțiunea hamiltoniană (32) se scrie :

$$\mathcal{H} = \frac{m}{2} \sum v_i^2 + q \phi$$

deci este ca de obicei egală cu suma energiei cinetice și potențiale.

Ecuația lui Hamilton - Jacobi pentru funcțiunea de acțiune V se scrie

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{1}{2m} \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} - \frac{q}{c} A_i \right)^2 + q \phi = 0 \quad (33)$$

în cazul când câmpul electromagnetic e static, putem separa timpul punând $V = S(x) - E \cdot t$; S satisface atunci ecuației

$$\frac{1}{2m} \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} - \frac{q}{c} A_i \right)^2 + q \phi = E \quad (34)$$

— În cele ce urmează vom presupune că :

a) Particula încărcată e un electron, deci $q = -e$ unde e este valoarea absolută a sarcinii electrice elementare.

b) Câmpul electric e static și central, fiind datorat acțiunii asupra electronului a unui nucleu și eventual a unui rest atomic. Energia potențială respectivă $-e\phi$ va fi notată ca și până acum $U(x)$.

c) Câmpul magnetic e static și uniform, de mărime H .

d) Axa Oz este aleasă în direcția câmpului magnetic.

e) Masa electronului va fi notată cu m_0 , pentru a evita confuzii ulterioare.

Pentru potențialul vectorial putem alege atunci expresiunile

$$A_x = -\frac{1}{2} H y, \quad A_y = \frac{1}{2} H x, \quad A_z = 0$$

căci se verifică în acest caz imediat relația

$$(\text{rot } \vec{A})_x = 0, \quad (\text{rot } \vec{A})_y = 0, \quad (\text{rot } \vec{A})_z = H$$

Ecuația prescurtată a lui Hamilton - Jacobi (34) se scrie

$$\frac{1}{2m_0} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} - \frac{eH}{2c} y \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} + \frac{eH}{2c} x \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] + U(r) = E \quad (35)$$

Vom mai face și ipoteza :

f) Câmpul magnetic H e slab, astfel încât să putem neglija termenii având factorul H^2 , obținându-se prin dezvoltarea în serie a termenilor din membrul întâi al ecuației (35).

Obținem atunci ecuația următoare pentru acțiunea S :

$$\frac{1}{2m_0} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 + \frac{eH}{c} \left(x \frac{\partial S}{\partial y} - y \frac{\partial S}{\partial x} \right) \right] + U(r) = E \quad (36)$$

Acastă ecuație este separabilă în coordonate polare. Căci termenii care depind de $(\text{grad } S)^2$ în coordonate polare se scriu ca în cazul mișcării în câmp central, iar $x \frac{\partial S}{\partial y} - y \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial \varphi}$ deci,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 + \frac{eH}{c} \frac{\partial S}{\partial \varphi} = 2m_0 (E - U) \quad (37)$$

Ca în cazul mișcării în câmp central (vezi ec. 10), vom căuta o integrală completă de forma

$$S = S_1(r) + \Theta(\theta) + B \cdot \varphi \quad (38)$$

Substituind în ecuație, obținem

$$\left(\frac{dS_1}{dr} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{d\Theta}{d\theta} \right)^2 + \frac{B^2}{\sin^2 \theta} \right] + \frac{eH}{c} B = 2m_0 (E - U)$$

Iar dacă alegem pentru Θ forma (9), care ne dă

$$\left(\frac{d\Theta}{d\theta} \right)^2 + \frac{B^2}{\sin^2 \theta} = A^2$$

rămâne pentru partea radială a acțiunii ecuația

$$\left(\frac{dS_r}{dr}\right)^2 + \frac{A^2}{r^2} + \frac{eH}{c}B = 2m_0(E-u)$$

Din această ecuație rezultă imediat

$$\left(\frac{dS_r}{dr}\right)^2 = 2m_0\left(E - \frac{eH}{2m_0c}B - u\right) - \frac{A^2}{r^2}$$

de unde pentru S_r scriem

$$S_r = \int \sqrt{2m_0\left(E - \frac{eH}{2m_0c}B - u\right) - \frac{A^2}{r^2}} dr \quad (39)$$

Dacă comparăm această expresie cu cea din cazul câmpului pur central, dată de ec. (7), constatăm că ea se deosebește numai prin prezența termenului $-\frac{eH}{2m_0c}B$ pe lângă energie. Punând

$$E_0 = E - \frac{eH}{2m_0c}B \quad (40)$$

acțiunea S depinde de parametrii u, A, B exact ca în cazul câmpului pur central, deci, la rândul său, energia E_0 va depinde exact în același mod de variabilele de acțiune J_r și J_z . Din (40) deducem atunci valoarea energiei în cazul prezenței unui câmp magnetic :

$$E = E_0(J_r, J_z) + \frac{eH}{2m_0c}B \quad (41)$$

Prezența câmpului magnetic are deci ca efect adăugarea unui termen la expresia energiei, termen pe care îl vom numi "energia magnetică". Dacă ne reamintim semnificația fizică a parametrului B care spune că el e egal cu componenta M_z , în direcția axei Oz , a momentului impulsului $\vec{M}$, energia magnetică se poate scrie sub o formă independentă de alegerea axelor. Produsul HB dintre mărimea câmpului magnetic și proiecția momentului $\vec{M}$ pe direcția acestui câmp este egal cu produsul scalar al vectorilor $\vec{H}$ și $\vec{M}$, deci,

$$E_{\text{magn}} = \frac{e}{2m_0c} (\vec{M} \cdot \vec{H}) \quad (42)$$

Această expresie are forma generală a energiei unui moment magnetic $\vec{\mu}$ într'un câmp magnetic :

$$E_{\text{magn}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

Este suficient să punem

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_0 c} \vec{M} \quad (43)$$

De aici tragem concluzia că, în mișcarea sa pe orbită, electronul produce un moment magnetic proporțional cu momentul impulsului. Factorul de proporționalitate se numește "raportul magnetomecanic", și este negativ fiindcă sarcina care produce momentul e negativă.

Efectul câmpului magnetic asupra mișcării electronului poate fi obținut prin aplicarea teoremei fundamentale a lui Jacobi. Funcțiunea de acțiune completă are expresia

$$V(x, y, z, t, J_1, J_2, B) = \int \sqrt{2m_0(E_0 - U) - \frac{A^2}{\sin^2 \theta}} dr + \int \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta}} d\theta + B\varphi - E_0 t$$

unde E_0 de sub primul semn de integrare este energia neperturbată, funcțiune numai de J_1 și J_2 , iar coeficientul E al termenului temporal este energia totală dată de (41). Una dintre ecuațiile de mișcare se obține egalând cu o constantă arbitrară derivata parțială a lui V în raport cu parametrul B

$$\frac{\partial V}{\partial B} = \varphi + \frac{\partial}{\partial B} \int \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta}} d\theta - \frac{\partial E_0}{\partial B} t = \text{const}$$

La formarea acestei derivate parțiale se mențin constante J_1 și J_2 , deci A și E_0 . Primii doi termeni ai acestei derivate au fost calculați (vezi 13) pag.), rezultatul fiind unghiul φ , care definește linia nodurilor. Ecuația precedentă deci se scrie

$$\varphi_0 = \frac{\partial E_0}{\partial B} t + \text{const} = \frac{e H}{2 m_0 c} t + \text{const}$$

El ne spune că linia nodurilor nu mai are o poziție fixă în planul xOy , ci se rotește uniform în acest plan cu viteză unghiulară

$$\omega_L = \frac{eH}{2mc} \quad (45)$$

sensul de rotație fiind cel trigonometric pozitiv. Inclinația planului orbitei pe planul xOy , dată de raportul $\frac{e}{A}$, rămâne constantă. Planul orbitei descrie deci o mișcare de precesie în jurul direcției câmpului magnetic. Concoment, vectorul $\vec{M}$ al momentului impulsului, situat mereu perpendicular pe planul orbitei și de mărime constantă A , nu mai e fix în spațiu, ci suferă

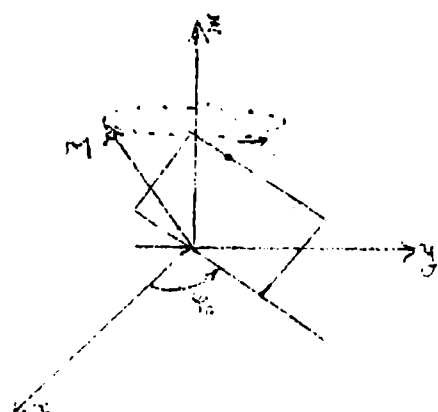


Fig. 5.

această precesie, descriind un con având ca axă direcția Oz a câmpului magnetic. Proiecția $M_z = B$ pe această direcție rămâne și ea constantă. Această mișcare de precesie a orbitei se numește "precesia lui Larmor", iar frecvența ei, obținută împărțind cu 2π viteza unghiulară ω_L dată de (45), se numește

"frecvența lui Larmor"; ω_L și însăși este pulsația care corespunde acestei frecvențe.

Quantificarea energiei se face după regulile obișnuite, quantificând variabilele de acțiune J_1, J_2 precum și pe B în funcție de variabila de acțiune J_3 . Cu quantificarea primelor două variabile ne dă nivelele de energie neperturbate, discutate în paragrafele precedente. La valcarea energiei acestor nivele se adaugă energia magnetică. Regula de quantificare (1^o pag. pentru B ne spune că

$$B = \frac{h}{2\pi} m$$

unde m este numărul quantic magnetic (pentru a evita confuzia cu acest număr am notat cu m masa electronului), care ia valori întregi pozitive, negative sau zero, de la $-\ell$ până la $+\ell$ inclusiv extremele. Energia magnetică quantificată are deci expresia

$$E_{\text{magn}} = \frac{e h}{4 \pi m \cdot c} H \cdot m \quad (45)$$

În această expresie apare factorul

$$\mu_B = \frac{e h}{4 \pi m \cdot c} \quad (46)$$

numit "magnetoni lui Bohr". El este unitatea cuantică de moment magnetic și se obține prin înmulțirea unității cuantice $\frac{h}{2\pi}$ de moment al impulsului cu raportul magnetic $\frac{e}{2m \cdot c}$.

Forma (45) a energiei magnetice presupune că un nivel care este neperturbat E_0 se descompune, sub acțiunea câmpului magnetic H în $2l + 1$ nivele echidistante, de echidistanță $\frac{e h H}{4 \pi m \cdot c}$.

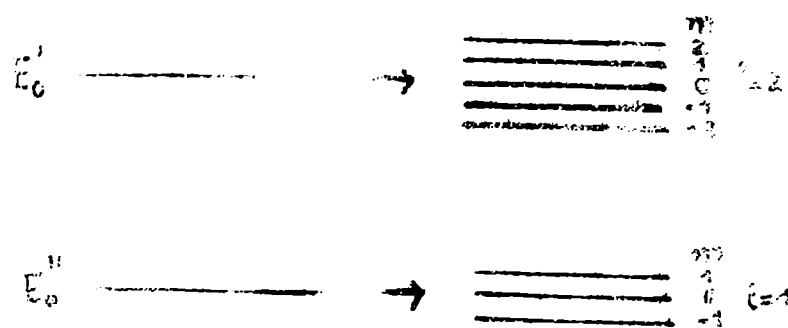


Fig. 6

În cazul median, corespunzând valorii $m = 0$ a numărului cuantic magnetic, coincide cu nivelul neperturbat. Câmpul magnetic distruge degenerarea față de direcție, datorită echivalenței tuturor direcțiilor în spațiu și înlocuită este cu cuantificarea de direcție, care atrage energiei magnetice diferite celor $2l + 1$

orientări posibile ale planului orbitei (sau ale momentului impulsului) față de direcția privilegiată a câmpului magnetic.

Pentru a găsi influența pe care o are câmpul magnetic H asupra spectrului, trebuie stabilită întâi regula de selecție pentru numărul cuantic magnetic m . Ea rezultă din forma (17), capitoulul , a relațiilor dintre coordonatele carteziene x, y, z ale particulei (care sunt proporționale cu componentele momentului electric) și unghiul φ care acum nu mai este constant, ci variază în timp după legea (44). În primele două relații nu apare decât perioada fundamentală a precesiei lui Larmor, deci regula de selecție corespunzătoare este identică cu cea dela oscilatorul harmonic

$$\Delta m = \pm 1 \quad (47)$$

În ultima relație nu figurează $\%$ deloc, deci regula corespunzătoare este

$$\Delta m = 0 \quad (47')$$

Din aceste constatări rezultă anumite consecințe asupra polarizației radiației emise în aceste tranziții. Dacă e valabilă regula (47'), singura componentă activă a momentului electric e cea din direcția Oz , paralelă cu câmpul magnetic. Observând în lungul acestei direcții, radiația apare cu intensitate nulă, iar observând perpendicular pe această direcție, radiația apare polarizată paralel cu câmpul magnetic. Dacă, din contra, linia spectrală se datorează unei tranziții care satisface regulei (47), sunt active numai componentele momentului electric perpendicular pe direcția câmpului. La o observație transversală, această linie e polarizată liniar perpendicular pe câmp, iar la o observație longitudinală linia apare polarizată circular.

Frecvența liniilor e dată de postulatul al doilea al lui Bohr :

$$\nu = \frac{E' - E''}{h} = \frac{E'_0 - E''_0}{h} + \frac{1}{h} \frac{eH}{4\pi m_0 c} H (m' - m'') = \nu_0 + \frac{eH}{4\pi m_0 c} \Delta m$$

unde ν_0 este frecvența liniei spectrale în cazul absenței câmpului magnetic.

Tinând seama de regulile de selecție (47) și (47'), rezultă că linia spectrală inițială se descompune în trei linii spectrale, de frecvențe

$$\nu_0, \quad \nu_0 + \frac{eH}{4\pi m_0 c}, \quad \nu_0 - \frac{eH}{4\pi m_0 c}$$

În scara frecvențelor cele trei linii sunt echidistante, echidistanța fiind egală cu frecvența lui Larmor, iar linia mijlocie având aceeași poziție ca linia neperturbată.

Experiența confirmă teoria precedentă numai în anumite cazuri ; se vorbește atunci de un "efect Zeeman normal". Din echidistanța liniilor spectrale ale tripletului normal se poate deduce o valoare foarte precisă pentru sarcina specifică $\frac{e}{m_0}$ a electronului. În foarte multe cazuri însă, linia neperturbată se descom

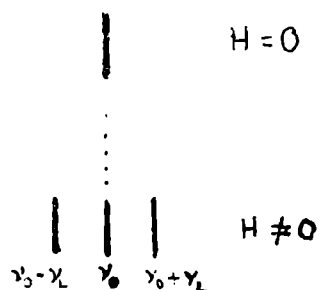


Fig. 7.

pune în mult mai multe linii sub efectul câmpului magnetic. Se vorbește atunci de un efect Zeeman anormal. Considerațiile teoretice necesare pentru explicarea acestui efect fac obiectul paragrafului următor.

§ 21. - Spinul electronic. Teoria expusă în paragrafele precedente nu poate explica nici multiplicitatea liniilor spectrale (dubletii spectrelor metalelor alcaline), nici efectul Zeeman anormal. Dificultăți de aceeași natură se întâlnesc și la studiul spectrelor atomilor cu mai mulți electroni de valență. În acest caz multiplicitatea liniilor spectrale este și mai mare decât în cazul atomilor cu un singur electron optic. Analiza amănunțită a tuturor acestor dificultăți a condus la concluzia că insuficiența teoriei este de două feluri : întâi, modelul adoptat e insuficient ; apoi metoda de cuantificare de care ne-am folosit până acum nu duce totdeauna la rezultate conforme cu experiența.

Pentru a explica multiplicitatea nivelelor de energie, care au drept consecință multiplicitatea liniilor spectrale, s'a constatat că este necesar să se admită existența în atom a unui moment cinetic și deci a unui moment magnetic, suplimentar, în afara momentului cinetic datorit mișcării electronului pe orbita sa. Din interacțiunea magnetică a celor două momente magnetice rezultă un termen suplimentar în expresia energiei, termen care depinde de orientarea relativă a celor două momente cinetice. Un timp s'a crezut că acest moment suplimentar ar fi datorit mișcărilor electronilor restului atomic, dar s'a constatat că această ipoteză nu poate fi menținută. Unul dintre argumentele cele mai puternice contra ei este următorul : dacă admitem această ipoteză, ar trebui ca ionii pozitivi ai metalelor alcaline Li^+ , Na^+ , etc. să posede un moment magnetic permanent, deci ar fi să fie paramagnetici, contrar experienței. Uhlenbeck și Goudsmit au emis ipoteza, verificată apoi de toate faptele cunoscute, că momentul suplimentar e datorit chiar electronului optic, dar că el este un moment propriu, independent de mișcarea de translație a electronului pe orbită. Momentul cinetic propriu al electronului

o mărime constantă, poartă numele de "spinul electronului". Momentul cinetic total $\vec{M}_{total}$ este deci suma vectorială a momentului orbital $\vec{M}_{orbital}$ studiat până acum și a spinului $\vec{M}_{spin}$:

$$\vec{M}_{total} = \vec{M}_{orbital} + \vec{M}_{spin} \quad (48)$$

Energia magnetică suplimentară e proporțională cu produsul scalar $(\vec{M}_{orbital} \cdot \vec{M}_{spin})$. În mecanica clasică, singurul vector $\vec{M}_{total}$ rămâne constant în mărime și direcție; cele două momente parțiale $\vec{M}_{orbital}$ și $\vec{M}_{spin}$ nu au decât mărimea constantă; direcția lor în spațiu e variabilă, căci, din cauza interacțiunii magnetice, interioare atomului, ele de oricând mișcare de precesie uniformă în jurul rezultantei lor.

Introducerea unui moment cinetic suplimentar are drept consecință apariția unei noi periodicități în mișcarea electronilor. În cuantificarea acestei noi periodicități se poate explica mult mai ușor existența liniilor spectrale. Probleme de cuantificare, astfel rezolvate, conduc, pentru a pune teoria în acord cu rezultatele experimentale, la unele modificări ale procedurilor de cuantificare folosite până acum. Vom admite, în mod provizoriu, că noile momente cinetice introduse, $\vec{M}_{spin}$ și $\vec{M}_{total}$, se cuantifică după aceeași legi ca momentul cinetic $\vec{M}_{orbital}$, discutat în paragrafele precedente. Vom introduce deci două numere cuantice A și J , denumite respectiv "numărul cuantic de spin" și "numărul cuantic intern", legate de mărimile momentelor cinetice respective prin relațiile

$$M_{spin} = \frac{h}{2\pi} \left(A + \frac{1}{2} \right), \quad M_{total} = \frac{h}{2\pi} \left(J + \frac{1}{2} \right) \quad (49)$$

analogice cu relația (3') dintre mărimea A a momentului orbital și numărul cuantic azimutal ℓ . Deasemenea vom admite că proiecțiile vectorilor $\vec{M}_{spin}$ și $\vec{M}_{total}$ pe o direcție privilegiată din spațiu nu are decât respectiv $2A+1$ și $2J+1$ valori, caracterizate prin câte un număr cuantic magnetic m_s și m_j , ale căror valori formează o progresie aritmetică cu rația 1 și satisfacând inegalităților

$$-A \leq m_s \leq +A$$

$$-J \leq m_j \leq +J$$

este numere quantice, cât și condițiile la cari sunt supuse, corespund numărului quantic magnetic m asociat momentului orbital.

Prima problemă care se naște este aceea de a determina valoarea numerică a lui A . În teoria de până acum, descompunerea nivelelor datorită orientării în spațiu a momentului cinetic se făcea în $2\ell + 1$ nivele; multiplicitatea nivelelor era deci obligator un număr impar. Experiența spectroscopică arată că, în cazul spectrelor sistemelor cu un singur electron optic, nivelele au o multiplicitate egală cu doi. Deoarece am admis că această multiplicitate e datorită spinului electronic, suntem conduși să admitem că $2A + 1 = 2$, deci $A = \frac{1}{2}$. Spre deosebire de numărul quantic azimutal ℓ , numărul quantic de spin nu are o valoare întregă, ci o valoare semi-întregă, egală cu o jumătate. Experiența mai arată că nivelele S ale metalelor alcaline, deci nivelele cu $\ell = 0$ (a nu se confunda simbolul spectroscopic S cu numărul quantic de spin), nu sunt duble, ceea ce dovedește că în acest caz nu există câmp magnetic interior atomului, și deci nu există interacțiune magnetică între momentul cinetic orbital și spin. Aceasta înseamnă că momentul magnetic, datorită mișcării pe orbită, se anulează în stările S . În teoria de până acum, acest moment magnetic, proporțional cu momentul cinetic, ar trebui să aibă o valoare diferită de zero în stările S , deci, pentru $\ell = 0$

$$M_{orbital} = \frac{\hbar}{2\pi} \cdot \frac{1}{2} \neq 0$$

Relația dintre mărimea momentului cinetic și numărul quantic respectiv, dată de teoria desfășurată până acum, este deci contrazisă de experiență. Un material experimental extrem de bogat, extras din observațiile spectroscopice, conduce la următoarele relații dintre momentele cinetice și numerele quantice respective:

$$(51) \quad M_{orbital} = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\ell(\ell+1)}; \quad M_{spin} = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{1(1+1)}; \quad M_{total} = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}$$

Pentru valori mari ale numerelor quantice respective, expresiile (51) tind către expresiile (3') și (49) adoptate până acum, căci, spre exemplu

$$\sqrt{\ell(\ell+1)} = \ell \sqrt{1 + \frac{1}{\ell}} = \ell \left(1 + \frac{1}{2\ell} - \frac{1}{8\ell^2} + \dots \right)$$

Mărginind seria dată de formula binomului la primii doi termeni, obținem egalitatea aproximativă, valabilă pentru $\ell \gg 1$

$$\sqrt{\ell(\ell+1)} \approx \ell + \frac{1}{2}$$

Expresiile (51) satisfac deci și cele cerințelor principii de corespondență dar arată că momentul cinetic, deci și momentul magnetic asociat, se anulează atunci când numărul cuantic respectiv este egal cu zero.

Valoarea numerică a numărului cuantic intern j ar trebui să rezulte din formula de aditie vectorială (48). Dar, deoarece din condițiile de cuantificare rezultă că cei doi vectori componenți $\vec{M}_{spin}$ și $\vec{M}_{orbital}$ nu pot avea orice orientare unul față de celălalt, regulii de aditie geometrică îi trebuiesc aduse completări de natură aritmetică. Vom formula în mod general regula de aditie a două momente cinetice oarecari, dedusă din analiza amănunțită a materialului experimental :

Dacă $\vec{M}_1$ și $\vec{M}_2$ sunt momentele cinetice ale p.r.ților constitutive dintr'un atom, iar n_1 și n_2 sunt numerele cantice respective, legate de mărimea momentelor cinetice prin relații de forma (5)

$$M_1 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{n_1(n_1+1)} \quad , \quad M_2 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{n_2(n_2+1)}$$

atunci rezultanta lor $\vec{M}_0 = \vec{M}_1 + \vec{M}_2$ va fi cuantificată printr'un număr cuantic n_0 , legat de mărimea lui $\vec{M}_0$ prin relația

$$M_0 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{n_0(n_0+1)}$$

valorile admise pentru numărul n_0 sunt valorile șirului în progresie aritmetică cu rația 1 :

$$n_0 = n_1 + n_2, \quad n_1 + n_2 - 1, \quad \dots, \quad |n_1 - n_2| \quad (52)$$

Valorile n_1, n_2 sunt pozitive sau nule, întregi sau semi-întregi ; n_0 este și el pozitiv sau nul, și este întreg dacă n_1, n_2 sunt ambele întregi sau ambele semi-întregi, semi-întreg dacă

valorile lui n_1 și n_2 sunt una întreagă și cealaltă semi întreagă.

În cazul când n_0 are valoarea extremă $n_1 + n_2$ vom spune că vectorii $\vec{M}_1$ și $\vec{M}_2$ sunt paraleli, în cazul când are valoarea extremă $|n_1 - n_2|$ vom spune că $\vec{M}_1$ și $\vec{M}_2$ sunt antiparaleli.

În cazul adității momentului cinetic orbital al unui electron cu spinul electronului, valorile posibile pentru numărul cuantic intern j sunt deci

$$j = l + \frac{1}{2} \quad , \quad j = l - \frac{1}{2}.$$

cu singura excepție a stărilor s (cu $l=0$), stări în care are numai valoarea $\frac{1}{2}$. Aceste stări nu se dedublează, așa cum cere experiența. Valoarea lui j se notează ca un indice pe lângă simbolul spectroscopic al nivelului. Vom avea astfel nivelele simple $s_{\frac{1}{2}}$; nivelele duble p , descompuse în $p_{\frac{3}{2}}$ și $p_{\frac{1}{2}}$; nivelele duble d , descompuse în $d_{\frac{5}{2}}$ și $d_{\frac{3}{2}}$; etc. Studiul cantitativ al descompunerii nivelelor sub acțiunea interacțiunilor magnetice introatomice va fi făcut la capitolul respectiv din mecanica ondulatorie, care justifică toate regulile formulate în prezentul paragraf și permite interpretarea completă a multiplicității liniilor spectrale.

§ 22.- Multiplicități spectrale ai atomilor cu mai mulți electroni de valență. În cele ce urmează, ne vom mărgini la câteva indicații succinte privind așa numitul model vectorial al atomului; pentru amănunte se vor consulta cursurile speciale de spectroscopie.

Dacă atomul are mai mulți electroni de valență, fiecare contribuie cu spinul și cu momentul său orbital la compunerea momentului cinetic total al atomului. Interacțiunile magnetice dintre diversele momente nu au importanță egală, așa încât ordinea în care se fac cuplările are importanță pentru poziția nivelului de energie în schema generală a nivelelor. Vom descrie aici cuplajul normal, numit și cuplajul de tip Russel - Saunders, care explică structura a multiplicităților tipici. Acest cuplaj se întâlnește mai ales la elementele ușoare. Pentru studiul altor tipuri de cuplaj, vom refera din nou la tratatele de spectroscopie.

