

PAULINA MARIAN

**FIZICA
ATOMICĂ**

**Editura Universității din București
1999**



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
București

Cota III 471715

Inventar C199904/20

PAULINA MARIAN

FIZICA ATOMICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1999

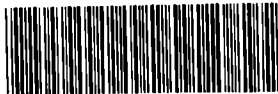
Referenți științifici: Conf. dr. RODICA BENA
Lector. dr. CARMINA PLOSCEANU

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITĂȚII

BUCUREȘTI

DATA III 479/115

B.C.U. București



C199904430

© Editura Universității din București

Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax 410.23.84

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale

MARIAN, PAULINA

Fizica atomică / Paulina Marian

București: Editura Universității din București, 1999

124 p.; 24 cm.

Bibliogr.

ISBN 973-575-314-6

539.18(075.8)

Cuprins

1	Cuantificarea energiei radiației	1
1.1	Radiația termică	2
1.1.1	Legile experimentale ale radiației termice	3
1.1.2	Studiul termodinamic al radiației termice	4
1.1.3	Formula Rayleigh-Jeans	5
1.1.4	Formula lui Planck	6
1.2	Efectul fotoelectric	7
2	Cuantificarea energiei atomilor	12
2.1	Evidențe experimentale: spectrele optice	12
2.2	Excitări prin ciocniri electronice	15
3	Fotonul	19
3.1	Efectul Compton	20
3.2	Difuzia inelastică a fotonilor	23
3.2.1	Absorbția fotonilor	24
3.2.2	Emisia fotonilor	24
3.2.3	Efectul Mössbauer	25
4	Tranzitii radiative	29
5	Dualitatea undă-corpusul	35
5.1	Ipoteza de Broglie	35
5.2	Pachete de undă	37
6	Atomul de hidrogen	43
6.1	Modelul lui Bohr	43

6.1.1	Experimentul lui Rutherford	43
6.1.2	Postulatele lui Bohr	48
6.2	Atomul de hidrogen în Mecanica cuantică	55
7	Alte interacțiuni în atom	64
7.1	Spinul electronului	64
7.2	Structura fină a liniilor spectrale	70
7.2.1	Interacțiunea spin-orbită	70
7.2.2	Corecția de variație a masei cu viteza	73
7.2.3	Despicarea Lamb	76
8	Atomul în câmp magnetic	79
8.1	Efectul Zeeman	79
8.2	Rezonanța magnetică	86
9	Atomi complecși	89
9.1	Aproximația electronilor independenți	89
9.1.1	Un model de potențial central nonCoulombian	90
9.1.2	Atomul cu Z electroni	92
9.2	Modelul în pături al atomului	94
9.2.1	Completarea tabelului periodic	94
9.2.2	Configurații atomice în starea fundamentală	96
10	Spectroscopia atomilor cu un electron de valență	101
11	Spectre de raze X	105
11.1	Spectrele de emisie X	105
11.1.1	Spectrul continuu de raze X	106
11.1.2	Spectrul X caracteristic (de linii)	107
11.2	Spectrul X și modelul în pături al atomului	108
11.3	Legea lui Moseley	112
11.4	Efectul Auger	112
12	Bibliografie	114

Lista figurilor

1.1	Spectrul radiației solare	2
1.2	Spectrul radiației termice pentru trei temperaturi diferite	4
1.3	Efectul fotoelectric. Legile experimentale	8
2.1	Experiența lui Wood	14
2.2	Experimentul lui Lenard	16
2.3	Experimentul Franck & Hertz	17
3.1	Experimentul lui Compton	20
3.2	Experimentul Bothe & Geiger	22
3.3	Efectul Mössbauer	26
3.4	Dispozitivul experimental în efectul Mössbauer	28
4.1	Absorbția radiației	30
5.1	Experimentul Davisson & Germer	37
5.2	Anvelopa pachetului de unde.	39
5.3	Difracția electronilor printr-o fantă.	41
6.1	Experimentul Rutherford	44
6.2	Împrăștierea Rutherford	46
6.3	Densitatea de probabilitate radială	61
6.4	Diagrame polare pentru funcția $\mathcal{P}_\theta(\theta)$ în stările cu $l = 0, 1, 2$	62
6.5	Diagrame polare pentru densitatea de probabilitate unghiulară $\mathcal{P}_\theta(\theta)$ în stările hidrogenului cu $l = 3$	63
7.1	Precesia Larmor	66
7.2	Experimentul Stern și Gerlach.	67
7.3	Rezultate în experimentul Stern și Gerlach	68
7.4	Structura fină a nivelelor hidrogenului	75

7.5	Experimentul Lamb și Retherford.	78
7.6	Structura liniei H_{α} cu deplasările Lamb incluse.	78
8.1	Momentul cinetic total al electronului în atom.	80
8.2	Efectul Zeeman pentru dubletul galben al sodiului.	83
8.3	Diagramă Grotrian.	84
8.4	Efectul Paschen-Back pentru dubletul galben al sodiului.	85
8.5	Experimentul lui Rabi.	86
8.6	Rezonanța magnetică cu frecvența fixă	88
9.1	Atomul cu un electron exterior	90
9.2	Curba potențialelor de ionizare pentru $Z \leq 30$	99
9.3	Curba potențialelor de ionizare pentru $Z : 31 - 88$	100
10.1	Diagrama Grotrian pentru atomul de Na	104
11.1	Spectrul de emisie X	106
11.2	Spectrul continuu X	107
11.3	Mecanismul emisiei radiației X caracteristice	109
11.4	Spectrul inversat al atomului	110
11.5	Legea lui Moseley pentru liniile K_{α}	113

Capitolul 1

Cuantificarea energiei radiației

Apariția fizicii atomice moderne este strâns legată de descoperirea și explicarea, începând cu anul 1900, a fenomenelor în care radiația electromagnetică se manifestă corpuscular. Anterior, prin contribuțiile esențiale ale lui Faraday, Maxwell, Hertz, tratarea luminii ca o undă electromagnetică fusese foarte productivă în explicarea unor fenomene ca difracția, interferența, polarizația. Când efectele de interferență pot fi neglijate, o și mai mare simplificare a modelului duce la rezultatele opticii geometrice.

La jumătatea secolului trecut se specula că lumina ar putea fi produsă prin mișcarea sarcinilor electrice în atomii individuali. În 1862, Faraday plasează într-un câmp magnetic puternic o sursă de lumină pentru a vedea influența câmpului asupra radiației emise. Deși atunci posibilitățile experimentale nu au permis observarea unui efect, 30 ani mai târziu Zeeman reia experimentul și descoperă efectul ce-i va purta numele.

Existența spectrelor caracteristice fiecărui element probată în secolul trecut printr-un număr mare de date spectroscopice în domeniul vizibil, sugera o relație directă între structura internă a atomilor și spectrele lor optice. Totuși, încercările de a găsi această legătură aplicând mecanica newtoniană și electromagnetismul clasic au dat greș. În continuare vom prezenta fenomene în care este implicată radiația electromagnetică pentru explicarea cărora a trebuit inventată de fapt o nouă fizică, cea *cuantică*. Sunt fenomene simple în esență, dar care nu-și găsesc locul în fizica clasică: *radiația termică, efectul fotoelectric, efectul Compton*¹.

¹În primele trei capitole folosim în esență informațiile cu caracter istoric cuprinse în articolul clasic al lui A. Pais, *Einstein and the quantum theory*, Rev. Mod. Phys. 51, 861-914 (1979), Ref.[15].

1.1 Radiația termică

Un corp încălzit emite radiație electromagnetică. Dacă sistemul corp + radiație se află la echilibru termodinamic la temperatura T , radiația se cheamă *termică*. Un exemplu la îndemână este radiația emisă de Soare care poate fi apreciată ca fiind radiație termică la temperatura suprafeței solare de $T = 5700\text{ K}$.

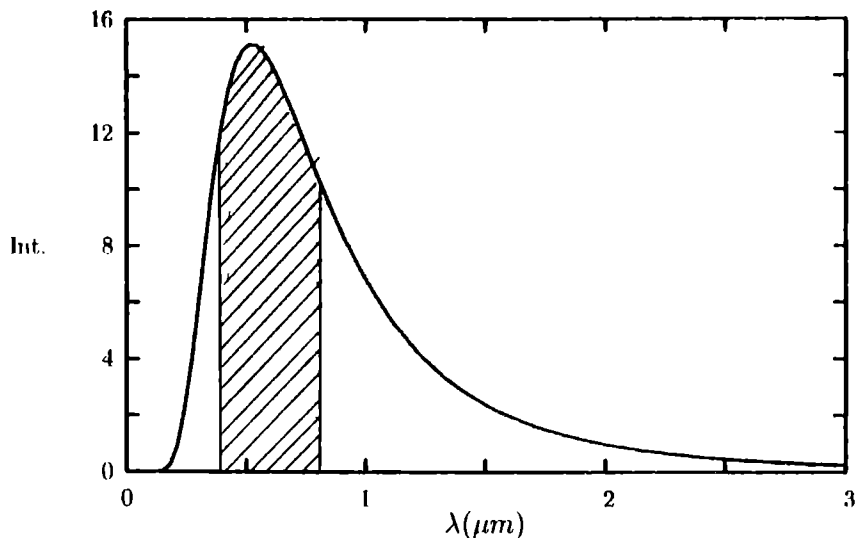


Figura 1.1: Intensitatea radiației solare ($T = 5700\text{ K}$) în unități arbitrare în funcție de lungimea de undă exprimată în micrometri.

În Figura 1.1 se vede reprezentată intensitatea radiației solare în unități arbitrare în funcție de lungimea de undă. Spectrul este continuu, cea mai mare parte a sa fiind în infraroșu (45%). Partea hașurată reprezintă domeniul vizibil (30% din spectru).

Studiul radiației termice în vid se face presupunând radiația închisă într-o cavitate cu pereții opaci aflați la temperatura T , care are un mic orificiu prin care radiația poate fi studiată. Această cavitate modelează de fapt un *corp negru*, adică un corp care absoarbe integral radiația de orice lungime de undă. Fiind un perfect absorbant, corpul negru este un perfect emițător, iar radiația emisă este termică. Distribuții spectrale ale radiației termice

asemănătoare cu cea din Figura 1.1 s-au obținut în laborator folosind astfel de cavități încă din secolul trecut.

Pentru a înțelege legile radiației termice definim densitatea de energie radiantă u ca fiind energia radiației care traversează unitatea de suprafață a cavității în unitatea de timp. Densitatea spectrală de energie este densitatea de energie repartizată în intervalul $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ sau, respectiv $(\nu, \nu + d\nu)$ dacă ne situăm în spațiul frecvențelor,

$$\frac{du}{d\lambda} = u_\lambda; \quad \frac{du}{d\nu} = u_\nu. \quad (1.1)$$

1.1.1 Legile experimentale ale radiației termice

Studiind radiația termică într-o cavitate s-au găsit pe cale experimentală următoarele legi:

a) Forma curbei spectrale la o temperatură dată depinde numai de temperatură și nu de mărimea, forma sau materialul din care sunt făcuți pereții cavității. Fig. 1.1 reprezintă această distribuție la temperatura suprafeței solare.

b) Lungimea de undă corespunzătoare maximului curbei spectrale se deplasează către stânga dacă temperatura crește. Corespunzător, în spațiul frecvențelor, maximul se deplasează către dreapta la creșterea temperaturii, adică

$$\lambda_{max}T = b, \quad \nu_{max}/T = b' \quad (1.2)$$

Ecuatiile (1.2) constituie legile de deplasare descoperite de Wien². Constantele b și b' sunt constante universale. De exemplu, $b = 2.898 \times 10^{-3} m \cdot K$.

(\circ) ilustrare a legii de deplasare în spațiul lungimilor de undă este Fig. 1.2.

c) Densitatea totală de energie a radiației corpului negru depinde de puterea a patra a temperaturii:

$$u(T) = \sigma T^4. \quad (1.3)$$

În Ec. (1.3), care este legea Stefan³-Boltzmann⁴, constanta universală σ are valoarea $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} W/m^2 \cdot K^{-4}$.

²Wilhelm Wien (1864-1928), fizician german. A primit în 1911 premiul Nobel pentru cercetările sale asupra radiației termice.

³Josef Stefan (1835-1893), descoperă experimental această lege în 1879.

⁴Ludwig Boltzmann (1844-1906), ilustru fizician german, arată în 1884 că legea este adevărată numai pentru corpul negru.

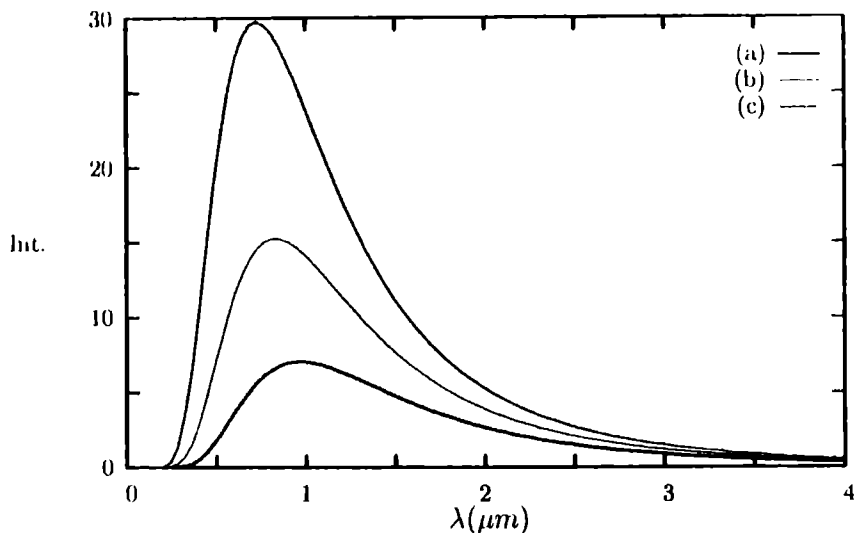


Figura 1.2: Spectrul radiației termice pentru trei temperaturi diferite: $T=3000$ K (curba (a)), $T=3500$ K (curba (b)) și $T=4000$ K (curba (c)). Intensitatea este în unități arbitrare iar lungimea de undă în micrometri.

1.1.2 Studiul termodinamic al radiației termice

Aplicând radiației termice principiile termodinamicii [18], Kirchhoff⁵ a arătat că densitatea totală de energie depinde numai de temperatură. Radiația termică este isotropă și nepolarizată. Corespunzător, densitatea spectrală de energie u_ν depinde numai de frecvență și de temperatură. Prin urmare, proprietățile radiației termice sunt complet determinate de funcția $u_\nu(T)$. Urmându-l pe Kirchhoff, Wien demonstrează [18] că principiile termodinamicii impun pentru funcția $u_\nu(T)$ structura

$$u_\nu(T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (1.4)$$

unde funcția f nu poate fi determinată pe cale termodinamică, ci numai din considerații statistice. Forma acestei funcții trebuie să conducă la curba experimentală, (Fig. 1.1).

Subliniem că din legea lui Wien (1.4) se pot deduce legile experimentale b) și c) (legile de deplasare și legea Stefan-Boltzmann). Termodinamica nu

⁵Gustav Kirchhoff (1824-1887), fizician german.

poate însă explica forma distribuției spectrale de energie. De aceea este nevoie de un tratament statistic. Acesta a fost propus în cadrul fizicii clasice de către Rayleigh⁶ în 1900 și Jeans⁷ în 1905.

1.1.3 Formula Rayleigh-Jeans

Deoarece densitatea de energie $u_\nu(T)$ este independentă de forma cavității admitem că aceasta este un paralelipiped cu laturile L_1, L_2, L_3 și are pereții conductori. La echilibru termodinamic energia radiantă absorbită de pereți este reemisă. Aceasta cere ca în cavitate să se formeze unde electromagnetice staționare. Prin urmare, componentele vectorului de undă \vec{k} satisfac condițiile

$$k_i L_i = n_i \pi, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1.5)$$

unde n_i sunt întregi pozitivi (inclusiv 0). Fiecare asemenea triplet definește un *mod* al cavității. Mai rămâne să numărăm modurile cuprinse în intervalul $(\nu, \nu + d\nu)$. Din Ec. (1.5) obținem volumul unui mod în spațiul vectorilor de undă, $\mathcal{V}_0 = \pi^3/V$, unde $V = L_1 L_2 L_3$ este volumul cavității. Ținând seama de cele două stări de polarizare posibile pentru fiecare mod și de faptul că n_i sunt întregi pozitivi, numărul de moduri în pătura sferică definită de $(k, k + dk)$ este,

$$2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{\mathcal{V}_0} = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk. \quad (1.6)$$

Rezultă numărul de moduri având frecvența cuprinsă în intervalul $(\nu, \nu + d\nu)$

$$dN_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu, \quad (1.7)$$

unde am folosit relația $k = 2\pi\nu/c$. Densitatea spectrală de energie este conform definiției (1.1)

$$u_\nu = \frac{1}{V} \frac{dN_\nu}{d\nu} \cdot \bar{E}_\nu, \quad (1.8)$$

unde \bar{E}_ν este energia medie a modului cu frecvența ν .

⁶John William Strutt, Lord Rayleigh (1842-1919), fizician englez. A primit premiul Nobel în anul 1904.

⁷Sir James Jeans (1877-1946), fizician și matematician englez.

Rayleigh și Jeans au calculat media \bar{E}_ν folosind mecanica statistică clasică,

$$\bar{E}_\nu = \frac{\int_0^\infty E \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}. \quad (1.9)$$

k_B este constanta lui Boltzmann. Rezultatul este independent de frecvență și compatibil cu teorema echipartiției energiei, adică $\bar{E}_\nu = k_B T$. Corepunzător, obținem din Ec. (1.8) și Ec. (1.7), *formula clasică Rayleigh-Jeans*

$$u_\nu = \frac{8\pi k_B}{c^3} \nu^2 T. \quad (1.10)$$

Această formulă satisface criteriul termodinamic impus de legea lui Wien (1.4), dar eșuează în a explica distribuția spectrală experimentală, Fig. 1.1.

1.1.4 Formula lui Planck

Cam în același timp, Planck⁸ găsește că o formulă pentru u_ν care să reproducă rezultatele experimentale s-ar obține admitând că transferul de energie de la rezonatori (aflați în pereții cavității) la radiația termică s-ar face în salturi discrete și nu continuu, cum presupunea fizica clasică. Energia pe care o schimbă rezonatorii cu câmpul de radiație ar fi proporțională cu frecvența radiației

$$E_n = n h \nu, \quad n \text{ întreg}. \quad (1.11)$$

Constanta de proporționalitate introdusă de Planck este universală și are valoarea $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Ecuația (1.11) este o condiție de *cuantificare* a energiei radiației.

Conform ipotezei lui Planck, integralele din Ec. (1.9) devin sume,

$$\bar{E}_\nu = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \nu \exp\left(-\frac{n h \nu}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n h \nu}{k_B T}\right)}. \quad (1.12)$$

Folosind faptul că suma de la numărător este minus derivata față de parametrul $1/(k_B T)$ a sumei de la numitor, iar aceasta din urmă este o progresie geometrică, se obține ușor:

$$\bar{E}_\nu = \frac{h \nu}{\exp\left(\frac{h \nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (1.13)$$

⁸Max Planck (1858-1947), fizician german. A primit în anul 1918 premiul Nobel pentru introducerea conceptului de cuantificare a energiei.

și drept consecință

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (1.14)$$

Aceasta este *formula lui Planck* pentru densitatea spectrală de energie a radiației termice. Ea a fost prezentată întâi (Octombrie 1900) ca o formula care fitează bine datele experimentale. Trei luni mai târziu, Planck a publicat demonstrația ei introducând ideea de cuantificare a energiei rezonatorilor (care se află în pereții cavității). Planck nu vorbește totuși despre cuantificarea energiei radiației.

La limita frecvențelor joase, $h\nu/(k_B T) \ll 1$, reținem numai primii doi termeni din dezvoltarea exponențială de la numitorul membrului drept al Ec. (1.14) și regăsim Ec. (1.10), adică formula clasică Rayleigh-Jeans. De asemenea, dacă $h\nu \gg (k_B T)$, neglijăm în numitorul formulei lui Planck unitatea față de exponențială și găsim

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right), \quad (1.15)$$

ecuație aproximativă care descrie bine partea de frecvențe înalte a distribuției spectrale.

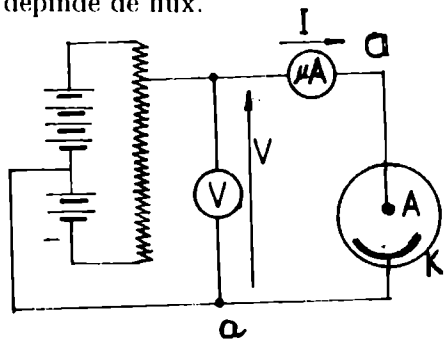
Planck a folosit Ec. (1.14) pentru a deduce, analizând datele experimentale, constantele universale h și k_B . Tot cu formula lui Planck se pot calcula constantele din legile de deplasare și din legea Stefan-Boltzmann. Valorile găsite coincid cu cele date de experiment. Deși în anul 1900 părerea generală era că procesele fizice sunt continue, ideea de cuantificare a energiei electromagnetice își face loc o dată cu demonstrația dată de Planck pentru distribuția spectrală a radiației termice. Acceptarea ideii de *cuantă* de lumină avea să se petreacă după explicarea efectului fotoelectric de către Einstein în 1905.

1.2 Efectul fotoelectric

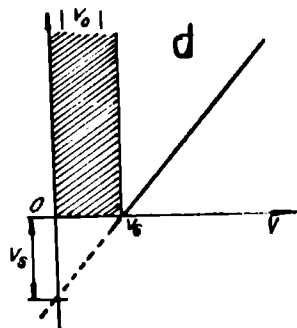
Emisia de electroni de pe suprafața unui metal iluminat cu radiație electromagnetică a fost observată de către Heinrich Hertz în anul 1887, în timpul experimentelor pentru evidențierea undelor electromagnetice.

Efectul a fost cercetat în detaliu în anii următori de către Hallwachs și Lenard. Aparatul cu care se studiază legile efectului fotoelectric este celula

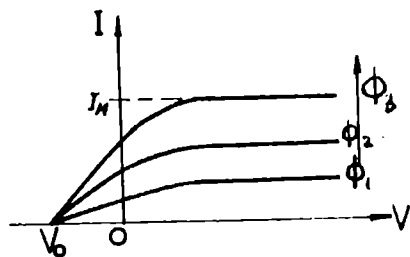
fotoelectrică, Fig. 1.3a. Un tub de sticlă conține doi electrozi din același material, unul din ei (catodul) fiind iluminat cu radiația monocromatică de frecvență ν . Electrozii sunt conectați la o baterie (V) iar curentul este măsurat de microampermetrul (A). Curba $I = f(V)$ poate fi ridicată pentru tensiuni directe sau inverse între electrozi. În Fig. 1.3b se vede caracteristica $I = f(V)$ pentru diferite fluxuri de lumină monocromatică, $\Phi_1 < \Phi_2 < \Phi_3$. Curentul fotoelectric de saturație I_M crește cu creșterea fluxului luminos, în timp ce tensiunea de stopare (= tensiunea inversă care anulează fotocurentul) nu depinde de flux.



b



e



c

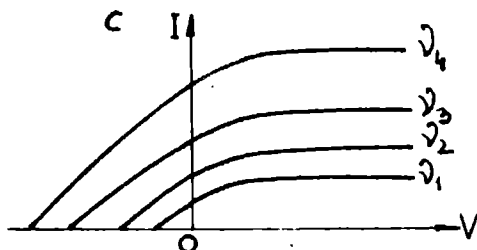


Figura 1.3: Efectul fotoelectric. Legile experimentale

Figura 1.3c arată cum se modifică graficul $I = f(V)$ la schimbarea frecvenței radiației, fluxul luminos fiind ținut constant. Este limpede că tensiunea de stopare crește cu creșterea frecvenței. Se arată ușor experimental că această creștere este lineară, Fig. 1.3d. Tot lineară este și creșterea curentului de saturație cu fluxul luminos la frecvență fixă, Fig. 1.3e. Din Fig. 1.3d se mai vede că efectul fotoelectric are un prag de frecvență ν_p . El nu se produce pentru $\nu < \nu_p$, indiferent cât de mare este fluxul luminos. Figura 1.3e ne arată însă că efectul apare la fluxuri oricât de scăzute dacă frecvența este peste pragul ν_p . O altă observație experimentală este că deasupra pragului nu se poate măsura o întârziere între iradierea catodului și apariția fotocurentului în circuit.

Să sistematizăm acum rezultatele experimentale privind efectul fotoelectric:

1. Există o frecvență de prag a cărei valoare depinde numai de metalul iradiat.
2. Curentul de saturație, care este proporțional cu numărul de fotoelectroni emiși, crește linear cu fluxul luminos.
3. Tensiunea de stopare, care este proporțională cu energia cinetică a fotoelectronilor, nu depinde de fluxul radiației; ea depinde linear de frecvența radiației chiar și pentru fluxuri foarte slabe.
4. Dacă se produce, efectul fotoelectric este instantaneu în limita posibilităților experimentale de observație.

Conform fizicii clasice, energia absorbită de electron nu depinde de frecvența radiației, ci de intensitatea ei (de fluxul luminos). De asemenea fluxuri oricât de slabe ar putea într-un târziu să dea electronului suficientă energie pentru a ieși din metal, prin urmare nu ar trebui să existe prag de frecvență. Trebuie să acceptăm astfel că fizica clasică nu poate explica efectul fotoelectric.

În anul 1905, Einstein⁹ aplică acestui efect ipoteza schimbului discret de energie așa cum procedase Planck în teoria radiației termice. Einstein

⁹Albert Einstein (1879-1955), ilustru fizician german. I s-a acordat premiul Nobel în 1921 pentru explicarea efectului fotoelectric (1905), și nu pentru teoria relativității, apreciată totuși ca fiind cea mai importantă contribuție a sa.

însă vorbește direct de cuantificarea energiei radiației. Prin efect fotoelectric înțelegem astfel absorbția unei cuante de energie $h\nu$ de către electron (probabilitatea de a absorbi 2, 3, ... este redusă în câmpuri optice slabe). Electronul folosește energia $h\nu$ ca să iasă eventual din metal (*efect fotoelectric extern*). Rezultatele experimentale descrise mai sus pot fi acum explicate astfel:

1. Electronul are nevoie de o energie (de prag) $h\nu_p$ pentru a ieși din metal. Prin urmare, pragul depinde de metal prin lucrul său de extracție $W_{extr} = h\nu_p$.
2. Fiecare electron absoarbe o cantă $h\nu$. Curentul de saturație este proporțional cu numărul de cuante din fluxul incident.
3. Energia cinetică a electronului este proporțională cu energia cuantei absorbite deci, via formula lui Planck, cu frecvența radiației.

Toate aceste puncte sunt conținute în formula lui Einstein pentru bilanțul energetic în efectul fotoelectric:

$$h\nu = W_{extr} + E_{cin}^{max}. \quad (1.16)$$

Dacă folosim în ecuația de mai sus mărimile măsurabile experimental găsim

$$h\nu = h\nu_p + eV_s. \quad (1.17)$$

În mod cu totul remarcabil, această ecuație este punctul de plecare pentru cea mai simplă metodă de a măsura valoarea constantei lui Planck. A fost totuși nevoie de aproape zece ani de experimente delicate cu montajul din Fig. 3a pentru a obține erori acceptabile în determinarea lui h (prin înlăturarea efectului fotoelectric parazit pe anod și eliminarea tensiunilor de contact între anod și catod). În 1916, Millikan¹⁰ a publicat rezultatele experimentelor sale făcute între 1905 și 1916. Ele confirmă interpretarea cuantică dată de Einstein în 1905 absorbției luminii găsind valoarea constantei lui Planck în concordanță cu datele obținute din studiul experimental al radiației termice. În tabelul alăturat sunt date valorile în eV ¹¹ ale lucrului de extracție pentru câteva metale împreună cu lungimea de undă a radiației la pragul efectului.

¹⁰Robert A. Millikan (1868-1953), fizician american. A primit premiul Nobel în 1923 pentru experimentele asupra efectului fotoelectric și pentru determinarea sarcinii electronului.

¹¹ $1eV = 1.6 \times 10^{-19} J$.

Metal	$eV_s [eV]$	$\lambda_p [nm]$
Li	2.46	504
Na	2.28	543
K	2.25	551
Rb	2.13	582
Cs	1.94	639
Cu	4.48	277
Pt	5.36	231

Einstein a aplicat ipoteza emisiei sau absorbției radiației în cuante de energie și unor fenomene înrudite cu efectul fotoelectric extern:

1. În fotoionizare, energia electronului emis nu poate depăși $h\nu$, unde ν este frecvența radiației incidente [1905].
2. În fotoluminescență, frecvența luminii nu o poate depăși pe cea a radiației incidente (regula lui Stokes) [1905].
3. Explică generarea radiației catodice secundare de către razele X [1909].
4. Calculează limita frecvențelor înalte în spectrul radiației X de frânare [1911].
5. Explică procesele fotochimice [1912].

Mai notăm că în anul 1916 Einstein regăsește formula lui Planck (1.14) într-un fel nou despre care vom discuta în capitolul următor. Înșiruirea anilor arată ce greu a fost acceptată ideea de cuantă de lumină, și că practic Einstein a fost cel care a impus-o pe măsură ce ideea i se impunea sieși [15].

Capitolul 2

Cuantificarea energiei atomilor

În paralel cu acceptarea aspectului corpuscular al radiației electromagnetice, studiul spectrelor optice îl conduce pe Niels Bohr la ideea existenței nivelelor de energie atomice (1913). Experimentele lui Lenard (1902) și Franck și Hertz (1913) confirmă această idee pe care este apoi construită întreaga fizică atomică.

2.1 Evidențe experimentale: spectrele optice

Am văzut în capitolul anterior că *sursele termice* emit radiație electromagnetică cu un spectru continuu de frecvențe. Acest spectru depinde de temperatura emițătorului dar nu și de materialul din care este alcătuit. Dimpotrivă, sursele cu descărcare (în care un curent electric trece prin vaporii unui element chimic) emit radiație cu un *spectru discret de frecvențe*. La spectrograf aceste spectre apar formate din linii caracteristice fiecărui tip de atom sau ion.

Spectroscopia optică a început de fapt în 1802 când Wollaston ¹ a descoperit liniile de absorbție suprapuse peste spectrul continuu al radiației solare. Puțin mai târziu, Fraunhofer² a catalogat și măsurat peste 600 de linii de absorbție în spectrul solar. O cantitate enormă de date spectroscopice în domeniul vizibil s-a adunat apoi până la sfârșitul secolului trecut. Abia în

¹William Wollaston (1766-1828), chimist și fizician englez.

²Joseph von Fraunhofer (1787-1826), experimentator german.

1885 Balmer³ a scris o formulă care dădea lungimea de undă pentru liniile hidrogenului în vizibil în extraordinară concordanță cu valorile experimentale măsurate cu mare precizie de Ångström⁴. În 1889, Rydberg⁵ a pus formula lui Balmer sub binecunoscuta formă,

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2} \right), \text{ cu } p > 2, p \text{ întreg.} \quad (2.1)$$

Valoarea determinată experimental atunci pentru constanta lui Rydberg R_H

$$R_H = (1.0968 \pm 0.0005) \times 10^5 \text{ cm}^{-1}, \quad (2.2)$$

este foarte apropiată de cea acceptată astăzi când a devenit constanta cea mai precis măsurată din fizică. Vezi Capitolul 6. La începutul secolului, formula Balmer-Rydberg (2.1) a fost ușor generalizată pentru a da toate liniile hidrogenului,

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right), \text{ cu } n < p, n, p \text{ întregi.} \quad (2.3)$$

Mai mult, în 1908 Ritz scrie pentru orice atom *principiul de combinare* care-i poartă acum numele:

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = T_n - T_p, \quad (2.4)$$

adică orice frecvență din spectrul caracteristic al unui atom este diferența a doi *termeni spectrali*. Șirul termenilor spectrali T_n este o caracteristică intrinsecă a atomului. În plus, nu orice diferență de termeni este observată în spectru, ceea ce demonstrează existența unor *reguli de selecție*.

Principiul empiric al lui Ritz a fost interpretat în 1913 de către Niels Bohr⁶, ca fiind legea conservării energiei la emisia de radiație de către atom,

$$h\nu_{np} = E_p - E_n, \text{ cu } -hcT_n \equiv E_n. \quad (2.5)$$

Bohr a folosit aici formula lui Planck pentru energia radiației electromagnetice. Consecința esențială a acestei interpretări este existența unui *șir discret*

³Johann Balmer (1825-1898), profesor de muzică elvețian pasionat de teoria numerelor.

⁴Anders Ångström (1814-1874), spectroscopist suedez. Numele său a fost dat unității de lungime la scară atomică $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$.

⁵Johannes Rydberg (1854-1919), spectroscopist suedez.

⁶Niels Bohr (1885-1962), ilustru fizician danez. A primit premiul Nobel în anul 1922 pentru teoria cuantificării energiei atomilor.

de nivele de energie caracteristic fiecărui atom. Atomul nu se poate afla decât în una din aceste stări de energie, numite *stări staționare*. El emite (absoarbe) radiație electromagnetică doar la trecerea dintr-o stare staționară în alta și atunci se aplică principiul Ritz (2.4). Teoria care găsește stările staționare pentru hidrogen este expusă în Capitolul 6.

În afară de datele spectroscopice, în sprijinul ideii cuantificării energiei atomice a venit descoperirea în anul 1905 de către fizicianul american Wood a fenomenului de rezonanță optică pe atomi de sodiu. Spectrul sodiului în domeniul vizibil este dominat de dubletul galben cu lungimea de undă medie $\lambda = 5893\text{\AA}$, celelalte linii fiind foarte slabe.

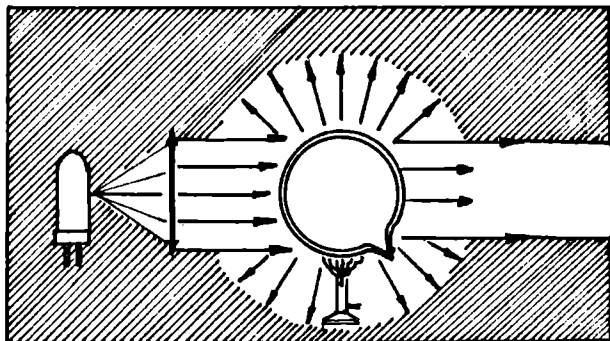


Figura 2.1: Experiența lui Wood

În Figura 2.1 se vede schema experienței lui Wood. Balonul care conține vapori de sodiu este iluminat cu un fascicul paralel de lumină care provine de la o lampă cu descărcare în vapori de sodiu. Balonul devine fluorescent: atomii de sodiu din interiorul său emit lumină galbenă cu aceeași lungime de undă ca radiația incidentă, dar în toate direcțiile. Această *fluorescență fără schimbarea frecvenței numită fluorescență de rezonanță* nu se produce decât dacă atomii din sursa de lumină sunt identici cu cei din balon. Această caracteristică, împreună cu intensitatea mare a fluorescenței, deosebește net fenomenul de o împrăștiere obișnuită. Interpretarea lui se face ușor cu ipoteza lui Bohr asupra existenței nivelelor de energie atomice:

1) Atomul poate absorbi numai radiații care fac parte din spectrul său caracteristic, pentru că numai atunci principiul lui Ritz poate fi respectat.

2) Atomul aflat în starea cu energia minimă (*fundamentală*) E_1 poate absorbi numai radiațiile care au energia

$$h\nu_{1p} = E_p - E_1, \quad (2.6)$$

după care revine în starea de energie minimă prin emisia radiațiilor cu aceleași frecvențe ca la absorbție. Din acest motiv liniile de rezonanță sunt puține față de ansamblul liniilor spectrale ale unui atom. În particular, la sodiu se observă fluorescența de rezonanță a liniei dominante ca intensitate (linia galbenă).

2.2 Excitări prin ciocniri electronice

În continuare, ne ocupăm de prezentarea unor experimente care au demonstrat direct existența nivelelor de energie atomică.

Măsurarea potențialului de ionizare

Experimentul tipic pentru măsurarea potențialului de ionizare este arătat în Fig. 2.2a și a fost inventat în anul 1902 de către Lenard⁷. În acest montaj, electronii liberi produși prin emisie termoelectronică sunt accelerați de potențialul pozitiv aplicat grilei V_g și pătrund în zona de ciocniri $G - A$. Placa (anodul) A este la un potențial negativ față de grilă. Prin urmare, anodul colectează numai ioni pozitivi, atunci când atomii se ionizează prin ciocnire cu electronii accelerați. Curentul de placă este arătat în Fig. 2.2b în funcție de potențialul grilei V_g . El apare numai când electronii cedează prin ciocnire energia eV_i . Evident, eV_i este energia de ionizare a atomului. În experimentul său inițial, Lenard a folosit o pompă de vid cu vapori de mercur. Cum în tub se afla un gaz atomic de presiune joasă, instalația a fost contaminată cu vapori de mercur. Prin urmare, Lenard obținea $V_i = 10.5V$ (potențialul de ionizare al mercurului) indiferent de gazul atomic studiat.

⁷Philip Lenard (1862-1947), mare experimentator german. A descoperit în anul 1902 legea independenței energiei cinetice a fotoelectronilor de intensitatea radiației în efectul fotoelectric. A primit premiul Nobel în anul 1905.

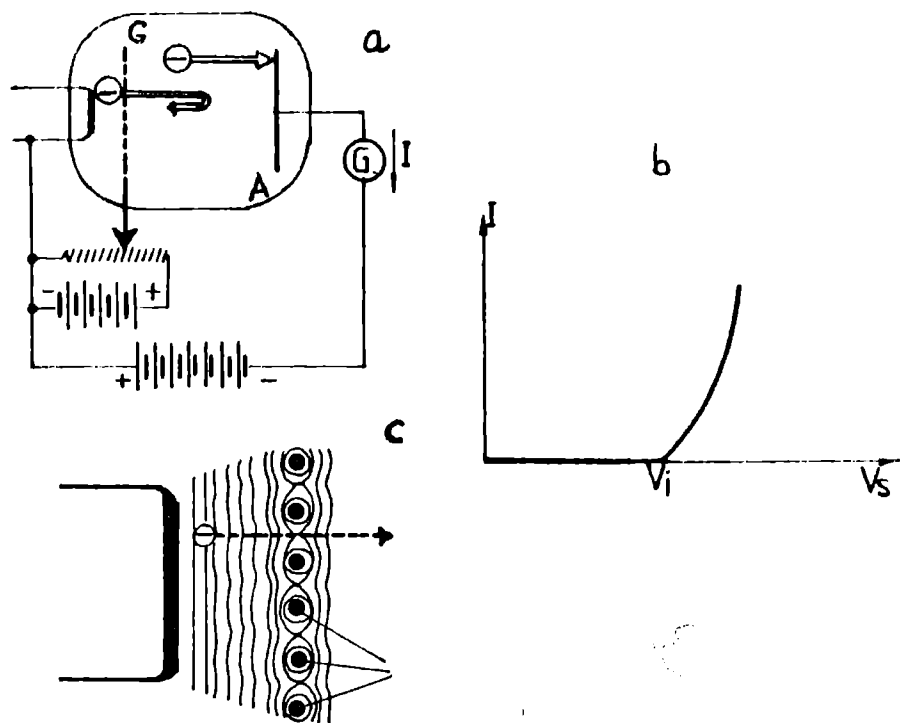


Figura 2.2: Experimentul lui Lenard

Greșeala de măsură a fost curând corectată și s-a demonstrat că potențialul de ionizare este o proprietate a fiecărui atom. În tabelul de mai jos sunt arătate valorile potențialului de ionizare pentru câteva elemente (metale alcaline și gaze nobile). Mărimea potențialului de ionizare este o măsură a stabilității atomului față de excitații externe.

Atom	Cs	Rb	K	Na	Xe	Kr	Ar	Ne	He
V_i (V)	3.89	4.18	4.34	5.14	12.1	14.0	15.8	21.6	24.6

Potențiale de rezonanță

Perfecționarea metodei lui Lenard prin adaptarea ei pentru a măsura potențiale de excitație atomică a fost făcută de Franck și Hertz în 1913 inițial pentru vapori de mercur.

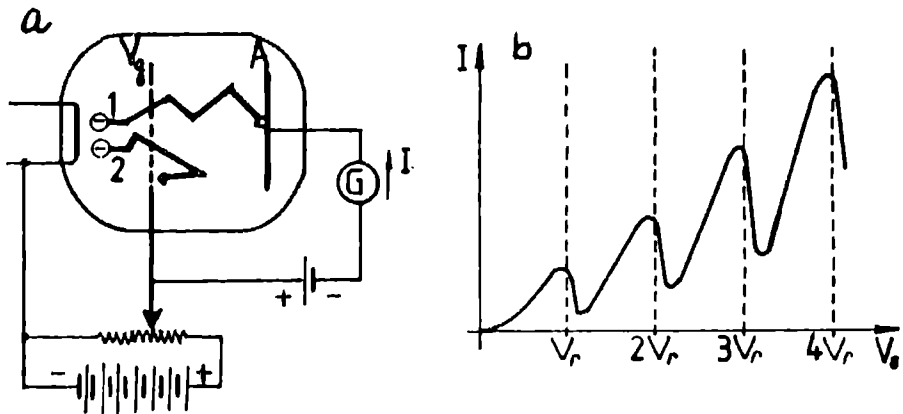


Figura 2.3: Experimentul Franck & Hertz

Dispozitivul experimental din Fig. 2.3a este analog triodei cu gaz folosită de Lenard. Acum însă potențialul de placă este pozitiv, dar ușor mai mic (cu $\sim 1V$) decât V_g . În circuitul exterior este acum un curent de electroni. Caracteristica $I - V_g$ pentru mercur se vede în Fig. 2.3b. Explicația formei ei este următoarea:

Anodul colectează electronii care suferă ciocniri elastice (fără pierdere de energie cinetică) în spațiul $G - A$. Dacă o ciocnire inelastică are loc, electronul respectiv este frânat și nu mai poate ajunge la anod. Din caracteristică se vede că acest lucru se întâmplă la o tensiune de accelerare V_g bine determinată, $V_g \sim 4.9V$. Deducem că energia cinetică a electronilor $W_r \sim 4.9eV$ este cedată atomilor de mercur. Pentru potențiale de accelerare mai mari, curentul crește din nou. El se datorează electronilor care, după ce pierd energia W_r , pot totuși să ajungă la anod, deoarece $V_g > W_r$.

Al doilea minim în caracteristică se explică prin ciocnirile inelastice duble (cu doi atomi) prin care, la energia cinetică $\sim 2 \times 4.9eV$, electronii cedează fiecărui atom ciocnit inelastic aceeași energie W_r .

Explicarea acestui experiment este în întregime consistentă cu ipoteza

următoare: atomul acceptă prin ciocnire o cantitate de energie bine determinată egală cu W_r . Ce face atomul cu această energie mult inferioară energiei sale de ionizare ($W_i = 10.5eV$)? În ipoteza existenței nivelelor discrete de energie, putem admite că el efectuează o tranziție din starea fundamentală E_1 în prima stare excitată E_2 cu respectarea legii conservării energiei

$$E_2 = E_1 + W_r. \quad (2.7)$$

Dacă acest lucru este adevărat, pentru potențiale de grilă $V_g > 4.9V$ în tub trebuie să se observe lumină monocromatică datorită revenirii atomului în starea fundamentală. Conform cu interpretarea lui Bohr (2.5), lungimea ei de undă este

$$\lambda_r = hc/W_r. \quad (2.8)$$

Calculul dă pentru mercur $\lambda_r = 2537\text{\AA}$. Măsurătorile au fost în deplină concordanță cu valorile calculate nu numai pentru mercur ci pentru toate speciile atomice cu care s-a lucrat.

Prin experimentul Franck & Hertz s-au adus astfel dovezi clare, directe, ale cuantificării energiei atomice.

Capitolul 3

Fotonul

Pentru a explica fenomenele de interacțiune cu radiația descrise în Secțiunea 1.2 era suficient să se evalueze bilanțul lor energetic. În mod cu totul curios, abia în 1916 Einstein devine atent la faptul că o cantă de lumină poartă un impuls $p = h\nu/c$. Prin urmare, în procesele în care intervin cuante de lumină trebuie să fie analizată și conservarea impulsului. De asemenea, considerarea impulsului conduce direct la ideea de *particulă de lumină*. Numele particulei de lumină, *foton*, a fost dat târziu, în anul 1926 de către chimistul fizician american G. N. Lewis și s-a impus imediat, mai ales că între timp un nou efect fundamental de interacțiune a radiației cu electronii, efectul Compton, fusese descoperit. Să recapitulăm formulele relativiste care descriu o particulă cu masa de repaus m_0 (de exemplu *electronul*) și viteza v . În paralel să scriem aceleași formule pentru foton ca particulă ce se mișcă cu viteza luminii c și are prin urmare masa de repaus 0.

ELECTRON

energie: $E = \gamma m_0 c^2$

impuls: $\vec{p} = \gamma m_0 \vec{v}$

relația impuls-energie:

$$E^2 = c^2 \vec{p}^2 + m_0^2 c^4$$

energia cinetică: $E_c = E - m_0 c^2$

FOTON

energie: $E_\nu = h\nu$ (Planck)

impuls: $p_\nu = h\nu/c$

relația impuls-energie: $E_\nu = cp_\nu$

masa de mișcare: $m_\nu = h\nu/c^2$

În relațiile de mai sus am folosit notația relativistă

$$\gamma \equiv 1/\sqrt{1 - \beta^2}, \text{ cu } \beta = v/c. \quad (3.1)$$

3.1 Efectul Compton

În 1922, A. H. Compton¹ studia împrăștierea razelor X pe o țintă de grafit (S). Spectrul de energie a radiațiilor X împrăștiate la un unghi θ era analizat prin reflexie Bragg pe un monocristal (vezi Fig. 3.1(a)).

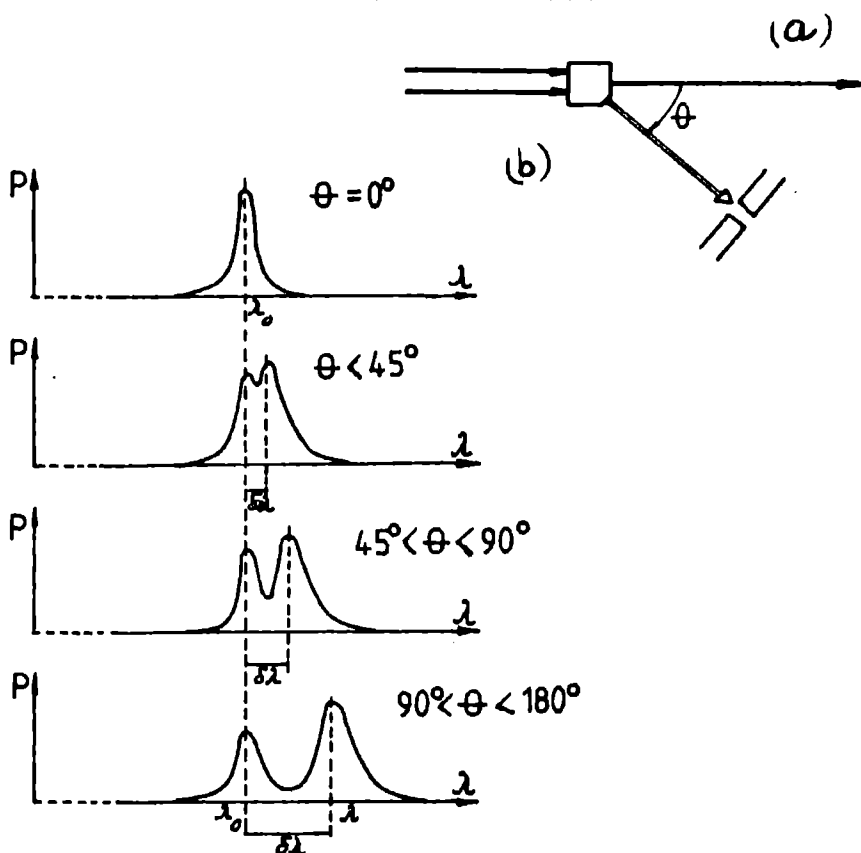


Figura 3.1: (a) Schema experimentului Compton. (b) Spectrele obținute la diferite unghiuri de difuzie.