În cuplajul normal, trebuie adunată vectorial după regulile cuantice întâi momentele orbitale ale tuturor electronilor. Rezultanta este momentul orbital total, cuantificat printr'un număr cuantic notat cu litera L . Deoarece numerele cuantice azimutale l ale diferiților electroni sunt totdeauna numere întregi, L este el un număr întreg. Notăția spectroscopică folosită la sistemele line a fost extinsă și la sistemele cu mai mulți electroni și atunci se vorbește de nivele S când $L=0$, de nivele P pe când $L=1$ etc. Singura deosebire față de cazul unui singur electron este folosirea unor litere mari pentru a arăta că este vorba de momente rezultante.

Deasemenea se compun aparținând spinii tuturor electronilor valenți, pentru a obține spinul total, cuantificat printr'un număr cuantic S (care nu trebuie confundat cu simbolul spectroscopic al nivelului s cu $L=0$). Numărul S , provenit din adăugarea spinilor individuali cu $s = \frac{1}{2}$, are valoarea întreagă sau semi-întreagă după numărul total al electronilor care contribuie la alcătuirea lui este pereche sau nepereche.

În primă aproximație energia nivelului atomic nu depinde decât de L și S , precum evident că de numerele cuantice principale ale electronilor de valență. În această aproximație însă energia nu depinde de orientarea relativă a momentului cinetic orbital și spinului total.

În a doua aproximație, sub acțiunea unor câmpuri magnetice intraatomice foarte slabe, nivelul se descompune într'un multiplet de nivele, după orientarea relativă a momentelor totale de spin și orbital. Fiecare nivel al multipletului este caracterizat prin valoarea numărului cuantic intern total J , care cuantifică mărimea momentului cinetic total al atomului. Conform regulii generale (52) valorile posibile pentru J sunt cele din șirul

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \quad (53)$$

Dacă $L \geq S$, acest șir conține $2S+1$ termeni, deci "multiplicitatea" nivelului este $2S+1$. Dacă $L < S$, numărul de nivele ale multipletului e mai redus. Se spune totuși că multipletul are multiplicitatea $2S+1$, dar că această multiplicitate

e complet dezvoltată

Simbolic, un nivel dintr'un multiplet este notat prin litera care corespunde convențional cu valoarea lui L , la care se adaugă ca indice jos la dreapta, valoarea lui J , iar ca indice sus la stânga valoarea multiplicității, $2S+1$. De exemplu, nivelele unui multiplet cu $L=1$ și $S=1$ sunt notate

$$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$$

care se citesc respectiv : triplet P zero, triplet P unu, triplet P doi. Litera P reamintește că e vorba de $L=1$, indicele 3 că e vorba de $S=1$ (multiplicitatea e deci $3 = 2 \cdot 1 + 1$) iar indicii 0, 1, 2 dau diversele valori ale lui $J = 1 + 1, 1+1-1, 1-1 = 2, 1, 0$

§ 23.- Anomalia magnetică a spinului și efectul Zeeman

anomal. În discuția calitativă a multiplicității nivelelor de energie, făcută în paragraful precedent, ne-am mărginit să numărăm nivelele în care se descompune, sub acțiunea câmpului magnetic interior atomului, un nivel având un spin total și un moment cinetic orbital total dat. Pentru ca să existe câmpul magnetic interior, e suficient să admitem existența unor momente magnetice asociate momentelor cinetice, dar nu e nevoie să cunoaștem mărimea acestor momente magnetice. Atât discuția cantitativă a separării nivelelor unui multiplet, cât și teoria efectului Zeeman anomal cer însă cunoașterea mărimii momentelor magnetice. Teoria electromagnetică clasică, duce, așa cum am văzut, la relația (43) dintre momentul magnetic și cel cinetic. Experiența arată însă că aceste relații, aplicate tuturor momentelor atomului, duce la rezultate în contradicție cu faptele. Deaceia Uhlenbeck și Goudsmit au fost conduși să admită că relația (43) este valabilă numai pentru momentele orbitale

$$\vec{\mu}_{\text{orbital}} = -\frac{e}{2m_0c} \vec{M}_{\text{orbital}} \quad (54)$$

dar că pentru spin raportul magneto - mecanic are o valoare dublă decât cea dată de (54) :

$$\vec{\mu}_{\text{spin}} = -\frac{e}{m_0c} \vec{M}_{\text{spin}} \quad (55)$$

Acest raport magnetic - mecanic anomal constituie ceea ce se numește anomalia magnetică a spinului.

Momentul magnetic total $\vec{\mu}_{total}$, legat de momentul orbital total $\vec{M}_{total}$, fiind rezultanta momentelor orbital și de spin, va prezenta și el o anomalie magnetică, variabilă după importanța contribuției spinului la momentul total. Avem, în adevăr

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{total} &= \vec{\mu}_{orbital} + \vec{\mu}_{spin} = -\frac{e}{2m_0c} \vec{M}_{orbital} - \frac{e}{m_0c} \vec{M}_{spin} = \\ &= -\frac{e}{2m_0c} (\vec{M}_{orbital} + 2 \vec{M}_{spin}) = -\frac{e}{2m_0c} (\vec{M}_{total} + \vec{M}_{spin})\end{aligned}$$

Această relație arată că $\vec{\mu}_{total}$ nici măcar nu are direcția vectorului $\vec{M}_{total}$. Dar $\vec{M}_{spin}$ nu are o orientare fixă în spațiu, ci are o mișcare de precesie în jurul lui $\vec{M}_{total}$. Ceea ce se observă e valoarea mijlocie a momentului magnetic total :

$$\overline{\vec{\mu}_{total}} = -\frac{e}{2m_0c} (\vec{M}_{total} + \vec{M}_{spin}) \quad (56)$$

unde am folosit barele pentru indicarea valorii mijlocii. Pentru a calcula valoarea mijlocie a vectorului $\vec{M}_{spin}$, descompunem acest vector într-o componentă perpendiculară pe direcția momentului $\vec{M}_{total}$, componentă care are o valoare mijlocie nulă, și

o componentă paralelă cu această direcție, care e constantă și deci coincide cu valoarea mijlocie observată. Mărimea acestei componente paralele este $M_{spin} \cdot \cos(\vec{M}_{spin}, \vec{M}_{total})$. Înmulțind această mărime cu vectorul unitate $\frac{\vec{M}_{total}}{M_{total}}$, obținem :

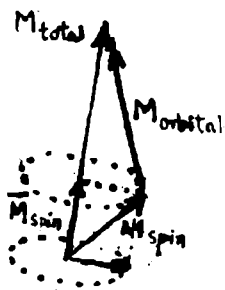


Fig. 8.

$$\vec{M}_{spin} = \frac{M_{spin} \cos(\vec{M}_{spin}, \vec{M}_{total})}{M_{total}} \vec{M}_{total} = \frac{M_{total} \cdot M_{spin} \cdot \cos(\vec{M}_{total}, \vec{M}_{spin})}{M_{total}^2} \vec{M}_{total}$$

Numărătorul fracțiunii nu e altceva decât produsul scalar și se calculează ridicând la pătrat ambii membri ai relației vectoriale

riale

$$\vec{M}_{\text{total}} - \vec{M}_{\text{spin}} = \vec{M}_{\text{orbital}}$$

obținem

$$M_{\text{total}}^2 + M_{\text{spin}}^2 - 2(\vec{M}_{\text{total}} \cdot \vec{M}_{\text{spin}}) = M_{\text{orbital}}^2$$

de unde

$$\vec{M}_{\text{total}} \cdot \vec{M}_{\text{spin}} = \frac{M_{\text{total}}^2 + M_{\text{spin}}^2 - M_{\text{orbital}}^2}{2}$$

deci

$$\vec{M}_{\text{spin}} = \frac{M_{\text{total}}^2 + M_{\text{spin}}^2 - M_{\text{orbital}}^2}{2 M_{\text{orbital}}^2} \vec{M}_{\text{orbital}}$$

În această relație înlocuim pătratele momentelor cinetice prin valorile lor quantificate date de (51) ; factorul comun $(\frac{h}{2\pi})^2$ de la numărător și de la numitor se reduce, și obținem

$$\vec{M}_{\text{spin}} = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \vec{M}_{\text{total}}$$

Introducând această valoare în expresia (54) a momentului magnetic total, obținem

$$\vec{\mu}_{\text{total}} = -\frac{e}{2m_0c} \left\{ 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right\} \vec{M}_{\text{total}}$$

Factorul din paranteză, numit "factorul lui Landé" și notat cu litera g :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

determină anomalia magnetică a momentului total. El depinde, după cum se constată, de numerele quantice L, S, J ale nivelului considerat. Odată acest factor determinat, teoria efectului Zeeman anormal se desfășoară la fel ca aceea a efectului normal. Un câmp magnetic exterior are ca efect adăugarea unui termen magnetic

$$E_{\text{magn}} = -(\vec{\mu}_{\text{total}} \cdot \vec{H}) = \frac{e}{2m_0c} g (\vec{M}_{\text{total}} \cdot \vec{H}) \quad (57)$$

la energia nivelului considerat. Proiecțiile vectorului $\vec{M}_{\text{total}}$ în direcția privilegiată a câmpului magnetic exterior $\vec{H}$ are valori forma $\frac{h}{2\pi} M_J$, unde M_J este un număr cuantic magnetic total care ia valori pozitive, negative și eventual zero, în progresie aritmetică cu rația 1, dela $-J$ până la $+J$. Anomalia descompunerii liniilor spectrale se datorește faptului că factorul g nu e constant, ci are valori în general diferite dela nivel la nivel.

Teoria precedentă nu e valabilă decât dacă câmpul magnetic e suficient de slab; mai exact, el trebuie să fie slab față de câmpul magnetic interior care provoacă descompunerea unui nivel cu numere cuantice L și S date în nivele diferite, caracterizate prin valorile lui J . În adevăr, am presupus că momentele $\vec{M}_{\text{spin}}$ și $\vec{M}_{\text{orbital}}$ sunt cuplate astfel încât să rezulte o mișcare de precesie în jurul direcției rezultantei lor $\vec{M}_{\text{total}}$, apoi că această rezultantă are o mișcare de precesie Larmor în jurul direcției câmpului magnetic exterior. Pentru ca această descompunere să aibă sens, este necesar ca ultima precesie să fie lentă față de cea dintâi. Dacă H e mare, față de câmpul interior, el distruge cuplajul între $\vec{M}_{\text{spin}}$ și $\vec{M}_{\text{orbital}}$ și acești vectori descriu precesii Larmor independente una față de cealaltă în jurul direcției lui $\vec{H}$. Acest caz limită a efectului Zeeman poartă numele de "efect Paschen - Back".

În fine, în câmpuri magnetice exterioare extrem de puternice, se slăbește și cuplajul între momentele orbitale individuale și spinii individuali ai fiecărui electron și toate aceste momente se orientează independent unul față de celălalt în câmpul magnetic exterior.

§ 24.- Spectrele de raze X. - Razele X emise de o anticatodă, sub acțiunea bombarădamentului razelor catodice, se compun, din punctul de vedere al distribuției intensității în funcție de frecvență, din două părți bine distincte. O primă parte constituie un spectru continuu care se întinde până la o anumită frecvență maximă ν_{max} ; această frecvență maximă depinde numai de tensiunea

ne V sub care lucrează tubul și e dată cantitativ de legea inversă a efectului fotoelectric :

$$h\nu_{\max} = eV \quad (58)$$

Distribuția intensității în spectrul continuu are un maximum pentru o frecvență inferioară frecvenței maxime, apoi pentru frecvențe și mai mici, scade din nou către zero. Radiația spectrului continuu e emisă de către electronii catodici, atunci când sunt frânați de către materialul anti-catodic. Procesul de frânare fiind aperiodic, radiația respectivă are frecvențele întinse pe o gamă continuă. Frecvența maximă dată de (58) e frecvența care corespunde fotonilor de energie maximă. Acești fotoni sunt emiși de acei electroni cari își pierd întreaga energie eV într'un singur proces elementar.

Peste acest fond continuu se suprapune un spectru de linii. Frecvențele liniilor spectrale sunt caracteristice pentru natura atomilor din care e alcătuită anticatoda. Spre deosebire de spectrele optice, spectrele caracteristice de raze X ale tuturor elementelor (cu excepția elementelor celor mai ușoare, pentru care spectrul de raze X nu poate fi pus în evidență) se aseamănă între ele ; în cazul spectrelor optice, trebuia să comparăm elemente dintr'o aceeași familie a sistemului periodic pentru a găsi spectre asemănătoare. Deasemenea, spre deosebire de spectrele optice, spectrele de raze X nu depind de combinația chimică în care intră elementul emițător.

Liniile spectrului de raze X se grupează în serii asemănătoare cu seriile spectrelor optice ale metalelor alcaline. Seria care are liniile de frecvență cea mai înaltă poartă numele de "seria K" și se găsește la toate elementele, cu excepția celor foarte ușoare. Dacă se urmărește o aceeași linie din seria K, în spectrul diferitelor elemente, se constată că frecvența acestei linii crește monoton cu numărul de ordine al elementului în sistemul periodic. Moseley a dat următoarea lege aproximativă pentru variația frecvenței unei anumite linii în funcțiune de numărul de ordine Z :

$$\sqrt{\nu} = aZ + b \quad (59)$$

În afara deplasării spre frecvențe mari a seriei K, la ele-

mente ceva mai grele începe să apară, spre extremitatea de joasă frecvență a spectrului de raze X, o nouă serie, "numită seria L". Această serie se regăsește apoi la toate elementele următoare, deplasându-se și ea spre frecvențe mari după o lege de forma (59), însă cu alte constante a și b decât cele care corespund seriei K. La elemente și mai grele, apare o nouă serie, numită "seria M", iar la elementele foarte grele se constată prezența unei noi serii de joasă frecvență numită "seria N". Toate își deplasează frecvențele, când trecem de la element la element în sistemul periodic, după legi de forma (59).

Atât lipsa de periodicitate a spectrului de raze X în funcție de numărul de ordine al elementului, cât și frecvența mare a liniilor, arată că emisia acestui spectru se datorește mișcărilor electronilor celor mai strâns legați de nucleu. Discuția spectrului optic al metalelor alcaline arată că electronul de valență, cărui i se datoresc atât proprietățile chimice ale atomului cât și acest spectru, nu ocupă nici măcar în starea fundamentală orbita de energie minimă careia îi corespunde numărul cuantic principal

Trebuie să presupunem că această orbită este ocupată de către unul dintre electronii restului atomic. Dar o astfel de orbită are o semi-axă mare foarte mică, deci electronul respectiv se mișcă tot timpul în vecinătatea imediată a nucleului. Dacă aproximăm forțele care lucrează asupra electronului printr'un câmp static central, electronii care se găsesc la distanțe mai mari de nucleu decât semi-axa orbitei acestui electron nu exercită nici un fel de acțiune asupra lui. Câmpul este dat în primă aproximație de acțiunea atractivă a nucleului, slăbită eventual printr'un efect de ecran datorit celorlalți electroni imediat învecinați cu nucleul. Electronul considerat se mișcă deci sub acțiunea atracției unei sarcini electrosatice centrale egală cu $(Z-s)e$, unde termenul substractiv s ține în seamă efectul de ecran. Energia e dată atunci de expresia (10), unde trebuie să facem $n=1$ și să înlocuim pe Z prin $Z-s$.

$$E = - \frac{2\pi^2 m_e (Z-s)^2 e^4}{h^2} \quad (60)$$

Această expresie a energiei de legătură a unui electron interior capătă valori numerice foarte mari dacă Z crește în sistemul periodic. Un raționament analog ne conduce pentru energia unui

electron interior situat pe o orbită cu un număr cuantic principal n , care are o valoare destul de mică, la expresia

$$E = - \frac{2\pi^2 m (Z-s)^2 e^4}{h^2 n^2} \quad (61)$$

La constanta de ecran am adăugat indicele n , pentru a ține seama de variația ei cu numărul cuantic principal. În adevăr, e de presupus că, n crescând, deci crescând raza orbitei, la efectul de ecran vor contribui din ce în ce mai mulți electroni.

Expresia (60) nu reprezintă decât o aproximație pentru valoarea corectă a energiei. Chiar dacă aproximăm câmpul de forțe real printr'un câmp static central, acest câmp nu e pur coulombian, deci energia depinde într-o oarecare măsură și de numărul cuantic azimutal l . Nivelul de energie (60) se descompune în n nivele apropiate, corespunzând valorilor 0, 1, ..., $n-1$ ale lui l . Deasemenea, din cauza forțelor magnetice care se exercită între spinul electronilor și momentul orbital, fiecare nivel parțial, cu excepția celui corespunzător valorii zero a numărului cuantic azimutal l , se descompune în două nivele învecinate. Deci numărul total de nivele pentru un număr cuantic principal n dat este de

$$1 + 2(n-1) = 2n - 1$$

Fiecare nivel e caracterizat prin numerele cuantice n și l , precum și prin numărul cuantic $j = l \pm \frac{1}{2}$. Avem un singur nivel cu $n=1$, căci $l=0$, $j=\frac{1}{2}$; cele trei nivele cu numărul cuantic $n=2$ sunt caracterizate respectiv prin grupurile $l=0, j=\frac{1}{2}$; $l=1, j=\frac{1}{2}$; $l=1, j=\frac{3}{2}$.

Trecând acum la mecanismul emisiei spectrului de raze X, trebuie să studiem întâi condițiile în care această emisie poate fi excitată. Aici experiența arată o deosebire esențială față de excitația emisiei spectrului optic. În acest ultim caz, pentru a excita emisia unei anumite linii spectrale, e suficient ca atomul să primească din afară, fie prin absorbție de radiație, fie prin ciocniri, o energie egală cu energia fotonului care trebuie emis. Este

totdeauna posibil să excităm atomul astfel încât el să emită numai o fracțiune dintr-o serie de linii spectrale. În cazul razelor X, linia spectrală nu este emisă decât dacă atomul primește din afară o energie cel puțin egală cu energia corespunzătoare extremității dinspre frecvențele mari a seriei din care face parte linia. Odată astfel excitat, materialul anticatodic emite întreaga serie de linii spectrale. Extremitatea unei serii corespunde însă numărului cuantic $n=\infty$, deci trecerii electronului pe orbita parabolică, iar o energie și mai mare corespunde trecerii electronului pe o orbită hiperbolică, deci desprinderea lui din atom. Concluzia care se trage e următoarea: pentru ca o anumită serie de linii ale spectrului de raze X să fie emisă, e necesar ca un electron de pe o orbită interioară, cu număr cuantic principal mic, să fie extras din atom. Odată atomul astfel excitat, prin ionizare pe o orbită profundă, ^{de emisie este următorul: locul liber rămas prin îndepărtarea} locul electronului de pe această orbită este ocupat de un electron mai slab legat. În această tranziție se eliberează energia sub formă de radiație. Frecvența radiației emise este dată de postulatul al doilea al lui Bohr.

Pentru a emite seria K, spre exemplu, e necesar ca un electron cu numărul cuantic principal $n=1$ să fie îndepărtat din atom. Energia respectivă e dată aproximativ de (60). Dacă locul liber ocupat de un electron de pe orbita cu numărul cuantic principal n , energia liberată e dată de diferența dintre (61) și (60), are deci valoarea

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left[(Z - s_1)^2 - \frac{(Z - s_n)^2}{n^2} \right]$$

iar frecvența radiației emise este

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left[(Z - s_1)^2 - \frac{(Z - s_n)^2}{n^2} \right]$$

Neglijând în primă aproximație diferența dintre s_1 și s_n , se obține pentru $\sqrt{\nu}$ valoarea dată de legea lui Moseley (59):

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}} \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}} (Z - s)$$

Din cauza relației dintre orbita cu $n=1$, ca orbită fi-
 cială pentru procesul de emisie a razelor X și seria K emisă în
 acest proces, orbita cu $n=1$ se mai numește și orbita K, iar
 electronii care au orbite cu $n=1$ se zice că alcătuiesc stratul K
 al atomului. Emisia seriei L se datorește unui proces asemănător,
 care excitația se face prin îndepărtarea unui electron având nu-
 merul cuantic principal $n=2$. Totalitatea acestor electroni
 formează stratul L al atomului. Acești electroni nu au toți exact
 aceeași energie, căci, din cauza efectelor discutate mai sus, nive-
 lul L se desparte în trei subnivele după diversele combinații
 ale numerelor cuantice l și j . Cele trei subnivele se mai notă
 ază și cu simbolurile L_I , L_{II} , L_{III} . O notație analogă se
 folosește și pentru electronii cu numerele cuantice principale
 $n=3, 4, \dots$. Se zice că atomul este excitat pe nivelul K, dacă în-
 lipsește un electron din stratul K; același limbaj se folosește în
 cazul îndepărtării unui electron din celelalte straturi. Energia

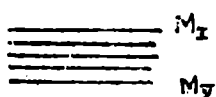
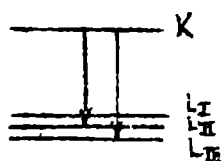


Fig. 9.

nivelului K este cea mai ridicată,
 deoarece electronii din stratul
 K sunt cei mai strâns legați. Sche-
 ma nivelelor de raze X a unui atom
 are aspectul din figura alăturată.
 Când în stare inițială, un electron
 atom se găsește pe nivelul K iar
 reorganizarea atomului se face prin
 trecerea unui electron din stratul

L pe orbita K liberă, starea finală a atomului este caracte-
 rizată prin lipsa unui electron din stratul L, deci atomul a
 trecut pe nivelul L. Ca și în cazul spectrelor optice, această
 tranziție, care dă naștere primei linii din seria K, se figurează
 printr-o săgeată în schema nivelelor. Un nivel este deci caracte-
 rizat prin lipsa unui electron; iar o tranziție poate fi deci
 caracterizată tot atât de bine prin modul cum se deplasează pe dife-
 ritele orbite lipsa unui electron, ca și prin modul cum se depla-
 sează efectiv electronii.

§ 25.- Principiul de excluziune și sistemul periodic al elementelor. Din analiza, făcută în paragrafele precedente, atât a spectrelor optice cât și a spectrelor de raze X, rezultă că nu toți electronii unui atom, în starea lor normală, descriu orbite cu numărul cuantic principal $n = 1$. Interpretarea spectrelor de raze X ne conduce în mod necesar la ipoteza că electronii unui atom greu sunt distribuiți pe straturile K, L, M,, iar cercetarea spectrelor metalelor alcaline ne-a condus în mod necesar să acceptăm modelul electronului optic, în starea sa fundamentală, numere cuantice principale reale, egale respectiv cu 2, 3, 4, pentru Li, Na, K, Deoarece acest electron poate rămâne un timp intrat de lung pe orbita sa, fără să sufere o tranziție, însoțită de emisie de radiație, pe o orbită cu număr cuantic mai mic, suntem obligați să admitem că aceste orbite sunt saturate prin prezența electronilor de pe straturile respective. Există deci un număr maxim de electroni, posibil pentru fiecare strat, iar când acest număr e atins, orbitale stratului sunt toate "ocupate" și eventual electroni suplimentari trebuie să ocupe un strat exterior, cu o energie de legătură mai mică.

Existența acestui număr maxim de electroni pe fiecare strat este strâns legată de periodicitatea proprietăților atomice care depinde de electronii exteriori; în adevăr, de câte ori începe ocuparea cu electroni a unui nou strat, configurația electronilor exteriori se aseamănă cu configurația întâlnită în momentul ocupării cu un număr egal de electroni a stratului precedent. Proprietățile datorate acestor electroni se vor asemana deci și ele.

Pentru a determina numărul maxim de electroni de pe fiecare strat, e suficient să cunoaștem lungimea perioadelor din sistemul periodic. Aceste lungimi nu sunt egale, ci au valorile următoare :

$$2 = 2 \cdot 1^2, \quad 8 = 2 \cdot 2^2, \quad 18 = 2 \cdot 3^2, \quad 32 = 2 \cdot 4^2$$

E natural deci să admitem că numărul maxim de electroni de pe un strat cu numărul cuantic principal n este $2n^2$. Acest număr coincide cu numărul total de nivele în care se poate descompune un nivel cu numărul cuantic principal n , dacă se ridică

complet orice degenerescență a acestui nivel, inclusiv degenerescența de direcție; ridicarea degenerescenței se poate face de exemplu prin aplicarea unui câmp magnetic exterior. În adevăr, unei valori lui n , îi corespund valorile $0, 1, 2 \dots n-1$ pentru ℓ . Dar pentru fiecare valoare a lui ℓ avem $2\ell+1$ orientări posibile ale proiecției momentului cinetic pe direcția câmpului magnetic. Așadar, fiecare stare caracterizată prin valorile n, ℓ, m ale numerelor cuantice orbitale se descompune în 2 stări, după orientarea spinului față de câmpul exterior. În total, numărul de stări care diferă cel puțin prin valoarea unuia dintre numerele cuantice azimutal, magnetic, sau de spin, este

$$2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1)$$

Suma este aceea a unei progresii aritmetice cu rația 2, primul termen egal cu 1 și ultimul egal cu $2(n-1)$; ea are deci valoarea n^2 . Această constatare a fost generalizată de Pauli (1925) și la cazul unor straturi incomplete. Regula formulată de el se enunță în modul următor: Dacă într'un atom se poate caracteriza mișcarea fiecărui electron prin patru numere cuantice, trei dintre ele corespunzând gradelor de libertate, iar cel de al patrulea orientării spinului, atunci nu există în atom nici o pereche de electroni echivalenți. Prin electroni echivalenți se înțeleg doi electroni caracterizați prin același set de numere cuantice. O stare cuantică definită prin cele patru numere cuantice nu poate fi ocupată decât de un singur electron. Dacă se consideră numai numerele cuantice care definesc orbita electronului, neglijând orientarea spinului, atunci o astfel de orbită poate fi ocupată de cel mult doi electroni; în cazul când acest număr maxim e atins, cei doi electroni au, în mod obligatoriu, spinii antiparaleli.