Compton a găsit experimental următoarele legi ale împrăștierei:

¹ Arthur H. Compton (1892-1962), fizician american. A primit în 1927 premiul Nobel pentru descoperirea și explicarea prin teoria cuantelor de lumină a efectului ce-i poartă numele.

1) împrăștierea radiației K_{α} a molibdenului având $\lambda = 0.711\text{\AA}$ produce o linie satelit $\lambda' > \lambda$.

2) diferența $\lambda' - \lambda$ crește monoton cu unghiul de împrăștiere θ (Fig. 4b) și este independentă de lungimea de undă a radiației primare λ .

3) diferența $\lambda' - \lambda$ nu depinde de materialul din care este făcută ținta. Intensitatea radiației împrăștiate este mare pentru materiale cu Z mic.

A treia lege (independența de Z) arată că are loc o interacțiune între radiație și electronii din țintă. Componenta spectrului cu lungimea de undă λ , care se observă la orice unghi de împrăștiere, este ușor de explicat folosind teoria clasică a radiației: electronii țintei oscilează sub acțiunea radiației incidente și emit radiație cu aceeași frecvență (împrăștiere Rayleigh). Teoria împrăstierii Rayleigh a fost dezvoltată pentru radiația în domeniul vizibil. Cum lumina cu frecvență mare (albastră) este mai puternic împrăștiată decât cea roșie, împrăștierea Rayleigh arată de ce este cerul albastru. În 1909, Barkla a evidențiat acest tip de împrăștiere și pentru radiația X .

Teoria clasică (ondulatorie) a radiației electromagnetice nu poate să explice însă existența liniei satelit în efectul Compton și nici dependența lungimii ei de undă de unghiul de împrăștiere. În 1923, Compton și, independent, Debye au considerat că are loc o împrăștiere elastică a fotonilor pe electronii cuasiliberi din țintă. Pe lângă legea conservării energiei în procesul de ciocnire (electronul este luat în repaus),

$$h\nu + m_0c^2 = h\nu' + \gamma m_0c^2, \quad (3.2)$$

ei au folosit legea conservării impulsului, acceptând astfel că fotonul are impulsul $h\nu/c$ (Fig. 3.2a). Cu notațiile din Fig. 3.2a această lege de conservare este

$$\vec{p}_{\nu} = \vec{p}_{\nu'} + \vec{p}_e, \quad (3.3)$$

sau, echivalent,

$$p_e^2 = p_{\nu}^2 + p_{\nu'}^2 - 2p_{\nu}p_{\nu'} \cos \theta. \quad (3.4)$$

Folosind acum relația impuls-energie pentru electronul de recul,

$$c^2 p_e^2 = (\gamma m_0 c^2)^2 - (m_0 c^2)^2, \quad (3.5)$$

obținem din legile de conservare (3.4) and (3.2) *formula deplasării Compton*,

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta). \quad (3.6)$$

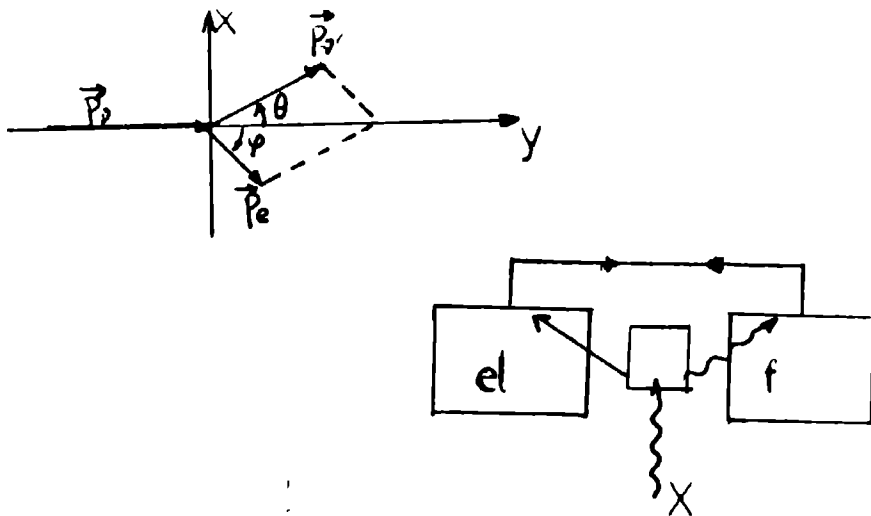


Figura 3.2: (a) Diagrama conservării impulsului. (b) Experimentul Bothe & Geiger.

Cantitatea $\Lambda \equiv h/(m_0c)$ se numește *lungimea de undă Compton*. În experimentul său din 1923, Compton găsește $\Lambda \sim 0.0242 \text{ \AA}$, o valoare foarte apropiată de cea acceptată azi și rezultată din valorile constantelor universale care intervin în formula ei. Ordinul de mărime al lungimii de undă Compton (\AA) arată de ce acest efect a fost descoperit așa de târziu: deplasarea Compton maximă se obține la retroîmprăștiere ($\theta = 180^\circ$) și are valoarea $2\Lambda \sim 0.0484 \text{ \AA}$. Prin urmare, în domeniul vizibil al spectrului radiației electromagnetice ($\lambda : 4000 \div 8000 \text{ \AA}$) efectul este irelevant. Efectul a fost descoperit atunci când tehnica de lucru în domeniul razelor X a permis măsurători precise ale energiei radiației. El este pus în evidență experimental și pentru radiațiile γ (radiații emise de nucleul atomic care au energia de ordinul 10^6 eV).

Este instructiv să scriem energia fotonului împrăștiat Compton. Folosind formula deplasării Compton găsim

$$E_\nu = \frac{hc}{\lambda'} = \frac{E_\nu}{1 + E_\nu/(m_0c^2)[1 - \cos \theta]} \quad (3.7)$$

Din această formulă se vede că pierderea de energie a radiațiilor X sau γ

pentru care raportul $E_\nu/(m_0c^2) \equiv \Lambda/\lambda$ este în jurul unității este drastică.

Scrierea pe componente a legii conservării impulsului (Fig. 3.2a),

$$\begin{aligned} p_\nu &= p_{\nu'} \cos \theta + p_e \cos \phi, \\ 0 &= p_{\nu'} \sin \theta - p_e \sin \phi, \end{aligned} \quad (3.8)$$

ne permite să găsim o relație între unghiurile θ și ϕ , folosind Ec. (3.6),

$$\tan \phi = \frac{1}{1 + \Lambda/\lambda} \cot \frac{\theta}{2}. \quad (3.9)$$

Relația (3.9) a fost verificată experimental de către Compton și Simon în 1925. Unghiurile θ și ϕ au fost măsurate plasând experimentul în camera cu ceață (Wilson) și fotografiind acte *individuale* de difuzie Compton a radiațiilor γ . Direcția fotonului împrăștiat a fost identificată prin efect fotoelectric (adică s-a observat apariția unui fotoelectron care lasă o urmă clară în cameră). În limita erorilor experimentale, Compton și Simon au dovedit astfel valabilitatea legilor de conservare în procesul individual, deoarece relația (3.9) este o consecință a acestor legi. La fel de important a fost experimentul realizat în 1925 de către Bothe și Geiger (Fig. 3.2b). Cei doi contori Geiger plasați simetric față de ținta pe care cade fasciculul îngust de raze X , detectează unul electroni (stânga) și celălalt fotoni (dreapta). Sistemul de numărare înregistrează numai pulsurile în coincidență date de cei doi contori. Rezultatul experimentului a fost indubitabil: electronul de recul și fotonul împrăștiat sunt "emiși" simultan în procesul Compton.

Aceste două experimente au pus capăt unei controverse privind conservarea energiei numai "în medie" în procesele de interacțiune electron-radiație electromagnetică. Această idee fusese introdusă de către Bohr, Kramers și Slater în 1924 pentru a evita admiterea existenței fotonului. Prin teoria lor se nega în fapt posibilitatea de a scrie legile de conservare pentru un act individual de interacțiune fiindcă nu există o particulă de lumină (foton). Or, experimentele din 1925 au confirmat existența fotonului studiind tocmai actul individual de interacțiune.

3.2 Difuzia inelastică a fotonilor

Procesele individuale de emisie sau absorbție a fotonilor (de exemplu fenomenul de rezonanță optică despre care am vorbit în Capitolul 2) pot fi tratate mai complet dacă luăm în considerare conservarea impulsului global al sistemului foton+atom. Altfel spus, vom ține seama și de *reculul atomului*.

3.2.1 Absorbția fotonilor

Atomul se află inițial în repaus în starea fundamentală E_1 . Notăm

$$h\nu_{12} \equiv E_2 - E_1, \quad (3.10)$$

distanța energetică între primele două stări interne ale atomului. Este de accentuat că masa de repaus a atomului reflectă starea lui internă. Fie $M_i = E_i/c^2$ valorile masei de repaus atomice în stările staționare E_i . Ținând seama de tabloul de la începutul acestui capitol, legile de conservare pentru impuls și energia totală sunt

$$\text{Impuls : } h\nu_a/c = p, \quad (3.11)$$

$$\text{Energie : } E_1 + h\nu_a \equiv \sqrt{p^2c^2 + M_2^2c^4}. \quad (3.12)$$

Am ținut seama de relația impuls-energie pentru atomul care ajunge în starea excitată E_2 prin absorbția unui foton de energie $h\nu_a$. p este impulsul de recul al atomului. Prin eliminarea lui p din Ec. (3.12) și după ridicare la pătrat găsim relația între frecvența atomică ν_{12} și cea a fotonului absorbit ν_a

$$\nu_a = \nu_{12} \left(1 + \frac{h\nu_{12}}{2M_1c^2} \right). \quad (3.13)$$

Prin urmare, după cum era de așteptat, $\nu_a > \nu_{12}$. În domeniul optic, corecția dată de Ec. (3.13) este nesemnificativă, deoarece

$$\frac{h\nu_{12}}{2M_1c^2} \sim \frac{10eV}{10GeV} \sim 10^{-10}. \quad (3.14)$$

Prin urmare, în domeniul optic nu reculul atomic este responsabil de lărgirea liniilor spectrale. Mult mai substanțială este lărgirea liniilor prin efect Doppler, din cauza mișcării termice a atomilor din sursă,

$$\left(\frac{\delta\nu}{\nu} \right)_{\text{Doppler}} \sim 10^{-6}. \quad (3.15)$$

3.2.2 Emisia fotonilor

Atomul aflat în repaus în starea excitată E_2 emite un foton de energie $h\nu_e$ și revine în starea fundamentală. Cu aceleași notații ca mai sus, legile de conservare sunt

$$\text{Impuls : } 0 = h\nu_e/c - p, \quad (3.16)$$

$$\text{Energie : } E_2 = h\nu_e + \sqrt{p^2c^2 + M_1^2c^4}. \quad (3.17)$$

Calculul decurge similar cu cazul absorbției și dă

$$\nu_e = \nu_{12} \left(1 - \frac{h\nu_{12}}{2M_2c^2} \right). \quad (3.18)$$

De data aceasta, $\nu_e < \nu_{12}$. Fotonul emis nu poate prelua întreaga energie $h\nu_{12}$ din cauza reculului atomic. Pentru domeniul vizibil, corecția la frecvența de emisie este la fel de puțin importantă ca în cazul absorbției. Totuși aceste rezultate sunt importante când vorbim despre radiațiile de energie mare, X sau γ .

3.2.3 Efectul Mössbauer

Radiațiile γ sunt radiații electromagnetice de energii foarte mari, de ordinul $1\text{ Mev} = 10^6\text{ eV}$. Ele sunt emise prin tranziții radiative între nivelele *nucleului atomic*, fiind prin urmare o dovadă a existenței nivelelor cuantificate și la nivelul nucleului. Energia lor, cu 6 ordine de mărime mai mare decât cea a radiațiilor emise de electronii atomici, este un indiciu al intensității ridicate a forțelor nucleare. Raportul $h\nu_{12}/(2M_2c^2)$ poate să ia pentru radiațiile γ valori mari, apropiate de unitate. Fenomenul de rezonanță (adică absorbția unui foton de energie $h\nu_a$, trecerea nucleului pe prima stare excitată, și revenirea în starea fundamentală prin emisia unui foton de energie $h\nu_e$) poate să fie numai parțial sau să dispară cu totul.

În Fig. 3.3a se arată cazul absenței rezonanței în tranzițiile nucleare de energie mare, când spectrele de absorbție și emisie nu au nici o parte de acoperire. Rezonanța parțială se vede în Fig. 3.3b. Cum lărgirea liniilor spectrale depinde de temperatura sursei și a absorbantului, via efectul Doppler determinat de mișcarea termică, deducem că rezonanța este parțială la temperaturi înalte. La temperaturi joase, absorbția radiației γ emise de o sursă de aceeași natură cu absorbantul ar trebui să scadă drastic conform Fig. 3.3a. Făcând experimentul cu nucleul de Ir^{191} , experimentatorul german R. Mössbauer a găsit că la temperaturi joase absorbția creștea puternic, în mod cu totul neașteptat. Lucrurile se prezentau ca în Fig. 3.3c. Explicația acestui fenomen ² este că la temperaturi scăzute $T < T_{Debye}$, rețeaua cristalină din

²Rudolf Mössbauer a primit premiul Nobel pentru descoperirea acestui efect în anul 1961.

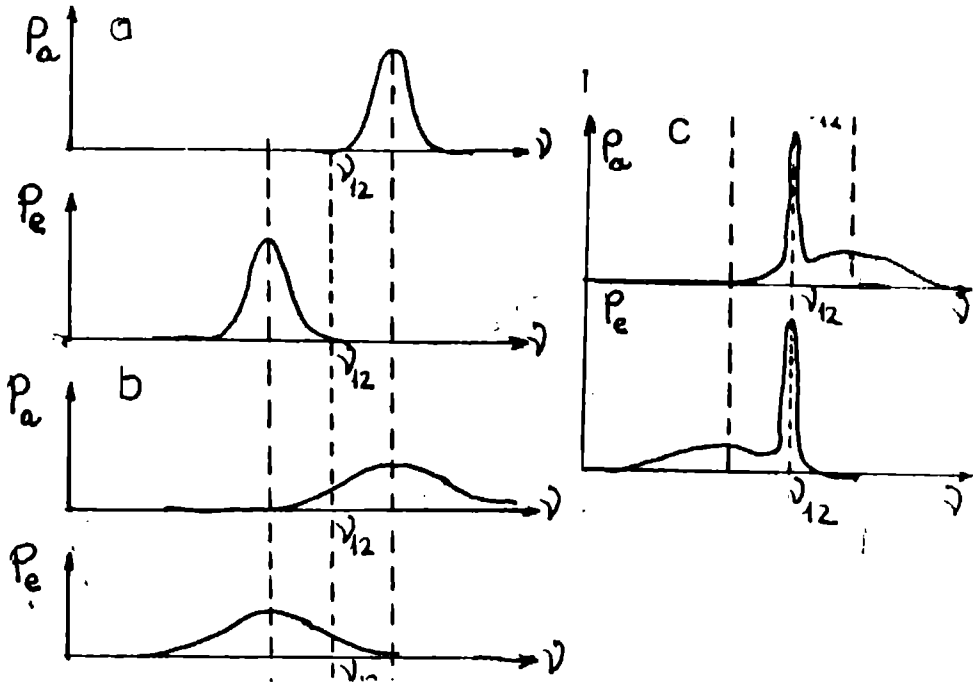


Figura 3.3: a) Tranziții nucleare nerezonante. b) Rezonanța parțială. c) Efectul Mössbauer.

care fac parte nucleele emițătoare "îngheață" (agitația termică se reduce), astfel încât mișcarea de recul revine întregii rețele. Cum masa cristalului este mare, de ordinul $N_{Avogadro} \times M_1$, viteza de recul este neglijabilă. Avem, în această situație, o rezonanță aproape perfectă,

$$\nu_a \sim \nu_e \sim \nu_{12}, \quad (3.19)$$

linia Mössbauer având lărgimea egală cu lărgimea naturală (despre care vom vorbi în Capitolul 4). T_{Debye} este o temperatură caracteristică fiecărui cristal. În teoria solidului se arată că numai o mică parte din radiațiile γ sunt emise și absorbite fără recul. Prin urmare, spectrele de rezonanță sunt foarte slabe.

S-a dezvoltat de aceea o întreagă tehnică, *spectroscopia Mössbauer*, pentru a le evidenția. În Fig. 3.4a este prezentată schema unui experiment tipic. Absorbantul A este o foiță subțire (grosime $\sim 1\mu$) de Fe^{57} , în poziție fixă. Sursa emițătoare S (Fe^{57} emite radiația γ cu energia de 14.4 keV) se mișcă spre absorbant cu o viteză mică, de ordinul 1 cm/s . Prin efect Doppler, frecvența absorbită de A este

$$\nu_a = \nu_{12} + \nu_{12}v/c, \quad (3.20)$$

Condiția ca absorbția rezonantă să nu se mai producă este ca variația frecvenței prin efect Doppler să depășească lărgimea liniei prin absorbția fără recul, adică de fapt lărgimea naturală.

$$\frac{v}{c} > \frac{\Delta\nu}{\nu_{12}}. \quad (3.21)$$

Am ajuns astfel în situația descrisă în Fig. 3.3a. Un spectru Mössbauer este arătat în Fig. 3.4b. N este viteza de numărare în sistemul D de detecție a radiațiilor γ care trec prin foița A . Acest spectru reproduce forma liniei de rezonanță. Complexitatea spectrului este determinată de numărul de nivele care sunt implicate în tranziție.

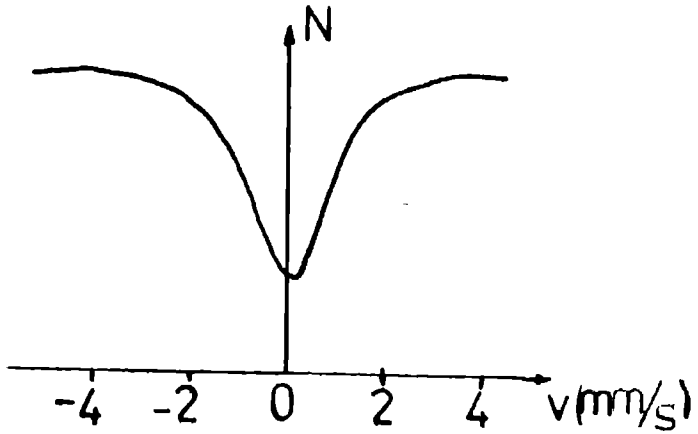
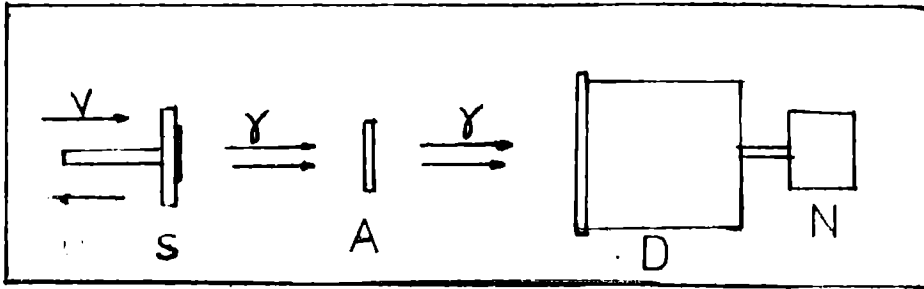


Figura 3.4: a) Dispozitivul experimental în efectul Mössbauer. b) $N = f(v)$, spectrul Mössbauer.

Capitolul 4

Tranzitii radiative

În capitolul precedent am discutat despre actele individuale de *emisie* și *absorbție* ale fotonilor de către un atom. Prin aceste acte atomul face o *tranziție* între două stări staționare. Astfel, am tratat rezonanța optică fără să ne intereseze momentele de timp la care se produc tranzițiile sau probabilitățile lor de realizare.

În continuare, considerăm un sistem care are N atomi identici în unitatea de volum și studiem tranzițiile posibile între 2 nivele atomice de energii $E_1 < E_2$. (Dacă E_1 este starea fundamentală suntem în cazul rezonanței optice). Notăm cu N_1 și N_2 concentrația atomilor aflați pe nivelele E_1 respectiv E_2 . N_1 și N_2 se numesc *populații*. Evident $N = N_1 + N_2$. Sistemul de atomi se află sub acțiunea unui câmp de radiație având o bandă de frecvențe grupate în jurul frecvenței de rezonanță atomică $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$. Densitatea totală de energie u a acestui câmp este integrala

$$u = \int u_\nu d\nu. \quad (4.1)$$

Absorbția

Prin absorbție de energie de la acest câmp, populația N_1 scade. Definim probabilitatea de excitare în unitatea de timp

$$\bar{\omega}_{12} \equiv -\frac{1}{N_1} \frac{dN_1}{dt}, \quad (4.2)$$

care se poate exprima printr-o mărime măsurabilă experimental, *coeficientul de absorbție* $K(\nu)$. Acesta are dimensiunea unei lungimi și este definit ca

probabilitatea de absorbție pe unitatea de lungime a radiației cu frecvența ν . Scăderea numărului de atomi aflați în starea fundamentală este

$$\frac{dN_1}{dt} = -const. \int K(\nu)u_\nu d\nu. \quad (4.3)$$

Admitem în continuare că spectrul radiației este de forma arătată în Fig. 4.1a: densitatea spectrală de energie este constantă în zona frecvențelor pentru care coeficientul de absorbție este diferit de zero (Fig. 4.1b). Atunci Ec. (4.3) conduce la:

$$\bar{\omega}_{12} = B_{12}u_\nu, \text{ unde } B_{12} = const. \cdot \frac{1}{N_1} \int K(\nu)d\nu. \quad (4.4)$$

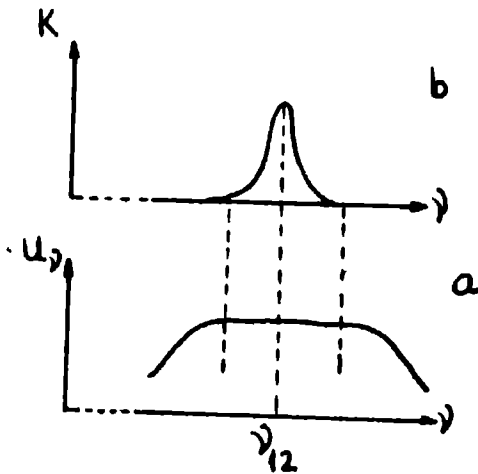


Figura 4.1: a) Densitatea de energie. b) Coeficientul de absorbție.

Coeficientul B_{12} a fost introdus de Einstein în 1917 într-o lucrare faimoasă care dă o nouă deducere formulei lui Planck (1.14). B_{12} se numește coeficientul lui Einstein pentru absorbție, fiind caracteristic unei tranziții date.

Emisia spontană

Experiența arată că atomii rămân un timp limitat într-o stare excitată. Ei revin în mod *spontan* în starea fundamentală prin emisie de radiație. Emisia spontană se poate face direct în starea fundamentală sau prin intermediul altor stări (cascadă radiativă). Pentru sistemul cu două nivele introdus mai sus fenomenul emisiei spontane poate fi descris prin *probabilitatea emisiei spontane în unitatea de timp* care este o constantă introdusă de Einstein

$$A_{21} = -\frac{1}{N_2} \frac{dN_2}{dt}. \quad (4.5)$$

De aici putem găsi evoluția în timp a populației nivelului de energie E_2 în absența unui câmp de radiație extern,

$$N_2(t) = N_{20} \exp(-A_{21}t). \quad (4.6)$$

Coeficientul emisiei spontane determină de fapt *timpul de viață* al stării excitate. Acesta se definește prin media,

$$\tau \equiv \frac{1}{N_{20}} \sum_{j=1}^{N_{20}} t_j, \quad (4.7)$$

unde t_j este durata cât stă atomul j în starea excitată. Cum $|dN_2|$ este numărul de atomi a căror viață în starea excitată este cuprinsă în intervalul de timp $(t, t + dt)$, Ec. (4.7) se transformă în integrala

$$\tau = \frac{1}{N_{20}} \int_0^{\infty} t |dN_2|. \quad (4.8)$$

Folosind Ec. (4.6) și Ec. (4.5), integrala (4.8) devine

$$\tau = \int_0^{\infty} t A_{21} \exp(-A_{21}t) dt. \quad (4.9)$$

Calculul prin părți al integralei duce la

$$\tau = \frac{1}{A_{21}}. \quad (4.10)$$

Dacă revenirea în starea fundamentală din starea excitată E_p se poate face prin mai multe căi independente, putem scrie

$$\frac{dN_p}{dt} = \sum_j [-A_{pj} N_p], \quad (4.11)$$

de unde deducem prin comparație cu (4.5) și (4.10),

$$\frac{1}{\tau_p} = \sum_j A_{pj}. \quad (4.12)$$

Ecuția (4.12) este compatibilă cu regula de adunare a probabilităților evenimentelor independente.

Emisia indusă

Prin analogie cu mișcarea în regim tranzitoriu a unui oscilator clasic alflat sub acțiunea unei forțe externe periodice, Einstein introduce în 1917¹ ideea *emisiei induse (stimulate)* a radiației electromagnetice de către un atom excitat în prezența unui câmp de radiație extern. Pentru sistemul de N atomi cu două nivele esențiale (între care se petrec tranzițiile), Einstein a definit *probabilitatea emisiei stimulate pe unitatea de timp*,

$$\bar{\omega}_{21} = -\frac{1}{N_2} \frac{dN_2}{dt}. \quad (4.13)$$

Prin analogie cu Ec. (4.4), Einstein introduce cel de-al treilea coeficient, B_{21} , astfel încât,

$$\bar{\omega}_{21} = B_{21} u_\nu, \quad (4.14)$$

Fotonii emiși prin stimulare au același vector de undă \vec{k} , adică aceeași frecvență și aceeași direcție de propagare cu fotonii care formează câmpul extern. Din acest motiv, fenomenul emisiei stimulate este esențial în inventarea laserului (1965), o sursă de lumină intensă, de mare puritate spectrală și cu proprietăți speciale de coerență. Ideea laserului este amplificarea numărului de fotoni dați de emisia stimulată prin mijloace exterioare sistemului laser. Spre deosebire de emisia stimulată, emisia spontană conduce la deteriorarea proprietăților radiației. Aceasta pentru că fotonii emiși spontan au direcții de propagare arbitrare. Prin urmare, amplificarea radiației spontane trebuie evitată. Acest lucru se face practic prin folosirea unei cavități de rezonanță care scoate din fascicul o mare parte din fotonii emiși spontan. Datorită cavității, fasciculul laser este puternic direcționat. Cele mai rafinate aplicații ale laserului exploatează însă proprietatea de coerență a luminii laser.

¹A. Einstein, Phys. Z. 18, 121 (1917).

Relații între coeficienții lui Einstein

Coeficienții lui Einstein depind de tranziția $E_2 \rightarrow E_1$ într-un atom dat, dar sunt cu totul independenți de condițiile experimentale. Einstein a găsit relațiile dintre ei studiind sistemul de N atomi la echilibru termodinamic cu radiația electromagnetică. În acest caz, radiația este termică și are densitatea spectrală de energie $u_\nu(T)$ pe care, urmând demonstrația lui Einstein, ne propunem s-o găsim.

La echilibru termodinamic populațiile celor două nivele sunt date de distribuția Boltzmann. Raportul populațiilor este

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right). \quad (4.15)$$

$g_{1,2}$ sunt ponderile statistice ale nivelelor. Cum $E_2 > E_1$, rezultă $N_1 > N_2$. Vitezele de variație a populațiilor datorate celor trei fenomene descrise mai sus sunt

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -B_{12}N_1u_\nu + B_{21}N_2u_\nu + A_{21}N_2. \quad (4.16)$$

Condiția de echilibru termodinamic este

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = 0, \quad (4.17)$$

din care rezultă relația

$$(B_{12}N_1 - B_{21}N_2)u_\nu - A_{21}N_2 = 0. \quad (4.18)$$

Combinând Ec. (4.15) cu Ec. (4.18) obținem

$$A_{21} = \left[B_{12} \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) - B_{21} \right] u_\nu, \quad (4.19)$$

relație care trebuie să fie satisfăcută la orice temperatură, deci și pentru $T \rightarrow \infty$, când u_ν este dat de legea clasică Rayleigh-Jeans, Ec. (1.10). Dar în acest caz, membrul drept al Ec. (4.19) rămâne finit dacă și numai dacă

$$B_{12} \frac{g_1}{g_2} = B_{21}. \quad (4.20)$$

Aceasta este prima relație între coeficienții lui Einstein. La temperatura T , și la rezonanță ($E_2 - E_1 = h\nu$), din Ec. (4.19) obținem

$$u_\nu = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (4.21)$$

Din condiția ca la temperaturi înalte, $h\nu/(k_B T) \ll 1$, formula (4.21) să treacă în formula Rayleigh-Jeans (1.10), obținem a doua relație între coeficienții lui Einstein

$$A_{21} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} B_{21}. \quad (4.22)$$

Folosind Ec. (4.22) în Ec. (4.21) regăsim formula lui Planck (1.14). De asemenea, din Ec. (4.16) se vede că neluarea în considerație a emisiei stimulate în demonstrația de mai sus conduce la limita frecvențelor înalte a formulei lui Planck, Ec. (1.15).

Subliniem în final că relațiile (4.20) și (4.22) sunt adevărate indiferent de condițiile experimentale. Din Ec. (4.22) se vede că emisia spontană este neglijabilă în domeniul microundelor. Dimpotrivă, în domeniul optic emisia indusă este neglijabilă. Din punct de vedere teoretic, evaluarea unuia dintre coeficienți (de obicei A_{21}) este suficientă pentru a avea și celelalte probabilități de tranziție. Această evaluare nu se poate face cu metodele fizicii clasice.

Capitolul 5

Dualitatea undă-corpusul

5.1 Ipoteza de Broglie

În Septembrie 1923, Louis de Broglie¹ lansează ideea unei *unde fictive asociate electronilor* având lungimea de undă

$$\lambda_a \equiv \frac{h}{p}. \quad (5.1)$$

unde p este mărimea impulsului electronului. Ecuația (5.1) este scrisă prin analogie cu formula impulsului fotonului.

Motivul oferit de de Broglie în sprijinul acestei ipoteze era simetria legilor naturii. Din moment ce se constată o dualitate undă-corpusul pentru radiația electromagnetică, această simetrie cere ca dualitatea să se manifeste și în cazul particulelor. Împreună cu această ipoteză de Broglie oferă și o idee de experiment: un fascicul de electroni traversând un orificiu ale cărui dimensiuni sunt comparabile cu lungimea de undă asociată electronilor "ar trebui să arate fenomene de difracție"². Pentru a vedea cum trebuie să fie condițiile experimentului, să considerăm un fascicul de electroni nerelativiști, accelerați prin aplicarea unei tensiuni U . Cum energia lor cinetică este $E_c = |e|U$, din Ec. (5.1) găsim

$$\lambda_a = \frac{h}{\sqrt{2m_0|e|U}} = \frac{12.3}{\sqrt{U}} [\text{Å}]. \quad (5.2)$$

¹Louis de Broglie (1892-1995), fizician francez. I s-a acordat premiul Nobel în 1929 pentru teoria sa asupra proprietăților ondulatorii ale materiei.

²Louis de Broglie, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **177**, 548 (1923).

Dacă electronul este relativist, adică tensiunea de accelerare este de ordinul $1MV = 10^6V$, formula se modifică în concordanță cu relația relativista dintre impuls și energia cinetică,

$$p^2c^2 = E_c(E_c + 2m_0c^2), \quad (5.3)$$

care duce la

$$\lambda_a = \frac{h}{\sqrt{2m_0|e|U[1 + |e|U/(2m_0c^2)]}}. \quad (5.4)$$

În tabelul de mai jos sunt date valorile lui λ_a pentru o plajă întinsă de valori ale energiei cinetice a electronului, obținute cu ecuațiile (5.2) și (5.4).

E_c [eV]	10	100	10^3	10^5	10^6	10^8	54
λ [Å]	3.9	1.2	0.39	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	1.67

Din acest tabel se vede că domeniul lungimii de undă λ_a este domeniul X și γ . În ultima coloană a tabelului apare energia cinetică a electronilor în experimentul Davisson & Germer realizat în anul 1927³. Schema acestui experiment este dată în Fig. 5.1.

La tensiunea de 54 V detectorul D, (o cușcă Faraday care colecta curentul de electroni reflectat pe suprafața monocristalului de Ni), evidențiază un maxim pentru unghiul de împrăștiere $\phi = 50^\circ$. În Fig. 5.1b este desenată o rețea cristalină cubică. Distanța dintre planele cristaline (=constanta rețelei) este d . Pentru Ni $d = 2.15\text{Å}$, apropiată de lungimea de undă λ_a a electronilor accelerați la 54 V. Prin urmare, cristalul de Ni este o rețea de difracție potrivită pentru electroni. Fasciculul (I) provine din reflexia pe primul plan cristalin. El interferă cu fasciculul (II) care este reflectat de al doilea plan cristalin. Între aceste două fascicule este o diferență de drum optic $\delta = 2d\sin\theta$ unde, conform Fig. 5.1b, $\theta = \pi/2 - \phi/2$.

Condiția de maxim de interferență,

$$2d\sin\theta = k\lambda_a, \quad k \text{ intreg}, \quad (5.5)$$

³Clinton J. Davisson (1881-1958), fizician american. A împărțit premiul Nobel în anul 1937 cu englezul George P. Thomson (1892-1975) pentru evidențierea prin metode diferite a difracției electronilor pe structuri cristaline. Davisson a studiat împrăștierea electronilor pe monocristale împreună cu L. H. Germer la Bell Telephone Laboratories începând cu anul 1919.

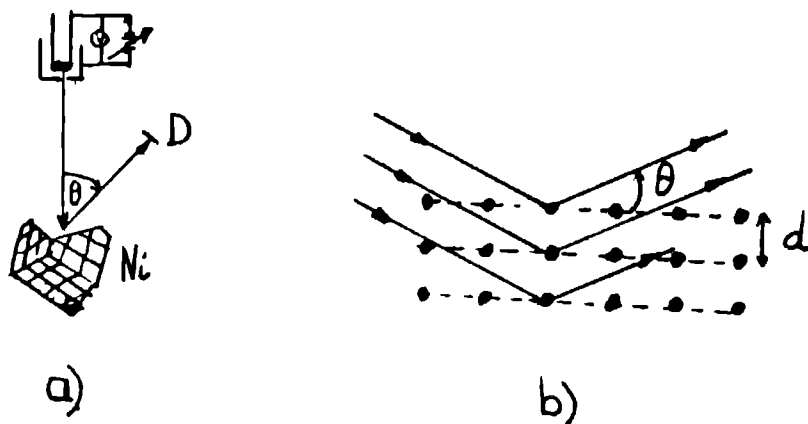


Figura 5.1: a) Schema experimentului Davisson & Germer. b) Reflexia Bragg.

a fost obținută de Bragg pentru difracția razelor X pe monocristale. Calculând λ_e cu formula (5.2), se găsește maximum de ordin unu pe direcția de împrăștiere $\phi = 50^\circ$, după cum arată și valorile experimentale.

Cu experimentul Davisson & Germer ipoteza de Broglie este confirmată. În anii care au urmat s-au montat experimente asemănătoare, dar folosind alte particule: atomi de hidrogen și atomi de heliu (Stern, Frisch și Estermann în 1930-1931), neutroni (Wollan și Shull în 1948).

5.2 Pachete de undă

Faptul că o undă poate fi asociată cu o particulă materială duce la concluzii surprinzătoare cu privire la comportarea *observabilă* a particulei. Un prim aspect interesant ar fi relația spațială între proprietățile corpusculare și cele ondulatorii. Cum se împacă descrierea ondulatorie cu mecanica Newtoniană?

Unde electromagnetice

Pentru a înțelege mai bine lucrurile vom considera întâi un pachet construit din unde electromagnetice. Apoi, folosind ideea de Broglie (5.1) vom discuta cazul undelor de materie.

Fie un pachet de unde ce se formează prin suprapunerea continuă a unor unde plane,

$$u_k(x, t) = a(k) \exp [2\pi i(\nu(k)t - kx)], \quad (5.6)$$

care au vectorul de undă cu mărimea cuprinsă în intervalul $(k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k)$ și se propagă de-a lungul axei Ox . Amplitudinile undelor componente sunt presupuse sensibil egale în intervalul spectral considerat $a(k) \sim a(k_0)$, iar din dezvoltarea legii de dispersie în jurul lui k_0 reținem numai primii doi termeni.

$$\nu(k) \sim \nu(k_0) + (k - k_0) \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_{k=k_0}. \quad (5.7)$$

Pachetul de unde este integrala

$$\begin{aligned} u(x, t) &= a(k_0) \exp(2\pi i\nu_0 t) \\ &\times \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \exp \left\{ 2\pi i \left[(k - k_0) \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_{k_0} t - kx \right] \right\} dk, \end{aligned} \quad (5.8)$$

unde am pus $\nu(k_0) \equiv \nu_0$. Valoarea acestei integrale este

$$u(x, t) = 2a(k_0) \exp [2\pi i(\nu_0 t - k_0 x)] \frac{\sin \eta}{\eta}. \quad (5.9)$$

În Ec. (5.9), am introdus variabila

$$\eta \equiv 2\pi \Delta k \left[\left(\frac{d\nu}{dk} \right)_{k_0} t - x \right]. \quad (5.10)$$

Ecuția (5.9) reprezintă o undă de frecvență ν_0 a cărei amplitudine este modulată de funcția $f(\eta) = \sin \eta / \eta$, reprezentată în Fig. 5.2. O analiză rapidă a acestei funcții ne învață că are un maxim principal $f(0) = 1$, maxime secundare care sunt soluții ale ecuației transcendente $\tan \eta = \eta$ și zerouri în punctele $\eta = n\pi$, ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$).

Față de maximul principal, valorile maximelor secundare scad rapid cu creșterea lui η . Cu o bună aproximație putem considera că pachetul este

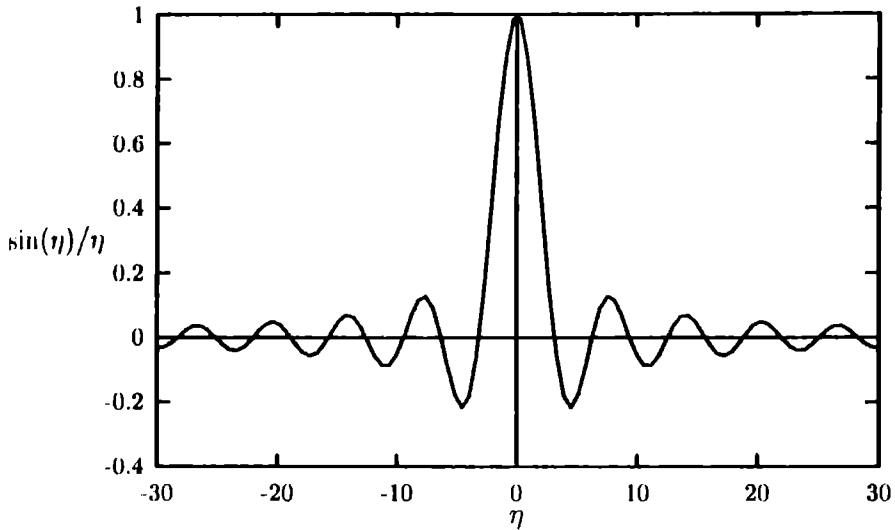


Figura 5.2: Anvelopa pachetului de unde.

localizat în spațiu într-o zonă determinată de condiția $\eta \in [-\pi, \pi]$, adică, folosind definiția (5.10),

$$\Delta k \Delta x \sim 1, \text{ la } t \text{ fixat.} \quad (5.11)$$

Dacă ținem seama și de celelalte maxime (secundare), putem scrie

$$\Delta k \Delta x \geq 1. \quad (5.12)$$

Pentru descrierea pachetului de unde este important să definim și să evaluăm viteza de fază și viteza de grup. Viteza cu care se deplasează un plan de fază constantă în Ec. (5.9),

$$2\pi(\nu_0 t - k_0 x) = \text{constant}, \quad (5.13)$$

este

$$v_f = \frac{dx}{dt} = \frac{\nu_0}{k_0}. \quad (5.14)$$

Viteza cu care se deplasează un plan de amplitudine constantă în Ec. (5.9),

$$2a(k_0) \frac{\sin \eta}{\eta} = \text{constant}, \quad (5.15)$$

se obține din condiția $\eta = \text{constant}$. Prin urmare, viteza de grup

$$v_g \equiv \left(\frac{dx}{dt} \right)_{\eta=\text{constant}} = \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_{k_0}, \quad (5.16)$$

este viteza cu care se deplasează centrul pachetului. Cum la orice frecvență este adevărată relația (5.14) putem scrie $\nu = v_f k$. Obținem astfel din Ec. (5.16) o legătură între viteza de fază și viteza de grup

$$v_g = v_f + \left(k \frac{dv_f}{dk} \right)_{k_0} \quad (5.17)$$

Pentru mediile nedispersive, viteza de fază nu depinde de lungimea de undă și deci $v_g = v_f$.

Unde de materie (de Broglie)

O undă plană,

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)], \quad (5.18)$$

descrie o particulă prin ipoteza de Broglie dacă ne folosim de relațiile lui de Broglie pentru unda asociată:

$$k_a = 2\pi/\lambda_a = 2\pi/hp. \quad \text{și} \quad E = h\nu_a. \quad (5.19)$$

Ecuția (5.18) devine

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \exp \left[\frac{2\pi i}{h} (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et) \right], \quad (5.20)$$

unde \vec{p} și E sunt impulsul și respectiv energia particulei. Să examinăm această undă plană de materie. După definiția (5.14) unda de materie are viteza de fază

$$v_f \equiv \frac{\nu_a}{k_a} = \frac{E}{p}. \quad (5.21)$$

Cum pentru o particulă relativistă $E = mc^2$ și $p = mv$ găsim $v_f = c^2/v > c$, ceea ce nu contrazice cu nimic principiile Teoriei relativității restranse pentru că viteza de fază nu este viteza de propagare a unei interacțiuni.

Viteza de grup se obține cu ajutorul relației impuls-energie $E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4$,

$$v_g \equiv \frac{d\nu_a}{dk_a} = v. \quad (5.22)$$

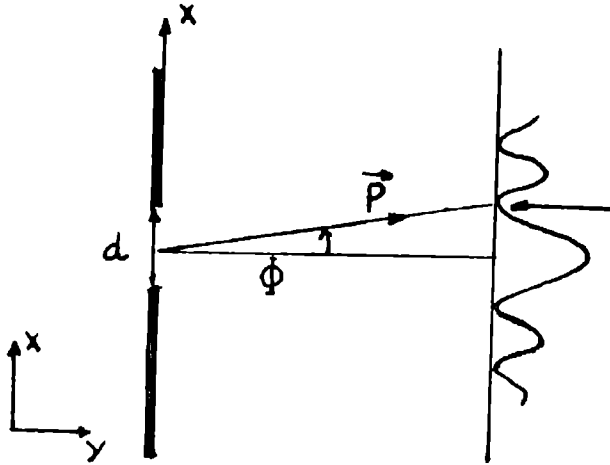


Figura 5.3: Difracția electronilor printr-o fantă.

Prin urmare viteza de grup a unei asociale este viteza particulei și este diferită de viteza de fază. Undele de Broglie sunt unde dispersive. Relația de dispersie se găsește ușor

$$v_f = c \sqrt{1 + \frac{m_0^2 c^2 \lambda_a^2}{h^2}}. \quad (5.23)$$

Relațiile de incertitudine

Din Ec. (5.12) obținem pentru particulă

$$\Delta p \Delta x \geq h, \quad (5.24)$$

Cum interpretăm această relație? Ce semnificație fizică au cantitățile Δp și Δx ? Pentru a ne lămurii să descriem o experiență de difracție a electronilor cu impuls horizontal p printr-o fantă verticală de lărgime d , Fig. 5.3.

Incetitudinea în măsurarea poziției electronului este $\Delta x = d$. Din teoria difracției se știe că poziția primului minim de difracție este dată de

$$\sin \Phi = \lambda/d. \quad (5.25)$$

Datorită difracției, impulsul inițial horizontal al electronului capătă o componentă verticală $\Delta p_x = p \sin \Phi$. Introducând aici Ec. (5.25) regăsim Ec.

(5.24). Prin urmare, putem interpreta Δx și Δp ca fiind incertitudini în măsurarea poziției și respectiv impulsului electronului ce se datoresc exclusiv proprietăților sale ondulatorii. Ecuația (5.24) se numește *relația de incertitudine Heisenberg*⁴. Ea a fost interpretată de Heisenberg astfel: este imposibil să se măsoare simultan cu precizie oricât de mare coordonata și impulsul unei particule microscopice. Relații asemănătoare se obțin și pentru celelalte componente y și z .

⁴Werner Heisenberg (1901-1976), fizician german, unul din creatorii Mecanicii cuantice. În 1932 a primit premiul Nobel pentru formularea principiului de incertitudine.

Capitolul 6

Atomul de hidrogen

6.1 Modelul lui Bohr

În prima parte a acestui capitol vom completa prezentarea modelului lui Bohr pe care am început-o în Capitolul 2. Acolo am descris evidențele experimentale pentru cuantificarea energiei atomice: spectrele optice, rezonanța optică și experimentele Lenard și Franck-Hertz. În continuare vom discuta experimentul lui Rutherford¹ din 1911 care a dus la primul *model atomic* plauzibil, modelul planetar. Acestui model aplicat hidrogenului i-a adăugat Niels Bohr în 1913 postulatele sale prin care se introduce ideea cuantificării mărimilor fizice la scară atomică.

6.1.1 Experimentul lui Rutherford

Încă din 1907, Rutherford asistat de Geiger și Marsden, a început studii de împrăștiere (difuziei) particulelor α de către foițe subțiri metalice (*Au, Pt, Cu*). Grosimea foilor nu depășea 1μ . Particulele α sunt nuclee de *He* emise în mod spontan de anumite elemente grele. Energia lor cinetică este de ordinul 1 MeV , iar lungimea traiectoriei lor în aer este de ordinul 1 cm . Schema experimentului de împrăștiere este dată în Fig. 6.1 împreună cu dependența numărului de particule N difuzate de unghiul de împrăștiere θ .

Particulele α emise de o sursă radioactivă S sunt împrăștiate de foia met-

¹Sir Ernest Rutherford (1871-1937), mare experimentator englez născut în Noua Zeelandă. A primit în anul 1908 premiul Nobel pentru Chimie pentru descoperiri în domeniul radioactivității.

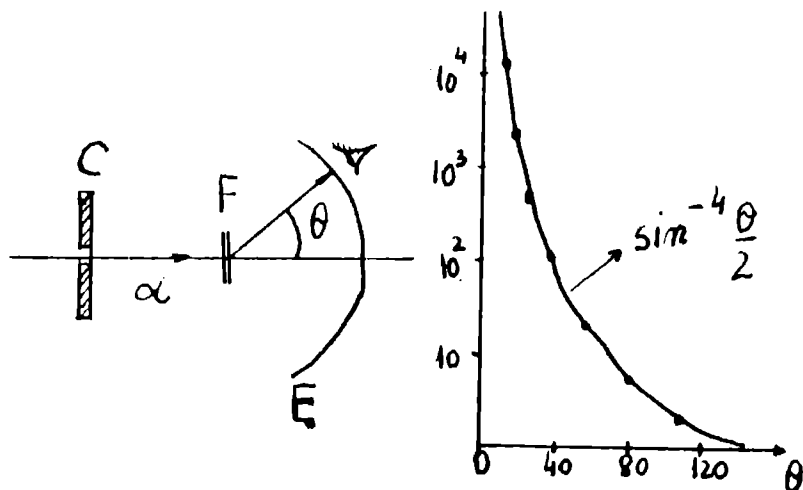


Figura 6.1: Experimentul Rutherford

alică subțire F și cad pe un ecran scintilator E . Fiecare particulă α produce prin impactul pe acest ecran o mică scânteie care este numărată. Distribuția unghiulară experimentală a particulelor α împrăștiate este descrisă destul de bine de funcția $1/(\sin^4 \frac{\theta}{2})$, după cum se vede din figură. Important în aceste rezultate este că la unghiuri θ mari numărul particulelor împrăștiate este destul de mare. În urma acestor experimente, Rutherford formulează în 1911 ipotezele modelului atomic planetar:

- atomii au nuclee cu sarcina pozitivă Ze ; aproape întreaga masă a atomului este conținută în nucleu;
- raza nucleului este de ordinul 10^{-12} cm .
- în jurul nucleului se mișcă Z electroni.