Regula precedentă poartă numele de principiu de interdicție sau, mai pe scurt, principiu lui Pauli. Ea se generalizează la orice sistem care conține mai mulți electroni și joacă un rol capital pentru interpretarea teoretică a proprietăților materiei care depind de mișcarea electronilor. Pentru înțelegerea calitativă a proprietăților periodice ale elementelor, puse în evidență de către sistemul periodic, este suficient să ne bazăm pe această regulă și pe constatarea făcută într'un paragraf precedent, atunci când am discutat

spectrele optice ale metalelor alcaline, că energia electronilor de straturile exterioare depinde foarte sensibil de numărul cuantic azimutal l ; s'a văzut atunci că energia orbitelor p , și în special a orbitelor s , este mult coborâtă față de energia orbitelor d și f cu acelaș număr cuantic principal, conferind astfel unui electron de pe acele orbite o stabilitate mult mai mare decât dacă el s'ar afla pe una din acestea din urmă. Suntem conduși să descompunem un strat electronic, caracterizat printr'o anumită valoare a numărului cuantic principal n , în substraturi definite prin valoarea numărului cuantic azimutal l . Numărul maxim de electroni într'un astfel de substrat, este, în conformitate cu principiul lui Pauli, egal cu $2(2l+1)$, deci respectiv

2, 6, 10, 14, ..., electroni

pentru substraturile $s, p, d, f, \dots$ ale stratului dat. Considerațiile energetice de mai sus arată că, la straturi exterioare, este posibil ca electronii din substratul s al unui anumit strat să fie mai strâns legați în atom decât electronii substratelor d sau f ale stratului precedent.

Pe baza datelor precedente, interpretarea calitativă a sistemului periodic al elementelor este foarte simplă: elementul cu numărul de ordine Z are Z electroni. Acești electroni ocupă, în starea fundamentală, orbitalele cele mai stabile, cu restricțiile impuse de principiul lui Pauli.

Unicul electron al hidrogenului se găsește, în starea fundamentală, pe o orbită cu $n=1$. La heliu, cei doi electroni pot ocupa amândoi orbita cu $n=1$, însă trebuie să aibe spinii opuși. În acest mod, stratul K este complet ocupat. Cel de al treilea electron al atomului, de litiu, trebuie să ocupe o orbită cu $n=2$, deci se va găsi în stratul L. Orbita ocupată este evident cea mai stabilă, deci este orbita s (cu $l=0$). Stratul L este complet ocupat atunci când el conține opt electroni. Împreună cu cei doi electroni de pe stratul K, aceasta dă un total $Z=10$, deci stratul este complet ocupat la neon. Elementul e un gaz nobil ca și heliu. Stratul M începe să fie ocupat la elementul cu $Z=11$, adică Na. Ultimul electron este cel mai slab legat, el este electronul optic al spectroscopiei, sau electronul de valență al chimiei

Data fiind energia sa de legătură mult mai mică decât a celorlalți zece electroni, el poate fi ușor îndepărtat din atom pentru formarea unui ion foarte stabil Na^+ . Substraturile s și p ale stratului M sunt ocupate la elementul cu $Z = 2 + 8 + 8 = 18$, adică la Argon. Stratul M mai poate conține și 10 electroni d , dar ei sunt mult mai slab legați decât electronii din substraturile s și p , astfel încât, configurația stabilă, de gaz nobil, o atinge la argon. Cel de al 19-lea electron al elementului următor, potasiul, nu se așează pe acest substrat d al stratului M , ci e legat mai stabil dacă ocupă o orbită s a unui ^{noi} strat, anume a stratului N (cu $n = 4$). Configurația electronică, deci și proprietățile care depind de electronii exteriori ale acestui element, sunt foarte analoage cu proprietățile sodiului. Cu electronul suplimentar al elementului următor, Ca, substratul s al stratului N este complet ocupat. Elementele care urmează nu au încă electronii așezați pe orbitele p ale stratului N , ci ei se așează pe orbitele încă neocupate, mai stabile, ale substratului d din stratul M . Ocuparea completă a acestui substrat inferior care 10 electroni, iar ocuparea substratului p a stratului N încă 6 electroni, deci nu întâlnim configurație de gaz nobil decât la 16 elemente după Ca, adică la Kr . Procesul acesta de "uitare" a unui substrat cu număr cuantic azimutal ridicat, și de "reamintire" a lui atunci când el poate intra în competiție energetică, cu substratul cu l mai mic, dar cu număr cuantic principal n mai mare, se repetă și la celelalte perioade ale sistemului periodic. El poate fi urmărit în tabloul alăturat, care arată distribuția electronilor pe diferitele straturi și substraturi. Caracteristic este exemplul elementelor cu $57 \leq Z \leq 70$, așa numitele "pământuri rare" ale chimiștilor. Proprietățile lor chimice foarte asemănătoare se explică printr-o configurație electronică identică ale straturilor d și p (cu $n = 5$ și $n = 6$); diferența dintre ele constă în adăugarea succesivă a câte unui electron pe substratul f (cu $l = 3$) "uitat", al stratului N . Perioada din care face parte aceste elemente e o perioadă foarte lungă, conținând în total 32 de elemente, căci în timpul ei se ocupă de electroni orbitele $6s, 6p, 5d$ și $4f$; care pot primi respectiv 2, 6, 10 și 14 electroni.

Tabloul configurațiilor electronice

	1s		4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
1 H	1		49 In	2	6	10		2	1	
2 He	2		50 Sn	"	"	"	"	2		
	2s	2p	51 Sb	"	"	"	"	3		
3 Li	1		52 Te	"	"	"	"	4		
4 Be	2		53 I	"	"	"	"	5		
5 B	"	1	54 X	"	"	"	"	6		
6 C	"	2								
7 N	"	3	55 Cs	"	"	"	"	"		1
8 O	"	4	56 Ba	"	"	"	"	"		2
9 F	"	5	57 La	"	"	"	"	"	1	
10 Ne	"	6	58 Ce	"	"	(1)	"	"	(2)	(1)
	3s	3p	3d	4s						
11 Na	1									
12 Mg	2									
13 Al	"	1				(2)	"	"	(1)	(1)
14 Si	"	2				(3)	"	"	(2)	(2)
15 P	"	3				(4)	"	"	(3)	(3)
16 S	"	4				(5)	"	"	(4)	(4)
17 Cl	"	5				(6)	"	"	(5)	(5)
18 Ar	"	6				(7)	"	"	(6)	(6)
19 K	"			1		(8)	"	"	(7)	(7)
20 Ca	"			2		(9)	"	"	(8)	(8)
21 Sc	"		1			(10)	"	"	(9)	(9)
22 Ti	"		2			(11)	"	"	(10)	(10)
23 V	"		3			(12)	"	"	(11)	(11)
24 Cr	"		4			(13)	"	"	(12)	(12)
25 Mn	"		5			(14)	"	"	(13)	(13)
26 Fe	"		6							
27 Co	"		7							
28 Ni	"		8							
29 Cu	"		10	1						
	4s	4p	4d	5s						
30 Zn	2									
31 Ga	"	1								
32 Ge	"	2								
33 As	"	3								
34 Se	"	4								
35 Br	"	5								
36 Kr	"	6								
37 Rb	"			1						
38 Sr	"			2						
39 Y	"		1							
40 Zr	"		2							
41 Nb	"		3							
42 Mo	"		4							
43 Tc	"		(5)							
44 Ru	"		7	1						
45 Rh	"		8							
46 Pd	"		10							
47 Ag	"		"	1						
48 Cd	"		"	2						
	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s			
49 In	2	6	10							
50 Sn	"	"	"							
51 Sb	"	"	"							
52 Te	"	"	"							
53 I	"	"	"							
54 X	"	"	"							
55 Cs	"	"	"							
56 Ba	"	"	"							
57 La	"	"	"							
58 Ce	"	"	"	(1)	"	"	(2)	(1)		
59 Pr	"	"	"	(2)	"	"	(3)	(2)		
60 Nd	"	"	"	(3)	"	"	(4)	(3)		
61 Pm	"	"	"	(4)	"	"	(5)	(4)		
62 Sm	"	"	"	(5)	"	"	(6)	(5)		
63 Eu	"	"	"	(6)	"	"	(7)	(6)		
64 Gd	"	"	"	(7)	"	"	(8)	(7)		
65 Tb	"	"	"	(8)	"	"	(9)	(8)		
66 Dy	"	"	"	(9)	"	"	(10)	(9)		
67 Ho	"	"	"	(10)	"	"	(11)	(10)		
68 Er	"	"	"	(11)	"	"	(12)	(11)		
69 Tm	"	"	"	(12)	"	"	(13)	(12)		
70 Yb	"	"	"	(13)	"	"	(14)	(13)		
71 Lu	"	"	"	(14)	"	"				
72 Hf	2	6	(2)	(2)						
73 Ta	"	"	(3)	(2)						
74 W	"	"	4	2						
75 Re	"	"	(5)	(2)						
76 Os	"	"	(6)	(2)						
77 Ir	"	"	(7)	(2)						
78 Pt	"	"	8	2						
79 Au	"	"	10	1						
80 Hg	"	"	"	2						
81 Tl	"	"	"		1					
82 Pb	"	"	"		2					
83 Bi	"	"	"		3					
84 Po	"	"	"		4					
85 At	"	"	"		5					
86 Rn	"	"	"		6					
87 Fr	"	"	"						1	
88 Ra	"	"	"						2	
89 Ac	"	"	"					(1)	(2)	
90 Th	"	"	"					(2)	(2)	
91 Pa	"	"	"					(3)	(2)	
92 U	"	"	"					(5)	(1)	
93 Np	"	"	"					?	?	
94 Pu	"	"	"					?	?	
95 Am	"	"	"					?	?	
96 Cm	"	"	"					?	?	

Obs.: Paturile definitiv ocupate nu mai sunt indicate. Configurațiile nesigure sunt indicate în paranteză (). Configurația transuranelor e încă discutată.

Capitolul VI.

APLICAȚIUNI LA SPECTRELE DE VIBRAȚIE ȘI ROTATIE ALE MOLECULELOR BIATOMICHE

§ 26.- Spectrele moleculelor biatomice O moleculă biatomică neutră este constituită din doi nuclei, având masele M_1, M_2 și sarcinile Z_1e, Z_2e și din $Z_1 + Z_2$ electroni de sarcină $-e$ și masă m . Forțele care se exercită între aceste particule sunt în esență forțele electrostatice de atracție și repulsie, la care se mai adaugă slabe forțe magnetice. Asupra fiecărei particule încrează rezultanta forțelor de atracție și repulsie datorite celorlalte particule. Această rezultantă are același ordin de mărime pentru nuclei și pentru electroni; masa acestora fiind însă mult mai mică decât masa nucleilor ($\frac{m}{M} \approx 2000$ pentru nucleii cel mai ușori) electronii au o mișcare mult mai rapidă decât mișcarea nucleilor. Putem presupune în primă aproximație că nucleii sunt fixi și situați la o distanță r unul de celălalt și că numai electronii se mișcă sub acțiunea atracției nucleilor și a repulsiunii lor mutuale. Vom admite că problema mecanică a acestei mișcări a fost rezolvată, și că prin cuantificare am obținut o serie de nivele de energie

$$E_0, E_1, \dots, E_n, \dots \quad (1)$$

Este evident că pentru fiecare valoare a distanței internucleare r avem câte o astfel de problemă mecanică pentru mișcarea electronilor, deci că energiile (1) ale diferitelor nivele sunt funcțiuni de r .

În realitate nucleii nu sunt fixi în spațiu, deci r nu e constant. Dar considerațiile precedente ne arată că variațiile lui r sunt atât de lente față de mișcarea electronilor, încât ele pot fi considerate ca fiind adiabactice (vezi capit. III). În aceste condițiuni variabilele de acțiune ale mișcării electronice rămân invariante, deci electronii se găsesc mereu în aceeași stare

cuantică descrisă prin numărul n care specifică ordinul nivelului de energie. Energia totală a moleculei H_2 se compune din energie electronică, având una dintre valorile (1) și din energia nucleilor care la rândul ei se compune dintr'un termen cinetic $\frac{1}{2M_1} p_1^2 + \frac{1}{2M_2} p_2^2$ și un termen potențial $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$. Energia de interacțiune dintre nuclei și electroni nu trebuie adăugată, căci ea este cuprinsă în energia mișcării electronice. Pentru fiecare nivel n al mișcării electronice avem deci o energie totală

$$H_n = \frac{1}{2M_1} p_1^2 + \frac{1}{2M_2} p_2^2 + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + E_n(r), \quad (2)$$

unde am pus explicit în evidență dependența energiei electronice

E_n de distanța internucleară r . Expresia (2) pentru energia totală a moleculei nu mai conține decât variabilele de poziție și impuls ale celor doi nuclei. Aproximația pe care am făcut-o, bazată pe raportul extrem de mic dintre masa electronilor și masa nucleilor, ne permite deci să reducem problema celor $Z_1 + Z_2 + 2$ puncte la problema mișcării a două puncte materiale. Expresia (2) a funcțiunii hamiltoniene ia forma obișnuită dacă punem

$$\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + E_n(r) = U_n(r) \quad (3)$$

Această funcțiune $U_n(r)$ servește drept energie potențială centrală pentru mișcarea celor doi nuclei. După procedeul descris la problema mișcării unui electron în jurul unui nucleu (vezi cap. V) mișcarea care rezultă din funcțiunea hamiltoniană (2) se poate descompune într'o mișcare de translație a centrului de greutate al moleculei și o mișcare a sistemului în jurul centrului de greutate. Nu ne vom preocupa decât de aceasta din urmă. Partea din funcțiunea hamiltoniană (2), care se raportează la această mișcare, se scrie

$$\mathcal{H}_n = \frac{1}{2\mu} p^2 + U_n(r), \quad (4)$$

unde $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ este masa redusă a sistemului compus din cei doi nuclei, iar $\vec{p} = \frac{M_1 \vec{p}_2 - M_2 \vec{p}_1}{M_1 + M_2}$ este impulsul conjugat ¹⁾ cu

¹⁾ Vezi expresia energiei cinetice în funcție de $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ dela pagina

coordonatele de poziție relative ale celor doi nuclei :

$$x = x_2 - x_1, \quad y = y_2 - y_1, \quad z = z_2 - z_1$$

$$(r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$$

Funcțiunea hamiltoniană (4) are exact forma funcțiunii pentru mișcarea unei singure particule de masă m într'un câmp central de forțe derivând din energia potențială $U_n(r)$. Ecuația lui Hamilton - Jacobi corespunzătoare se integrează prin separare în coordonate polare, integralele complete fiind

$$S = \int \sqrt{2m(W - U_n)} - \frac{A^2}{r^2} dr + \int \sqrt{A^2 - \frac{B^2}{\sin^2 \theta}} d\theta + \dots$$

În această expresie, W reprezintă valoarea numerică a energiei totale, A mărimea momentului cinetic iar B proiecția acestui moment pe axa Oz . Natura mișcării celor doi nuclei față de centrul de greutate comun, depinde de natura funcțiunii $U_n(r)$ iar această funcțiune depinde, conform ec. (3), de energia mișcării electronice $E(r)$. Este deci necesar ca în prealabil să se studieze mișcarea electronilor în câmpul de forțe produs de cei doi nuclei, presupunând imobili la o distanță r , pentru a putea obține rezultate precise asupra energiei totale W a moleculei. Este totuși posibil să se tragă concluzii importante din următoarele considerații calitative asupra funcțiunii $U_n(r)$.

Când r tinde către ∞ , primul termen al expresiei (3) tinde către zero. Cel de al doilea tinde către o anumită valoare constantă, bine definită, care reprezintă energiile mișcărilor electronilor atunci când cei doi atomi sunt situați la distanțe foarte mari unul de celălalt, deci nu se mai influențează reciproc. Această valoare constantă depinde de starea în care se găsesc acești atomi; ea are valoarea minimă atunci când amândoi se găsesc în starea lor fundamentală, și valori mai ridicate dacă unul sau amândoi sunt în stări excitate. Pentru fiecare stare, definită prin numărul n , avem o limită bine definită a lui $U_n(r)$ când $r \rightarrow \infty$.

Dacă r tinde către zero, primul termen din (3) tinde către $+\infty$.

Cel de al doilea de asemenea crește, din cauza repulsiei

sistemului de electroni al celor doi atomi atunci când învelișurile electronice ale acestora se întrepătrund. Deci, pentru $r \rightarrow 0$, $U_n \rightarrow \infty$

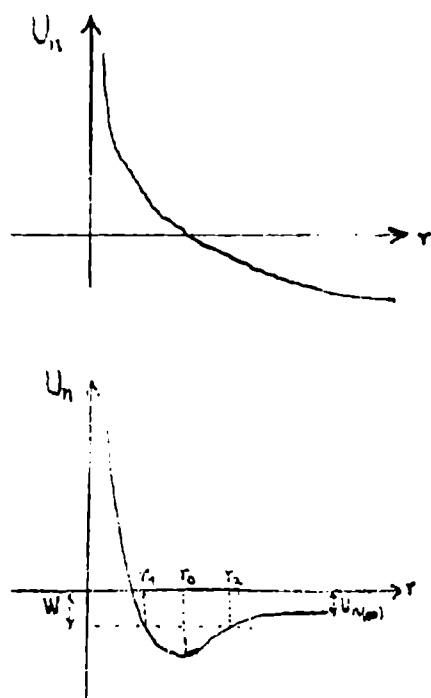


Fig. 1

Dacă acum $U_n(r)$ are crește monoton când r scade, deci dacă reprezentarea grafică a acestei funcțiuni ar fi ca în prima figură alăturată, cei doi nuclei s'ar respinge mereu și n'ar fi posibilă formarea unei molecule stabile. Pentru ca o astfel de moleculă să existe, este necesar ca funcțiunea $U_n(r)$ să aibă un minimum pentru o anumită valoare

r_0 , care reprezintă distanța de echilibru între cei doi atomi. Reprezentarea grafică a funcțiunii

U_n este atunci cea din figura a doua. Pentru orice valoare a energiei totale W , care satisface inegalității

$$W < U_n(\infty),$$

mișcarea celor doi nuclei are caracter periodic și corespunde unei stări stabile a moleculei. Nivelele de energie în această regiune formează un spectru discontinuu și sunt date de condiția de cuantificare

$$\oint \sqrt{2\mu(W - U_n) - \frac{A^2}{r^2}} \cdot dr = h(v + \frac{1}{2}), \quad (5)$$

unde v este "numărul cuantic de vibrație" și are valorile întregi 0, 1, 2, limitate numai prin condiția ca W să nu depășească pe $U_n(\infty)$. La rândul său, A^2 e cuantificat prin condiția cunoscută, (vezi cap. IV.)

$$A^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} j(j+1). \quad (6)$$

unde j este numărul cuantic de rotație, care ia valorile 0, 1, 2, ...

Pentru a evalua integrala (5), vom folosi constatarea că cei doi nucleii au o vibrație de mică amplitudine în jurul valorii r_0 . Vom putea deci dezvolta funcțiunea $U_n(r)$ în serie după puterile lui $r - r_0$:

$$U_n(r) = U_n(r_0) + (r - r_0) \cdot U_n'(r_0) + \frac{(r - r_0)^2}{2} \cdot U_n''(r_0) + \quad (6')$$

Dat fiind că r_0 este valoarea pentru care U_n e minimum rezultă că $U_n'(r_0) = 0$ și $U_n''(r_0) > 0$. Marginîndu-ne la primii doi termeni diferiți de zero din seria (6'), putem scrie

$$U_n(r) = U_n(r_0) + \frac{(r - r_0)^2}{2} \cdot U_n''(r_0) = U_n(r_0) + \frac{\mu \omega^2}{2} (r - r_0)^2 \quad (7)$$

unde am introdus pulsația ω a vibrației, definită prin

$$\mu \omega^2 = U_n''(r_0), \quad \omega = \sqrt{\frac{U_n''(r_0)}{\mu}}, \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi}. \quad (8)$$

Deasemenea vom înlocui termenul $\frac{A^2}{r^2}$ de sub integrala (5) prin valoarea pe care o are în punctul r_0 :

$$\frac{A^2}{r^2} \approx \frac{A^2}{r_0^2}. \quad (9)$$

Condiția de cuantificare (5) se scrie cu aceste aproximații:

$$\oint \sqrt{2\mu \left[W - U_n(r_0) - \frac{A^2}{2\mu r_0^2} - \frac{\mu \omega^2}{2} (r - r_0)^2 \right]} dr = h \left(\nu + \frac{1}{2} \right).$$

ea are exact forma cunoscută din cazul oscilatorului armonic de masă μ și de energie $W - U_n(r_0) - \frac{A^2}{2\mu r_0^2}$. Putem scrie deci imediat:

$$W - U_n(r_0) - \frac{A^2}{2\mu r_0^2} = h \nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (10)$$

Introducînd momentul de inerție $I = \mu r_0^2$ al celor doi nucleii față de centrul lor de greutate, în cazul când distanța dintre ei are valoarea r_0 care corespunde echilibrului, și introducînd valoarea cuantică (6) pentru A^2 , obținem

$$W = U_n(r_0) + h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1). \quad (11)$$

Energia totală a moleculei este dată deci, în aproximația considerată, de suma a trei termeni : primul reprezintă energia electronică (inclusiv energia electrostatică de repulsie a nucleilor) atunci când nucleii sunt la distanța r_0 , al doilea reprezintă energia de vibrație iar al treilea energia de rotație a celor doi nuclei.

O expresie mai corectă pentru energie se poate obține în mod următor : În primul rând ar trebui luat pentru r_0 , în loc de valoarea considerată, care corespunde minimului funcțiunii $U_n(r)$, acea valoare r_0' care corespunde minimului funcțiunii $U_n + \frac{A^2}{2\mu r^2}$. Această valoare mai corectă depinde într-o oarecare măsură de A , deci de numărul cuantic de rotație j . Apoi ar trebui dezvoltată întreaga funcțiune $U_n + \frac{A^2}{2\mu r^2}$, care cuprinde energia potențială a celor doi nuclei plus energia forței centrifuge, după puterea lui $r - r_0'$:

$$U_n + \frac{A^2}{2\mu r^2} = U_n(r_0') + \frac{A^2}{2\mu r_0'^2} + \frac{\mu\omega'^2}{2}(r - r_0')^2 + \quad (12)$$

Înlocuirea lui r_0 cu r_0' are drept consecință faptul că momentul de inerție $I = \mu r_0'^2$ nu mai e constant, ci depinde de A , deci energia de rotație are o dependență mai complicată față de numărul cuantic j decât cea dată de formula (11). În al doilea rând, atât frecvența de vibrație $\nu' = \frac{\omega'}{2\pi}$ cât și energia electronică $U_n(r_0')$ depind de j , deci există în expresia energiei termeni de interacție între energia electronică sau cea de vibrație, pe de o parte, și energia de rotație pe de alta. În fine, trebuiesc considerați și termenii de grad superior ai dezvoltării (12), deci trebuie ținut seamă de faptul că vibrația nu este armonică, ceea ce atrage după sine o dependență mai complicată a energiei de vibrație față de numărul cuantic ν , decât cea dată de expresia (11). Aceste abateri față de expresia (12) pot deveni importante la la valori mari ale numărului cuantic de vibrație.

Expresia simplificată (11) este totuși suficientă pentru înțelegerea trăsăturilor esențiale ale spectrelor moleculelor biator

mice, așa că pe ea va fi bazată discuția care urmează.

Experiența arată că cei trei termeni ai expresiei (11) sunt de ordine de mărime foarte diferite. Cel mai important este primul, care corespunde energiei electronice; energia de vibrație este de un ordin de mărime intermediar, iar energia de rotație este foarte mică față de celelalte două. Schema nivelelor unei molecule biatomice are deci aspectul din figura alăturată: o serie de nivele electronice, având între ele distanțe de ordinul câtorva electroni

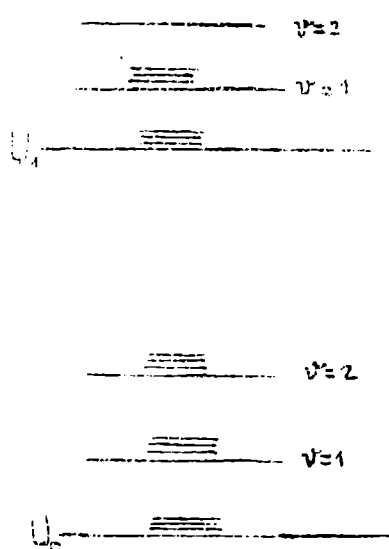


Fig. 2.

volți. Peste fiecare nivel electronic se suprapune o serie de nivele de vibrație, aproximativ echidistante în măsura în care poate fi neglijată anarmonicitatea vibrației; echidistanța este egală cu $h\nu$, unde ν este de ordinul 10^{14} sec^{-1} , deci $h\nu$ de ordinul $\frac{1}{10} \text{ eV}$. În fine, peste fiecare nivel de vibrație aparținând fiecărui nivel electronic, se suprapune o serie de nivele de rotație foarte apropiate. Distanța între aceste nivele variază cu numărul cuantic j și este cu atât mai mică, cu cât momentul

de inerție al moleculei este mai mare.