Interacțiunea cu electronii nu modifică traiectoria particulelor masive α ; în schimb, particulele α pot fi puternic împrăștiate prin repulsia electrostatică a nucleelor.

Din punct de vedere mecanic, problema interacțiunii dintre particula α și nucleul pozitiv este exact solubilă și o vom studia în continuare.

Formula împrăstierii Rutherford

Considerăm nucleul în repaus în originea axelor de coordonate. Energia

potențială de interacțiune este

$$V(r) = \frac{k}{r}, \text{ cu } k = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad (6.1)$$

unde r este distanța dintre particula α care are masa m_α și nucleu. Mișcarea în acest potențial central se face cu conservarea momentului cinetic și a energiei totale E . Fie momentul cinetic de-a lungul axei z , $L_z = \text{constant}$ și, prin urmare mișcarea se desfășoară în planul xOy . Este convenabil să lucrăm în coordonatele polare r și φ în acest plan. Energia totală este

$$E = \frac{m_\alpha}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + \frac{k}{r}, \quad (6.2)$$

iar momentul cinetic

$$L_z = m_\alpha r^2 \dot{\varphi}, \quad (6.3)$$

unde punctul semnifică derivata față de timp. Cum $\dot{r} = \dot{\varphi} \frac{dr}{d\varphi}$, obținem

$$E = \frac{m_\alpha}{2} \left(\frac{L_z}{m_\alpha r^2} \right) \left[\left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 + r^2 \right] + \frac{k}{r}. \quad (6.4)$$

Introducând noua variabilă $\rho = 1/r$, obținem după câteva calcule elementare

$$\left(\frac{d\rho}{d\varphi} \right)^2 = \frac{2m_\alpha E}{L_z} - \rho^2 - \frac{2km_\alpha}{L_z^2} \rho. \quad (6.5)$$

Prin derivarea față de φ a acestei relații găsim condiția

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} + \rho = C, \text{ unde } C = -\frac{km_\alpha}{L_z^2}. \quad (6.6)$$

În Fig. 6.2a este desenată traiectoria particulei α în câmpul electrostatic al nucleului. La momentul $t = 0$ condițiile pentru coordonatele polare sunt $\varphi = \pi$; $r = \infty$. De asemenea $y(0) = b$ definește parametrul de impact.

Soluția ecuației diferențiale (6.6) cu condițiile inițiale specificate mai sus este ecuația unei hiperbole în coordonate polare,

$$\rho = C(\cos \varphi + 1) + \frac{\sin \varphi}{b}. \quad (6.7)$$

Din Ec. (6.7) scrisă după ciocnire când $\rho = 0$ și $\varphi = \theta$, găsim legătura între parametrul de impact și unghiul de împrăștiere:

$$b = \frac{k}{2E_c} \cot \frac{\theta}{2}, \quad (6.8)$$

unde am folosit $L_z = m_\alpha v b$ și energia cinetică inițială a particulei α $E_c = m_\alpha v^2/2$.

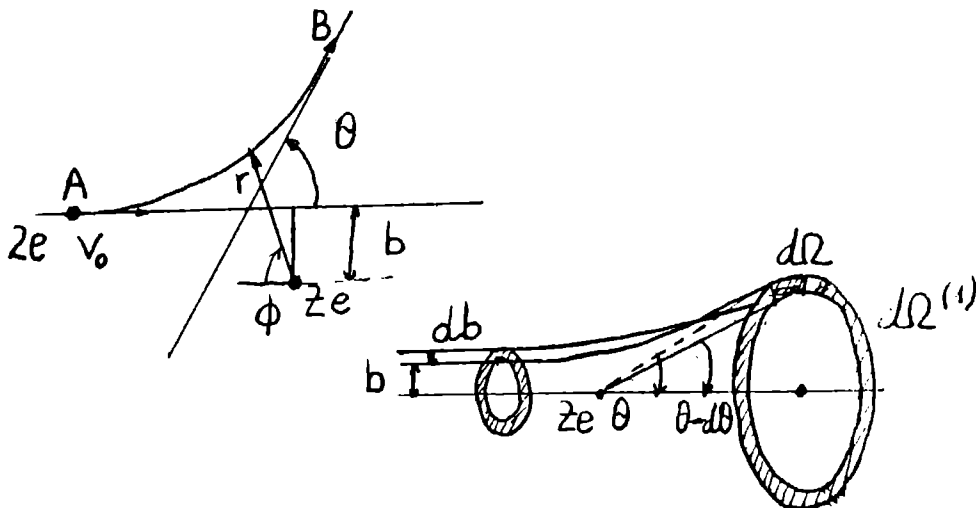


Figura 6.2: Împrăștierea Rutherford: a) Traiectoria unei particule α . b) Simetria împrăștierii

Într-un experiment de împrăștiere se măsoară de fapt numărul de particule difuzate între θ și $\theta + d\theta$ adică cele ce au parametrul de impact între b și $b + db$. Din Fig. 6.2b se vede că din cauza simetriei la rotație a problemei trebuie să considerăm simultan împrăștierea particulelor cuprinse în aria $d\sigma = 2\pi b db$, care se numește *secțiune eficace de ciocnire*. Într-o foiță metalică cu grosimea D și aria A cu o concentrație N de atomi avem NDA centri de împrăștiere și o arie eficace totală

$$dA = 2\pi b db NDA, \quad (6.9)$$

Probabilitatea ca o particulă să lovească această arie eficace este $w = dA/A = 2\pi NDb db$. Pentru un număr inițial de n particule găsim $dn' = n 2\pi NDb db$ deviate în inelul cu aria $d\Omega' = 2\pi \sin \theta |d\theta|$. Totuși detectorul măsoară numai

o parte din aceste particule și anume cele n aflate în unghiul solid $d\Omega$. Astfel că putem scrie

$$dn = dn' d\Omega / d\Omega' = \frac{nNDbdb}{\sin\theta d\theta} d\Omega. \quad (6.10)$$

Introducând în această formulă Ec. (6.8) împreună cu derivata $db/d\theta$ pe care o calculăm imediat obținem *formula lui Rutherford*

$$\frac{dn}{n} = \frac{Z^2 e^4 DN}{4(4\pi\epsilon_0)^2 E_c^2 \sin^4(\theta/2)} d\Omega. \quad (6.11)$$

Corespunzător, secțiunea eficace de ciocnire este

$$d\sigma = \frac{Z^2 e^4}{4(4\pi\epsilon_0)^2 E_c^2 \sin^4(\theta/2)} d\Omega'. \quad (6.12)$$

Această formulă a fost testată foarte atent timp de peste zece ani în special de către Chadwick² care a rafinat experimentele inițiate de către Rutherford.

Rezultatele importante obținute în aceste experimente sunt:

formula lui Rutherford se verifică excelent și pentru unghiuri de difuzie apropiate de 150° când $b \sim 10^{-15} m$.

experimentele lui Chadwick făcute cu diferite metale au demonstrat că Z este egal cu numărul de ordine al metalului în tabelul periodic.

la energii mari ale particulelor α , ($E_c > 6 MeV$), și unghiuri de difuzie mari apar abateri de la formula lui Rutherford. Ele sunt atribuite unor forțe cu rază de acțiune scurtă care nu sunt de natură electromagnetică. Aceste forțe sunt *forțele nucleare*. Prin urmare, raza nucleară este mai mică decât $10^{-15} m$.

Aplicăm modelul planetar celui mai simplu atom, atomul de hidrogen, folosind ipotezele formulate de Rutherford în 1911 în urma experimentelor descrise mai sus. Electronul se mișcă pe orbite circulare în jurul nucleului pozitiv, așa cum planetele se mișcă în jurul Soarelui. Forța de atracție între electron și nucleul considerat fix este o forță centripetă

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_0 v^2}{r}, \quad (6.13)$$

din care găsim că energia cinetică a electronului este minus jumătate din energia lui potențială:

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{E_p}{2}. \quad (6.14)$$

²Sir James Chadwick (1891-1974), mare experimentator englez. A primit premiul Nobel în 1935 pentru descoperirea neutronului.

Prin urmare energia totală este

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -E_c. \quad (6.15)$$

Energia electronului poate să ia orice valori și el se poate afla pe orbite de raze arbitrare. Totuși din punct de vedere al fizicii clasice un astfel de atom nu este stabil: fiind în mișcare accelerată, electronul trebuie să emită radiație electromagnetică cu frecvența egală cu frecvența de rotație pe orbită $\nu = v/(2\pi r)$. Prin această pierdere continuă de energie, electronul ar cădea în scurt timp pe nucleu.

6.1.2 Postulatele lui Bohr

Pentru a evita aceste dificultăți ale modelului planetar pentru atomul de hidrogen nerelativist Bohr propune în 1913 trei postulate:

- i) Atomul se poate afla numai în stări de energie bine determinate în care nu emite radiație electromagnetică. Din acest motiv aceste stări se numesc *staționare*.
- ii) Stările staționare se determină dintr-o regulă de cuantificare, și anume cuantificarea momentului cinetic $l = m_0 v r$,

$$m_0 v r = n \frac{h}{2\pi}, \quad n \text{ intreg}. \quad (6.16)$$

- iii) Radiația este emisă (absorbită) la tranziția dintr-o stare staționară în alta. Frecvența radiației este $h\nu_{nm} = E_n - E_m$. Dacă $n > m$ atomul emite, dacă $n < m$ avem absorbție.

Regula de cuantificare (6.16) permite calcularea tuturor mărimilor de interes fizic ale electronului. Toate depind de numărul întreg n , numit *număr cuantic principal*. Astfel, împreună cu Ec. (6.13) și Ec. (6.15), această regulă conduce la:

- raza orbitei

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_0 e^2} n^2 = r_1 n^2. \quad (6.17)$$

Raza primei orbite Bohr este $r_1 \equiv h^2 \epsilon_0 / (\pi m_0 e^2) \sim 0.53 \text{ \AA}$. Această valoare dă ordinul de mărime al dimensiunilor atomice.

- viteza electronului

$$v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h} \frac{1}{n} \equiv \frac{v_1}{n}. \quad (6.18)$$

Viteza pe prima orbită Bohr este $v_1 = \alpha c$, unde α este *constanta structurii fine*,

$$\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h c}. \quad (6.19)$$

Cum valoarea numerică a lui α este $\sim 1/137$, rezultă din Ec. (6.18) că $v_n \ll c$ (electronul este nerelativist).

- energia totală a electronului

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \equiv \frac{E_1}{n^2}. \quad (6.20)$$

Energia stării fundamentale este $E_1 \sim -13.6eV$. Valoarea ei dă ordinul de mărime al energiilor atomice (eV).

- frecvența de rotație a electronului

$$f_n = \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{m_0 e^4}{4\epsilon_0^2 h^3} \frac{1}{n^3}. \quad (6.21)$$

Mai rămâne de văzut dacă modelul lui Bohr este în concordanță cu datele experimentale. Vom calcula de aceea constanta Rydberg care apare în formula Balmer-Rydberg (2.1) folosind formula lui Bohr pentru nivelele de energie (6.20) și postulatul al treilea. Rezultă imediat

$$R_H h c = |E_1|, \text{ sau } R_H = \frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}. \quad (6.22)$$

Calculăm valoarea numerică a constantei (6.22) pe care o vom nota în continuare cu R_∞ pentru a sublinia că este evaluată în ipoteza nucleului imobil. Bohr a găsit

$$R_\infty = 109737 \text{ cm}^{-1}. \quad (6.23)$$

Constanta (6.23) a fost mereu măsurată de atunci cu mare precizie în spectroscopia cu unul sau doi fotoni a atomului de hidrogen. Datorită preciziei mari a măsurătorilor spectroscopice, ea a devenit constanta cea mai precis măsurată din Fizică. Valoarea comunicată în 1994 în Ref.[8] este

$$R_\infty = 109737.3156844(31) \text{ cm}^{-1}. \quad (6.24)$$

Comparând Ec. (6.23) cu Ec. (6.24), vedem că valoarea obținută de Bohr este foarte exactă. Acesta a fost cel mai mare succes al teoriei lui Bohr. Este evident că determinarea corectă a constantei Rydberg conduce la explicarea spectrului de emisie al hidrogenului.

Spectrul optic al hidrogenului

Este necesar acum să revenim cu adăugiri la spectrul hidrogenului despre a cărui importanță în apariția teoriei cuantice am discutat în Capitolul 2. Liniile de emisie ale hidrogenului pot fi grupate în *serii spectrale*. O serie spectrală conține toate liniile care se fac prin tranziția atomului de pe nivelele superioare unui anume nivel n , numit nivel de bază, pe acest nivel. Din cauza condițiilor experimentale, până la începutul acestui secol singura serie cunoscută a fost seria Balmer cu $n = 2$, Ec. (2.1). Această serie conține linii care au lungimea de undă cuprinsă între $\lambda_\alpha = 6562.79 \text{ \AA}$ și $\lambda_\infty = 3647.23 \text{ \AA}$. Numai primele patru linii ale seriei notate $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ sunt situate în domeniul vizibil. Restul liniilor sunt în ultraviolet. Tot în ultraviolet sunt și liniile seriei de rezonanță a hidrogenului descoperită de Lyman în 1906, și care se obține din Ec. (2.3) punând $n = 1$ și $p > 1$.

În tabelul de mai jos dăm numele principalelor serii spectrale ale hidrogenului, numărul cuantic de bază n , anul descoperirii, domeniul spectral și lungimile de undă limită ale seriilor ($\lambda_{n,n+1}$ și $\lambda_{n,\infty}$).

Seria	Anul	n	$\lambda_{n,n+1}(\text{\AA})$	$\lambda_{n,\infty}(\text{\AA})$	Domeniul
Lyman	1906	1	1216	912	ultraviolet
Balmer	1885	2	6563	3647	vizibil
Paschen	1908	3	18751	8206	infraroșu
Brackett	1922	4	40500	14588	infraroșu
Pfund	1924	5	74598	22794	infraroșu

Mișcarea nucleului

Teoria lui Bohr a putut explica ușor de ce diferă R_∞ de valoarea experimentală (2.2) măsurată încă din secolul trecut. Diferența dintre valorile (2.2) și (6.23) este de aproximativ $60cm^{-1}$. Să o explicăm: atomul de hidrogen este un sistem cu două corpuri (electron+nucleu). Până acum am considerat corpul mai masiv (nucleul) ca fiind fixat. Cum însă masa nucleului M este finită, în toate calculele pe care le-am făcut trebuie să înlocuim masa electronului m_0 cu masa redusă a atomului,

$$m_0 \rightarrow \mu = \frac{m_0 M}{m_0 + M}, \quad (6.25)$$

și deci

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1 + m_0/M}. \quad (6.26)$$

A devenit astfel posibil să se evalueze cu mare precizie raportul dintre masa protonului și cea a electronului

$$M_p/m_0 = 1836.15. \quad (6.27)$$

De asemenea ne putem referi acum și la *atomii hidrogenoizi* care sunt ioni cu sarcina nucleului pozitiv Ze , $e > 0$ și au un singur electron. Nivelele Bohr pentru atomii hidrogenoizi se obțin cu substituția

$$e^2 \rightarrow Ze^2, \quad (6.28)$$

în Ec. (6.20) la care adăugăm corecția de masă (6.25). Obținem

$$E_n = -\frac{1}{1 + m_0/M} \frac{Z^2 R_\infty hc}{n^2}, \quad (6.29)$$

din care se vede efectul de *deplasare izotopică a nivelelor hidrogenului* pe de o parte, și dependența de Z și de masa nucleului a nivelelor atomilor hidrogenoizi pe de altă parte.

Datorită mișcării nucleului, izotopii unui element au liniile spectrale ușor deplasate unele față de altele. La spectroscop, liniile hidrogenului de exemplu apar dublate. Astfel a doua linie din seria Balmer ($p=4$ în Ec. (2.1)) apare ca un dublet între liniile căruia este o diferență de aproximativ 1\AA . Cu această observație experimentală s-a descoperit izotopul hidrogenului numit deuteriu

care are numărul de masă $A = 2$. Măsurând deplasarea liniilor din spectrul de emisie al unui amestec de hidrogen și deuteriu s-a determinat constanta Rydberg pentru fiecare în parte

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1 + m_0/M_p} = 109677.584 \text{ cm}^{-1} \quad (6.30)$$

și

$$R_D = R_\infty \frac{1}{1 + m_0/M_D} = 109707.419 \text{ cm}^{-1}. \quad (6.31)$$

De aici diferența între liniile spectrale corespunzătoare,

$$\Delta\lambda = \lambda_H \left(1 - \frac{R_H}{R_D}\right). \quad (6.32)$$

În tabelul de mai jos³ sunt date pentru comparație lungimile de undă ale primelor linii din seria Lyman pentru hidrogen, respectiv deuteriu.

$\lambda_H(\text{\AA})$	$\lambda_D(\text{\AA})$
1215.66	1215.31
1025.72	1025.42
972.53	972.25

În anul 1897, astronomul de la Harvard University W. Pickering a descoperit în spectrul stelelor, pe lângă seria Balmer a hidrogenului, o nouă serie spectrală ale cărei linii sunt date de formula

$$\frac{1}{\lambda_p} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{(p/2)^2} \right), \quad \text{cu } p > 4, \text{ } p \text{ intreg.} \quad (6.33)$$

În același mod, Fowler a descoperit seria

$$\frac{1}{\lambda_f} = R_H \left(\frac{1}{(3/2)^2} - \frac{1}{(p/2)^2} \right), \quad \text{cu } p > 3, \text{ } p \text{ intreg.} \quad (6.34)$$

³Datele din tabel sunt luate din Ref.[7].

Bohr a interpretat aceste serii ca aparținând ionului He^+ . În adevăr, conform relației (6.29), seria Pickering este analogul seriei cu nivelul de bază $n = 4$ (Pfund) pentru hidrogen, iar seria Fowler este analogul seriei Brackett ($n = 3$). Totuși, din cauza dependenței de Z^2 a nivelelor He^+ , unele din liniile seriei Pickering sunt apropiate de cele ale seriei Balmer a hidrogenului, așa cum arată Ec. (6.33). Pentru comparație, în tabelul următor⁴ dăm lungimea de undă în Å pentru primele linii ale seriilor Pickering și Balmer.

Pickering (He^+) în Å	Balmer (H) în Å
6560.1	6562.8 (H_α)
5411.6	
4859.3	4861.3 (H_β)
4561.6	
4338.7	4340.5 (H_γ)
4199.9	
4100.0	4101.7 (H_δ)

Principiul de corespondență

Teoria lui Bohr a introdus un singur număr cuantic n care indexează razele orbitelor circulare. Rafinamente importante ale acestui model atomic au fost făcute de către Sommerfeld⁵. Modelul astfel îmbogățit s-a numit ulterior modelul Bohr-Sommerfeld. Două sunt aspectele importante ale contribuției lui Sommerfeld: introducerea orbitelor eliptice permise de Mecanica clasică

⁴Datele sunt preluate din Ref.[7].

⁵Arnold Sommerfeld (1868-1951), fizician teoretician german. A desăvârșit teoria cuantică veche.

pentru potențialul Coulombian și luarea în considerare a variației masei electronului cu viteza. Pe scurt, în teoria lui Sommerfeld este introdus un nou număr cuantic $k \leq n$ (*secundar*) care să cuantifice valoarea absolută a momentului cinetic electronic în timp ce n rămâne numărul cuantic al energiei (*principal*). De asemenea n determină semi-axa mare a elipsei iar k pe cea mică. Cum la un n fixat, numărul cuantic secundar poate să ia n valori distincte, Sommerfeld introduce noțiunea de *degenerare*: la o valoare a energiei corespund mai multe stări distincte ale atomului. Prin urmare, nivelul Bohr n este, în teoria lui Sommerfeld, de n ori degenerat.

În anul 1916, Sommerfeld construiește o teorie relativistă a atomului de hidrogen prin care nivelele Bohr li se aduce o corecție ce depinde de numărul cuantic secundar k . Dăm formula lui Sommerfeld fără demonstrație⁶:

$$E_{n,k} = -R_H hc \frac{Z^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (6.35)$$

În Ec. (6.35) apare constanta structurii fine introduse mai sus, Ec. (6.19). Deși de ordinul 10^{-5} față de nivelul Bohr, corecția în energie introdusă de variația masei cu viteza este observabilă experimental pentru hidrogen și devine importantă pentru atomii hidrogenoizi cu Z mare.

Cu toate aceste îmbunătățiri, teoria cuantică veche nu este satisfăcătoare în special pentru că nu poate calcula probabilitățile de tranziție ale atomului (vezi Capitolul 4), care dau seamă de intensitatea diferită a liniilor spectrale. În plus, această teorie nu este nici consecvent clasică nici consecvent cuantică.

În 1923 Bohr enunță *principiul de corespondență* între efectele teoriei cuantice și legile fizicii clasice:

- *La limita numerelor cuantice mari și a tranzițiilor care implică schimbări mici ale energiei, orice teorie cuantică trebuie să conducă la rezultatele fizicii clasice.*

Pentru a vedea cum lucrează acest principiu îl vom aplica pentru determinarea constantei Rydberg [19]. Considerăm o tranziție între două nivele vecine înalt excitate ale atomului de hidrogen. Aplicând postulatul 3 al lui Bohr, radiația emisă la tranziția $n \rightarrow n - 1$ are frecvența

$$\nu_{n,n-1} = R_H c \left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right] = R_H c \frac{2n-1}{n^2(n-1)^2}. \quad (6.36)$$

⁶Vom regăsi această formulă în Capitolul 7.

Conform principiului de corespondență, această frecvență trebuie să tindă la limita $n \rightarrow \infty$ către mărimea corespunzătoare dată de fizica clasică. Or, electromagnetismul clasic ne învață că frecvența radiației emise de o sarcină în mișcare circulară este egală cu frecvența de rotație pe orbită. Pentru atomul de hidrogen am calculat această frecvență de rotație f_n , Ec. (6.21).

Avem

$$\frac{\nu_{n-1,n}}{f_n} = \frac{n(2n-1)}{2(n-1)^2} \cdot R_H \frac{8\epsilon_0^2 h^3 c}{m_0 e^4}. \quad (6.37)$$

La limita $n \rightarrow \infty$, membrul stâng al Ec. (6.37) tinde la unu conform principiului de corespondență. Din membrul drept regăsim expresia binecunoscută a constantei Rydberg, Ec. (6.22).

6.2 Atomul de hidrogen în Mecanica cuantică

Introducere

În această secțiune folosim rezultatele Mecanicii cuantice pentru a merge mai departe decât a reușit teoria cuantică veche în cazul hidrogenului. Mecanica cuantică este o teorie probabilistică. Spre deosebire de Mecanica clasică în care mișcarea unui corp este complet determinată, în Mecanica cuantică se fac doar predicții asupra valorilor posibile ale observabilelor fizice ce caracterizează un sistem. Această teorie are ca punct de plecare ipoteza de Broglie pe care am discutat-o în Capitolul 5 căreia Schrödinger⁷ i-a dat o mult mai adâncă semnificație. El a scris în 1926 ecuația ce îi va purta numele

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (6.38)$$

în care apare operatorul energie H (Hamiltonian) al particulei. Funcției $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$, numită funcția de undă, i s-a dat o interpretare probabilistică de către Born⁸ în 1926: $|\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$ reprezintă probabilitatea de localizare a particulei în elementul de volum $dx dy dz$ în jurul punctului de coordonate x, y, z .

⁷Erwin Schrödinger (1887-1961), fizician austriac. A primit în 1933 premiul Nobel pentru contribuțiile sale la fondarea Mecanicii cuantice.

⁸Max Born (1882-1970), fizician german. A fost laureat al premiului Nobel în 1954 pentru contribuțiile sale la interpretarea teoriei cuantice.

Principiile Mecanicii cuantice sunt expuse în manuale excelente [12, 13, 19, 21]. În continuare vom repeta numai ideile strict necesare pentru aplicarea acestor principii problemelor de Fizică atomică.

- Funcția de undă este integrabilă în modul pătrat. Conform interpretării probabilistice avem condiția de normare:

$$\int |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1. \quad (6.39)$$

- Orice observabilă a sistemului este reprezentată de un operator hermitic care poate fi construit după anumite prescripții din mărimile clasice corespunzătoare.
- Valoarea medie a unei observabile reprezentată prin operatorul hermitic O este

$$\langle O \rangle = \int \Psi^* O \Psi dV. \quad (6.40)$$

- Dacă operatorul Hamiltonian nu depinde de timp, ecuația Schrödinger (6.38) se transformă în ecuația cu valori proprii a operatorului H

$$H\Phi_n(\vec{r}) = E_n\Phi_n(\vec{r}), \quad (6.41)$$

în care funcțiile proprii $\Phi_n(\vec{r})$ nu mai depind de timp, iar valorile proprii E_n au semnificația nivelelor staționare de energie ale sistemului.

Deducem că operatorul energie are un rol central în teorie deoarece funcțiile lui proprii determină starea sistemului. Cum construim operatorii Mecanicii cuantice? În formularea Hamilton (canonică) a Mecanicii clasice, toate mărimile fizice depind de variabilele canonice care sunt coordonatele și impulsurile generalizate. Prescripția de a construi operatorii cuantici este, pentru componenta x ,

$$x_{clasic} \rightarrow x, \quad p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \text{ regula lui Jordan.} \quad (6.42)$$

Mai compact, regula lui Jordan este

$$\vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}, \quad (6.43)$$

unde $\vec{\nabla}$ este operatorul vectorial diferențial cu componentele $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$. Astfel, după prescripția (6.42), operatorii H și momentul cinetic sunt

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (6.44)$$

$$\vec{L} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}. \quad (6.45)$$

Mai adăugăm un rezultat important:

- Dacă operatorii hermitici O_1 și O_2 care reprezintă două observabile comută între ei, aceste observabile pot fi măsurate simultan cu precizie oricât de mare. Dacă nu comută, adică $O_1 O_2 \neq O_2 O_1$, valorile măsurate simultan ale acestor observabile sunt legate printr-o relație de incertitudine. Un exemplu semnificativ aici este necomutarea operatorilor canonici,

$$xp_x - p_x x = i\hbar. \quad (6.46)$$

Se poate arăta [19] că Ec. (6.46) are drept consecință faimoasa relație de incertitudine (5.24) descoperită de Heisenberg. Mai notăm că operatorul

$$O_1 O_2 - O_2 O_1 \equiv [O_1, O_2] \quad (6.47)$$

se numește comutator.

Atomul de hidrogen

Atomul de hidrogen este un sistem de două corpuri nucleu pozitiv+electron între care se exercită forța de atracție electrostatică dată de legea lui Coulomb. Energia potențială,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (6.48)$$

depinde numai de distanța dintre sarcini adică avem de-a face cu un câmp central. Pentru câmpul central este convenabil să lucrăm în coordonate sferice r, θ, φ deoarece operatorul $\Delta \equiv \nabla^2$ care apare în Hamiltonianul (6.44) se separă după cum urmează

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Omega(\theta, \varphi). \quad (6.49)$$

La fel de convenabile sunt expresiile operatorilor \tilde{L}^2 și L_z în coordonate sferice:

$$\tilde{L}^2 = -\hbar^2 \Omega(\theta, \varphi), \quad (6.50)$$

și

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (6.51)$$

În ecuațiile de mai sus $\Omega(\theta, \varphi)$ este un operator diferențial care depinde de variabilele unghiulare. Cum energia potențială nu depinde de variabilele unghiulare, ecuația cu valori proprii (6.41) poate fi rezolvată prin metoda separării variabilelor. Căutăm o soluție de forma

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (6.52)$$

Mai mult, în câmp central există relațiile de comutare

$$[H, L_z] = [H, \tilde{L}^2] = 0, \quad (6.53)$$

care implică existența unui sistem de funcții proprii comun pentru operatorii H, \tilde{L}^2, L_z . Aceste funcții sunt binecunoscute [12, 13, 19, 21], se numesc armonicele sferice și depind de doi indici l, m cu valorile $l = 0, 1, 2, \dots$ și $m = -l, -l + 1, \dots, +l$. Armonicile sferice $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sunt ortonormate pe sfera de rază unitate. Ecuațiile cu valori proprii pentru operatorii H, \tilde{L}^2, L_z sunt

$$HR(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = ER(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (6.54)$$

$$\tilde{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (6.55)$$

$$L_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (6.56)$$

Avem acum toate ecuațiile scrise pentru a rezolva ecuația cu valori proprii a energiei. Metoda separării variabilelor via Ec. (6.55) conduce la ecuația pentru funcția radială $R(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r) = ER(r). \quad (6.57)$$

Cazul $E < 0$ în Ec. (6.57) este cazul stărilor legate, adică al determinării structurii stărilor staționare și a nivelelor de energie corespunzătoare. Rezolvarea ecuației radiale (6.57) este prezentată în detaliu în manuale de Mecanică cuantică. Vezi de exemplu [19]. Soluția integrabilă în modul pătrat

și finită în origine depinde de două numere cuantice n și l care sunt legate prin condiția:

$$l \leq n - 1. \quad (6.58)$$

Ea are structura

$$R_{nl} = N_{nl}(2\kappa r)^l \exp(-\kappa_n r) L_{n-l-1}^{2l+1}(2\kappa_n r), \quad (6.59)$$

cu $\kappa_n^{-1} \equiv nr_1$ și r_1 prima rază Bohr. N_{nl} este un factor de normare iar L_{n-l-1}^{2l+1} sunt *polinoamele Laguerre asociate de grad $n-l-1$ și ordin $2l+1$* . Valorile proprii ale energiei rezultate din rezolvarea ecuației radiale sunt identice cu nivelele Bohr, Ec. (6.20). Înțelegem acum de ce modelul lui Bohr explică așa de bine spectrul de energie al hidrogenului: nivelele Bohr sunt corecte și se regăsesc în Mecanica cuantică. Spre deosebire de acest model, rezolvarea ecuației Schrödinger pune în evidență clar *degenerarea* nivelelor de energie. Funcțiile proprii ale energiei

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.60)$$

depind de trei numere cuantice. La o valoare determinată a energiei care depinde numai de n există

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2, \quad (6.61)$$

stări distincte (în care numerele cuantice diferă între ele) ale atomului. g_n este *ordinul de degenerare* a nivelului Bohr n . Pentru a caracteriza diferite stări atomice se folosesc frecvent următoarele *notații spectroscopice* păstrate așa din motive istorice:

Numărul cuantic l	0	1	2	3	4
Simbol	s	p	d	f	g

De exemplu starea $3p$ este starea cu numerele cuantice $n = 3$ și $l = 1$.

Probabilități de localizare a electronului

Pentru a studia densitatea de probabilitate de localizare avem nevoie de structura armonicilor sferice Y_{lm} [19]

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_{lm}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi), \quad (6.62)$$

cu

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), \quad (6.63)$$

și $P_{lm}(\cos\theta)$ funcțiile Legendre asociate. Ecuația (6.63) implică independența de φ a densității de probabilitate de localizare. De asemenea, este de remarcat faptul că numai în stările s ($l = 0$), densitatea de probabilitate de localizare este nenulă în origine (unde se află nucleul).

A. Densitatea de probabilitate radială.

Definim probabilitatea de a găsi electronul în pătura sferică delimitată de $(r, r + dr)$, indiferent de coordonatele sale unghiulare. Ea se obține integrând densitatea de probabilitate de localizare a electronului peste variabilele unghiulare:

$$\mathcal{P}_r(r)dr = \int |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = r^2 R_{nl}^2 dr. \quad (6.64)$$

În Ec. (6.64) am ținut seama că armonicele sferice sunt normate și că funcțiile radiale sunt reale.

B. Probabilități unghiulare.

Probabilitatea de a găsi electronul în unghiul solid $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ se obține integrând densitatea de probabilitate $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ peste variabilele r și φ . Obținem atunci

$$\int |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\varphi = |P_{lm}(\cos\theta)|^2 \sin\theta d\theta \equiv \mathcal{P}_\theta(\theta) \frac{d\Omega}{2\pi}. \quad (6.65)$$

Aici am folosit structura (6.63) a funcțiilor $\Phi(\varphi)$ și faptul că funcția radială este normată la unitate. Vedem din Ec. (6.65) că $\mathcal{P}_\theta(\theta)$ este densitatea de probabilitate de localizare pe unitatea de unghi solid.

În figurile următoare prezentăm aceste distribuții de probabilitate pe care le-am generat cu ajutorul computerului pentru primele stări ale atomului de hidrogen ($n = 1, 2, 3$). Astfel, în Fig. 6.3 este reprezentată densitatea de probabilitate radială (6.64) în funcție de parametrul adimensional r/r_1 , unde r_1 este raza primei orbite Bohr.

În Fig. 6.4 este reprezentată funcția $\mathcal{P}_\theta(\theta)$ sub forma unor diagrame polare pentru stările cu $l = 0, 1, 2$ și valorile permise corespunzătoare ale numărului cuantic m . Raza vectoroară face unghiul polar θ cu axa verticală z . Din cauza independenței de unghiul azimutal φ a densității de probabilitate (6.65) aceste diagrame trebuie văzute ca având simetrie de rotație în jurul axei verticale z . De asemenea, ele sunt identice pentru $\pm m$. Diagramele polare din Fig. 6.5 sunt trasate pentru $l = 3$.

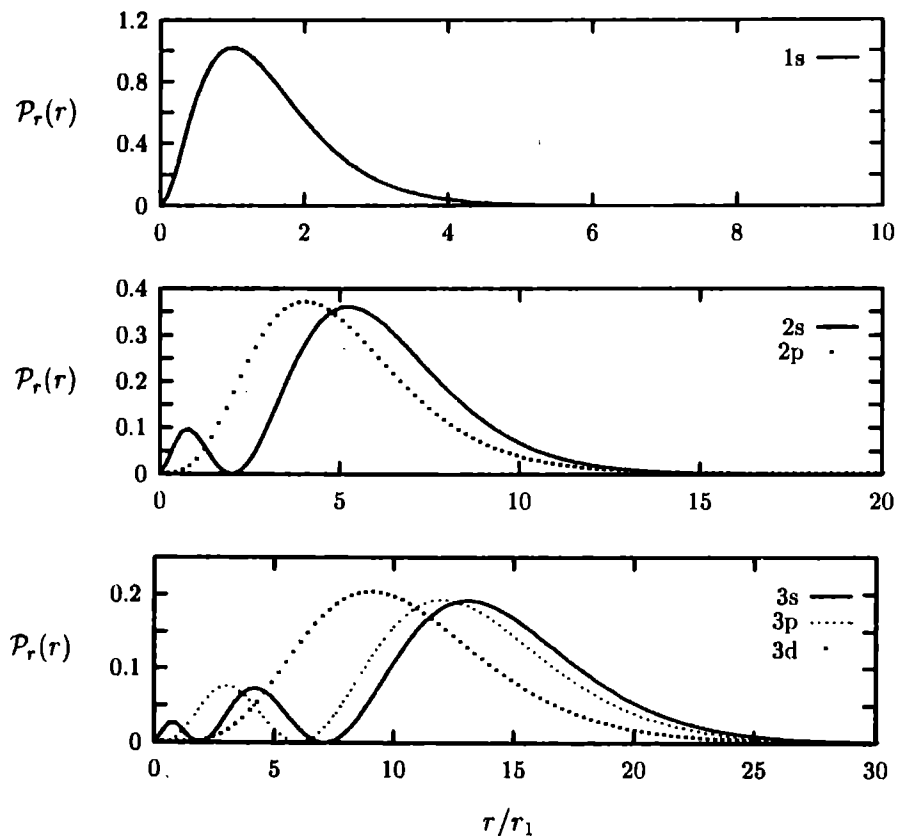


Figura 6.3: Densitatea de probabilitate radială pentru primele stări ale hidrogenului. În dreapta fiecărei figuri sunt scrise notațiile spectroscopice corespunzătoare.

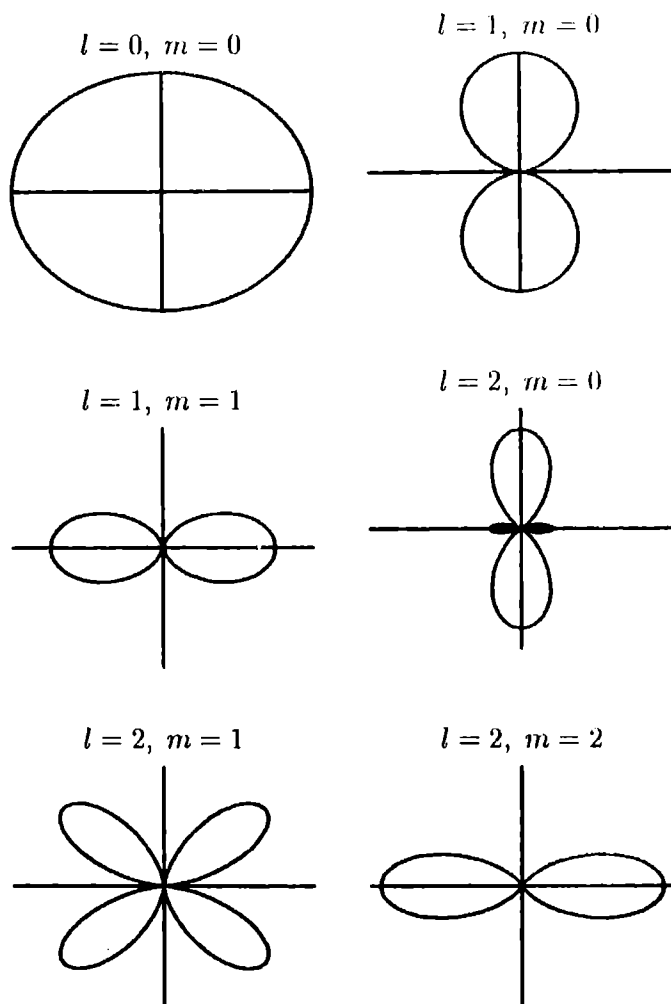


Figura 6.4: Diagrame polare pentru funcția $\mathcal{P}_\theta(\theta)$ în stările cu $l = 0, 1, 2$ și valorile corespunzătoare ale lui m .

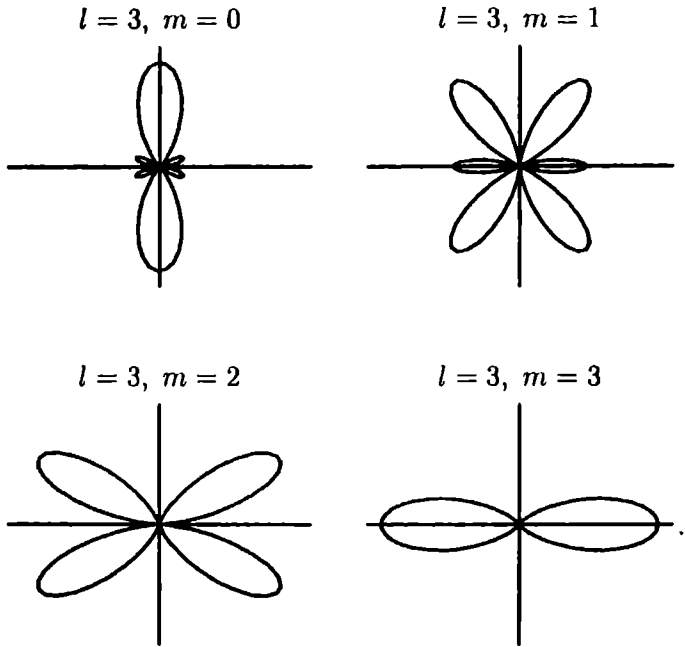


Figura 6.5: Diagrame polare pentru densitatea de probabilitate unghiulară $\mathcal{P}_\theta(\theta)$ în stările hidrogenului cu $l = 3$. În spațiu, aceste diagrame prezintă simetrie de rotație în jurul axei verticale z . Raza vectoroare face unghiul θ cu axa z .

Capitolul 7

Alte interacțiuni în atom

7.1 Spinul electronului

Explicarea edificiului atomic prin Mecanica cuantică poate fi continuată dincolo de atomul de hidrogen și dincolo de interacțiunea Coulombiană. De aceea vom studia alte proprietăți ale atomilor care provin în esență din interacțiuni magnetice. Deoarece atomul de hidrogen este un sistem mecanic exact solubil, vom continua studiul său și în acest capitol. Experiența arată că liniile spectrale ale hidrogenului, ca și ale metalelor alcaline, sunt dubleți. Aceasta înseamnă că nivelele de energie, care în cazul hidrogenului depind numai de numărul cuantic principal n , iar în cazul alcalinelor de n și l (vezi Capitolul următor 9), sunt de fapt dublate. Experiența arată că fac excepție de la această regulă numai stările s . De exemplu, la tranziția $3P \rightarrow 3S$ în sodiu se observă două radiații cu lungimea de undă $\lambda_1 = 5895.9$ Å și respectiv $\lambda_2 = 5889.6$ Å, care formează dubletul galben al sodiului ¹.

Momentul magnetic al mișcării orbitale

În Electrodinamica clasică se arată că un curent electric într-o buclă generează un câmp magnetic dipolar. Se definește momentul magnetic al buclei de curent prin

$$\vec{\mu} = IA\vec{n}, \quad (7.1)$$

unde I este intensitatea curentului prin buclă iar A este aria suprafeței delimitate de buclă. Momentul magnetic este un vector pe direcția normalei

¹Pentru atomii complecși folosim notațiile spectroscopice și numerele cuantice scrise cu majuscule.

la această suprafață, \vec{n} . Într-un câmp magnetic omogen de inducție magnetică \vec{B} , asupra dipolului magnetic acționează un cuplu de forțe. Energia potențială de interacțiune dipol-câmp este

$$W_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (7.2)$$

Fie acum un electron în mișcare cu viteza \vec{v} pe o orbită circulară (în atomul de hidrogen de exemplu). Momentul magnetic al acestui curent de intensitate $I = -ev/(2\pi r)$ este, conform Ec. (7.1)

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_0} \vec{l}, \quad e > 0, \quad (7.3)$$

unde m_0 este masa de repaus iar \vec{l} este momentul cinetic orbital al electronului. Într-un tratament cuantic, momentul cinetic orbital este cuantificat. Conform rezultatelor capitolului anterior, Ec. (6.55) și Ec. (6.56), valorile proprii ale lui \vec{l}^2 sunt $l(l+1)\hbar^2$, unde l este numărul cuantic *orbital*. De asemenea valorile proprii ale operatorului l_z sunt $m\hbar$, unde m este numărul cuantic *magnetic*. Prin urmare, valorile permise pentru momentul magnetic orbital (7.3) și pentru proiecția sa pe axa z sunt respectiv

$$\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (7.4)$$

și

$$\mu_{l,z} = \mu_B m. \quad (7.5)$$

În ecuațiile de mai sus am introdus unitatea pentru momentul magnetic la scară atomică, *magnetonul lui Bohr*,

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_0} \sim 9.27407 A m^2. \quad (7.6)$$

Cum m ia $2l+1$ valori, acestea determină numărul de valori permise pentru proiecția pe axa z a momentului magnetic orbital. În Fig. 7.1 este desenată precesia vectorului \vec{l} în jurul vectorului \vec{B} și valorile permise ale proiecției sale l_z în cazul $l = 2$. \vec{l} poate fi imaginat ca precesând în jurul axei polare z în una din cele cinci orientări posibile ale sale.

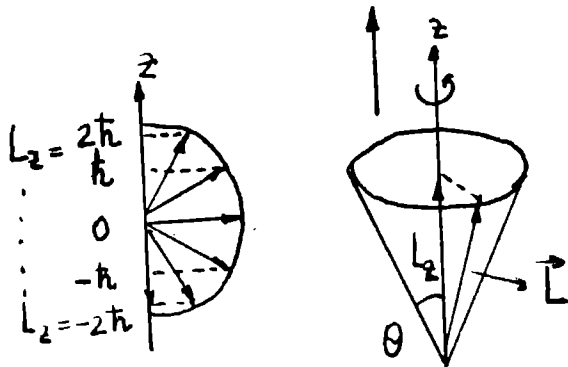


Figura 7.1: Precesia Larmor în cazul $l = 2$. Subnivelele Zeeman core-spunzătoare.

Experimentul Stern și Gerlach

Mișcarea fasciculelor atomice în câmpuri magnetice statice *neomogene* a fost ideea unuia din cele mai importante experimente din Fizică realizat în 1921 de către Stern² și Gerlach³. Pentru a înțelege ideea experimentului trebuie să scriem forța care acționează asupra unui corp care are momentul magnetic $\vec{\mu}$ în câmpul de inducție $\vec{B}(x, y, z)$ [2]:

$$\vec{F} = (\vec{\mu} \cdot \nabla) \vec{B}. \quad (7.7)$$

Dacă \vec{B} este paralel cu axa z există o precesie a momentului magnetic în jurul câmpului, astfel că media în timp a componentelor sale μ_x și μ_y este nulă. Înseamnă că asupra dipolului magnetic acționează o forță medie

$$\bar{F}_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (7.8)$$

Astfel în acest câmp neomogen forța care deviază purtătorii momentului magnetic este proporțională cu componenta pe direcția câmpului a lui $\vec{\mu}$. Stern și Gerlach au construit un magnet puternic, cu piesele polare asimetrice, astfel încât să avem

$$\frac{\partial B_z}{\partial x} = \frac{\partial B_z}{\partial y} = 0 \text{ si } \frac{\partial B_z}{\partial z} = \text{constant} \sim 10^4 \text{ Gauss/cm}. \quad (7.9)$$

²Otto Stern (1888-1969), mare experimentator german. În 1943 a primit premiul Nobel pentru contribuțiile sale la dezvoltarea tehnicilor implicând fascicule atomice și moleculare.

³Walther Gerlach (1889-1979), fizician german.

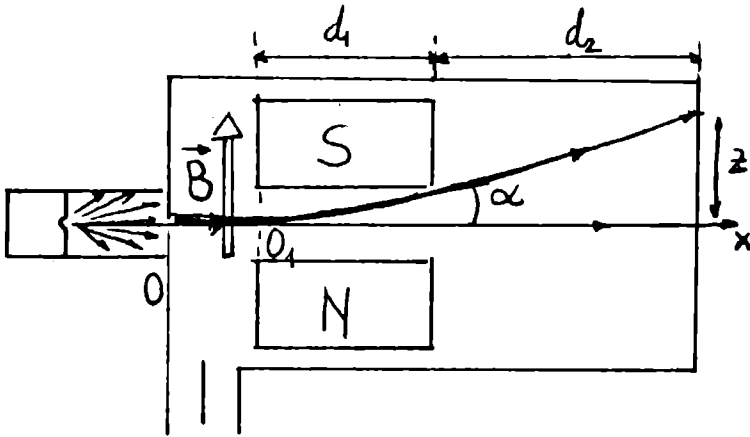


Figura 7.2: Experimentul Stern și Gerlach.

În Fig. 7.2 este desenată schema experimentului. Jetul atomic este colimat prin trecerea prin două diafragme O_1 și O . Viteza v a atomilor este controlată de temperatura cuptorului din care iese jetul atomic. În incinta vidată, atomii se deplasează pe distanța d_1 pe orizontală între polii magnetului și pe distanța d_2 în afara câmpului magnetic al cărui gradient are direcția z . Ecranul pe care se depun atomii din jet este răcit pentru a evita migrarea atomilor și deci lățirea urmelor pe ecran.