Frecvențele emise sau absorbite de o moleculă biatomică se obțin din schema nivelelor, aplicând postulatul al doilea al lui Bohr și ținând seama de regulile de selecție. Pentru numărul cuantic j regula de selecție rămâne cea cunoscută: $\Delta j = \pm 1$. Pentru numărul cuantic de vibrație situația este mai complicată. Dacă vibrația ar fi perfect armonică ar trebui să ne așteptăm la valabilitatea regulii $\Delta v = \pm 1$. Dar chiar în acest caz limită, moleculele care posedă un moment electric permanent pot emite sau absorbi radiație și în cazul când $\Delta v = 0$, căci acest moment variază în timp din cauza rotației, care are drept consecință o variație a orientării momentului în spațiu, deși mărimea lui nu variază. În fine, dacă ținem seama de anarmonicitatea vibrației, seria Fourier

a momentului electric conține și termeni care corespund armonicelor superioare, deci ν poate varia și cu mai mult de o unitate. Variația numărului cuantic care caracterizează nivelul electronic nu este supusă nici unei restricții.

Moleculele diatomice care au un moment electric permanent pot prezenta deci un spectru de rotație pură, provenind din tranziții în care nu variază decât numărul cuantic de rotație j . Numerele cuantice invariabile ale energiei electronice și de vibrație sunt în general cele care corespund stării fundamentale. Din cauza apropiării nivelelor de rotație, frecvențele radiațiilor acestui spectru sunt foarte joase, deci lungimile de undă sunt foarte mari; spectrul de rotație pură e situat în infra-roșul îndepărtat, în regiunea $\sim 100 \mu$. Aceste frecvențe se obțin prin aplicarea postulatului al doilea numai ultimului termen al expresiei (11) :

$$\nu_{\text{rot}} = \frac{W_{\text{rot}} - W'_{\text{rot}}}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} \{j(j+1) - j'(j'+1)\} = \frac{h}{8\pi^2 I} (j-j')(j+j'+1)$$

sau, ținând seamă de regula de selecție pentru j : $j = j' \pm 1$,

$$\nu_{\text{rot}} = \frac{h}{8\pi^2 I} 2j = \frac{h}{4\pi^2 I} \cdot j ; \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

Spectrul constă deci dintr-o serie de linii echidistante, echidistanța fiind dată de

$$\Delta \nu_{\text{rot}} = \frac{h}{4\pi^2 I}$$

Din măsurarea ei se poate deci deduce valoarea momentului de inerție I , de unde, folosind masele celor doi atomi, rezultă distanța de echilibru r_0 între cei doi atomi. Experiența verifică bine formula (14), deși $\Delta \nu_{\text{rot}}$ nu e riguros constant, din cauza creșterii momentului de inerție I , care, după cum am văzut se datorește creșterii forței centrifuge cu numărul cuantic j .

Un spectru de vibrație pură nu poate fi observat, căci orice variație a numărului cuantic ν trebuie să fie însoțită de o variație cu o unitate a numărului cuantic j . Se poate observa însă un spectru de vibrație - rotație, în care variază atât ν cât și j . Deoarece distanța între nivelele de vibrație este mai mare decât între

cele de rotație, frecvențele acestui spectru sunt mai mari decât cele ale spectrului de rotație pură ; el este deci situat în regiunea infraroșie apropiată, corespunzând unor lungimi de undă de câțiva μ . Frecvențele sale se obțin aplicând postulatul al doilea ultimilor doi termeni ai expresiei

$$\begin{aligned} \nu_{vibr, rot} &= \frac{1}{h} \left\{ h\nu(v-v') + \frac{h^2}{8\pi^2 I} (j-j')(j+j'+1) \right\} = \\ &= \nu(v-v') + \frac{h}{8\pi^2 I} (j-j')(j+j'+1) \end{aligned}$$

Numărul întreg și pozitiv $v-v'$ reprezintă ordinul armonicii observate. Frecvența acestei armonice este de $v-v'$ ori frecvența fundamentală de vibrație. Observăm că termenul al doilea, fiind foarte mic față de cel dintâiu, poate lua și valori negative fără ca prin aceasta suma algebrică a celor doi termeni să devină negativă. Numărul cuantic de rotație deci poate crește în emisia unei linii a spectrului de rotație-vibrație : $j' = j \pm 1$. Avem deci

$$\nu_{vibr, rot} = \Delta\nu \cdot \nu \pm \frac{h}{4\pi^2 I} \cdot j \quad (j=1, 2, \dots) \quad (15)$$

Fiecărei armonice de vibrație (inclusiv fundamentalei pentru care $\Delta\nu = 1$); îi corespunde deci o serie de linii așezate echidistant, cu echidistanța $\frac{h}{4\pi^2 I}$, situate la stânga și la

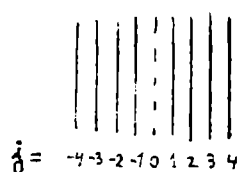


Fig. 3.

dreapta unei lacune care ar corespunde lui $j=0$. Poziția lacunei, care se citește ușor din spectru, dă tocmai frecvența armonicei $\Delta\nu \cdot \nu$. Experimenta arată și aici că echidistanța este numai aproximativ constantă și că diferitele armonice au frecvența numai aproximativ egale cu multipli întregi ai frecvenței fundamentale

ν . Totalitatea acestor linii

formează o bandă a spectrului de vibrație - rotație. Această denumire se datorește faptului că aparatele spectrale fără putere de rezoluție suficientă nu permit punerea în evidență a fiecărei linii în parte, ci arată numai o absorbție mai puternică într-o regiune a spectrului în jurul frecvenței $\Delta\nu \cdot \nu$. Dacă avem de a face cu tranziții în care variază și energia electronică, frecvențele obținute prin aplicarea postulatului al doilea devin mari și liniile spectrale corespunzătoare sunt situate în re

giunea vizibilă sau ultravioletă a spectrului. Totalitatea liniilor care corespund unei tranziții între două nivele electronice fixe și între două nivele de vibrație fixe, dar între nivele de rotație variabile, se numește și în acest caz o bandă. Pentru a calcula frecvențele liniilor unei bande, trebuie să ținem seama că variația energiei de vibrație înseamnă trecerea de la o curbă $U_n(r)$ la o altă curbă $U_{n'}(r)$ din figura 1. Această trecere modifică profund atât frecvența de vibrație ν cât și distanța de echilibru r_0 . Prin urmare nu putem presupune nici măcar în primă aproximație că frecvențele ν și ν' sau momentele de inerție I și I' ale celor două stări electronice sunt egale. Frecvența unei linii este dată deci de

$$\nu = \frac{1}{h} \left\{ U_n(r_0) - U_{n'}(r'_0) + h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - h\nu'\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) - \frac{h^2}{8\pi^2 I'} j'(j'+1) \right\}$$

Pentru liniile unei anumite bande, primii patru termeni sunt constanți.

Putem scrie atunci

$$\nu = \text{const} + \frac{h}{8\pi^2} \left[\frac{1}{I} j(j+1) - \frac{1}{I'} j'(j'+1) \right]$$

Si în acest caz ambele valori ± 1 pentru diferența $j-j'$ sunt posibile. Făcând $j = j' + 1$ ($j = 1, 2, 3, \dots$), se obțin liniile așa numite "ramuri pozitive" a bandei.

$$\nu_+ = \text{const} + \frac{h}{8\pi^2} \left[\frac{1}{I} j(j+1) - \frac{1}{I'} j(j-1) \right] = \text{const} + \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I} + \frac{1}{I'} \right) j + \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{I'} \right) j^2 \quad (1)$$

Punând $j = j' - 1$ ($j' = 1, 2, 3, \dots$), se obțin liniile ramurilor negative :

$$\nu_- = \text{const} + \frac{h}{8\pi^2} \left[\frac{1}{I} (j'-1)j' - \frac{1}{I'} j'(j'+1) \right] = \text{const} - \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I} + \frac{1}{I'} \right) j' + \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{I'} \right) j'^2 \quad (2)$$

O analiză asupra căreia nu insistăm arată că mai pot exista tranziții în care momentul electric al moleculei variază datorită variației stării electronilor, fără ca starea de rotație a nucleilor

să se schimbe, deci variații cu $j = j'$. Liniiile corespunzătoare formează ramura nulă a bandei și au frecvențele

$$\nu_0 = \text{const} + \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{I'} \right) j + \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{I'} \right) j^2 \quad (68)$$

Introducând prescurtările

$$A = \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I} + \frac{1}{I'} \right), \quad B = \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{I'} \right),$$

frecvențele liniilor diferitelor ramuri se scriu

$$\nu_+ = C + Aj + Bj^2, \quad \nu_- = C - Aj + Bj^2, \quad \nu_0 = C + Bj + Bj^2.$$

Constanta B este pozitivă sau negativă, după cum $I' > I$ sau $I' < I$.

Reprezentând grafic pe ν în funcțiune de j , se obțin trei parabole. Frecvențele liniilor celor trei ramuri se obțin dând lui j valorile 1, 2, 3 Figura alăturată reprezintă cazul

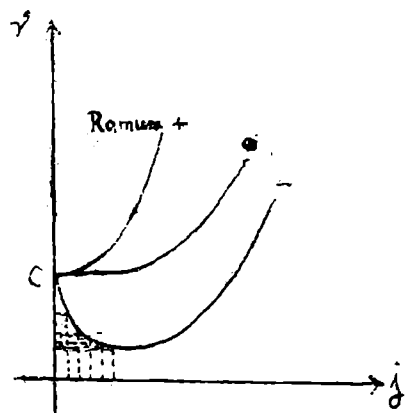


Fig. 4

$B > 0$. Când j crește suficient de mult, frecvențele sfârșesc prin a crește, banda se zice că este de gradată "spre violet" (spre frecvențe mari). Banda e degradată spre roșu dacă $B < 0$. Pentru valori mici ale lui j ramura negativă (în cazul considerat) are

frecvențe care încep prin a se deplasa spre roșu, ating un anumit minimum, numit "capul bandei", apoi abea încep să crească. Dacă

$B < 0$, ramura pozitivă are o comportare anormală, deoarece pentru j mic frecvențele încep prin a crește până la un cap de bandă situat spre violet, pentru a scădea apoi spre regiunea degradată.

Totalitatea bandelor care se obțin păstrând fixe cele două nivele electronice n și n' , dar variind nivelele de vibrație ν și ν' , constituie un "sistem de bande".

§ 27.- Căldurile specifice ale gazelor compuse din molecule biatomice. Expresia (11) a energiei interne a unei molecule biatomice poate fi folosită pentru studiul teoretic al proprietăților termodinamice ale unui gaz compus din astfel de molecule. Aceste proprietăți rezultă din cunoașterea energiei libere F a sistemului, în funcțiune de temperatura absolută T și de parametrii care mai definesc starea sistemului. În mecanica statistică clasică energia liberă e dată de relația

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \iiint \int e^{-\frac{H}{kT}} \cdot dx_1 \dots dx_e dp_1 \dots dp_e$$

Dacă energia H este separabilă într-o sumă de termeni care depind fiecare de câte un anumit grup de variabile canonice

x, p , atunci integrala multiplă (19) se descompune într'un produs de integrale de ordin de multiplicitate mai redus, întinse fiecare pe subspațiul fazelor care se obține lăsând să varieze numai variabilele din grupul respectiv de variabile canonice. În teoria cuantelor, integrala (19) trebuie înlocuită printr'o sumă asupra tuturor nivelelor de energie, așa cum am constatat în special în cazul oscilatorului armonic. Dacă expresia energiei apare descompusă într'o sumă de termeni care depind fiecare de câte un anumit grup de numere cuantice, atunci suma care definește pe $e^{-\frac{F}{kT}}$ se descompune într'un produs de sume purtând asupra fiecărui grup de numere cuantice. În acest caz $-\frac{F}{kT} = \log e^{-\frac{F}{kT}}$ apare ca suma unor termeni, care depind fiecare de natura termenilor în care a fost descompusă energia. În cazul moleculelor biatomice, energia totală este descompusă în cei trei termeni ai expresiei (11) la care se adaugă energia cinetică de translație a centrului de greutate. Mișcarea de translație fiind aperiodică, energia respectivă nu e cuantificată, deci integrala subspațiului respectiv din spațiul total al fazelor nu trebuie înlocuită printr'o sumă. Termenul corespunzător din energia liberă rămâne deci același ca în teoria clasică. Avem în definitiv

$$F = F_{\text{translație}} + F_{\text{electronic}} + F_{\text{vibrație}} + F_{\text{rotație}} \quad (20)$$

unde

$$e^{-\frac{F_{\text{electronic}}}{kT}} = \sum_n e^{-\frac{U_n(r_0)}{kT}} \quad (21)$$

$$e^{-\frac{F_{\text{vibr}}}{kT}} = \sum_v e^{-\frac{h\nu(v+\frac{1}{2})}{kT}} \quad (22)$$

$$e^{-\frac{F_{\text{rot}}}{kT}} = \sum_j \sum_m e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot \frac{j(j+1)}{kT}} \quad (23)$$

În ultima sumă trebuie inclusă și o însumare asupra numărului cuantic magnetic m , deoarece o anumită stare de rotație este defonită prin cunoașterea ambelor numere m, j . Deoarece energia de rotație nu depinde de m , aceasta înseamnă că fiecare termen al sumei (23) apare în această sumă de un număr de ori egal cu multiplicitatea lui, care are valoarea cunoscută $2j+1$ (căci m variază de la $-j$ la $+j$). Suma (23) se mai poate scrie deci ca o sumă simplă

$$e^{-\frac{F_{\text{rot}}}{kT}} = \sum_j (2j+1) \cdot e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot \frac{j(j+1)}{kT}} \quad (23')$$

Observăm că expresia (20), în care diferiții termeni au semnificațiile (21), (22), (23), reprezintă energia liberă raportată la o singură moleculă. Dacă gazul conține N molecule, expresia (20) trebuie înmulțită cu N , în special, pentru o moleculă-gram de gaz, N trebuie să fie egal cu numărul lui Avogadro.

Cu privire la contribuția mișcării electronice la energia liberă, totală, constatăm că la toate funcțiunile obișnuit accesibile experimental, termenii sumei (21) scad foarte repede, așa încât suma se reduce practic la primul său termen. În adevăr, dacă facem raportul a doi termeni succesivi din sumă

$$\frac{e^{-\frac{U_{n'}}{kT}}}{e^{-\frac{U_n}{kT}}} = e^{-\frac{U_{n'} - U_n}{kT}},$$

putem scrie acest raport sub forma $e^{-\frac{\Theta_{el}}{T}}$, unde am introdus o "temperatură caracteristică a mișcării electronice" Θ_{el} definită prin

$$k \cdot \Theta_{el} = U_{n'} - U_n.$$

Tinând seamă de faptul că distanța $U_{n+1} - U_n$ între nivelele electronice succesive e de ordinul câtorva electroni - volți, se obțin pentru Θ_{el} valori de ordinul câtorva zeci de mii de grade. În urmărire, atâta timp cât temperatura T a gazului nu depășește ordinul mii de grade, exponentul $\frac{\Theta_{el}}{T}$ e un număr foarte mare, deci exponențiala e practic egală cu zero. Aceasta înseamnă că, până la temperaturi de ordinul mii de grade, numărul de molecule ale gazului care sunt excitate pe un nivel electronic superior e complet neglijabil. Deoarece suma (21) se reduce practic la primul său termen, avem practic

$$F_{el} \approx U_0(r_0) \quad (24)$$

Această constatare rezolvă și o mică dificultate pe care am trecut-o până acum sub tăcere și anume: expresia (11) a energiei unei molecule nu e propriu zis separată în trei termeni, depinzând fiecare de câte un anumit tip de mișcare ale particulelor care constituiesc molecula, căci frecvența de vibrație ν și momentul de inerție I depind foarte puternic de starea cuantică a mișcării electronilor. De fapt, pentru fiecare astfel de stare ar trebui să calculăm câte o sumă (22) și (23), introducând la exponent valorile corespunzătoare a frecvenței ν , respectiv a momentului de inerție I . Pentru toate valorile interesante ale temperaturii T este însă suficient să ne mărginim la considerarea acelor sume (22) și (23), pentru care ν și I au valorile care corespund stării fundamentale a mișcării electronice.

Suma (22) se calculează imediat, deoarece termenii ei formează o progresie geometrică cu rația $e^{-h\nu/kT}$, primul termen fiind $e^{-h\nu/2kT}$. Avem deci:

$$e^{-\frac{F_{vibr}}{kT}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (25)$$

Si în acest caz putem introduce o "temperatură caracteristică de vibrație" Θ_{vibr} , definită prin

$$k\Theta_{vibr} = h\nu.$$

Atâta timp cât $T \ll \Theta_{vibr}$, exponențiala dela numitor

$e^{-\frac{h\nu}{kT}} = e^{-\frac{\Theta_{vibr}}{T}}$ este neglijabilă față de unitate, deci

$$e^{-\frac{F_{vibr}}{T}} \approx e^{-\frac{h\nu}{2kT}}, \quad F_{vibr} \approx \frac{h\nu}{2} = \text{const.} \quad (T \ll \Theta_{vibr}) \quad (26)$$

În celălalt caz limită, $T \gg \Theta_{vibr}$, exponentul este foarte mic, deci putem dezvolta exponențiala după puterile lui $\frac{h\nu}{kT}$, punând

$$e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 - \frac{h\nu}{kT}, \quad 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx \frac{h\nu}{kT},$$

iar exponențiala de la numărător poate fi egalată cu 1. Avem deci

$$e^{-\frac{F_{vibr}}{kT}} \approx \frac{kT}{h\nu}, \quad F_{vibr} \approx -kT \cdot \log \frac{kT}{h\nu} \quad (T \gg \Theta_{vibr}). \quad (27)$$

Dăm alăturat un tabel al valorilor lui Θ_{vibr} (în grade absolute) pentru câteva molecule biatomice:

Molecula	H ₂	HCl	NO	N ₂	O ₂	CO	Cl ₂	Br ₂
Θ_{vibr}	6100°	4300°	2740°	3380°	2260°	3120°	810°	470°

Se constată că pentru temperaturile ordinare, de ord. $T \approx 300^\circ$, este practic realizat cazul limită (26), deci marea majoritate ale moleculelor gazului se găsesc în starea fundamentală de vibrație, cu numărul cuantic $\nu = 0$.

În fine, trecând la suma (23) care dă contribuția mișcării de rotație la energia liberă, constatăm că, pentru această mișcare nivelele fiind foarte apropiate, termenii sumei au o variație practic continuă cu numărul cuantic j , afară de cazul temperaturilor

T foarte joase. Putem introduce și aici o temperatură caracteristică de rotație, definită prin

$$k \Theta_{rot} = \frac{h^2}{4\pi^2 I}$$

Valorile acestei temperaturi sunt în general foarte joase, așa cum rezultă din tabelul următor:

Molecula	H ₂	HCl	NO	N ₂	O ₂	CO	Cl ₂	Br ₂
Θ_{rot}	171°	30,5°	4,93°	5,78°	4,17°	5,53°	0,693°	0,233°

Moleculele care conțin un atom ușor H au momentul de inerție foarte mic, deci Θ_{rot} este pentru ele apreciabil mai mare. În special, molecula H₂ având ambii atomi foarte ușori, are o temperatură caracteristică de rotație excepțional de mare.

Cazul obișnuit pentru rotație este deci cazul $T \gg \Theta_{rot}$. Din cauza variației practic continue a termenilor sumei (23'), ea poate fi înlocuită cu o integrală, care este tocmai integrala statisticii clasice asupra spațiului de fază al variabilelor canonice care descriu rotația. Avem deci pentru F_{rot} valoarea aproximativă

$$e^{-\frac{F_{rot}}{kT}} \approx \int_0^{\infty} (2j+1) \cdot e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot \frac{j(j+1)}{kT}} \cdot dj = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot \frac{x^2}{kT}} \cdot d[j(j+1)] =$$

$$= \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot \frac{x^2}{kT}} \cdot dx = \frac{3\pi^2 I}{h^2} \cdot kT$$

$$F_{rot} \approx -kT \cdot \log \frac{8\pi^2 I}{h^2} kT$$

În celălalt caz limită $T \ll \Theta_{rot}$, care se prezintă numai la temperaturi extrem de joase, evident suma (23') se reduce la primul său termen și energia liberă la o valoare constantă (independență de T).

Cunoașterea energiei libere ne permite imediat să aflăm căldurile specifice ale gazelor compuse din molecule biatomice. Din cunoscuta definiție termodinamică

$$F = W - TS$$

unde W e energia gazului și S entropia lui, rezultă $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$, de unde se obține relația lui Gibbs - Helmholtz

$$W = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

Căldura specifică la volum constant se obține din derivarea energiei în raport cu temperatura

$$c_v = \frac{\partial W}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial T} - T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (29)$$

Deoarece F este descompus în suma mai multor termeni și c_v apare ca suma contribuțiilor diverselor tipuri de mișcare ale particulelor care constituie molecula. Partea care corespunde mișcării de translație are valoarea bine cunoscută din teoria cinetică a gazelor $c_v = \frac{3}{2} k$ sau, raportată la un mol,

$$c_v = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R$$

unde R este constanta gazelor perfecte.

Deoarece pentru toate temperaturile accesibile $F_{\text{electronic}}$ e constant, contribuția mișcării electronice la căldura specifică e nulă. Se spune că, la temperaturi până la ordinul mii de grade, "mișcarea electronică e înghețată". Pentru a o desgheța, trebuie temperaturi de ord. Θ_{el} adică de ordinul zecilor de mii de grade. Mișcarea de vibrație este și ea înghețată la temperaturi ordinare pentru majoritatea moleculelor, căci avem $T \ll \Theta_{vibr}$ deci $F_{vibr} \approx \text{const}$ (vezi (26)). Ea începe să se desghețe la temperaturi de ordinul de mărime $T \approx \Theta_{vibr}$, iar în cazul limită $T \gg \Theta_{vibr}$ capătă valoarea clasică $c_{vibr} = k$, care rezultă din aplicarea legii (29) expresiei (27).

Din contra, la temperaturi ordinare, pentru care $T \gg \Theta_{rot}$ mișcarea de rotație e complet desghețată și contribuția ei la căldura specifică are valoarea R dată de principiul clasic al echipartiției, așa cum rezultă din formula (28). Rotația nu începe să înghețe decât la temperaturi foarte joase, când contribuția ei la căldura specifică începe să scadă și să tindă către zero. Singur hidrogenul face excepție dela această regulă, deoarece mișcarea lui de rotație începe să înghețe la temperaturi relativ înalte de 170° abs. Căldura specifică a acestui gaz mai prezintă un număr de anomalii asupra cărora vom reveni mai târziu.

C a p i t o l u l VII

INTERACȚIUNEA DINTRE SISTEMELE ATOMICE ȘI RADIAȚIE

În capitolele precedente ne-am preocupat aproape exclusiv de problemele mecanice ridicate de teoria cuantelor și în special de problema determinării nivelelor de energie ale unui sistem atomic de structură cunoscută. În discuția acestor probleme ne-am folosit foarte des de postulatul al doilea al lui Bohr, care exprimă o relație cantitativă între frecvențele radiației emise sau absorbite de sistemul atomic și nivelele de energie ale acestui sistem. Studiul spectroscopic al acestor frecvențe ne dă informații experimentale prețioase asupra proprietăților mecanice ale atomilor și moleculelor. Radiația nu este caracterizată însă numai prin frecvența ei, ci și prin intensitate, polarizație, și coherență. În discuția din capitolele precedente, aceste proprietăți ale radiației nu au fost atinse decât parțial, atunci când am stabilit așa numitele reguli de selecție; aceste reguli precizează care anume intensități sunt nule, dar nu spun nimic cu privire la intensitate atunci când ea e diferită de zero. În fine, în capitolele precedente am tratat problema modului cum un sistem atomic este influențat de radiații având alte frecvențe decât frecvențele pe care el le poate emite sau absorbi.

În fizica clasică, problemele interacțiunii dintre un sistem de sarcini electrice în mișcare și câmpul electromagnetic sunt tratate pe baza teoriei lui Maxwell. Această teorie ne permite să determinăm câmpul creat de sarcini pe de o parte, iar pe de altă parte permite să studiem modul cum un câmp exterior modifică mișcarea sarcinilor. Știm însă că teoria lui Maxwell nu este valabilă la scară atomică, deoarece nu ține seama de discontinuitățile cuantice. În cele ce urmează, vom căuta pe baza principiului de corespondență să modificăm rezultatele teoriei clasice astfel încât să obținem legi compatibile cu postulatele teoriei cuantelor. Pentru a nu fi nevoiți să ținem seamă de corecțiunile datorite relativității, vom presupune că vitezele sarcinilor în mișcare sunt mici față de

viteza luminii. Această ipoteză atrage după sine câteva simplificări importante. Pe de o parte, vom putea neglija acțiunea forțelor magnetice datorite câmpului magnetic al unei radiații exterioare; în adevăr, pentru o sarcină punctuală această forță e dată de expresia lui Lorentz $\vec{F}_{\text{magn}} = e \left[\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{H} \right]$, deci este neglijabilă față de forța electrică $\vec{F}_{\text{el}} = e \vec{E}$, căci în sistemul de unități în care sunt valabile aceste formule (sistemul lui Gauss) $\vec{E}$ și $\vec{H}$ sunt de același ordin de mărime, deci F_{magn} e de $\frac{v}{c}$ ori mai mică decât F_{el} , factorul fiind prin ipoteză foarte mic față de unitate. Pe de altă parte, pentru o mișcare periodică de frecvență ν și de amplitudine A , viteza v este de ordinul de mărime

$$v \approx \nu A$$

Inegalitatea $\frac{v}{c} \ll 1$ se mai poate deci scrie $\frac{\nu A}{c} \ll 1$. În teoria clasică, frecvența radiației emise coincide cu frecvența ν a mișcării sarcinilor, deci $\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ unde λ este lungimea de undă a radiației emise. Prin ipoteză vom avea deci $A \ll \lambda$, deci lungimea de undă a radiației este mult mai mare decât dimensiunile sistemului atomic. Din această inegalitate rezultă că putem considera câmpul electric la un moment dat t ca un câmp electric uniform în toată regiunea în care se desfășoară sarcinile, căci această regiune are dimensiuni foarte mici față de distanța λ . Dealtfel, de-a lungul sarcinii câmpul variază în mod apreciabil. Dacă notăm cu x_0, y_0, z_0 coordonatele unui punct oarecare din interiorul regiunii ocupate de sistemul atomic, putem admite că în toată regiunea câmpul electric are valoarea $\vec{E}(x_0, y_0, z_0, t)$, deci că energia potențială a unei sarcini e_i situată în punctul definit prin vectorul de poziție $\vec{r}_i$ este

$$- e_i \vec{r}_i \cdot \vec{E}(x_0, y_0, z_0, t)$$

Energia potențială a întregului sistem atomic în prezența câmpului $\vec{E}$ are deci valoarea

$$- \sum e_i \vec{r}_i \cdot \vec{E}(x_0, y_0, z_0, t) = - \left(\sum e_i \vec{r}_i \right) \cdot \vec{E}(x_0, y_0, z_0, t) = - \vec{P} \cdot \vec{E}, \quad (4)$$

perioade să fie foarte mică, căci numai în acest caz putem efectua, sub ipoteza că amplitudinea e constantă, media care a condus la formula (8). Notând perioada cu $T = \frac{1}{\nu}$, trebuie să avem

$$-\frac{(\Delta W)_{\text{perioada}}}{W} = \frac{8\pi^2 \nu^2 e^2}{3c^3 m_0} T = \frac{8\pi^2 \nu e^2}{3c^3 m_0} = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \frac{e^2}{m_0 c^2} \cdot \frac{\nu}{c} = \\ = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \frac{e^2}{m_0 c^2} \cdot \frac{1}{\lambda} \ll 1$$

În toate cazurile practic interesante această inegalitate e satisfăcută, căci lungimea de undă $\lambda = \frac{c}{\nu}$ a radiației emise este mult mai mare decât lungimea $\frac{e^2}{m_0 c^2}$, care e de ordinul 10^{-13} cm ("raza clasică a electronului").

Constatăm deci că, în teoria clasică, un sistem de sarcini în mișcare pierde continuu energia sa numai sub formă de energie radiantă. Evident că această consecință a teoriei clasice nu poate fi valabilă la scara atinsă, deoarece energia unui sistem atomic nu poate varia decât în mod discontinuu. Problema determinării legii cuantice a emisiei a fost rezolvată de Einstein (1917) în modul următor: el admite că variația continuă a energiei, după o lege diferențială de forma (9) sau o lege integrală de forma (10), deși nu e valabilă pentru un anumit sistem atomic, rămâne totuși valabilă pentru energia mijlocie a unei colecții compuse dintr'un număr mare de astfel de sisteme. Considerând în special o tranziție cuantică între două nivele de energie E_n și E_m , unde presupunem $E_n > E_m$, vom admite că numărul de atomi ΔN din colecție, care efectuează această tranziție în cursul intervalului de timp dela t la $t + \Delta t$ este proporțional cu durata Δt a intervalului și cu numărul $N_n(t)$ de atomi din colecție care se găsesc în starea de energie superioară E_n la începutul intervalului:

$$-\Delta N_n = A_{n \rightarrow m} N_n \cdot \Delta t ; \quad (11)$$

semnul minus pune în evidență faptul că prin acest proces scade numărul atomilor care se găsesc la început în starea E_n . Legea (11), valabilă pentru o colecție de mulți atomi, nu se poate aplica unui singur atom decât formulând-o în limbaj statistic: un atom, oarecare aflat la momentul t în starea de energie E_n , are probabilitatea $A_{n \rightarrow m} \cdot \Delta t$ de a efectua tranziția considerată în

Prof. S. Tițeica, Fizica statistică și Mec. cuantică, III, Fasc. 20.

intervalul de timp Δt ; nu se poate spune însă nimic cu privire la momentul exact în care atomul efectuează tranziția . Observăm că această lege este perfect analoagă cu legea desintegrării substanțelor radioactive. Coeficientul $A_{n \rightarrow m}$ al lui Einstein este analogul constantei de desintegrare, iar inversul său poate fi considerat ca "viața mijlocie" parțială a atomului pe nivelul excitat de energie E_n . Ținând seamă de toate tranzițiile pe care le poate efectua atomul către nivelele inferioare, "constanta de desintegrare" totală este suma

$$\sum_m A_{n \rightarrow m} \quad , \quad \left(\text{pentru } E_m < E_n \right) ,$$

iar "viața medie" totală este inversul acestei sume .

Energia pierdută de un atom în tranziția $E_n \rightarrow E_m$ este $E_n - E_m$. Deoarece ΔN atomi efectuează în medie această tranziție în timpul Δt , energia medie pierdută este

$$(E_n - E_m) \Delta N = - (E_n - E_m) \cdot A_{n \rightarrow m} \cdot N_n \cdot \Delta t \quad (12)$$

În teoria clasică, această energie e dată de produsul dintre numărul N_n de atomi și energia ΔW dată de expresia (8)

$$N_n \cdot \Delta W = - \frac{64 \pi^4 (\tau \nu)^4}{3 c^3} \cdot |P_\tau|^2 \cdot N_n \cdot \Delta t \quad (13)$$

Conform principiului de corespondență, trebuie să admitem că la numere cuantice mari cele două expresii coincid :

$$(E_n - E_m) \cdot A_{n \rightarrow m} \longrightarrow \frac{64 \pi^4 (\tau \nu)^4}{3 c^3} |P_\tau|^2$$

Pe de altă parte, știm că $\frac{E_n - E_m}{h} \rightarrow (\tau \nu)$, deci

$$A_{n \rightarrow m} \longrightarrow \frac{64 \pi^4 |(\tau \nu)|^3}{3 h c^3} |P_\tau|^2 \quad (14)$$

Corespondența trebuie înțeleasă în sensul următor : starea cuantică n este de fapt caracterizată printr'un sistem de numere

sa este

$$\frac{1}{4\pi c^3} \frac{\ddot{\vec{P}}^2 - \cos^2\theta \cdot \ddot{\vec{P}}^2}{R^2} = \frac{1}{4\pi c^3} \frac{\ddot{\vec{P}}^2 \sin^2\theta}{R^2}, \quad (6)$$

unde θ este unghiul dintre direcția vectorului $\ddot{\vec{P}}$ și direcția razei vectorcare $\vec{R}$.

Energia $-\frac{dW}{dt}$ emisă în unitatea de timp (semnul minus arată că e vorba de o pierdere de energie a sistemului atomic prin emisie) se obține integrând pe toată sferă de rază R expresia (6) înmulțită cu elementul de arie $R^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ al acestei sfere :

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{1}{4\pi c^3} \ddot{\vec{P}}^2(t - \frac{R}{c}) \int \sin^2\theta \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{2}{3c^3} \ddot{\vec{P}}^2(t - \frac{R}{c}) \quad (7)$$

În special, dacă ne interesează energia emisă sub formă de radiație de o anumită frecvență, va trebui să luăm termenii din expresia lui $\ddot{\vec{P}}$ care corespund frecvenței considerate. Admitând că sistemul atomic este multiplu periodic, momentul electric poate fi dezvoltat în serie Fourier multiplă de forma

$$\ddot{\vec{P}}(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} \ddot{\vec{P}}_{\tau}(J) e^{2\pi i(\tau\nu)t + 2\pi i(\tau\delta)} \quad (8)$$

unde prin J am reprezentat totalitatea variabilelor de activitate, prin τ un sistem de numere întregi reprezentând ordinul armonicele frecvențelor fundamentale $\nu_1, \nu_2, \dots$, iar prin $(\tau\nu)$ și $(\tau\delta)$ sumele $\sum \tau_r \nu_r$ și $\sum \tau_r \delta_r$ (vezi cap. II). Prin derivare obținem

$$\ddot{\vec{P}}(t) = -4\pi^2 \sum_{\tau} (\tau\nu)^2 \cdot \ddot{\vec{P}}_{\tau}(J) \cdot e^{2\pi i(\tau\nu)t + 2\pi i(\tau\delta)},$$

deci termenii care corespund unei anumite frecvențe sunt cei doi termeni complex conjugați

$$-4\pi^2 (\tau\nu)^2 \left[\ddot{\vec{P}}_{\tau}(J) \cdot e^{2\pi i(\tau\nu)t + 2\pi i(\tau\delta)} + \ddot{\vec{P}}_{\tau}^*(J) \cdot e^{-2\pi i(\tau\nu)t - 2\pi i(\tau\delta)} \right]$$

Introducând această expresie în (7) obținem

$$-\frac{dW_{(r)}}{dt} = \frac{32\pi^4(\tau\nu)^4}{3c^3} \left[\vec{P}_\tau^2 e_+ + \vec{P}_\tau^{*2} e_- + 2\vec{P}_\tau \vec{P}_\tau^* \right],$$

unde prin $e_\pm$ am notat exponențialele $e^{\pm 4\pi i[(\tau\nu)(t-\frac{R}{c}) + (\tau\delta)]}$.
 Considerând numai valoarea mijlocie a puterii emise pe un timp lung față de perioada oscilației, termenii conținând aceste exponențiale au o valoare medie nulă și căpătăm în definitiv

$$-\frac{\Delta W_{(r)}}{\Delta t} = \frac{64\pi^4(\tau\nu)^4}{3c^3} (\vec{P}_\tau \vec{P}_\tau^*) = \frac{64\pi^4(\tau\nu)^4}{3c^3} |\vec{P}_\tau|^2 \quad (3')$$

Să aplicăm acest rezultat clasice cazului special al oscilatorului linear armonic, care nu emite decât radiații de o singură frecvență ν . Dacă e e sarcina oscilatorului, singura componentă diferită de zero a momentului electric este dată de

$$P(t) = eA \cdot \cos 2\pi\nu t = \frac{eA}{2} e^{2\pi i\nu t} + \frac{eA}{2} e^{-2\pi i\nu t},$$

unde A este amplitudinea oscilației. Pentru pierderea de energie rezultă din (8) expresia

$$-\frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{64\pi^4\nu^4}{3c^3} \left(\frac{eA}{2}\right)^2 = \frac{16\pi^4\nu^4}{3c^3} e^2 A^2$$

Dar energia W a oscilatorului are valoarea $W = 2\pi^2\nu^2 m_0 A^2$, unde m_0 este masa lui. Putem deci scrie

$$-\frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{8\pi^2\nu^2 e^2}{3c^3 m_0} W. \quad (9)$$

Din această ecuație rezultă imediat legea după care variază energia mecanică a oscilatorului prin pierderile datorate emisie de radiație :

$$W = W_0 \cdot e^{-kt}, \quad (10)$$

unde $K = \frac{8\pi^2\nu^2 e^2}{3c^3 m_0}$. Pentru ca raționamentul nostru să fie valabil, trebuie ca pierderea relativă de energie în timpul unei singure

unde

$$\vec{P} = \sum e_i \vec{r}_i \quad (2)$$

este momentul electric dipolar al sistemului de sarcini. În aproximația noastră, bazată pe ipoteza $v \ll c$, interacția dintre câmpul electromagnetic și sistemul atomic e dată de (1), deci sistemul atomic nu intervine decât prin momentul său electric dipolar, iar pentru $\vec{E}$ se ia valoarea câmpului într'un punct arbitrar, dar fix, din regiunea ocupată de sistemul atomic. Interacțiunea corectă mai conține și alți termeni decât (1) și anume termenii datoriti dipolului magnetic și polilor de ordin superior, atât electrici cât și magnetici. Atâta timp înșă cât $v \ll c$, influența acestor termeni e neglijabilă. Noi nu vom considera decât efectele datorite dipolului electric.

§ 1.- Teoria emisiei. Presupunem cunoscute rezultatele teoriei clasice a emisiei de radiație electromagnetică de către un dipol electric, variabil $\vec{P}(t)$. Folosind unitățile lui Gauss, potențialul scalar U și potențialul vectorial $\vec{A}$ sunt date de expresiunile

$$U(\vec{R}, t) = - \operatorname{div} \frac{\vec{P}(t - \frac{R}{c})}{R}, \quad \vec{A} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \frac{\vec{P}(t - \frac{R}{c})}{R}, \quad (3)$$

unde $\vec{R}$ este vectorul de poziție al unui punct oarecare din câmp, origina fiind aleasă într'un punct arbitrar al regiunii ocupate de sistemul atomic. Câmpurile electric și magnetic sunt date de expresiunile

$$\vec{E} = - \operatorname{grad} U - \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{H} = \operatorname{rot} \vec{A} \quad (4)$$

Din formulele (3) și (4) rezultă imediat acea consecință a teoriei clasice care a fost folosită adeseori în capitolele precedente, anume că, dacă momentul electric $\vec{P}$ vibrează cu anumite frecvențe $\nu_1, \nu_2, \dots$, atunci și câmpul electromagnetic este rezultatul suprapunerii unor câmpuri monocromatice având aceleași frecvențe $\nu_1, \nu_2, \dots$. În adevăr, dacă putem scrie expresia momentului electric sub forma

$$\vec{P}(t) = \sum_k \vec{C}_k \cdot e^{2\pi i \nu_k t},$$

atunci evident că și câmpurile $\vec{E}$ și $\vec{H}$ se vor putea scrie

$$\vec{E}(\vec{R}, t) = \sum_k \vec{E}_k(\vec{R}) \cdot e^{2\pi i \nu_k t}, \quad \vec{H}(\vec{R}, t) = \sum_k \vec{H}_k(\vec{R}) \cdot e^{2\pi i \nu_k t},$$

formă din care rezultă imediat propoziția enunțată.

Pentru a determina energia radiantă emisă în unitatea de timp de către dipolul $\vec{P}$, va trebui să calculăm valoarea vectorului Poynting

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \times \vec{H}],$$

apoi să aflăm fluxul acestui vector printr-o sferă de rază R foarte mare și având centrul în origine. Deoarece suprafața acestei sfere e $4\pi R^2$, este suficient să determinăm termenii invers proporționali cu R din expresiile lui $\vec{E}$ și $\vec{H}$, termenii invers proporționali cu puteri superioare ale distanței R dând contribuții care se anulează la limita $R \rightarrow \infty$. Vom scrie deci

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{c} \cdot \frac{\vec{R}}{R} \cdot \frac{\dot{\vec{P}}(t - \frac{R}{c})}{R} + \dots; \quad \vec{A} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\dot{\vec{P}}(t - \frac{R}{c})}{R} + \dots \\ \vec{E} &= \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\vec{R}}{R} \cdot \left(\frac{\vec{R}}{R} \cdot \frac{\ddot{\vec{P}}(t - \frac{R}{c})}{R} \right) - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\ddot{\vec{P}}(t - \frac{R}{c})}{R} + \dots \\ \vec{H} &= \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\ddot{\vec{P}}(t - \frac{R}{c}) \times \vec{R}}{R^2} + \dots \\ \vec{S} &= \frac{1}{4\pi c^3} \cdot \frac{1}{R^2} \left[\ddot{\vec{P}}^2 - \left(\frac{\vec{R} \ddot{\vec{P}}}{R} \right)^2 \right] \cdot \frac{\vec{R}}{R} + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

unde am reprezentat prin puncte termenii neglijabili. Termenul important al vectorului lui Poynting are direcțiunea razei vectoriale $\frac{\vec{R}}{R}$, sensul dela origine spre exterior, iar mărimea

cuantice $n_1, n_2, \dots$, care definesc valorile variabilelor de acțiune : $J_r = h n_r + J_r^{(0)}$; deasemenea starea cuantică m este caracterizată prin numerele $m_1, m_2, \dots$ care au același semnificație. În formula (14), numerele $\tau_1, \tau_2, \dots$ (simbolizate prin unicul indice τ), care caracterizează ordinul armonicelelor frecvențelor fundamentale $\nu_1, \nu_2, \dots$, trebuiesc luate egale cu $n_1 - m_1, n_2 - m_2, \dots$. Pe de altă parte coeficientul P_τ al seriei Fourier a momentului electric depinde de variabilele de acțiune J_r . Pentru realizarea corespondenței (14) este indiferent ce valori se aleg pentru aceste variabile în intervalele respective $(h m_r + J_r^{(0)}, h n_r + J_r^{(0)})$, cîci amplitudinea $h(n_r - m_r)$ a acestor intervale este extrem de mică față de valoarea lui J_r , deci P_τ nu variază decât extrem de puțin cînd variabilele J_r descriu aceste intervale. Este posibil deci, la numere cuantice mari, să inversăm corespondența (14) și să deducem valorile coeficienților A ai lui Φ din coeficienții seriei Fourier clasice a momentului electric. Aceste considerații nu pot fi însă extrapolate în general la numere cuantice mici, acolo unde amplitudinile intervalelor în care pot varia variabilele J_r sunt de același ordin de mărime cu valorile însăși ale acestor variabile. Într-un singur caz această extrapolare duce la rezultate sigure, anume atunci cînd un anumit coeficient P_τ este identic nul, oricare ar fi valorile lui J_r . Atunci asigurarea pe care o avem asupra valorilor care trebuie date valorilor lui J_r nu mai joacă nici un rol, și putem trage imediat concluzia că și coeficientul $A_{\tau, m}$ trebuie să fie nul. Pe considerații de acest tip e bazată deducerea regulilor de selecție din capitolul V.

§ 2. Teoria absorbției. Să considerăm mișcarea clasică a unui oscilator linear armonice de frecvență ν , de masă m , și de sarcină e , supus acțiunii câmpurilor electrice și magnetice ale radiației emise de un izvor carecure. Vom lua ca origine poziția de repaus a oscilatorului, iar ca axă Ox dreapta dealungul căreia el oscilează. Asupra punctului electrizat avînd elongația x lucrează atât forța elastică $-4\pi^2 m \nu^2 x$ cât și forțele datorite câmpului electromagnetic exterior. Sîm înțeles că nu interesează decât componentele dealungul axei Ox ale acestor forțe. În conformitate cu ipoteza noastră fundamentală, putem neglija

forța magnetică, iar în expresia forței electrice $e \cdot E_x(x, 0, 0, t)$ vom înlocui valoarea pe care o are câmpul electric în punctul de coordonate $x, 0, 0$, în care se găsește efectiv particula la momentul t , cu valoarea acestui câmp în origine: $E_x(0, 0, 0, t)$, pentru care vom scrie mai pe scurt $E_x(t)$. Ecuația de mișcare a particulei se scrie atunci

$$m_0 \ddot{x} + 4\pi^2 \nu^2 m_0 x = e E_x(t) \quad (15)$$

Integrala generală a acestei ecuații lineare neomogene se obține foarte ușor prin metoda variației constantelor: în soluția generală a ecuației omogene

$$x = A \cdot e^{2\pi i \nu t} + A^* \cdot e^{-2\pi i \nu t} \quad (16)$$

vom admite că coeficienții complex conjugați A și A^* sunt funcțiuni de timp care satisfac relației

$$\dot{A} \cdot e^{2\pi i \nu t} + \dot{A}^* \cdot e^{-2\pi i \nu t} = 0 \quad (16')$$

Vom avea atunci

$$\begin{aligned} \dot{x} = \dot{v} &= 2\pi i \nu (A \cdot e^{2\pi i \nu t} - A^* \cdot e^{-2\pi i \nu t}) \\ \ddot{x} &= -4\pi^2 \nu^2 (A \cdot e^{2\pi i \nu t} + A^* \cdot e^{-2\pi i \nu t}) + \\ &+ 2\pi i \nu (\dot{A} \cdot e^{2\pi i \nu t} - \dot{A}^* \cdot e^{-2\pi i \nu t}) \end{aligned}$$

Substituind aceste expresii în ecuația (15) obținem

$$2\pi i \nu m_0 (\dot{A} \cdot e^{2\pi i \nu t} - \dot{A}^* \cdot e^{-2\pi i \nu t}) = e E_x(t), \quad (17)$$

și rezolvind ecuațiile (16) și (17) se găsește pentru $\dot{A}$ și $\dot{A}^*$

$$\dot{A} = \frac{e}{4\pi i \nu m_0} e^{-2\pi i \nu t} E_x(t) \quad ; \quad \dot{A}^* = -\frac{e}{4\pi i \nu m_0} e^{2\pi i \nu t} E_x(t).$$

Prin integrarea acestor ecuații se capătă

$$\begin{aligned} A(t_1) &= A(t_0) + \frac{e}{4\pi i \nu m_0} \int_{t_0}^{t_1} E_x(t) \cdot e^{-2\pi i \nu t} dt \\ A^*(t_1) &= A^*(t_0) - \frac{e}{4\pi i \nu m_0} \int_{t_0}^{t_1} E_x(t) \cdot e^{2\pi i \nu t} dt \end{aligned} \quad (18)$$

Energia $W = \frac{m_0 v^2}{2} + 2\pi^2 \nu^2 m_0 x^2$ a oscilatorului poate fi exprimată cu ajutorul coeficienților A, A^* :

$$W = 8\pi^2 \nu^2 m_0 \cdot A A^*.$$

Atâta timp cât ^{nu} crește forța electrică datorită câmpului exterior, coeficienții A, A^* sunt constanți, deci energia W e constantă.

Sub acțiunea câmpului exterior, energia poate varia; variația pentru intervalul de timp dela t_0 la t_1 este dată de

$$\Delta W = W(t_1) - W(t_0) = 8\pi^2 \nu^2 m_0 \cdot [A(t_1) \cdot A^*(t_1) - A(t_0) \cdot A^*(t_0)],$$

sau, înlocuind pe $A(t_1)$ și $A^*(t_1)$ prin valorile date de (18)

$$\begin{aligned} \Delta W = 8\pi^2 \nu^2 m_0 \left\{ \frac{e}{4\pi i \nu m_0} A^*(t_0) \int_{t_0}^{t_1} E_x \cdot e^{-2\pi i \nu t} dt \right. \\ \left. - \frac{e}{4\pi i \nu m_0} A(t_0) \int_{t_0}^{t_1} E_x \cdot e^{2\pi i \nu t} dt \right. \\ \left. + \frac{e^2}{16\pi^2 \nu^2 m_0^2} \left| \int_{t_0}^{t_1} E_x \cdot e^{-2\pi i \nu t} dt \right|^2 \right\} \end{aligned}$$

Să introducem notația

$$J(\nu) = \int_{t_0}^{t_1} E_x(t) \cdot e^{-2\pi i \nu t} dt, \quad J^*(\nu) = \int_{t_0}^{t_1} E_x(t) \cdot e^{2\pi i \nu t} dt, \quad (19)$$

și să punem în evidență modulele și argumentele numerelor complexe $A(t_0)$ și $J(\nu)$:

$$A(t_0) = |A(t_0)| \cdot e^{i\alpha}, \quad J(\nu) = |J(\nu)| \cdot e^{i\beta}$$

Vom obține atunci

$$\begin{aligned} \Delta W = 8\pi^2 \nu^2 m_0 \left\{ \frac{e}{4\pi i \nu m_0} |A(t_0)| \cdot |J(\nu)| \cdot [e^{i(\beta-\alpha)} - e^{i(\alpha-\beta)}] + \frac{e^2}{16\pi^2 \nu^2 m_0^2} |J(\nu)|^2 \right\} \\ = 8\pi^2 \nu^2 m_0 \left\{ \frac{e}{4\pi \nu m_0} |A| \cdot |J| \cdot \sin(\beta-\alpha) + \frac{e^2}{16\pi^2 \nu^2 m_0^2} |J|^2 \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

Variația energiei depinde în mod esențial de diferența de fază $\beta - \alpha$. După semnul acestei diferențe, oscilatorul poate primi energie de la câmpul electromagnetic sau poate ceda energie câmpului. Vom vorbi în aceste cazuri respectiv de absorbție pozitivă sau negativă. Dacă considerăm mulți oscilatori, având fazele inițiale distribuite la întâmplare, căpătăm energia mijlocie absorbită de unul dintre acești oscilatori luând media pentru toate valorile fazei inițiale α . Atunci termenul întâi din expresia (19) se anulează și obținem pentru energia medie absorbită

$$\overline{\Delta W} = \frac{e^2}{2m_0} |J|^2. \quad (21)$$

Semnificația fizică a acestei relații rezultă din definiția (19) a integralei $J(\nu)$ și din teorema de inversiune a integralei Fourier. Această teoremă afirmă că funcțiunile $f(t)$ care îndeplinesc anumite condiții de regularitate pot fi descompuse spectral într-o sumă de vibrații armonice de forma

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) \cdot e^{2\pi i \nu t} \cdot d\nu, \quad (22)$$

unde, la rândul său, $g(\nu)$ e dat de integrala

$$g(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-2\pi i \nu t} \cdot dt. \quad (23)$$

Dacă $f(t)$ este real, se constată imediat că

$$g^*(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{2\pi i \nu t} \cdot dt = g(-\nu), \quad (23')$$

deci $|g(\nu)|^2 = g(\nu) \cdot g^*(\nu) = g(\nu) \cdot g(-\nu)$ este o funcțiune pară de ν

Înmulțind ecuația (22) cu $f(t)$ și integrând asupra lui t dela $-\infty$ la $+\infty$, obținem

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^2(t) \cdot dt = \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) \cdot d\nu \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{2\pi i \nu t} \cdot dt,$$

sau, înlocuind integrala interioară cu valoarea ei $g^*(\nu)$ dată de (23')

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^2(t) \cdot dt = \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) \cdot g^*(\nu) \cdot d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} |g(\nu)|^2 \cdot d\nu$$

Folosind paritatea modului $|g(v)|^2$, putem scrie

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^2(t) \cdot dt = 2 \int_{-\infty}^{\infty} |g(v)|^2 \cdot dv \quad (24)$$

Dacă aplicăm aceste rezultate funcțiunii $f(t)$ egală cu $E_x(t)$ în intervalul de la t_0 la t_1 și nulă în afara acestui interval, relația (23) ne spune că

$$g(v) = \int_{t_0}^{t_1} E_x(t) e^{-2\pi i v t} \cdot dt = J(v),$$

iar relația (24) că

$$\int_{t_0}^{t_1} E_x^2(t) \cdot dt = 2 \int_0^{\infty} |J(v)|^2 \cdot dv \quad (25)$$

Densitatea de energie radiantă electrică în regiunea în care se mișcă oscilatorul are expresia

$$\rho_{el} = \frac{1}{8\pi} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)$$

Dacă admitem că radiația e isotropă, deci că intensitatea ei în toate direcțiile este aceeași, cei trei termeni ai expresiei precedente au valori mijlocii în timp egale :

$$\int_{t_0}^{t_1} E_x^2 \cdot dt = \int_{t_0}^{t_1} E_y^2 \cdot dt = \int_{t_0}^{t_1} E_z^2 \cdot dt = \frac{1}{3} \int_{t_0}^{t_1} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) \cdot dt = \frac{8\pi}{3} \int_{t_0}^{t_1} \rho_{el} \cdot dt = \frac{8\pi}{3} \cdot \overline{\rho_{el}} \cdot \Delta t$$

unde am notat cu Δt durata $t_1 - t_0$ și cu $\overline{\rho_{el}}$ densitatea medie a energiei electrice. Se știe deasemenea că, într-un câmp de unde electromagnetice, densitatea medie a energiei electrice este egală cu densitatea medie a energiei magnetice, deci fiecare în parte este egală cu jumătatea densității medii totale a energiei radiante. Deci

$$\int_0^{\infty} |J(v)|^2 \cdot dv = \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} E_x^2 \cdot dt = \frac{4\pi}{3} \cdot \overline{\rho_{el}} \cdot \Delta t = \frac{2\pi}{\rho} \cdot \overline{\rho} \cdot \Delta t,$$

unde $\overline{\rho}$ este densitatea totală a energiei radiante. Egalitatea aceasta ne dă imediat interpretarea expresiei $|J(v)|^2 \cdot dv$: ea este egală cu $\frac{2\pi}{3} \cdot \Delta t$ înmulțit cu densitatea de energie a componentelor

lor monocromatice ale radiației, cari au o frecvență cuprinsă în intervalul spectral dela ν la $\nu + d\nu$. Dacă notăm densitatea acestor componente cu $\rho(\nu) \cdot d\nu$, unde $\rho(\nu)$ este densitatea atât în sens spațial (energie raportată la volum), cât și în sens spectral (energie raportată la un interval în scara frecvențelor), avem

$$|J(\nu)|^2 = \frac{2\pi}{3} \cdot \rho(\nu) \cdot \Delta t.$$

Introducând această expresie în formula (21) se obține pentru energia medie absorbită de oscilator în intervalul de timp Δt

$$\Delta \bar{W} = \frac{\pi e^2}{3m_0} \cdot \rho(\nu) \cdot \Delta t. \quad (26)$$

În această expresie ν este egal cu frecvența mecanică a oscilatorului, deci numai acele componente monocromatice ale radiației intervin în fenomenul de absorbție, cari au frecvența egală sau apropiată de frecvența mecanică a oscilatorului.