Conform Ec. (7.8) și Ec. (7.9), forța care deviază jetul pe direcția z este constantă. La ieșirea din câmp, deviația este

$$z_1 = \frac{1}{2} \frac{\bar{F}_z}{M} t_1^2 = \frac{1}{2} \frac{\bar{F}_z d_1^2}{M v^2}, \quad (7.10)$$

unde M este masa unui atom din jet. În afara câmpului mișcarea este uniformă. Deviația z_2 pe această porțiune este

$$z_2 = \frac{\bar{F}_z d_1 d_2}{M v^2}. \quad (7.11)$$

Deviația totală pe ecran este proporțională cu μ_z și depinde numai de mărimi măsurabile experimental:

$$z = z_1 + z_2 = \mu_z \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right) \frac{d_1}{2Mv^2} (d_1 + 2d_2). \quad (7.12)$$

Dacă atomii nu au moment magnetic, jetul trece nedeviat prin dispozitiv (Fig. 7.3a). Dacă au moment magnetic, conform statisticii clasice, el ar fi orientat arbitrar în spațiu de la atom la atom și deci toate valorile lui μ_z ar fi egal probabile. Pe ecran s-ar obține o depunere uniformă de atomi delimitată de valorile $\pm z$, ca în Fig. 7.3b.

Ce s-a obținut în experiment? Lucrând cu atomi de *Ag* care au un electron de valență în stare *S*, ar fi trebuit să se obțină cazul a) din Fig. 7.3, deoarece momentul magnetic orbital al argintului este 0. Totuși rezultatul experimentului cu argint respectă cazul c) din Fig. 7.3.

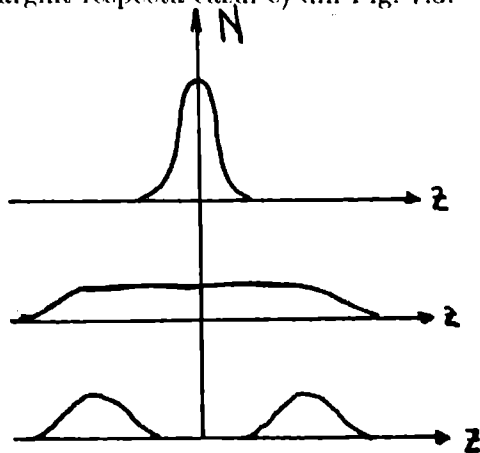


Figura 7.3: Grosimea depunerii pe ecran în funcție de z . a) Moment magnetic total 0. b) Previziunile statisticii clasice. c) Rezultatul experimental pentru argint.

Prin urmare, în cazul argintului, există numai două valori permise pentru proiecția momentului magnetic pe axa z . Repetând experimentul pentru alte specii atomice, s-a întărit constatarea că proiecția momentului magnetic pe axa z este cuantificată. În unele cazuri, numărul valorilor permise este impar, în altele este par. Astfel, dacă starea atomică este *S*, se obțin totdeauna două valori, ca în cazul argintului. În rezumat, experimentul Stern și

Gerlach măsoară direct componenta momentului magnetic atomic pe direcția câmpului exterior. Rezultatele esențiale ale experimentului sunt:

- este demonstrată direct cuantificarea momentului cinetic al atomului
- μ_z nu poate lua decât valori discrete, egale și opuse două câte două
- magnetismul atomic nu se datorează numai mișcării orbitale, el există și în stările S

Ipoteza Uhlenbeck și Goudsmit

Principala consecință a acestui experiment este introducerea în anul 1925 a *spinului electronului* de către tinerii fizicieni olandezi George E. Uhlenbeck și Samuel Goudsmit. Spinul a fost prezentat de inițiatorii săi ca o nouă variabilă dinamică a electronului. El este *momentul cinetic intrinsec* a cărui proiecție pe axa z are două valori, conform experimentului descris mai sus. Cum însă numărul de valori permise ale proiecției este $2s + 1$ rezultă pentru numărul cuantic de spin valoarea $s = 1/2$. Ipoteza spinului nu a fost ușor de impus pentru motivul că această nouă observabilă nu are analog clasic: nu se poate aplica principiul de corespondență spinului. Încercarea de a crea o imagine clasică spinului ca fiind un moment cinetic de rotație în jurul axei electronului a eșuat⁴.

Pe lângă faptul că explica rezultatul experimentului Stern & Gerlach, acceptarea spinului ar fi lămurit alte două mistere: efectul Zeeman anomal și structura fină a liniilor spectrale. În ipoteza Uhlenbeck și Goudsmit, spinul are proprietățile unui moment cinetic adică are mărimea $|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, valorile permise ale proiecției pe axa z sunt $\pm\hbar/2$.

Putem presupune că spinului i se asociază un *moment magnetic intrinsec* după o regulă asemănătoare Ec. (7.3). Rezultatele analizelor spectroscopice (structura fină a liniilor) dar și experimentul Stern & Gerlach au impus următoarea legătură între spin și momentul său magnetic

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_0} \vec{s}, \quad e > 0, \quad (7.13)$$

⁴După cum se relatează în Ref.[10], la rugămintea lui Uhlenbeck și Goudsmit, H. A. Lorentz a făcut calcule în acest sens. El a găsit că pentru a avea momentul magnetic intrinsec (datorat spinului) dat de experiența electronul ar trebui să aibă masa mai mare decât a protonului iar viteza periferică de rotație ar fi trebuit să fie mult mai mare decât cea a luminii.

unde prezența factorului $g_s = 2.0023$ constituie *anomalia magnetică a spinului*. Abia Mecanica cuantică relativistă ale cărei principii au fost date de către Dirac⁵ conține spinul într-un mod natural (rezultă din teorie și nu este impus ca un postulat), iar anomalia magnetică este un rezultat normal.

Numeric, momentul magnetic de spin are componentele pe axa z

$$\mu_{s,z} = \pm 1.00116\mu_B. \quad (7.14)$$

În concluzie, potrivit ipotezei Uhlenbeck și Goudsmit, electronul în atom are pe lângă momentul cinetic orbital \vec{l} un moment cinetic intrinsec numit *spin*. Momentul cinetic total al electronului în atom este

$$\vec{j} \equiv \vec{l} + \vec{s}, \quad (7.15)$$

iar valorile sale permise se pot afla aplicând acestei sume regulile de compunere a două momente cinetice⁶: \vec{j} este un moment cinetic cu mărirea $|\vec{j}| = \hbar\sqrt{j(j+1)}$, unde numărul cuantic j al momentului cinetic total poate să ia numai valorile $j = l \pm 1/2$, care sunt semiîntregi. Proiecția pe axa z , j_z ia $2j + 1$ valori,

$$j_z = m_j\hbar, \quad (7.16)$$

unde $m_j = -j, -j + 1, \dots, +j$, este numărul cuantic magnetic, din motive care se vor vedea mai jos. Evident $2j + 1$ este un număr par.

7.2 Structura fină a liniilor spectrale

7.2.1 Interacțiunea spin-orbită

Vom încerca acum să dăm o explicație structurii de multipleți a liniilor spectrale considerând interacțiunea între momentul magnetic de spin al electronului și câmpul magnetic generat de mișcarea sa orbitală. La nivel elementar, modelul lui Bohr este foarte plastic în descrierea acestei interacțiuni și de aceea îl vom folosi în continuare. Prin urmare calculăm interacțiunea spin-orbită într-un atom hidrogenoid care are sarcina nucleului $+Ze$.

⁵Paul A. M. Dirac (1902-1985), mare fizician englez. I s-a acordat premiul Nobel în 1933 (împreună cu E. Schrödinger) pentru opera sa de dezvoltare a teoriei cuantice.

⁶Vezi de exemplu Ref.[19], Capitolul IX.

În sistemul de referință în care electronul este în repaus, nucleul are viteza $-\vec{v}$. Câmpul magnetic creat de mișcarea nucleului în punctul în care se află electronul se poate calcula cu formula Biot și Savart

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{i d\vec{\xi} \times \vec{r}}{r^3}, \quad (7.17)$$

unde i este intensitatea curentului prin elementul de circuit $d\vec{\xi}$ iar \vec{r} este vectorul de poziție al electronului. Cum $d\vec{\xi} = -\vec{v}dt$ și $Ze = idt$, Ec. (7.17) devine

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{Ze}{m_0 r^3} \vec{l}. \quad (7.18)$$

Astfel, se vede cum acest câmp este proporțional cu momentul cinetic orbital \vec{l} al electronului. El este nul în stările s ale atomului. Un calcul relativist arată însă că formula (7.18) este corectă până la un factor de $1/2$ (corecția Thomas). Energia de interacțiune între momentul magnetic propriu al electronului și câmpul \vec{B}_l cu corecția Thomas inclusă este :

$$\begin{aligned} W_{l,s} &= -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l = g_s \mu_B \frac{\vec{s} \cdot \vec{B}_l}{\hbar} \\ &= \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_0^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{s} \cdot \vec{l}. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Pentru a afla corecția la energia nivelului Bohr E_n dată de hamiltonianul spin-orbită $W_{l,s}$, vom lua media lui în starea staționară Ψ_{nlj} a atomului,

$$(\Delta E)_{l,s} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_0^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{s} \cdot \vec{l} \rangle. \quad (7.20)$$

Media produsului $\vec{s} \cdot \vec{l}$ se calculează ridicând la pătrat Ec. (7.15) și folosind mediile $\langle \vec{j}^2 \rangle = \hbar^2 j(j+1)$, $\langle \vec{l}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1)$, $\langle \vec{s}^2 \rangle = 3/4\hbar^2$ și valorile permise pentru numărul cuantic j , $j = l \pm 1/2$. Obținem

$$\langle 2\vec{s} \cdot \vec{l} \rangle = \hbar^2 \begin{cases} -l-1, & (j = l - 1/2). \\ l, & (j = l + 1/2). \end{cases}, \quad l > 0. \quad (7.21)$$

Media $\langle r^{-3} \rangle$ se calculează folosind densitatea de probabilitate radială (6.64) sau alte metode în care se face uz de ecuația radială (6.57). Astfel,

în Capitolul XI din cartea lui Țițeica, Ref.[19], sunt calculate într-un mod ingenios mediile care ne sunt necesare în continuare:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{m_0 Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (7.22)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \left(\frac{m_0 Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right)^2 \frac{1}{n^3(l+1/2)}, \quad (7.23)$$

și

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \left(\frac{m_0 Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right)^3 \frac{1}{n^3 l(l+1)(l+1/2)}, \quad (7.24)$$

Întroducem în Ec. (7.20) expresia (7.24) și găsim corecția datorată interacțiunii spin-orbită

$$(\Delta E)_{l,s} = \frac{Z^4 \alpha^2 R_H h c}{\hbar^2 n^3 l(l+1)(l+1/2)} \langle \vec{s} \cdot \vec{l} \rangle. \quad (7.25)$$

Fiecare nivel Bohr se despică în două nivele corespunzătoare celor două valori ale lui j între care, conform Ec. (7.21), există distanța

$$(\Delta E)_{l+1/2} - (\Delta E)_{l-1/2} = \frac{Z^4 \alpha^2 R_H h c}{n^3 l(l+1)}, \quad l > 0. \quad (7.26)$$

Mărimea acestei despicări depinde de pătratul constantei structurii fine α (Ec. (6.19)) și de constanta lui Rydberg R_H . Raportată la modulul energiei nivelului Bohr despicarea este

$$\frac{(\Delta E)_{l+1/2} - (\Delta E)_{l-1/2}}{|E_n|} = \frac{Z^2 \alpha^2}{n l(l+1)}. \quad (7.27)$$

Ca să vedem ordinul de mărime al acestei corecții, aplicăm formula (7.27) stării $2p$ a atomului de hidrogen. Găsim

$$\frac{\Delta E_{3/2} - \Delta E_{1/2}}{|E_2|} = \frac{\alpha^2}{4} \sim 1.33 \times 10^{-6}, \quad (7.28)$$

ceea ce corespunde unei despicări $\Delta(\lambda^{-1}) \sim 0.33 \text{ cm}^{-1}$. Aceasta este cea mare contribuție la structura fină a liniei H_α și se situează în domeniul microundelor.

Totuși, chiar în cazul hidrogenului unde se pot face calcule exacte, experiența nu confirmă pe deplin rezultatul (7.26). Din punct de vedere calitativ, dependența corecției datorate interacțiunii spin-orbită de numărul cuantic j este verificată experimental. Cantitativ însă corecția calculată cu formula (7.26) nu este în concordanță cu datele experimentale. Lucrurile au fost totuși ușor îndreptate adăugându-se acestei corecții o alta de același ordin de mărime. Este vorba de corecția relativistă pe care o vom calcula în continuare.

7.2.2 Corecția de variație a masei cu viteza

Contribuția efectelor relativiste la configurația nivelelor atomilor hidrogenoizi a fost cercetată încă din 1916 de către Sommerfeld în cadrul teoriei cuantice vechi. Am scris rezultatul obținut de Sommerfeld luând prima corecție de variație a masei electronului cu viteza, în Capitolul 6, Ec. (6.35). Acum avem posibilitatea să calculăm această corecție prin metodele Mecanicii cuantice⁷.

Pentru a afla care este prima corecție relativistă la energia electronului folosim relația energie-impuls,

$$E = \sqrt{c^2 \vec{p}^2 + m_0^2 c^4}, \quad (7.29)$$

pe care o dezvoltăm în serie după puterile raportului dintre energia cinetică a electronului și energia sa de repaus, $E_c/(m_0 c^2)$. Obținem

$$E = m_0 c^2 \left(1 + \frac{E_c}{m_0 c^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{E_c}{m_0 c^2} \right)^2 + \dots \right). \quad (7.30)$$

Termenul al treilea din Ec. (7.30) este corecția relativistă căutată

$$\Delta E = -\frac{1}{2m_0 c^2} \left(\frac{p^2}{2m_0} \right)^2, \quad (7.31)$$

în timp ce suma primilor doi termeni constituie aproximația nerelativistă a relației energie-impuls.

În Mecanica cuantică, corecția (7.31) se transformă în operator hermitic prin relațiile (6.42). Hamiltonianul atomului cu corecția (7.31) inclusă este

$$H_{rel} = H_0 - \frac{1}{2m_0 c^2} [H_0 - V(r)]^2, \quad (7.32)$$

⁷Urmăm demonstrația din Ref.[19], Capitolul XII.

unde am folosit Hamiltonianul nerelativist (6.44), am scris energia cinetică $E_c = H_0 - V(r)$, iar $V(r)$ este energia potențială pentru un atom hidrogenoid cu sarcina Ze . Corecția căutată este media operatorului $H_{rel} - H_0$ calculată cu funcția Ψ_{nlm} a stării staționare n , adică

$$(\Delta E)_{rel} = -\frac{1}{2m_0c^2}(E_n^2 - 2E_n \langle V \rangle + \langle V^2 \rangle). \quad (7.33)$$

Înlocuind forma explicită a energiei potențiale, în Ec. (7.33) apar mediile (7.22) și (7.23). După câteva calcule simple, în care punem în evidență constanta structurii fine α și constanta lui Rydberg care apare în formula nivelelor Bohr,

$$E_n = -\frac{Z^2 R_H hc}{n^2}, \quad (7.34)$$

găsim

$$(\Delta E)_{rel} = -\frac{\alpha^2 Z^4 R_H hc}{n^3} \left(\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (7.35)$$

Această corecție relativistă depinde de numerele cuantice n și l . Prin urmare, degenerarea după l este ridicată. Ordinul degenerării nivelului n este $g_n = n$, după numărul valorilor posibile ale lui l . Putem compara Ec. (7.35) cu rezultatul lui Sommerfeld (6.35). Ele coincid dacă $k = l + 1/2$. Reamintim că Sommerfeld a introdus numărul cuantic k (secundar) care să cuantifice valoarea absolută a momentului cinetic orbital. Comparând însă alte rezultate ale teoriei cuantice vechi cu cele date de Mecanica cuantică se găsesc diferite relații între l și k ⁸, care infirmă posibilitatea unei corespondențe coerente între cele două teorii.

Formulele (7.25) și (7.35) arată cum cele două corecții, datorate interacțiunii spin-orbită și respectiv, variației masei electronului cu viteza, sunt de același ordin de mărime. Prin urmare, este necesar să le adunăm. Obținem astfel suma corecțiilor depinzând aparent de numerele cuantice n, l, j :

$$\begin{aligned} (\Delta E)_{str. fina} &= \frac{\alpha^2 Z^4 R_H hc}{n^3} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1} \right], \quad (j = l + 1/2) \\ &= \frac{\alpha^2 Z^4 R_H hc}{n^3} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{l} \right], \quad (j = l - 1/2) \end{aligned} \quad (7.36)$$

⁸Vezi de exemplu, Ref.[2], Vol. II, p. 313.

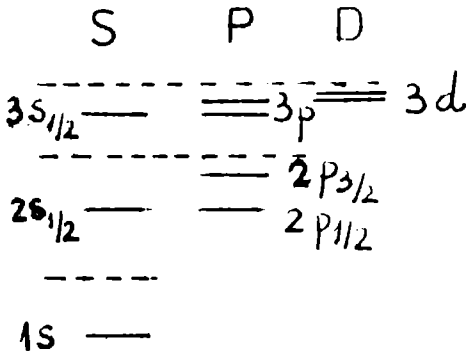


Figura 7.4: Structura fină a nivelelor hidrogenului.

Aici am folosit Ec. (7.21). De fapt Ec. (7.36) se poate exprima numai prin numerele cuantice n și j , după cum se vede dacă înlocuim valoarea lui l cu valoarea lui j pentru fiecare caz în parte. Avem

$$(\Delta E)_{str.fina} = \frac{\alpha^2 Z^4 R_H hc}{n^3} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + 1/2} \right]. \quad (7.37)$$

Prin această corecție, numită *corecția de structură fină*, nivelele de energie pentru un atom hidrogenoid devin

$$E_{n,j} = -\frac{Z^2 R_H hc}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^4 R_H hc}{n^3} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + 1/2} \right]. \quad (7.38)$$

Corecția de structură fină poate să fie mare pentru Z mare. Dependența de j a formulei (7.38) nu este o consecință a aproximației relativiste făcute. Ca și în cazul Ec. (7.35), nivelul n este de n ori degenerat; de data aceasta rezultatele numerice sunt apropiate de valorile experimentale. În Fig. 7.4 este arătată despicierea de structură fină pentru stările cu $n = 1, 2, 3$. Nivelele Bohr sunt indicate punctat. Datorită structurii fine toate nivelele au energia mai mică decât energia nivelului Bohr. Despicierea scade cu creșterea numerelor n și j .

Astfel, la hidrogen distanța dintre stările $2p_{3/2}$ și $2p_{1/2}$ este $\Delta(\lambda^{-1}) \sim 0.36 \text{ cm}^{-1}$, cea dintre stările $3p_{3/2}$ și $3p_{1/2}$ este $\Delta(\lambda^{-1}) \sim 0.108 \text{ cm}^{-1}$ iar cea

corespunzătoare stărilor $3d_{5/2}$ și $3d_{3/2}$ este $\Delta(\lambda^{-1}) \sim 0.036\text{cm}^{-1}$. În ceea ce privește structura fină a atomilor complecși cu un electron de valență (metalele alcaline de pildă), ea este mult mai clară și din acest motiv ușor de măsurat experimental. Astfel distanța dintre nivelele de structură fină $6P_{3/2}$ și $6P_{1/2}$ la cesiu ($Z = 55, n = 6$) este $\Delta(\lambda^{-1}) \sim 554\text{cm}^{-1}$. La sodiu distanța dintre nivelele $3P_{3/2}$ și $3P_{1/2}$ este $\Delta(\lambda^{-1}) \sim 17.2\text{cm}^{-1}$.

Tot acum putem aplica *regulile de selecție* pentru a număra componentele liniei H_α ($n = 3 \rightarrow n = 2$) a hidrogenului. Regulile de selecție sunt condiții pe care le îndeplinesc numerele cuantice ale stărilor între care se face tranziția. Ele se deduc din considerente de simetrie⁹. Astfel sunt permise tranzițiile pentru care:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (7.39)$$

$$\Delta m_j = 0, \pm 1, \quad (7.40)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad (7.41)$$

cu excepția cazului $j_1 = 0 \rightarrow j_2 = 0$.

În Fig. 7.4 sunt indicate cu linii fine tranzițiile permise care alcătuiesc structura fină a liniei H_α . Ele sunt în număr de 7.

7.2.3 Despizarea Lamb

Studiind structura fină a liniilor hidrogenului, Lamb și Retherford au descoperit experimental o nouă despizare a liniilor care nu putea fi explicată prin teoria cuantică relativistă a lui Dirac. Experimentele lor s-au derulat timp de 5 ani (1947-1952) și au constat în observarea spectrului hidrogenului prin metodele spectroscopiei de microunde. În Fig. 7.5 este dată schema experimentului Lamb și Retherford. Fasciculul de atomi de hidrogen în starea fundamentală $1s_{1/2}$ se obține prin disociere termică. Prin bombardament cu electroni, o mică parte din acești atomi trec pe starea excitată metastabilă $2s_{1/2}$. Conform formulei structurii fine, stările $2s_{1/2}$ și $2p_{1/2}$ au aceeași energie. Lamb și Retherford au folosit un câmp magnetic \vec{B} pentru a le separa energetic prin efect Zeeman. Tranzițiile optice între stările $2s_{1/2}$ și $1s_{1/2}$ sunt interzise de regula de selecție (7.39). Prin urmare, singura modalitate de dezexcitare pentru atomii excitați în starea $2s_{1/2}$ este prin ciocnire, ceea ce în experiment se realizează lăsând electronii să cadă pe o foiță de wolfram (W). Electronii care primesc energie de la atomii de hidrogen părăsesc

⁹ Vezi, de exemplu, Ref.[19], Capitolul XV.

suprafața W și închid un circuit electric. Intensitatea curentului măsurat aici este proporțională cu numărul de atomi excitați care lovesc placa W . Pentru a observa structura fină, Lamb și Retherford au trecut fasciculul printr-un câmp de microunde unde se putea petrece excitarea atomilor de pe nivelul $2s_{1/2}$ pe nivelul de structură fină $2p_{3/2}$. Atomii care suferă această tranziție se pot dezexcita optic în starea fundamentală. În consecință, curentul electric în circuitul de detecție (care se datorează indirect atomilor din starea metastabilă $2s_{1/2}$) scade. Astfel, acordând frecvența microundelor s-a putut constata inițial tranziția între nivelele de structură fină $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ la aproximativ $10^4 MHz$. Surprinzător însă, pentru o frecvență de aproximativ 10 ori mai mică, s-a obținut o nouă tranziție inexplicabilă cu formula structurii fine. Este vorba de trecerea atomilor din starea $2s_{1/2}$ în starea $2p_{1/2}$ prin emisie indusă, și dezexcitarea apoi pe starea fundamentală (tranziție acum permisă). Această tranziție a arătat existența ridicării degenerării nivelelor după numărul cuantic l . Astfel, starea cu $n = 2$ și $j = 1/2$ este de fapt despicată în doi termeni spectrali $2s_{1/2}$ (metastabil) și $2p_{1/2}$, termenul al doilea având energia mai mică. În Fig. 7.6 este dată structura liniei H_α a hidrogenului când se ține seama și de despicarea Lamb (*Lamb shift*). Despicarea Lamb a nivelelor de energie este explicată în Electrodinamica cuantică: fluctuațiile câmpului electromagnetic cuantificat acționează statistic asupra electronilor atomici și le provoacă o deplasare a energiei potențiale.

Valoarea determinată experimental pentru despicarea Lamb $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$ este

$$\delta\nu^{(e)} = (1057.77 \pm 0.10) MHz. \quad (7.42)$$

Această valoare a fost comparată cu mare succes cu cea dată de electrodinamică cuantică

$$\delta\nu^{(t)} = (1057.56 \pm 0.10) MHz. \quad (7.43)$$

În felul acesta, experimentele Lamb și colaboratorii au verificat excelent validitatea Electrodinamicii cuantice. Trebuie spus că experimentele de verificare a Electrodinamicii cuantice continuă cu tehnici foarte avansate chiar în domeniul vizibil folosindu-se tranzițiile cu doi fotoni permise între stările $1s$ și $2s$. Astfel s-a reușit măsurarea deplasării Lamb a nivelului fundamental $1s_{1/2}$. Cel mai nou rezultat experimental publicat este [8]

$$\delta\nu^{(e)} = 8172.86(6) MHz, \quad (7.44)$$

care se verifică excelent cu valoarea dată de Electrodinamica cuantică

$$\delta\nu^{(t)} = 8172.83(6) MHz. \quad (7.45)$$

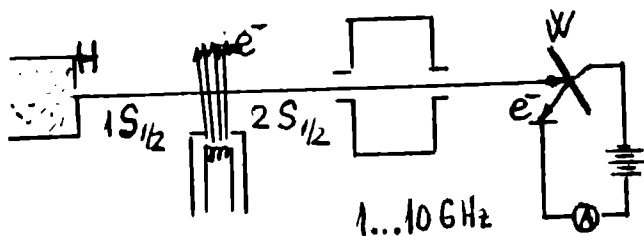


Figura 7.5: Experimentul Lamb și Retherford.