Legea clasică (26), care conduce la o variație continuă a energiei oscilatorului, nu poate fi aplicată sistemelor atomice. Einstein a înlocuit această lege printr-o lege statistică, admitând că sub acțiunea unui câmp de radiație isotrop, având densitatea spațială și spectrală de energie $\rho(\nu)$, un sistem atomic care se găsește în momentul inițial în stare de energie E_n are o probabilitate de a efectua sub acțiunea acestui câmp, în intervalul de timp Δt , o tranziție către starea de energie E_m , care este proporțională cu Δt și cu $\rho(\nu)$, unde ν este frecvența care corespunde în teoria cuantelor acestei tranziții. Notând cu $B_{n \rightarrow m}$ factorul de proporționalitate, putem scrie pentru probabilitate expresia

$$B_{n \rightarrow m} \cdot \rho(\nu) \cdot \Delta t.$$

Dacă la momentul inițial se găsesc în stare de energie E_n N_n atomi, numărul mijlociu ΔN al acelor care efectuează tranziția considerată în intervalul de timp Δt este

$$-\Delta N = B_{n \rightarrow m} \rho(\nu) \cdot N_n \cdot \Delta t, \quad (27)$$

unde din nou semnul minus are scopul de a pune în evidență faptul că prin procesul considerat numărul N_n scade.

În considerațiile precedente nu e indispensabil ca energia E_m a nivelului final să fie superioară energiei E_n a nivelului inițial. Deoarece clasic este posibilă și o absorbție negativă după diferența de fază dintre oscilația particulei și cea a câmpului electric, trebuie să admitem că astfel de procese sunt posibile și la scară atomică. Legea (27) rămâne valabilă și în acest caz,

$B_{n \rightarrow m}$ fiind un coeficient convenabil ales, care a priori ar putea fi diferit de coeficientul de absorbție pozitivă $B_{m \rightarrow n}$,

§ 3.- Relația dintre emisie și absorbție. Dacă admitem că într-o incintă opacă pentru radiație, și așezată într-un termostat de temperatură absolută T se găsesc un număr de oscilatori liniari armonici de diferite frecvențe, acești oscilatori emit radiație pe care apoi o reabsorb. După un timp mai mult sau mai puțin îndelungat se va instala un regim de echilibru termic între radiație și oscilatori. Când acest regim este atins, energia mijlocie a fiecărui oscilator nu mai variază, deci energia mijlocie absorbită în timpul Δt compensează exact energia mijlocie emisă. Dacă notăm cu $\overline{W}_\nu$ energia mijlocie la echilibru termic a unui oscilator de frecvență ν , vom obține, egalând expresiile din membrii ai doilea ai relațiilor (9) și (26)

$$\frac{8\pi^2 \nu^2 e^2}{3c^3 m_0} \cdot \overline{W}_\nu = \frac{\pi e^2}{3m_0} \cdot \rho(\nu),$$

de unde rezultă pentru densitatea $\rho(\nu)$ spațială și spectrală a energiei radiației în echilibru termic valoarea

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \cdot \overline{W}_\nu$$

În mecanica statistică clasică, energia medie a unui oscilator în echilibru termic cu un termostat de temperatură T are valoarea independentă de frecvență $\overline{W}_\nu = kT$, unde k este con-

stanta lui Boltzmann. Rezultă de aici pentru densitatea spațială și spectrală a energiei radiante la temperatura T expresia

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad ; \quad (28)$$

aceasta este cunoscuta lege a lui Rayleigh - Jeans pentru distribuția energiei în spectrul radiației termice. Se știe că această lege e în bună concordanță cu experiența pentru frecvențe joase și temperaturi înalte, dar că în cazul limită opus dă rezultate în flagrantă contradicție cu experiența.

Să studiem acum echilibrul termic dintre radiație și materie din punctul de vedere al teoriei cuantelor. Pentru aceasta, vom considera un număr de atomi identici, având fiecare nivelele de energie (presupuse nedegenerate) $E_1 < E_2 < \dots < E_m < \dots < E_n < \dots$. Fie $\bar{N}_1, \bar{N}_2, \dots, \bar{N}_m, \dots, \bar{N}_n, \dots$ numărul mijlociu al atomilor care se găsesc pe fiecare nivel. Când echilibrul termic este atins, aceste numere nu mai variază, deci într-un interval de timp Δt tot atâția atomi efectuează o anumită tranziție $E_m \rightarrow E_n$ câți efectuează și tranziția inversă. Să scriem egalitatea acestor numere după legile lui Einstein. Tranziția $E_m \rightarrow E_n$ nu poate fi efectuată decât prin absorbție pozitivă, deci numărul ΔN al atomilor care suferă această tranziție este dat de (27)

$$\Delta N = B_{m \rightarrow n} \cdot \bar{N}_m \cdot \rho(\nu) \cdot \Delta t \quad \left(\nu = \frac{E_n - E_m}{h} \right)$$

Tranziția $E_n \rightarrow E_m$ poate fi efectuată atât prin emisie spontană, cât și prin absorbție negativă (numită uneori emisie indusă). Numărul total al atomilor care suferă această tranziție e deci

$$\Delta N = A_{n \rightarrow m} \bar{N}_n \cdot \Delta t + B_{n \rightarrow m} \bar{N}_n \cdot \rho(\nu) \cdot \Delta t$$

Egalând cele două valori ale lui ΔN obținem

$$B_{m \rightarrow n} \cdot \bar{N}_m \cdot \rho(\nu) = A_{n \rightarrow m} \bar{N}_n + B_{n \rightarrow m} \bar{N}_n \cdot \rho(\nu),$$

de unde

$$\rho(\nu) = \frac{A_{n \rightarrow m} \bar{N}_n}{B_{m \rightarrow n} \bar{N}_m - B_{n \rightarrow m} \bar{N}_n} = \frac{A_{n \rightarrow m}}{B_{m \rightarrow n} \frac{\bar{N}_m}{\bar{N}_n} - B_{n \rightarrow m}}$$

Conform rezultatelor mecanicii statistice, numărul de atomi care se găsesc într-o anumită stare este proporțional cu $e^{-E/kT}$ unde E este energia stării considerate. Rezultă că $\bar{N}_m = \text{const.} \cdot e^{-E_m/kT}$ deci

$$\rho(\nu) = \frac{A_{n \rightarrow m}}{B_{m \rightarrow n} \cdot e^{-\frac{E_m - E_n}{kT}} - B_{n \rightarrow m}} = \frac{A_{n \rightarrow m}}{B_{m \rightarrow n} \cdot e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}} - B_{n \rightarrow m}} \quad (28)$$

Această lege cuantică a repartiției energiei radiante pe diversele frecvențe trebuie să tindă, conform principiului de corespondență, către valoarea clasică (28) atunci când diferențele energilor, deci frecvențele, sunt suficient de mici. În acest caz liniară putem înlocui exponențiala $e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}$ prin primii doi termeni ai seriei respective

$$e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}} = 1 - \frac{h\nu_{mn}}{kT},$$

de unde, egalând expresia aproximativă cu valoarea clasică (28)

$$\frac{A_{n \rightarrow m}}{B_{m \rightarrow n} - B_{n \rightarrow m} + B_{m \rightarrow n} \cdot \frac{h\nu_{mn}}{kT}} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (29)$$

Făcând pe T să tindă către infinit, membrul al doilea tinde către infinit, iar membrul întâi către $\frac{A_{n \rightarrow m}}{B_{m \rightarrow n} - B_{n \rightarrow m}}$. Pentru ca această expresie să fie infinită, trebuie să avem

$$B_{m \rightarrow n} = B_{n \rightarrow m} \quad (30)$$

deci cei doi coeficienți B ai lui Einstein, corespunzând absorbției pozitive și negative pentru o anumită tranziție, sunt egali. Atunci (29) se reduce la

$$\frac{A_{n \rightarrow m}}{B_{n \rightarrow m} \cdot \frac{h\nu_{mn}}{kT}} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

de unde

$$\frac{A_{n \rightarrow m}}{B_{n \rightarrow m}} = \frac{8h\nu^3 \pi}{c^3} \quad (31)$$

(comparăm, desigur, numai frecvențe egale : $\nu = \nu_{mn}$)

Această relație arată că coeficienții A și B ai lui Einstein nu sunt independenți și deci cunoașterea unuia dintre ei atrage după sine cunoașterea celuilalt. Vom admite că relațiile (30 și (31) sunt legi cuantice exacte, valabile și la numere cuantice mici. Înlocuind aceste valori în legea de distribuție spectrală cuantică (29) obținem

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (32)$$

care este tocmai legea lui Planck. Deducția prin analiza schimbului de energie dintre materie și radiație aduce o confirmare a ipotezelor făcute de Einstein asupra mecanismului cuantic al acestui schimb.

Observăm că, din comparația relațiilor (31) și (14), rezultă o valoare asimptotică, în sensul principului de corespondență, pentru coeficientul B al lui Einstein :

$$B_{n \rightarrow m} = A_{n \rightarrow m} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \longrightarrow \frac{8\pi^3}{3 h^2 c^3} |P_{\tau}|^2; \quad (33)$$

În compararea celor două formule am ținut în seamă faptul că ν din formula (31) este frecvența radiației emise, deci coincide cu $\tau\nu$ din relația (14). Relația (33) este ceva mai simplă decât relația (14), dar aceleași observații asupra nesiguranței pe care o introduce o extrapolare la numere cuantice joase rămân evidente valabile și în acest caz.

§ 4.- Teoria dispersiei. Unul dintre cele mai importante fenomene, în care intervin problemele de interacțiune dintre radiație și sistemele atomice, este fenomenul propagării unei unde electromagnetice printr'un mediu material transparent. Din punctul de vedere al opticii macroscopice, acest fenomen este caracterizat prin aceea, că viteza de propagare a unei electromagnetice este mai mică în mediul material decât în vid; raportul celor două viteze se numește indicele de refracție al mediului, și depinde atât de natura acestui mediu, cât și de frecvența radiației considerate. În sensul strict al cuvântului, prin dispersiune se înțelege tocmai variația indicelui de refracție cu frecvența radiației. În

cele ce urmează însă, ne vom ocupa în general de studiul, din punctul de vedere al fizicii atomice, al fenomenelor care se petrec într'un mediu transparent străbătut de o radiație monocromatică. Ca să facem trecerea de la formularea problemei macroscopice la o formulare în limbajul fizicii atomice, trebuie să reamintim următoarele rezultate stabilite în teoria electromagnetică a luminii :

Admițând că proprietățile magnetice ale mediului pot fi neglijate, deci că permeabilitatea sa magnetică este practic identică cu permeabilitatea vidului, indicele de refracție n este legat de constanta dielectrică ϵ a mediului prin relația lui Maxwell

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (34)$$

La rândul său, constanta dielectrică este legată de susceptibilitatea electrică χ a mediului prin relația

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (35)$$

În fine, susceptibilitatea χ este definită prin raportul dintre momentul electric indus $\vec{P}$ al unității de volum și câmpul electric inductor $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} \quad (36)$$

Momentul electric $\vec{P}$ trebuie considerat ca fiind rezultanta tuturor momentelor electrice ale tuturor atomilor sau sistemelor atomice conținute în unitatea de volum, momente induse de către câmpul electric al radiației care străbate mediul considerat. Din punctul de vedere al fizicii atomice, trebuie deci să ne facem următoarea imagine a fenomenelor care se petrec la trecerea unei unde electromagnetice printr'un mediu transparent : unda primară polarizează atomii mediului, inducând în fiecare un moment electric care oscilează cu o anumită frecvență. Acest moment electric oscilant dă naștere unei unde sferice secundare. Fiecare atom devine astfel centrul unei unde secundare, care are următoarele efecte : în primul rând, câmpul electric al unde secundare emisă de un atom contribuie la polarizarea atomilor învecinați, deci în

mod corect trebuie ținut seama de faptul că câmpul electric care polarizează un atom dat nu este numai cel datorit undei primare, ci rezultanta dintre aceasta și câmpul datorit atomilor învecinați. În cazul în care mediul este isotrop din punct de vedere optic, se arată că câmpul electric efectiv $\vec{E}'$ care polarizează un atom oarecare este dat de expresia

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (37)$$

unde $\vec{E}$ este câmpul electric al undei care se propagă prin mediu, iar $\vec{P}$ este momentul indus al unității de volum.

În al doilea rând, dacă undele secundare emise de către fiecare atom polarizat sunt coerente, ele dau naștere la fenomene de interferență prin suprapunerea lor. În fapt, unda care se propagă prin mediul transparent nu este altceva decât rezultatul interferenței acestor unde secundare. Se poate întâmpla însă ca undele secundare să conțină componente incoherente. Ele nu interferează, și radiația respectivă apare atunci ca radiație difuză.

Problema care se pune fizicii atomice e deci următoarea : Fie dat un sistem atomic de structură cunoscută supus unui câmp electric alternativ $\vec{E}'$ de frecvență dată, să se determine momentul electric $\vec{P}$ indus în sistem de către câmpul $\vec{E}'$. În special, vom arăta că componenta coerentă $\vec{P}_0$ a momentului $\vec{P}$ este proporțională cu câmpul $\vec{E}'$:

$$\vec{P}_0 = \alpha \cdot \vec{E}' \quad (38)$$

coeficientul de proporționalitate α purtând numele de polarizabilitatea sistemului. Cunoașterea acestui coeficient în funcție de frecvența câmpului $\vec{E}'$ rezolvă problema restrânsă a dispersiei. În sfârșit, notând cu N numărul de atomi pe unitatea de volum, avem

$$\vec{P} = N \cdot \vec{P}_0 = N \alpha \vec{E}'$$

Înlocuind în această expresie pe $\vec{E}'$ cu valoarea (37) se obține relația

$$\vec{P} = N \alpha \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \right) ,$$

care rezolvată în raport cu $\vec{P}$ ne dă expresia susceptibilității χ în funcțiune de polarizabilitate :

$$\vec{P} = \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha} \cdot \vec{E} \quad , \quad \chi = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} = \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha} \quad (39)$$

Ecuatia (39) permite să se determine constanta dielectrică ϵ , deci indicele de refracție n , cu ajutorul polarizabilității. De obicei formula (39) se scrie sub forma rezolvată în raport cu polarizabilitatea α :

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad , \quad (40)$$

și poartă numele de formula lui Lorentz - Lorenz.

Determinarea expresiunii complete a momentului electric $\vec{P}$, deci aflarea atât a părții coerente cât și a părții incoerente, permite să se rezolve toate problemele care privesc propagarea radiației prin mediul considerat. În conformitate cu cele discutate la începutul acestui capitol, vom admite că lungimea de undă a radiației este mare față de dimensiunile lineare ale sistemului atomic, deci că câmpul electric poate fi considerat ca uniform în toată regiunea ocupată de sistem, astfel încât să nu avem de ținut în seamă decât de variația lui în timp. Deasemenea vom neglija efectul polarizant al câmpului magnetic al unei electromagnetice.

§ 5.- Teoria clasică a dispersiei.- Începând de la începuturile teoriei electronice s'a putut stabili o lege de variație a polarizabilității α în funcțiune de frecvența radiației. Pentru a găsi această lege, atomul este înlocuit printr'un model schematic, în care electronii sunt legați quasi-elastic, deci sunt atrași proporțional cu distanța de către un centru de forțe. Mișcarea lor liberă este deci o oscilație armonică de frecvență dată $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$. Vom presupune deasemenea pentru simplificare că oscilația este lineară și vom alege ca axă Ox dreapta dealungul căreia se efectuează această oscilație. Sub acțiunea unui câmp electric alternativ $\vec{E}$, de frecvență $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, a cărui componentă pe direcția Ox este partea reală a mărimii complexe

$$E_x = E_0 \cdot e^{i\omega t} \quad , \quad (41)$$

Oscilatorul suferă oscilații forțate. Ecuația diferențială a mișcării este

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x = \varepsilon E_x' = \varepsilon E_0 e^{i\omega t} \quad (42)$$

unde m este masa oscilatorului și ε sarcina lui.

Integrala generală a acestei ecuații este egală cu suma unui termen egal cu integrala generală a ecuației fără membrul al doilea, termen care reprezintă mișcarea liberă a oscilatorului, la care se adaugă o soluție particulară a ecuației complete. Acest termen e de forma

$$x = A e^{i\omega t}$$

Substituind această expresie în ec. (41) se obține

$$A = \frac{\varepsilon}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

De aici rezultă pentru soluția particulară căutată expresia

$$x = \frac{\varepsilon}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{\varepsilon}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} E_x'$$

Momentul indus de către câmpul electric E_x' în oscilator este deci egal cu partea reală a mărimii complexe :

$$P_x = \varepsilon x = \frac{\varepsilon^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} E_x' \quad (42')$$

Din această relație rezultă imediat pentru un oscilator armonic expresia polarizabilității α în funcție de pulsația ω a radiației incidente :

$$\alpha = \frac{\varepsilon^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

Acum schematizăm modelul atomic, reducându-l la un sistem de n oscilatori liniari de frecvențe proprii $\nu_0, \nu_1, \dots, \nu_r, \dots$, polarizabilitatea totală este egală cu suma polarizabilităților fiecărui oscilator :

$$\alpha = \frac{\varepsilon^2}{m} \sum_r \frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2} \quad (43)$$

Aceasta este formula clasică a dispersiei. Ea reprezintă calitativ destul de bine rezultatele experimentale, deduse prin aplicarea formulei lui Lorentz - Lorenz (40), în care în loc de ε se

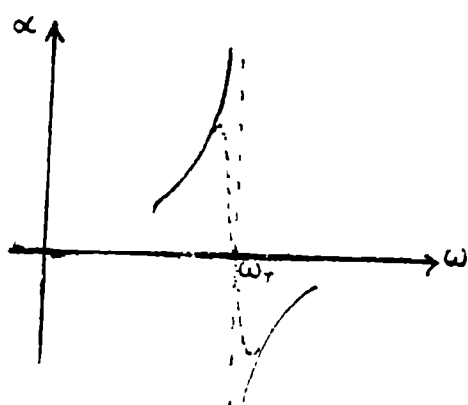


Fig. 1.

introduce pătratul indicelui de refracție măsurată. Singurele regiuni spectrale în care formula (43) dă rezultate calitativ incorecte sunt cele situate în imediata vecinătate a frecvențelor proprii ω_r ; în adevăr, din această formulă ar rezulta o discontinuitate pentru valoarea polarizabilității, care tinde către $+\infty$ când ω se apropie de ω_r prin valori inferioare,

și către $-\infty$ când ω tinde către ω_r prin valori superioare frecvenței proprii. În realitate, în imediata vecinătate a unei frecvențe proprii, mediul nu mai este transparent, ci absoarbe puternic lumina. Datele experimentale arată că indicii de refracție nu suferă o discontinuitate propriu zisă, ci trece continuu de la valori pozitive foarte mari la valori negative dealungul unei curbe de tipul curbei întrerupte din figură. Din punct de vedere teoretic, apariția discontinuității la rezonanță se datorește neglijării efectelor de amortizare. Pentru a ține seamă de aceste efecte, vom admite că asupra oscilatorului mai lucrează și o forță de frânare, opusă vitezei și proporțională cu aceasta. Nu vom căuta să precizăm natura fizică a acestei forțe, deoarece în rezultatele finale vom presupune că ea este extrem de mică, astfel încât efectul ei asupra polarizabilității să fie neglijabil în domeniile spectrale de transparență ale materialului. Introducerea acestei forțe are ca scop numai de a pune în evidență relația dintre dispersie și absorbția radiației. Cunoașterea acestei relații ne va permite să îmbunătățim, din punctul de vedere cantitativ, formula clasică (43) profitând de cunoașterea legilor cantitative ale absorbției.

§ 6.- Relatia dintre dispersie si absorbtie. Tinând seama de forța de frânare, ecuația mișcării oscilatorului se scrie

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{\varepsilon}{m} \cdot E_x', \quad (44)$$

unde γ este o constantă pozitivă, pe care în rezultatele finale o vom face să tindă către zero. Admițând din nou că radiația este monocromatică, de pulsație ω , avem de integrat ecuația

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{\varepsilon}{m} \cdot E_0 \cdot e^{i\omega t}.$$

Substituind o expresie de forma

$$x = A \cdot e^{i\omega t},$$

se obține

$$A = \frac{\varepsilon}{m} \cdot \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}.$$

Momentul electric capătă valoarea

$$P = \varepsilon x = \frac{\varepsilon^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} E_0 \cdot e^{i\omega t} = \frac{\varepsilon^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \cdot E_x. \quad (45)$$

Polarizabilitatea este în cazul actual o mărime complexă, ceea ce arată că momentul indus are o componentă în cuadratură cu câmpul unei luminoase. Derivata momentului are deci o componentă în fază cu câmpul electric, și tocmai acestei componente i se datorește absorbtia de energie radiată de către oscilator.

Formula (45), deși valabilă numai pentru cazul particular al unei unde monocromatice, ne permite totuși să calculăm absorbtia în cazul general, dacă procedăm întâi la o descompunere spectrală a câmpului electric în componente monocromatice, prin formula lui Fourier. Fie deci un câmp $E_x'(t)$ variind în funcțiune de timp după o lege arbitrară, dar pe care îl presupunem diferit de zero numai în intervalul de timp $t_0 \leq t \leq t_1$. Descompunerea lui în componente monocromatice e dată de integrala Fourier

$$E_x'(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \cdot e^{i\omega t} \cdot d\omega.$$

Fiecare componentă monocromatică $f(\omega) \cdot e^{i\omega t} \cdot d\omega$ induce un moment electric dP , care poate fi determinat prin aplicarea formulei (43):

$$dP = \frac{\epsilon^2}{m} \cdot \frac{f(\omega) \cdot e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} d\omega,$$

iar momentul electric indus total este

$$P = \frac{\epsilon^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\omega) \cdot e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} d\omega \quad (46)$$

Energia ΔW absorbită de oscilator în intervalul de timp de la t_0 până la t_1 se obține prin aplicarea formulei

$$\Delta W = \int_{t_0}^{t_1} \dot{P} E_x dt$$

Din (46) rezultă

$$\dot{P} = \frac{\epsilon^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i\omega \cdot f(\omega) \cdot e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} d\omega,$$

deci

$$\Delta W = \frac{\epsilon^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i\omega \cdot f(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} d\omega \int_{t_0}^{t_1} E_x \cdot e^{i\omega t} dt.$$

Din formula de reciprocitate (23) a lui Fourier rezultă că integrala în raport cu timpul este egală cu $2\pi \cdot f^*(\omega) = 2\pi \cdot f(-\omega)$; prin urmare avem

$$\Delta W = 2\pi \cdot \frac{\epsilon^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i\omega |f(\omega)|^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} d\omega$$

Energia ΔW este numai aparent complexă; în adevăr, înmulțind sub integrală atât numărătorul cât și numitorul cu conjugația numitorului obținem

$$\frac{i\omega \cdot |f(\omega)|^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = \frac{i\omega \cdot |f(\omega)| \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma\omega^2 \cdot |f(\omega)|^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

Funcțiunea $|f(\omega)|^2$ fiind o funcțiune pară (vezi (23')) partea pur imaginară a acestei expresii este o funcțiune impară de ω , deci integrala în ω dela $-\infty$ la $+\infty$ ^(se anulează) Partea reală este însă pară, deci integrala dela $-\infty$ la $+\infty$ poate fi înlocuită prin dublul integralei dela 0 la ∞ :

$$\Delta W = 4\pi \frac{\varepsilon^2}{m} \int_0^{\infty} \frac{\gamma \omega^2 |f(\omega)|^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} d\omega. \quad (47)$$

În această expresie vom face acum pe γ să tindă către zero. Funcțiunea

$$\frac{\gamma \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

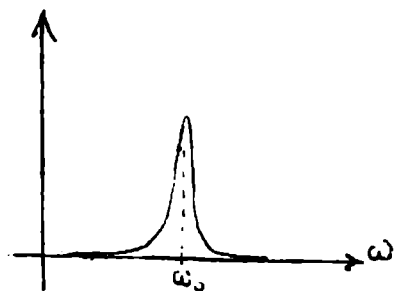
va lua valori din ce în ce mai mici pentru orice valoare a lui ω diferită de ω_0 , dar pentru $\omega = \omega_0$ ia o valoare maximă egală cu $\frac{1}{\gamma}$. Cu cât γ scade, cu atât acest maxim e mai pronunțat. Pentru valori foarte mici ale lui γ , singur domeniul spectral

învecinat de frecvența de rezonanță

ω_0 dă o contribuție apreciabilă la integrala (47). Putem deci înlocui în această integrală peste tot pe ω cu ω_0 , cu excepția termenilor care se anulează pentru

$$\omega = \omega_0 :$$

Fig. 2.



$$\frac{\gamma \omega^2 |f(\omega)|^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} = \frac{\gamma \omega^2 |f(\omega)|^2}{(\omega_0 + \omega)^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 \omega^2} \approx \frac{\gamma \omega_0^2 |f(\omega_0)|^2}{(2\omega_0)^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 \omega_0^2}$$

Integrala (47) devine atunci

$$\Delta W = 4\pi \frac{\varepsilon^2}{m} \gamma |f(\omega_0)|^2 \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{4(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}$$

și se efectuează imediat dacă facem substituția $\omega - \omega_0 = \frac{\gamma}{2} x$:

$$\Delta W = 4\pi \frac{\varepsilon^2}{m} \gamma |f(\omega_0)|^2 \int_{-\frac{2\omega_0}{\gamma}}^{\infty} \frac{\frac{\gamma}{2} dx}{\gamma^2 (x^2 + 1)} \longrightarrow 2\pi \frac{\varepsilon^2}{m} |f(\omega_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2 + 1} = \frac{2\pi^2 \varepsilon^2}{m} |f(\omega_0)|^2 \quad (48)$$

unde am înlocuit limita inferioară $-\frac{2\omega_0}{\gamma}$ cu valoarea ei limită pentru $\gamma \rightarrow 0$. Expresia (48) pentru energia absorbită coîn-

care se valetarea (26) găsită pe cale directă, dacă înlocuim pe $|f(\omega)|$ cu expresia cunoscută (v.p. 159)

$$|f(\omega_0)|^2 = \frac{4}{6\pi} \rho_v \cdot (t_1 - t_0),$$

unde ρ_v este densitatea spațială și spectrală a energiei radiante

$$\Delta W = \frac{\pi}{3} \frac{e^2}{m} \rho_v (t_1 - t_0). \quad (49)$$

Acest rezultat este susceptibil de a fi generalizat la un sistem atomic oarecare, și poate fi pus în concordanță cu postulatele teoriei cuantelor. Dat fiind faptul că formula clasică de dispersie (43) reprezintă calitativ bine rezultatele experimentale, vom presupune că un sistem atomic oarecare, care se găsește în starea cuantică de energie E_n are o polarizabilitate α_n dată printr-o expresie de forma

$$\alpha_n = \frac{e^2}{m} \sum_r \frac{f_{rn}}{\omega_r^2 - \omega^2}, \quad (50)$$

unde f_{rn} sunt niște constante convenabil alese iar ω_r niște pulsații proprii convenabil alese. Presupunem că formula (50) este valabilă în domeniile de transparență ale mediului constituit din atomii considerați. Formula sigur nu este valabilă pentru valorile lui ω care anulează unul dintre numitorii sumei, ceea ce duce la o valoare infinită pentru polarizabilitate. Experiența arată o comportare anomală a polarizabilității în vecinătatea frecvențelor care pot fi absorbite de către atomii mediului considerat.

Prin urmare, pentru ca formula (50) să fie în acord cu datele experimentale, pulsațiile de rezonanță ω_r trebuie să coincidă cu pulsațiile care pot fi absorbite de sistemul atomic. Acestea sunt însă date, conform postulatului al doilea al teoriei cuantelor, de expresia

$$\omega_r = 2\pi\nu_r = 2\pi \frac{E_r - E_n}{h} = 2\pi \nu_{rn}, \quad (51)$$

unde E_r este energia unui alt nivel al sistemului atomic considerat. Înlocuind expresiile (51) în formula (50) obținem

$$\alpha_n = \frac{\varepsilon^2}{m} \sum_r \frac{f_{rn}}{\left(2\pi \frac{E_r \cdot E_n}{h}\right)^2 - \omega^2} \quad (52)$$

fiind întinsă la toate nivelele de energie E_r . Pentru a determina coeficienții constanți f_{rn} numiți "intensități de oscilație", fiecare dintre ei corespunzând unei anumite tranziții între două nivele E_n și E_r , vom folosi relația între dispersie și absorpție discutată mai sus. Presupunând că sistemul atomic este supus în intervalul de timp de la t_0 până la t_1 acțiunii unui câmp electric $E_x(t)$, care variază în timp după o lege arbitrară, vom descompune spectral acest câmp în componente monocromatice după formula (pag. 170). Momentul indus în atom de către fiecare componentă monocromatică poate fi determinat cu ajutorul polarizabilității α_n dată de formula (52). Introducând un factor de amortizare convenabil, care apoi este făcut să tindă către zero, se poate determina energia media absorbită de sistemul atomic în intervalul de timp $t_1 - t_0$. Calculul nu diferă de cel făcut mai sus în cazul oscilatorului armonic decât prin prezența factorului constant f_{rn} . Rezultatul este deci următorul - fiecare termen al formulei (52) contribuie la absorpția totală a sistemului atomic; nu sunt absorbite decât acele frecvențe ω , care corespund anulării unuia dintre numitorii formulei (52), deci frecvențe legate de postulatul al doilea al teoriei cuantice (51). Energia medie de frecvență ν_{rn} care corespunde deci unei tranziții între starea cuantică inițială de energie E_n și starea cuantică finală de energie E_r , este dată de expresia (49), la care trebuie adăugat factorul constant f_{rn} :

$$(\Delta W)_{rn} = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{\varepsilon^2}{m} \cdot f_{rn} \cdot (t_1 - t_0) \cdot \nu_{rn} \quad (53)$$

Pe de altă parte, legea lui Einstein (27) pentru absorpția spune că numărul mediu de tranziții induse de radiația în sistemul atomic este

$$B_{rn} \cdot \rho_{\nu_{rn}} \cdot (t_1 - t_0),$$

deci energia medie absorbită în timpul $t_1 - t_0$:

$$(\Delta W)_{rn} = (E_r - E_n) \cdot B_{rn} \cdot \rho_{\nu_{rn}} \cdot (t_1 - t_0) . \quad (54)$$

Cele două valori (53) și (54) obținute pentru energia ΔW trebuie să fie egale. De aici rezultă imediat că intensitățile de oscilație $\frac{\rho}{t_{rn}}$ sunt legate de coeficienții B_{rn} ai lui Einstein prin relația

$$\frac{\rho}{t_{rn}} = \frac{3}{\pi} \cdot \frac{m}{\epsilon^2} (E_r - E_n) \cdot B_{rn} . \quad (55)$$

Formula cuantică de dispersie dă deci pentru polarizabilitatea α_n a sistemului atomic în starea n expresia

$$\alpha_n = \frac{3}{\pi} \sum_r \frac{(E_r - E_n) \cdot B_{rn}}{\left(2\pi \frac{E_r - E_n}{h}\right)^2 - \omega^2} ,$$

sau, folosind peste tot frecvențele în locul pulsațiilor,

$$\alpha_n = \frac{3h}{4\pi^3} \sum_r \frac{\nu_{rn} \cdot B_{rn}}{\nu_{rn}^2 - \nu^2} . \quad (56)$$

Această formulă cuantică de dispersie duce la următoarea consecință interesantă, care nu poate fi explicată de teoria clasică dar care e bine verificată de experiență. Dacă se presupune că sistemul se găsește într-o stare excitată $E_n > E_0$, atunci el poate suferi și tranziții către stări de energie inferioară $E_r < E_n$. Pentru o astfel de tranziție, intensitatea de oscilație dată de formula (55) este negativă, deoarece coeficientul B este totdeauna pozitiv, iar paranteza $E_r - E_n$ e negativă. În vecinătatea frecvenței $\frac{E_n - E_r}{h}$ corespunzând acestei tranziții, polarizabilitatea α_n se comportă anomal trecând de la valori negative la valori pozitive.

O verificare directă a formulei (56) este imposibilă atâta timp cât coeficienții B nu pot fi determinați pe cale te-

retică. Tot oeseace se poate face gate de a compara valorile acestor coeficienți deduși din studiul experimental al absorbției sau emisiei și din măsuratoarea curbei de dispersie.

§ 7.- Teoria dispersiei bazată pe principiul de corespondență. In paragraful precedent am postulat valabilitatea unei formule cuantice de dispersie de forma (50), adică de forma dată de teoria clasică a modelului oscilatorilor armonici, și am dedus apoi valorile pe care trebuie să le aibă parametrii ω_{rn} și f_{rn} . Un astfel de postulat nu este însă necesar, deoarece, pornind dela un model atomic clasic mai apropiat de realitate și aplicând precedeele principiului de corespondență, se poate deduce sistematic atât expresia polarizabilității, cât și radiația incoherentă emisă de atom. Modelul cel mai potrivit ar fi acel al unui sistem multiplu periodic de puncte materiale electrizate. Pentru a simplifica expunerea, ne vom mărgini la cazul particular al unui sistem simplu periodic, deoarece trăsăturile de importanță principială apar și în acest model. Generalizarea la cazul unui sistem multiplu periodic oarecare nu mai prezintă apoi decât complicații de ordin tehnic.

Vom considera deci un sistem cu un singur grad de libertate descriind oscilații anarmonice de-a lungul axei Ox . Presupunem că problema mișcării neperturbate a acestui sistem a fost rezolvată, deci că se cunoaște legătura $E(J)$ dintre energia E și variabila de acțiune J a sistemului, și că s'a exprimat momentul electric neperturbat $P^{(0)} = e \cdot x$ ca o serie Fourier față de variabila unghiulară w :

$$P^{(0)} = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} P_{\tau}^{(0)}(J) \cdot e^{2\pi i \tau w} \quad (57)$$

Atâta timp cât nu se exercită nici o acțiune asupra sistemului, variabila de acțiune e constantă, iar variabila unghiulară crește după legea lineară

$$w = \nu_0 t + \delta, \quad (58)$$

unde $\nu_0 = \frac{dE}{dJ}$ este frecvența oscilatorului, iar δ e constantă arbitrară de fază. Sub acțiunea unui câmp electric variind

sinusoidal în timp cu o frecvență ν , variabilele J și δ nu mai rămân constante. În adevăr, dacă oscilatorul este supus acțiunii unui câmp electric $E'_x(t)$, energia lui totală se compune din energia neperturbată $E(J)$, la care se adaugă un termen perturbator care, în aproximația discutată la începutul acestei capitole, are expresia $-PE'_x(t)$ (vezi ec. (4)). Ecuațiile care dau variația în timp a variabilelor J și δ sunt atunci ecuațiile canonice (vezi cap. I, II)

$$\dot{\delta} = \frac{\partial(-PE'_x)}{\partial J}, \quad \dot{J} = -\frac{\partial(-PE'_x)}{\partial \delta} \quad (59)$$

Pentru a integra aceste ecuații și a determina astfel variația în timp a variabilelor J și δ , vom aplica metoda perturbațiilor. Vom presupune că abaterile de la valorile constante neperturbate sunt mici, deci vom introduce, în loc de J și δ expresiile $J + \Delta J$ și $\delta + \Delta \delta$, unde J și δ sunt constante iar ΔJ și $\Delta \delta$ sunt foarte mici, anume de ordinul de mărime al câmpului electric perturbator. Dat fiind că membrii ai dreptei al ecuațiilor (59) conțin acest câmp ca factor, vom putea înlocui în acești membri pe $J + \Delta J$ cu J și $\delta + \Delta \delta$ cu δ . Ecuațiile astfel simplificate se scriu

$$\frac{d(\Delta \delta)}{dt} = -\frac{\partial(P^{(0)}E'_x)}{\partial J}, \quad \frac{d(\Delta J)}{dt} = +\frac{\partial(P^{(0)}E'_x)}{\partial \delta}$$

și se integrează prin cuadraturi

$$\Delta \delta = -\frac{\partial}{\partial J} \int P^{(0)} E'_x \cdot dt, \quad \Delta J = \frac{\partial}{\partial \delta} \int P^{(0)} E'_x \cdot dt \quad (60)$$

Pentru a efectua aceste cuadraturi, vom presupune că E'_x e dat de legea (41), unde pentru simetrie vom înlocui ω cu $2\pi\nu$.

$$E'_x(t) = E_0 e^{2\pi i \nu t}$$

Ținând seama de expresia (57) pentru $P^{(0)}$, avem

$$P^{(0)} E_x' = E_0 \sum_{\tau} P_{\tau}^{(0)} e^{2\pi i \tau (\nu_0 t + \delta)} e^{2\pi i \nu t}$$

coeficientul integrală care intervine în formulele (60), și pe care o vom nota cu K , devine

$$K = \int P^{(0)} E_x' dt = E_0 \sum_{\tau} P_{\tau}^{(0)} \frac{e^{2\pi i \tau (\nu_0 t + \delta)} e^{2\pi i \nu t}}{2\pi i (\tau \nu_0 + \nu)} = \frac{E_0 e^{2\pi i \tau (\nu_0 t + \delta)}}{2\pi i} \sum_{\tau} P_{\tau}^{(0)} \frac{e^{2\pi i \tau (\nu_0 t + \delta)}}{\tau \nu_0 + \nu} \quad (61)$$

Momentul electric total al sistemului nu mai rămâne:

$P^{(0)}(J, \delta)$ așa cum este dat de dezvoltarea (57) ci din cauza variației lui J și δ , devine $P^{(0)}(J + \Delta J, \delta + \Delta \delta)$. Deoarece valorile (60) pentru ΔJ și $\Delta \delta$ nu sunt corecte decât în primul rând față de câmpul electric, trebuie să ne mărginim și în expresia precedentă numai la termenii de ordinul întâi față de aceste cantități.

$$\begin{aligned} P^{(0)}(J + \Delta J, \delta + \Delta \delta) &= P^{(0)}(J, \delta) + \left[\frac{\partial P^{(0)}}{\partial J} \Delta J + \frac{\partial P^{(0)}}{\partial \delta} \Delta \delta \right] \\ &= P^{(0)}(J, \delta) + \left[\frac{\partial P^{(0)}}{\partial J} \frac{\partial K}{\partial \delta} - \frac{\partial P^{(0)}}{\partial \delta} \frac{\partial K}{\partial J} \right]. \end{aligned}$$

Prin primul termen din membrul al doilea al acestei egalități reprezintă momentul electric neperturbat, iar paranteza reprezintă momentul electric indus în sistem de către câmpul electric perturbator. Notând deci cu $P^{(1)}$ acest moment, vom avea

$$P^{(1)} = \frac{\partial P^{(0)}}{\partial J} \frac{\partial K}{\partial \delta} - \frac{\partial P^{(0)}}{\partial \delta} \frac{\partial K}{\partial J} \quad (62)$$

Vom explicita această expresie înlocuind în membrul al doilea pe $P^{(0)}$ și K prin dezvoltările lor în serie Fourier (57) și (61). Avem succesiv

$$\frac{\partial P^{(0)}}{\partial J} = \sum_{\sigma} \frac{\partial P_{\sigma}^{(0)}}{\partial J} \cdot e^{2\pi i \sigma (\nu_0 t + \delta)} + 2\pi i t \sum_{\sigma} \sigma P_{\sigma}^{(0)} \frac{d\nu_{\sigma}}{dJ} \cdot e^{2\pi i \sigma (\nu_0 t + \delta)}$$

$$\frac{\partial P^{(0)}}{\partial \delta} = 2\pi i \sum_{\sigma} \sigma P_{\sigma}^{(0)} e^{2\pi i \sigma (\nu_0 t + \delta)}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial K}{\partial J} = \frac{E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t}}{2\pi i} \cdot \sum_{\tau} \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau \nu_0 + \nu} \right) \cdot e^{2\pi i \tau (\nu_0 t + \delta)} + \\ + t E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \sum_{\tau} \frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau \nu_0 + \nu} \tau \cdot \frac{d\nu_{\tau}}{dJ} \cdot e^{2\pi i \tau (\nu_0 t + \delta)} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial K}{\partial \delta} = E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \sum_{\tau} \tau P_{\tau} \cdot \frac{e^{2\pi i \tau (\nu_0 t + \delta)}}{\tau \nu_0 + \nu}$$

În cursul calculului precedent am ținut seamă de faptul că frecvența ν_0 a oscilatorului poate depinde de J . Introducând rezultatele acestui calcul în formula (62) obținem :

$$P^{(0)} = E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \left\{ \frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau \nu_0 + \nu} \cdot \tau \frac{\partial P_{\sigma}^{(0)}}{\partial J} - P_{\sigma}^{(0)} \cdot \sigma \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau \nu_0 + \nu} \right) \right\} \cdot e^{2\pi i (\sigma + \tau) (\nu_0 t + \delta)} \quad (63)$$

Aceasta este, în teoria clasică, expresia momentului electric indus în sistemul simplu periodic de către un câmp electric sinusoidal. Membrul al doilea al acestei egalități conține două tipuri de termeni : termeni care nu depind de faza inițială δ a oscilatorului, și termeni care depind de această fază. Faza radiației reemise prin oscilația termenilor de primul tip, depinde numai de faza radiației incidente, deci radiația difuzată este coerentă. Din contră, faza radiației reemise prin oscilația termenilor de al doilea tip depinde de faza inițială a sistemului atomic. Cum diverșii atomi din materialul transparent pot avea fazele inițiale distribuite la întâmplare, radiațiile secundare difuzate de acești atomi nu pot interfera. Radiația datorită acestor termeni este deci incoherentă. Vom discuta pe rând cele două tipuri de termeni

a) Difuzia coerentă. Pentru ca σ să dă spargă dintr-un termen al sumei (6²), e necesar și suficient ca $\sigma + \tau = 0$. Totalitatea termenilor care difuzează coerent se obțin deci făcând în această sumă pe $\sigma = -\tau$ și însumând numai asupra indicelui τ :

$$P_{coh}^{(0)} = E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \sum_{\tau} \tau \left\{ \frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau \nu_0 + \nu} \cdot \frac{\partial P_{-\tau}^{(0)}}{\partial J} + P_{-\tau}^{(0)} \cdot \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau \nu_0 + \nu} \right) \right\}$$

$$= E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \sum_{\tau} \tau \cdot \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{P_{\tau}^{(0)} \cdot P_{-\tau}^{(0)}}{\tau \nu_0 + \nu} \right).$$

Momentul coerent este deci proporțional cu câmpul electric care îl induce, factorul de proporționalitate $\propto$ fiind polarizabilitatea sistemului. Ea e dată în teoria clasică de expresia

$$\alpha = \sum_{\tau} \tau \cdot \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{P_{\tau}^{(0)} \cdot P_{-\tau}^{(0)}}{\tau \nu_0 + \nu} \right),$$

și poate depinde de starea sistemului, definită prin variabila de acțiune J . Formula precedentă poate fi simplificată dacă ținem seama de condiția de realitate $P_{\tau}^{(0)} = P_{-\tau}^{(0)*}$ pentru momentul electric. Avem atunci $P_{\tau}^{(0)} P_{-\tau}^{(0)} = |P_{\tau}^{(0)}|^2$, mărime care nu se schimbă prin înlocuirea lui τ cu $-\tau$. Înmulțind apoi atât numărătorul cât și numitorul cu diferența $\tau \nu_0 - \nu$, căpătăm

$$\alpha = \sum_{\tau} \tau \frac{\partial}{\partial J} \left[\frac{\tau \nu_0 - \nu}{(\tau \nu_0)^2 - \nu^2} \cdot |P_{\tau}^{(0)}|^2 \right] = \sum_{\tau} \tau \frac{\partial}{\partial J} \left[\frac{\tau \nu_0 \cdot |P_{\tau}^{(0)}|^2}{(\tau \nu_0)^2 - \nu^2} \right] - \nu \sum_{\tau} \tau \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{|P_{\tau}^{(0)}|^2}{(\tau \nu_0)^2 - \nu^2} \right).$$

A doua sumă este nulă, deoarece termenii ei generali își schimbă semnul prin schimbarea lui τ în $-\tau$, deci doi termeni având indici egali și de semne contrarii se anihilează. Rezultă

$$\alpha = \sum_{\tau} \tau \frac{\partial}{\partial J} \left[\frac{(\tau \nu_0) \cdot |P_{\tau}^{(0)}|^2}{(\tau \nu_0)^2 - \nu^2} \right]. \quad (64)$$

Pe baza principiului de corespondență, ecuația (64) poate fi transpusă în teoria cuantelor. Știm din capitolul III că

frecvența armoniei

$$\tau \nu_0 = \tau \cdot \frac{\partial E}{\partial J}$$

trebuie înlocuită în teoria cuantelor prin $\nu_{n,n-\tau} = \frac{1}{h} (E_n - E_{n-\tau})$, unde n este numărul cuantic care definește starea inițială în care se găsește sistemul. Deasemenea, rezultă din formula (33) care dă relația asimptotică dintre $|P_r^{(0)}|^2$ și coeficientul B al lui Einstein, că $|P_r^{(0)}|^2$ trebuie înlocuit prin $\frac{3h^2}{8\pi^3} B_{n,n-\tau}$. Operația de diferențiere în raport cu J , care figurează în formula (64), nu e posibilă în teoria cuantelor, deoarece J nu ia decât valori discrete. Ea trebuie înlocuită printr-o diferență finită. Analog cu cazul special când $f(J)$ reprezintă energia, avem în general, pentru o funcțiune oarecare $f(J)$ corespunzătoare

$$\Delta f(J) = f(J_{n+\tau}) - f(J_n) \approx (J_{n+\tau} - J_n) \frac{\partial f}{\partial J} = h \cdot \tau \frac{\partial f}{\partial J},$$

deci, în general, în teoria cuantelor o expresie de tipul $\tau \frac{\partial f}{\partial J}$ trebuie înlocuită printr-o diferență de forma $\frac{f(J_{n+\tau}) - f(J_n)}{h} = \frac{f_{n+\tau} - f_n}{h}$. Aplicând aceste constatări formulei de dispersie (64), vom avea de înlocuit

$$\frac{\tau \nu_0 \cdot |P_r^{(0)}|^2}{(\tau \nu_0)^2 = \nu^2} \quad \text{prin} \quad \frac{\frac{3h^2}{8\pi^3} \cdot \frac{\nu_{n,n-\tau} \cdot B_{n,n-\tau}}{\nu_{n,n-\tau}^2 = \nu^2}}{\frac{3h^2}{8\pi^3} \cdot \frac{\nu_{n,n-\tau} \cdot B_{n,n-\tau}}{\nu_{n,n-\tau}^2 = \nu^2}}$$

iar

$$\tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{\tau \nu_0 \cdot |P_r^{(0)}|^2}{(\tau \nu_0)^2 = \nu^2} \quad \text{prin} \quad \frac{\frac{3h^2}{8\pi^3} \cdot \frac{1}{h} \left\{ \frac{\nu_{n+\tau,n} \cdot B_{n+\tau,n}}{(\nu_{n+\tau,n})^2 = \nu^2} - \frac{\nu_{n,n-\tau} \cdot B_{n,n-\tau}}{(\nu_{n,n-\tau})^2 = \nu^2} \right\}}{\frac{3h^2}{8\pi^3} \cdot \frac{1}{h} \left\{ \frac{\nu_{n+\tau,n} \cdot B_{n+\tau,n}}{(\nu_{n+\tau,n})^2 = \nu^2} - \frac{\nu_{n,n-\tau} \cdot B_{n,n-\tau}}{(\nu_{n,n-\tau})^2 = \nu^2} \right\}}$$

Obținem deci pentru polarizabilitatea sistemului în stare definită prin numărul cuantic n următoarea valoare

$$\alpha_n = \frac{3h}{8\pi^3} \sum_{\tau} \left[\frac{\nu_{n+\tau,n} \cdot B_{n+\tau,n}}{(\nu_{n+\tau,n})^2 = \nu^2} - \frac{\nu_{n,n-\tau} \cdot B_{n,n-\tau}}{(\nu_{n,n-\tau})^2 = \nu^2} \right].$$

Sumarea se face asupra tuturor stărilor atomului; putem înlocui deci atât pe $n-\tau$ cât și pe $n+\tau$ printr'un indice m care parcurge toate aceste stări. Polarizabilitatea devine atunci

$$\alpha_n = \frac{3\hbar}{8\pi^3} \sum_m \left(\frac{\gamma_{mn} \cdot B_{mn}}{\gamma_{mn}^2 - \nu^2} - \frac{\gamma_{nm} \cdot B_{nm}}{\gamma_{nm}^2 - \nu^2} \right)$$

Ținând seama de faptul că $\gamma_{nm} = -\gamma_{mn}$ și $B_{nm} = B_{mn}$, termenul al doilea de sub semnul $\sum$, inclusiv semnul, este egal cu cel dintâi, deci în definitiv

$$\alpha_n = \frac{3\hbar}{4\pi^3} \sum_m \frac{\gamma_{mn} \cdot B_{nm}}{\gamma_{mn}^2 - \nu^2}$$

Acest rezultat coincide cu (56), înăă el este stabilit fără nici o ipoteză specială asupra formei legii de dispersie; aceasta rezultă în mod automat prin aplicarea principiului de corespondență.

b) Difuzia incoherentă. Dacă examinăm termenii care nu satisfac condiției de coerență $\sigma + \tau = 0$ din formula (53), constatăm că ei mai conțin și un factor exponențial depinzând de timp. Prin urmare difuzia incoherentă se face cu schimbare de frecvență. Existența unei radiații de acest fel a fost descoperită experimental de Raman, și spectrul acestei radiații poartă numele de spectrul Raman al substanței difuzate. Pentru a obține o anumită linie a acestui spectru trebuie să fixăm o anumită valoare pentru suma $\sigma + \tau$. Notând cu ρ această sumă, partea din momentul electric indus, care emite linia considerată, este

$$P_\rho^{(1)} = E_0 \cdot e^{2\pi i(\nu + \rho\nu)\tau} \cdot e^{2\pi i\rho\delta} \sum_{\sigma + \tau = \rho} \left[\frac{P_\tau^{(0)}}{\tau\nu_0 + \nu} \cdot \tau \frac{\partial P_\sigma^{(0)}}{\partial J} - P_\sigma^{(0)} \cdot \sigma \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{P_\tau^{(0)}}{\tau\nu_0 + \nu} \right) \right] \quad (65)$$

Frecvența radiației difuzate este deci $\nu + \rho\nu$. Deoarece ρ poate lua valori întregi pozitive sau negative, frecvențele liniilor din spectrul Raman pot fi mai mici sau mai mari decât frecvența radiației primare, dar diferă de aceasta printr'un multiple

al frecvenței fundamentale. În teoria cuantelor, știm că ν trebuie înlocuit prin $\nu_{m,m-1} = \frac{E_m - E_{m-1}}{h}$, deci frecvența liniilor Raman diferă de frecvența radiației incidente printr-o mărime care coincide cu una dintre frecvențele date de postulatul al doilea al lui Bohr.

Pentru a transpune în teoria cuantelor suma din membrul al doilea al egalității (65), începem prin a constata că în această sumă nu figurează numai valorile absolute ale coeficienților $P_{\sigma}^{(e)}$, care sunt legate de coeficienții B ai lui Einstein prin corespondența (33), ci figurează însăși valoarea complexă a acestor coeficienți. Suntem conduși deci să admitem că există niște mărimi cuantice $P_{mn}^{(e)}$ cu doi indici, deci depinzând de două stări, astfel încât să avem asimptotic, la numere cuantice mari,

$$P_{mn}^{(e)} \longrightarrow P_{m-n}^{(e)}(J), \quad (66)$$

unde valoarea lui J de substituit în coeficientul seriei Fourier clasice din membrul al doilea poate fi aleasă arbitrar în intervalul de la $J_0 + n\hbar$ până la $J_0 + m\hbar$. Vom avea evident

$$|P_{mn}^{(e)}|^2 \longrightarrow |P_{m-n}^{(e)}(J)|^2,$$

deci putem admite că

$$|P_{mn}^{(e)}|^2 = \frac{3\hbar^2}{8\pi^2} B_{mn}. \quad (67)$$

Aceste mărimi cuantice noi, ale căror valori absolute sunt proporționale cu coeficientul lui Einstein, dar ale căror argumente trebuie să aibă și ele o semnificație fizică, se numesc "elementele de matrice" ale momentului electric. Condiția de realitate $P_{\tau}^{(e)} = P_{\tau}^{(e)*}$ se traduce, pe baza relației de corespondență (66) în modul următor

$$\begin{aligned} P_{nm}^{(e)} &\longrightarrow P_{n-m}^{(e)}(J) = P_{m-n}^{(e)*}(J) \\ P_{mn}^{(e)*} &\longrightarrow P_{m-n}^{(e)*}(J). \end{aligned}$$

Avem deci la numere cuantice mici

$$P_{nm}^{(0)} = P_{mn}^{(0)*} \quad (68)$$

Această relație se extrapolează, admitând că este universală. Odată introduse elementele de matrice ale momentului cinetic, transpunerea formulei (65) nu mai prezintă dificultăți: înlocuim succesiv :

$$\frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau\nu_0 + \nu} \cdot \tau \frac{\partial P_{\sigma}^{(0)}}{\partial J} \longrightarrow \frac{P_{m, m-\tau}^{(0)}}{\nu_{m, m-\tau} + \nu} \cdot \frac{1}{h} \left[P_{m, m-\sigma}^{(0)} - P_{m-\tau, m-\tau-\sigma}^{(0)} \right]$$

$$P_{\sigma}^{(0)} \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau\nu_0 + \nu} \right) \longrightarrow P_{m, m-\sigma}^{(0)} \cdot \frac{1}{h} \left[\frac{P_{m, m-\tau}^{(0)}}{\nu_{m, m-\tau} + \nu} - \frac{P_{m-\sigma, m-\sigma-\tau}^{(0)}}{\nu_{m-\sigma, m-\sigma-\tau} + \nu} \right]$$

unde rezultă pentru diferență

$$\begin{aligned} \frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau\nu_0 + \nu} \cdot \tau \frac{\partial P_{\sigma}^{(0)}}{\partial J} - P_{\sigma}^{(0)} \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{P_{\tau}^{(0)}}{\tau\nu_0 + \nu} \right) &\longrightarrow \\ &\longrightarrow \frac{1}{h} \left[\frac{P_{m, m-\sigma}^{(0)} \cdot P_{m-\sigma, m-\tau}^{(0)}}{\nu_{m-\sigma, m-\tau} + \nu} - \frac{P_{m, m-\tau}^{(0)} \cdot P_{m-\tau, m-\sigma}^{(0)}}{\nu_{m, m-\tau} + \nu} \right] \end{aligned}$$

În rezultatul final am înlocuit pe $\sigma + \tau$ cu ρ , iar $m - \rho = n$, avem

$$P_{nn}^{(0)} = E_0 \cdot e^{2\pi i \left(\nu + \frac{E_m - E_n}{h} \right) t} \cdot e^{2\pi i (\delta_m - \delta_n)} \cdot \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{P_{m, r}^{(0)} P_{r, n}^{(0)}}{\nu_{rn} + \nu} - \frac{P_{m, r}^{(0)} P_{r, n}^{(0)}}{\nu_{mr} + \nu} \right] \quad (69)$$

Am înlocuit atât indicele ^{de}sumă $m - \sigma$ cât și indicele $m - \tau$ printr-un singur indice r , care parcurge toate stările cuantice ale sistemului. Pentru cazul special $m = n$, formula (69) se reduce la cazul difuziei coerente; în adevăr

$$P_{nn}^{(0)} = E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \cdot \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{1}{\nu_{rn} + \nu} - \frac{1}{\nu_{nr} + \nu} \right) \cdot P_{nr}^{(0)} P_{rn}^{(0)}$$

Dar, ținând seama de (68) și (67), avem

$$P_{nr}^{(0)} P_{rn}^{(0)} = |P_{rn}^{(0)}|^2 = \frac{3\hbar^2}{8\pi^3} B_{rn} ;$$

apoi, din $\nu_{nr} = -\nu_{rn}$, rezultă

$$\frac{1}{\nu_{rn} + \nu} + \frac{1}{\nu_{nr} + \nu} = \frac{1}{\nu_{rn} + \nu} + \frac{1}{\nu_{rn} - \nu} = \frac{2\nu_{rn}}{\nu_{rn}^2 - \nu^2} .$$

Deci

$$P_{nn}^{(0)} = E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \cdot \frac{3\hbar}{4\pi^3} \sum_r \frac{\nu_{rn} \cdot B_{rn}}{\nu_{rn}^2 - \nu^2} .$$

Din formula (63) mai rezultă o condiție necesară pentru o anumită frecvență $\nu + \frac{E_m - E_n}{h}$ să apară cu o intensitate diferită de zero în spectrul Raman, deci ca $P_{mn}^{(0)}$ să fie diferit de zero. Această condiție este ca să existe cel puțin un nivel r astfel încât produsul $P_{mr}^{(0)} P_{rn}^{(0)}$ să fie diferit de zero, deci astfel încât ambii factori $P_{mr}^{(0)}$ și $P_{rn}^{(0)}$ să fie diferiți de zero. În acest caz, din formula (67) rezultă că atât B_{mr} și B_{rn} sunt diferiți de zero, deci nivelul r se poate afla în absorpție (sau emisie) atât cu nivelul m cât și cu nivelul n .

Din această regulă tragem concluzia că un oscilator armonic nu poate difuza incoherent. În adevăr, regula de selecție pentru emisie sau absorpție spune că nu se pot combina decât nivele ale căror numere cuantice diferă printr-o unitate. Deci singura posibilitate pentru ca produsul $P_{mr}^{(0)} P_{rn}^{(0)}$ să fie diferit de zero este ca m și n să difere prin două unități, iar r să aibă valoarea intermediară. Dar atunci $\nu_{mr} = \nu_{rn} = \pm$ frecvența oscilatorului, deci se anulează factorul $\left[\frac{1}{\nu_{mr} + \nu} - \frac{1}{\nu_{rn} + \nu} \right]$.

§ 8.- Regula de sumă. Revenim la formula (42), care exprimă momentul indus într-un oscilator armonic clasic, observăm că, dacă pulsația ω a radiației incidente devine foarte mare,

cel înalt $\omega \gg \omega_0$, atunci momentul electric indus devine

$$P_x \approx - \frac{\epsilon^2}{m\omega^2} E_0 e^{2\pi i \nu t} = - \frac{\epsilon^2}{4\pi^2 m \nu^2} E_0 e^{2\pi i \nu t} \quad (70)$$

În această formulă, nu mai apare în nici un fel legătura quasi-elastică a oscilatorului; el se comportă la astfel de frecvențe ca și particula liberă. Deosebirea difuzia nu depinde de energia pe care o are acest oscilator. Este natural să admitem că acest rezultat este valabil oricând ar fi sistemul atomic: față de o radiație incidentă cu frecvență suficient de mare (adică mare față de toate frecvențele proprii ale sistemului), el se comportă, indiferent de energia pe care o are, independent de modul cum particulele sunt legate în atom, deci în special ca un sistem de particule libere, sau ca un sistem de particule legate quasi-elastic. Deoarece însă acestea nu difuzează incoherent, trebuie să admitem că, la frecvențe mari ale radiației incidente, oricare ar fi energia sistemului, difuzia incoherentă se anulează. Pentru un sistem clasic cu un sir grad de libertate această generalizare se traduce prin următoarele formule:

Porcând dela expresia generală (63) a momentului indus, vom dezvolta fiecare termen după puterile lui $\frac{1}{\nu}$, păstrând numai termenii până la ordinul al doilea. Avem

$$\frac{1}{\epsilon \nu^2 + \nu_0^2} = \frac{1}{\nu^2} \frac{1}{1 + \frac{\nu_0^2}{\nu^2}} = \frac{1}{\nu^2} \left(1 - \frac{\nu_0^2}{\nu^2} + \dots \right) \approx \frac{1}{\nu^2} - \frac{\nu_0^2}{\nu^4}$$

unde, în aceeași aproximație pentru $P^{(0)}$:

$$P^{(0)} \approx E_0 e^{2\pi i \nu t} \sum_{\tau} \sum_{\tau'} \left\{ \left(\frac{1}{\nu} - \frac{\nu_0^2}{\nu^3} \right) P_{\tau}^{(0)} + \frac{\partial P_{\tau}^{(0)}}{\partial \nu} = P_{\tau}^{(0)} \cdot \frac{\partial}{\partial \nu} \left(\frac{1}{\nu} - \frac{\nu_0^2}{\nu^3} \right) P_{\tau'}^{(0)} \right\} e^{2\pi i (\nu_0 \tau + \nu \tau')}$$

Se constată că termenul în $\frac{1}{\nu}$ se anulează

$$\frac{1}{\nu} \sum_{\tau} \sum_{\tau'} \left(P_{\tau}^{(0)} + \frac{\partial P_{\tau}^{(0)}}{\partial \nu} \right) e^{2\pi i (\nu_0 \tau + \nu \tau')} = 0,$$

căci fiecare termen este compensat de termenul obținut prin permutarea lui σ cu τ . Termenii în $\frac{1}{y^2}$ dau

$$P^{(1)} \approx -\frac{E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t}}{y^2} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \left[\tau \chi_{\sigma} \cdot P_{\tau}^{(0)} \cdot \tau \cdot \frac{\partial P_{\sigma}^{(0)}}{\partial J} + P_{\sigma}^{(0)} \cdot \sigma \cdot \frac{\partial}{\partial J} (\tau \chi_{\sigma}) \cdot P_{\tau}^{(0)} \right] e^{2\pi i (\sigma + \tau) t + \delta}$$

Generalizarea enunțată mai sus afirmă că această expresie este aceeași oricare ar fi sistemul cu un grad de libertate considerat, deci coincide în special cu valoarea (70) obținută în cazul oscilatorului armonic. Avem deci identitatea valabilă pentru orice sistem cu un grad de libertate :

$$\sum_{\sigma} \sum_{\tau} \left[\tau \chi_{\sigma} \cdot P_{\tau}^{(0)} \cdot \tau \cdot \frac{\partial P_{\sigma}^{(0)}}{\partial J} + P_{\sigma}^{(0)} \cdot \sigma \cdot \frac{\partial}{\partial J} (\tau \chi_{\sigma}) \cdot P_{\tau}^{(0)} \right] e^{2\pi i (\sigma + \tau) t + \delta} = \frac{E_0^2}{4\pi^2 m} \quad (71)$$

Această identitate poate fi demonstrată riguros, justificându-se astfel generalizarea făcută. Iată cum :

$P^{(0)}$ este dat de formula (6'). Pentru a obține termenul în $\frac{1}{y^2}$ din dezvoltarea lui $P^{(0)}$ după puterile lui $\frac{1}{y}$, îl aveam dezvoltat pe K după aceste puteri. Din (61) rezultă

$$\begin{aligned} K &= \frac{E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t}}{2\pi i} \sum_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{y} - \frac{\tau \chi_{\sigma}}{y^2} + \dots \right) P_{\tau}^{(0)} \cdot e^{2\pi i \tau (\nu t + \delta)} \\ &= \frac{E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t}}{2\pi i} \cdot \left\{ \frac{1}{y} \sum_{-\infty}^{\infty} P_{\tau}^{(0)} \cdot e^{2\pi i \tau (\nu t + \delta)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{y^2} \sum_{-\infty}^{\infty} (\tau \chi_{\sigma}) P_{\tau}^{(0)} \cdot e^{2\pi i \tau (\nu t + \delta)} + \dots \right\} \end{aligned}$$

această se poate scrie

$$K = E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \left[\frac{1}{2\pi i y} \cdot P^{(0)} + \frac{1}{4\pi^2 y^2} \cdot \dot{P}^{(0)} + \dots \right]$$

deci

$$P^{(1)} = E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \left[\frac{1}{2\pi i y} \left(\frac{\partial P^{(0)}}{\partial J} \cdot \frac{\partial P^{(0)}}{\partial \delta} - \frac{\partial P^{(0)}}{\partial \delta} \cdot \frac{\partial P^{(0)}}{\partial J} \right) + \frac{1}{4\pi^2 y^2} \left(\frac{\partial P^{(0)}}{\partial J} \cdot \frac{\partial \dot{P}^{(0)}}{\partial \delta} - \frac{\partial P^{(0)}}{\partial \delta} \cdot \frac{\partial \dot{P}^{(0)}}{\partial J} \right) \right]$$

Se constată din nou anularea termenului în $\frac{1}{\nu}$, iar termenul în $\frac{1}{\nu^2}$ se scrie

$$P^{(1)} \approx - \frac{E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t}}{4\pi^2 \nu^2} \left(\frac{\partial P^{(0)}}{\partial \delta} \cdot \frac{\partial \dot{P}^{(0)}}{\partial J} - \frac{\partial P^{(0)}}{\partial J} \cdot \frac{\partial \dot{P}^{(0)}}{\partial \delta} \right)$$

Dar $P^{(0)} = \varepsilon \cdot x$, $\dot{P}^{(0)} = \varepsilon \cdot \dot{x} = \frac{\varepsilon}{m} p$, unde m este masa oscilatorului și p impulsul său. Deci

$$P^{(1)} = - \frac{E_0 \cdot e^{2\pi i \nu t}}{\nu^2} \cdot \frac{\varepsilon^2}{4\pi^2 m} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial \delta} \cdot \frac{\partial p}{\partial J} - \frac{\partial x}{\partial J} \cdot \frac{\partial p}{\partial \delta} \right).$$

Paranteza este însă identică egală cu 1, deoarece reprezintă paranteza lui Lagrange a variabilelor canonice (x, p) față de variabilele canonice δ, J (vezi cap. I). Generalizarea noastră este deci riguros demonstrată. Pe baza principiului de corespondență, aceste rezultate clasice pot fi transpuse în teoria cuantelor. Dezvoltând momentul indus de o radiație de frecvență mare după puterile inversului frecvenței, termenul în $\frac{1}{\nu}$ trebuie să dispară, iar termenul în $\frac{1}{\nu^2}$ trebuie să fie independent atât de structura mecanică a sistemului, cât și de energia lui. Deoarece la numere cuantice mari acest termen trebuie să coincidă cu cel clasic, coincidența se va păstra și la numere cuantice mici.

Pentru a traduce în formule aceste concluzii, vom dezvolta membrul al doilea al egalității (69) după puterile lui $\frac{1}{\nu}$, păstrând numai primii doi termeni. Punând deci în acea egalitate

$$\frac{1}{\nu_{rn} + \nu} \approx \frac{1}{\nu} - \frac{\nu_{rn}}{\nu^2}, \quad \frac{1}{\nu_{mr} + \nu} \approx \frac{1}{\nu} - \frac{\nu_{mr}}{\nu^2},$$

se constată imediat că termenul în $\frac{1}{\nu}$ se anulează. Termenul în $\frac{1}{\nu^2}$ da

$$P_{mn}^{(1)} \approx \frac{E_0 \cdot e^{2\pi i \left(\nu + \frac{E_m - E_n}{h} \right) t} \cdot e^{2\pi i (\delta_m - \delta_n)}}{\nu^2} \cdot \frac{1}{h} \cdot \sum_r \left(\nu_{rn} P_{mr}^{(0)} P_{rn}^{(0)} - \nu_{mr} P_{mr}^{(0)} P_{rn}^{(0)} \right)$$

Pentru radiația coerentă ($m = n$) aceasta trebuie să

se reduce la valoarea clasică (70), iar pentru radiația incoerentă ($m \neq n$) membrul al doilea trebuie să se anuleze. Suma trebuie deci să fie egală cu $\frac{\varepsilon^2}{4\pi^2 m}$ (unde m = masa oscilatorului nu trebuie confundat cu numărul cuantic m , care apare numai ca indice) pentru $m=n$ și trebuie să se anuleze pentru $m \neq n$.

Rezultă deci următoarea formulă, numită "regula de sumă"

$$\sum_r (\nu_{rn} P_{mr}^{(0)} P_{rn}^{(0)} - \nu_{mr} P_{mr}^{(0)} P_{rn}^{(0)}) = \frac{\varepsilon^2 \hbar}{4\pi^2 m} \cdot \delta_{mn}, \quad (72)$$

unde simbolul δ_{mn} are valoarea 1 pentru $m=n$ și valoarea zero pentru $m \neq n$. Regula de sumă (72) prezintă o importanță deosebită în teoria cuantelor. Ea constă de fapt dintr-o infinitate de ecuații, anume câte o ecuație pentru fiecare pereche m, n de stări ale sistemului. În acest sistem se pot considera ca necunoscute atât frecvențele $\nu_{pq} = \frac{E_p - E_q}{\hbar}$, cât și elementele de matrice $P_{pq}^{(0)}$. Împreună cu anumite alte condiții suplimentare, ecuațiile (72) permit să se determine toate aceste necunoscute, deci să se găsească în mod riguros atât nivelele de energie ale sistemului, cât și probabilitățile de tranziție între stările cu diferite energii, și deci să se rezolve toate problemele privind proprietățile cuantice ale unui sistem dat. Nu vom expune acest procedeu, deoarece el este foarte complicat. În capitolul următor ne vom ocupa de aproape de un alt procedeu, care dă exact la aceleași rezultate, dar care este mult mai comod de folosit în practică. Vom prezenta însă o singură aplicație a regulii generale (72); pentru $m=n$ ea se reduce la

$$\sum_r (\nu_{rn} P_{nr}^{(0)} P_{rn}^{(0)} - \nu_{nr} P_{nr}^{(0)} P_{rn}^{(0)}) = \frac{\varepsilon^2 \hbar}{4\pi^2 m}$$

$$\begin{aligned} \text{Dar } \nu_{nr} &= -\nu_{rn}, \quad P_{rn}^{(0)} = P_{nr}^{(0)*}, \text{ deci } P_{nr}^{(0)} \cdot P_{rn}^{(0)} = |P_{nr}^{(0)}|^2 = \\ &= \frac{3\hbar^2}{8\pi^3} \cdot B_{nr} \quad (\text{vezi ec. (57)}, \text{ de unde} \end{aligned}$$

$$\sum_r \nu_{rn} \cdot B_{rn} = \frac{\pi \varepsilon^2}{3\hbar m} \quad (73)$$

Folosind "intensitatea de oscilație" definită prin (55), care se poate scrie

$$f_{rn} = \frac{3\hbar m}{\pi \varepsilon^2} \cdot \nu_{rn} \cdot B_{rn} \quad (55')$$

(73) se poate scrie

$$\sum_r f_{rn} = 1. \quad (74)$$

Aceasta este regula specială de sumă pentru intensitățile de oscilație ale unui sistem cu un grad de libertate. Aplicând această regulă oscilatorului armonic, vom folosi cunoscuta regulă de selecție : B_{mn} este diferit de zero numai când m și n diferă printr-o unitate. Din cauză că $B_{nn} = +B_{nn}$, rezultă din (55) că $f_{nn} = -f_{nn}$. Pentru oscilatorul armonic numai $f_{n+1,n}$ este diferit de zero și pozitiv, iar $f_{n,n+1} = -f_{n+1,n}$ este negativ. Suma (74) se reduce la suma celor doi termeni cu $r = n \pm 1$, afară de cazul când $n=0$, pentru care suma se reduce numai la termenul f_{10} . Avem deci

$$f_{10} = 1, \quad f_{n+1,n} + f_{n,n-1} = f_{n+1,n} - f_{n,n+1} = 1.$$

Prin urmare intensitățile de oscilație pozitivă $f_{n+1,n}$ formează o progresie aritmetică cu diferența constantă 1 și cu primul termen egal cu 1. Avem deci în general

$$f_{n+1,n} = n+1 \quad (75)$$

De aici rezultă imediat, prin aplicarea formulei (55'), valoarea coeficientului B al lui Einstein pentru oscilatorul armonic

$$B_{n+1,n} = \frac{\pi \varepsilon^2}{3\hbar m \nu} (n+1) \quad (76)$$

unde ν este frecvența oscilatorului. În adevăr,

$$\nu_{n+1,n} = \frac{E_{n+1} - E_n}{\hbar} = \frac{\hbar(n+1 + \frac{1}{2}) - \hbar(n + \frac{1}{2})}{\hbar}$$

Formula exactă (76) se poate verifica corespondența (33) din-

tre coeficientul B_{mn} și $|P_{m-n}|^2$; la numere cuantice n mari putem scrie

$$B_{n+1,n} \approx \frac{\pi \epsilon^2}{3 \hbar m \nu} \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{\pi \epsilon^2}{3 \hbar^2 m \nu^2} \hbar \nu \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{\pi \epsilon^2}{3 \hbar^2 m \nu^2} W,$$

unde W este energia oscilatorului. Pe de altă parte, momentul electric clasic e dat de

$$P = \epsilon x = \epsilon A \cos 2\pi(\nu t + \delta) = \frac{\epsilon A}{2} e^{2\pi i(\nu t + \delta)} + \frac{\epsilon A}{2} e^{-2\pi i(\nu t + \delta)},$$

unde A este amplitudinea oscilației, legată de energie prin relația $W = 2\pi^2 \nu^2 m A^2$. Pentru coeficientul seriei Fourier, care se reduce la doi termeni, avem $|P_1|^2 = \frac{\epsilon^2 A^2}{4}$. Rezultă că

$$B_{n+1,n} \approx \frac{2\pi^3 \epsilon^2}{3 \hbar^2} A^2 = \frac{8\pi^3}{3 \hbar^2} |P_1|^2$$

în conformitate cu regula generală (33). Reciproc, această regulă nu ne-ar fi permis să spunem decât că $B_{n+1,n} = \frac{\pi \epsilon^2}{3 \hbar m \nu}$ (n + un termen neglijabil față de n când n e mare), dar faptul că acest termen e exact egal cu 1 nu rezultă decât din regula de sumă (74).