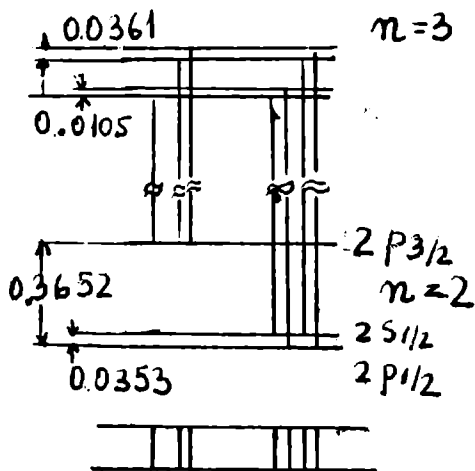


Figura 7.6: Structura liniei H_α cu deplasările Lamb incluse.

Capitolul 8

Atomul în câmp magnetic

8.1 Efectul Zeeman

Când un atom este plasat într-un câmp magnetic omogen aplicat pe direcția z , energia de interacțiune (7.2) poate să ia $2l + 1$ valori. Prin urmare, efectul câmpului este despicarea nivelului atomic în $2l + 1$ subnivele echidistante. Liniile spectrale corespunzând tranzițiilor în care este implicat acest nivel apar și ele despicate. Acest efect a fost prima oară observat de către Zeeman în 1896¹. Efectul Zeeman este o dovadă experimentală directă a cuantificării momentului cinetic. Totuși trebuie subliniat că *efectul Zeeman normal*, adică tocmai cel discutat de noi acum și datorat cuantificării momentului magnetic al mișcării orbitale, poate fi explicat și în teoria clasică prin precesia Larmor. Vezi de exemplu [2], unde se arată cum clasic este prezisă despicarea unei linii într-un triplet cu frecvențele $\omega_0 - \omega_L$, ω_0 , $\omega_0 + \omega_L$ (tripletul Lorentz clasic). Aici ω_0 este frecvența radiației emise în absența câmpului magnetic iar $\omega_L = eB/(2m_0)$ este frecvența precesiei atomului în jurul axei câmpului magnetic (precesia Larmor). Tripletul Lorentz definește efectul Zeeman normal. Experiența arată însă că, pentru cei mai mulți atomi, despicarea liniilor spectrale nu respectă regula acestui triplet. Spectrele sunt mult mai complicate și duc în cele din urmă la concluzia că cele mai multe nivele se despică în câmp magnetic într-un număr par de nivele și nu impar cum este $2l + 1$. Acest efect s-a numit *efect Zeeman anomal*. Necesitatea explicării lui a fost unul din motivele pentru care Stern și Gerlach au pus la punct tehnica măsurării

¹Pieter Zeeman (1865-1943), fizician olandez, laureat al premiului Nobel pentru acest efect în anul 1904.

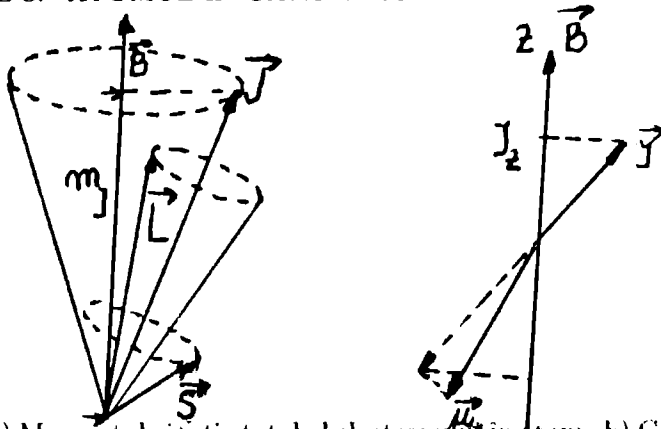


Figura 8.1: a) Momentul cinetic total al electronului în atom. b) Compunerea momentelor magnetice în atom

directe a momentelor magnetice atomice.

Modelul vectorial

Modelul vectorial folosește compunerea vectorială cuantificată a momentelor cinetice în atom ajungând la rezultate rapide și corecte. Astfel, în Fig. 8.1 este arătată compunerea vectorilor \vec{l} și \vec{s} care execută o mișcare de precesie în jurul vectorului rezultat \vec{j} .

Momentul magnetic total al atomului este

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s, \quad (8.1)$$

și, după cum se vede și din Fig. 8.1b, el nu este colinear cu vectorul \vec{j} . Acest lucru se întâmplă din cauza anomaliei magnetice a spinului. Vectorul \vec{j} are o direcție fixă în spațiu, iar $\vec{\mu}_s$ și $\vec{\mu}_l$ execută o mișcare de precesie în jurul său. În timp se păstrează numai componenta momentului magnetic total pe direcția lui \vec{j} , care este observabilă. O vom calcula în continuare, orientându-ne după Fig. 8.1. Avem

$$|\vec{\mu}_j| = |\vec{\mu}_l| \cos(\vec{l}, \vec{j}) + |\vec{\mu}_s| \cos(\vec{s}, \vec{j}), \quad (8.2)$$

unde valorile cosinusului unghiurilor care apar sunt cuantificate. Le calculăm din identitatea

$$\vec{l}^2 = \vec{j}^2 + \vec{s}^2 - 2|\vec{j}||\vec{s}| \cos(\vec{s}, \vec{j}), \quad (8.3)$$

și similara ei obținută cu schimbarea $\vec{l} \rightarrow \vec{s}$ în ecuația de mai sus. Introducând valorile permise pentru \vec{l}^2 , \vec{s}^2 și \vec{j}^2 în Ec. (8.2) obținem

$$|\vec{\mu}_j^{\parallel}| = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B, \quad (8.4)$$

unde am introdus *factorul lui Landé*,

$$g_j \equiv \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2\sqrt{j(j+1)}}. \quad (8.5)$$

Vectorial, Ec. (8.5) devine o relație între operatorii \vec{j} și $\vec{\mu}_j^{\parallel}$

$$\vec{\mu}_j^{\parallel} = -g_j \mu_B \frac{\vec{j}}{\hbar}. \quad (8.6)$$

În consecință, proiecția pe axa z a operatorului $\vec{\mu}_j^{\parallel}$ este

$$\mu_{j,z}^{\parallel} = -g_j \mu_B m_j. \quad (8.7)$$

Factorul lui Landé este 1 în stările pur orbitale ($s = 0$) și 2 în stările S . În general, g_j depinde de toate cele trei numere cuantice j, l, s .

Efectul Zeeman

Avem acum toate cunoștințele necesare ca să înțelegem efectul Zeeman cu ajutorul modelului vectorial. Totuși mai trebuie precizat că în cele ce urmează vom considera câmpuri magnetice suficient de slabe pentru a menține cuplajul vectorilor \vec{s} și \vec{l} . Acest lucru se întâmplă dacă energia de interacțiune spin-orbită este mai puternică decât energia de interacțiune cu câmpul extern B_0 . Numai atunci vectorul sumă \vec{j} este observabilă fizică (precesia vectorilor \vec{s} și \vec{l} se face în jurul lui \vec{j}). Energia de interacțiune între atomul aflat în starea descrisă de numerele cuantice j, l, s și câmpul magnetic de inducție B_0 care este paralel cu axa z este

$$W_{mag} = -\vec{\mu}_j^{\parallel} \cdot \vec{B}_0 = +m_j g_j \mu_B B_0, \quad \text{cu } m_j = -j, -j+1, \dots, +j, \quad (8.8)$$

adică $(2j+1)$ valori. Aici am folosit Ec. (8.7)². Prin urmare despicarea Zeeman (8.8) depinde de *factorul lui Landé*. În cazul hidrogenului sau al

²Aici se vede esența modelului vectorial: cuplajul dintre vectorii \vec{s} și \vec{l} fiind puternic, numai componenta pe direcția lui \vec{j} a momentului magnetic total este observabilă.

atomilor cu un electron de valență, ecuația (8.8) descrie *efectul Zeeman anomal*, adică despicarea nivelului atomic într-un număr *par* de subnivele în prezența câmpului magnetic. Până la introducerea spinului, acest efect nu putea fi explicat și de aceea s-a numit anomal. Cele $2j + 1$ subnivele Zeeman sunt echidistante, separate prin $\Delta W_{m_j} = g_j \mu_B B_0$.

Tranzițiile între nivelele Zeeman în care se despică două nivele atomice E_{n_1} și E_{n_2} se fac cu respectarea aceluiași *reguli de selecție* despre care am vorbit în Capitolul 7.

Un exemplu bine cunoscut de efect Zeeman anomal este despicarea în câmp magnetic a dubletului galben al sodiului. Existența acestui dublet este o manifestare a structurii fine a liniilor, pe care am discutat-o în capitolul anterior. Linia D_1 provine din tranziția ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ iar linia D_2 din tranziția ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$. Aici am folosit notația spectroscopică obișnuită pentru stările cu un anumit l , la care am adăugat *multiplicitatea stării* $2S + 1$ în stânga sus și valoarea numărului cuantic al momentului cinetic total în dreapta jos. Numerele cuantice și factorul Landé pentru termenul spectral ${}^2S_{1/2}$ sunt

$$J = 1/2, L = 0, S = 1/2, g_J = 2, \quad (8.9)$$

pentru termenul spectral ${}^2P_{1/2}$

$$J = 1/2, L = 1, S = 1/2, g_J = 2/3, \quad (8.10)$$

iar pentru ${}^2P_{3/2}$ găsim

$$J = 3/2, L = 1, S = 1/2, g_J = 4/3. \quad (8.11)$$

În Fig. 8.2 este arătată descompunerea Zeeman a fiecărui termen spectral și tranzițiile permise de regulile de selecție (7.40). Linia D_1 se descompune în 4 componente cu frecvențele

$$\nu'_{1,2} = \nu_{10} \pm \frac{2}{3}\nu_L, \quad \nu'_{3,4} = \nu_{10} \pm \frac{4}{3}\nu_L, \quad (8.12)$$

iar linia D_2 în 6 componente cu frecvențele

$$\nu''_{1,2} = \nu_{20} \pm \nu_L, \quad \nu''_{3,4} = \nu_{20} \pm \frac{1}{3}\nu_L, \quad \nu''_{5,6} = \nu_{20} \pm \frac{5}{3}\nu_L, \quad (8.13)$$

unde ν_{10} , ν_{20} sunt frecvențele dubletului în absența câmpului magnetic iar $\nu_L \equiv eB_0/(2m_0)$ este frecvența clasică Larmor.

O proprietate importantă a componentelor Zeeman este *polarizarea lor*. Liniile corespunzătoare regulii de selecție $\Delta m_j = 0$ sunt polarizate linear față de direcția câmpului B_0 (tranziții π), iar cele care respectă $\Delta m_j = \pm 1$ sunt polarizate circular (tranziții σ). În Fig. 8.2 sunt indicate și polarizările pentru fiecare linie în parte.

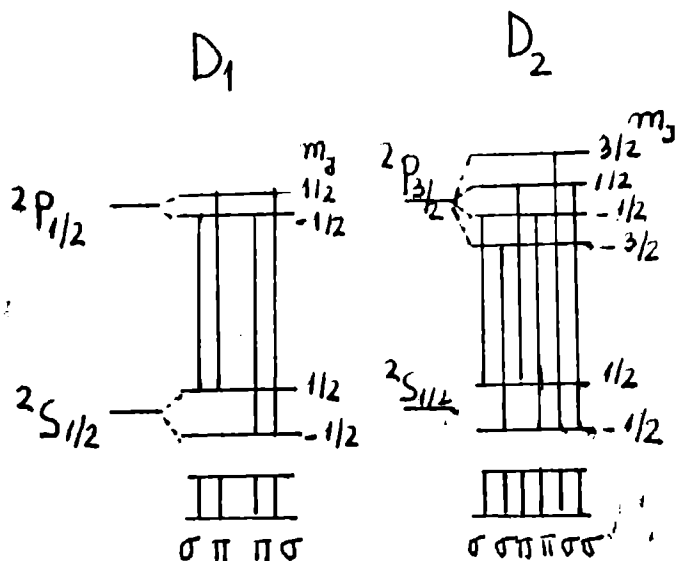


Figura 8.2: Efectul Zeeman pentru dubletul galben al sodiului

Ecuția (8.8) descrie despicarea Zeeman în cazul cel mai general. Ceea ce s-a numit efectul *normal* Zeeman este cazul $g_j = 1$ în această ecuație. Acest caz se întâlnește la atomii cu doi electroni de valență, al căror spin total

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2, \quad (8.14)$$

are mărimea $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$, cu $S = 0, 1$. Stările cu $S = 0$ se despică Zeeman într-un număr impar $(2L+1)$ de nivele echidistante, separate de $\Delta W_M = \mu_B B_0$. Tranzițiile între nivelele Zeeman normale în care se despică două nivele atomice E_{n_1} și E_{n_2} se fac cu respectarea regulilor de selecție cunoscute $\Delta M = 0, \pm 1$, unde M este numărul cuantic magnetic al mișcării orbitale. Obținem liniile Zeeman normale cu frecvențele

$$\nu'_1 = \nu_0, \quad \nu'_{2,3} = \nu_0 \pm \nu_L, \quad (8.15)$$

care coincid cu cele date de previziunea clasică asupra efectului Zeeman. În teoria clasică, toate liniile se despică în *triplețul Lorentz* dat de Ec. (8.15). Radiația cu frecvența ν_1 este polarizată linear (π) iar celelalte două sunt polarizate circular dreapta, respectiv stânga (σ^\pm). Mai trebuie observat că despicarea Zeeman normală nu depinde de nivelul atomic, ci numai de intensitatea câmpului magnetic. Ca să vedem cât de intens trebuie să fie câmpul magnetic pentru ca despicarea Zeeman să fie observabilă față de lărgirea Doppler calculăm raportul

$$\frac{\delta\nu}{B_0} = \frac{e}{4\pi m_0} \approx 1.4 \text{ MHz/Gs}. \quad (8.16)$$

$h(\delta\nu)$ este distanța dintre două subnivele Zeeman normale vecine. Cum lărgirea Doppler este de regulă $\delta\nu_{\text{Doppler}} > 10^3 \text{ MHz}$, vedem din Ec. (8.16) că inducția B_0 trebuie să depășească 10^3 Gs în experimentele Zeeman curente.

Din Fig. 8.2 se vede că indicarea tranzițiilor între subnivele Zeeman corespunzătoare la două linii atomice este destul de intricată. O simplificare a acestor figuri a fost însă adusă de Grotrian prin diagramele sale (*diagrame Grotrian*), în care regulile de selecție care conduc la polarizările discutate mai sus ale liniilor Zeeman sunt evidențiate în dauna prezentării succesiunii complete a nivelelor. Un exemplu de diagramă Grotrian este arătat în Fig. 8.3 pentru cazul când momentul cinetic al stării 2 este $J = 5/2$ iar cel al stării 1 este $J = 3/2$. Este indicată polarizarea fiecărei tranziții permise.

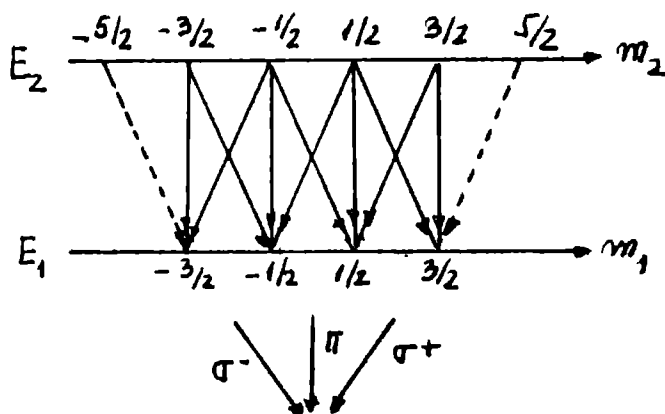


Figura 8.3: Diagramă Grotrian. Momentul cinetic al stării 2 este $J = 5/2$ iar cel al stării 1 este $J = 3/2$.

Efectul Paschen-Back

În câmpuri magnetice intense (pentru care energia de interacțiune este mult mai mare decât interacțiunea spin-orbită), vectorii \vec{s} și \vec{l} pot fi considerați decuplați. Fiecare dintre ei preceesează în jurul câmpului extern în mod independent. Mărimea observabilă este acum suma proiecțiilor vectorilor \vec{s} și \vec{l} pe axa câmpului. Astfel, momentul magnetic observabil este proiecția momentului magnetic total pe direcția câmpului \vec{B}_0 , pe care o alegem axă z . Energia de interacțiune atom-câmp magnetic este

$$W_{m_l, m_s} = (m_l + 2m_s)\mu_B B_0, \quad (8.17)$$

iar regulile de selecție sunt

$$\Delta m_s = 0, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1. \quad (8.18)$$

Cu aceste reguli de selecție, reobținem tripletul Lorentz, ca în cazul efectului Zeeman normal, având și aceleași polarizări. În Fig. 8.4 este arătată despicarea Paschen-Back în același caz al dubletului galben al sodiului pentru a putea fi comparat cu efectul Zeeman anomal din Fig. 8.2.

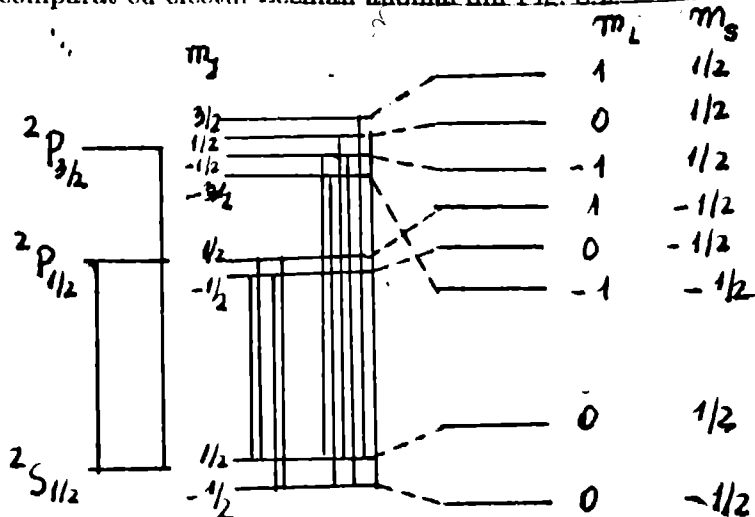


Figura 8.4: Efectul Paschen-Back pentru dubletul galben al sodiului.

8.2 Rezonanța magnetică

Între subnivelele Zeeman ale unui nivel atomic pot avea loc tranziții în prezența unui câmp electromagnetic de frecvență

$$\nu = \frac{W(m+1) - W(m)}{h} = g_j \nu_L, \quad (8.19)$$

unde $\nu_L = eB_0/(4\pi m_0)$ este frecvența Larmor. În afara condiției (8.19) care este de fapt legea conservării energiei, mai trebuie îndeplinită condiția de polarizare circulară a radiației. Aceasta este impusă de regula de selecție $\Delta m = \pm 1$, în fond o expresie a conservării momentului cinetic.

Tranzițiile între subnivelele Zeeman în prezența radiației electromagnetice circular polarizate definesc fenomenul de *rezonanță magnetică*.

Experimentul lui Rabi

Fenomenul de rezonanță magnetică a fost observat pentru prima oară de Rabi³ în anul 1938 prin dirijarea fasciculelor atomice în câmpuri magnetice, după metoda introdusă de Otto Stern. Schema experimentului lui Rabi este dată în Fig. 8.5.

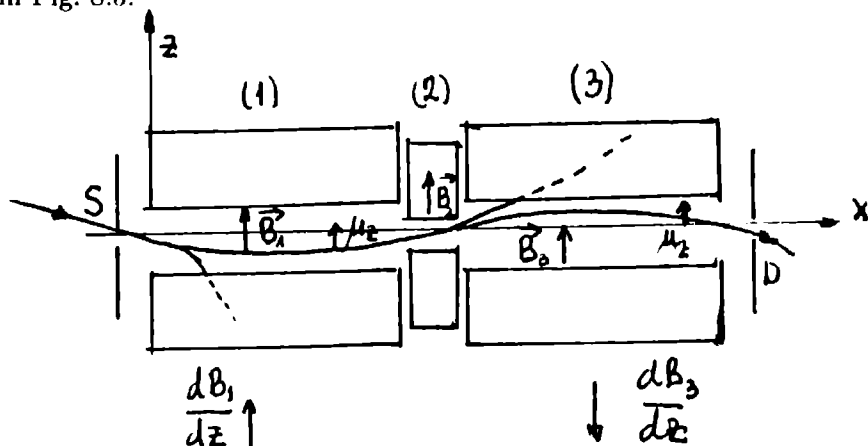


Figura 8.5: Experimentul lui Rabi.

³I. I. Rabi, fizician american. A primit în anul 1944 premiul Nobel pentru descoperirea rezonanței magnetice prin metoda fasciculelor atomice.

Pentru simplificarea descrierii ne interesăm de cazul când atomii din jet au în starea fundamentală momentul cinetic total $J = 1/2$. În câmp magnetic omogen, starea se despică Zeeman în două subnivele. Primul magnet din Fig. 8.5 este de tipul celui folosit de Stern & Gerlach, adică produce un câmp neuniform \vec{B}_1 în sensul pozitiv al axei z . Forța (7.8) desface fasciculul în două componente, după valorile proiecției momentului magnetic pe axa z . Unul din cele două jeturi este deviat în afara dispozitivului, astfel că la ieșirea din câmpul \vec{B}_1 avem un singur jet, în care toți atomii au proiecția momentului magnetic $+\mu_z$. Acest fascicul selectat intră într-un al doilea câmp magnetic \vec{B}_2 omogen pe care îl traversează în linie dreaptă. Un al treilea câmp neomogen \vec{B}_3 având aceeași configurație cu \vec{B}_1 , dar sens contrar, are posibilitatea să selecteze mecanic atomii care eventual au valorile proiecției momentului magnetic diferite între ele. Ies din zona câmpurilor numai atomii care au proiecția pe axa z a momentului magnetic așa cum a fost selectată de primul magnet. Acest lucru se întâmplă indiferent dacă în câmpul \vec{B}_2 atomii suferă sau nu tranziții între subnivelele Zeeman. Cum putem induce aceste tranziții și cum le putem detecta?

Dacă în zona 2 câmpul magnetic este omogen și constant în timp, la ieșirea din dispozitiv vom număra N_0 atomi ⁴. Acest caz corespunde lipsei tranzițiilor între subnivelele Zeeman.

Dacă în zona 2 peste câmpul omogen \vec{B}_2 este suprapus un câmp de microunde a cărui frecvență satisface condiția de rezonanță

$$\nu = g_j \frac{eB_2}{4\pi m_0}, \quad (8.20)$$

precum și condiția de polarizare circulară (σ^{+0} în cazul concret discutat aici când energia crește cu numărul cuantic m), atunci în zona 2 au loc tranziții din starea selectată de magnetul 1 în cealaltă. Totuși, prin construcție, din dispozitiv vor ieși numai atomii cu proiecția $+\mu_z$, dar în număr mai mic, $N_m < N_0$. Rezultă de aici una din cele mai mari reușite ale acestui experiment: este primul experiment prin care se măsoară direct *o probabilitate de tranziție cuantică*:

$$P_t = \frac{N_0 - N_m}{N_0}, \quad (8.21)$$

adică probabilitatea unei tranziții din starea cu $m = 1/2$ în starea cu $m = -1/2$.

⁴De fapt se măsoară grosimea depunerii metalice.

Există două metode de a ajunge la rezonanță impusă de condiția (8.20): cu B_2 fixat și frecvența variabilă sau cu frecvența fixată și cu inducția B_2 variabilă. Acest din urmă caz este ilustrat în Fig. 8.6, unde se vede că la rezonanță numărul de atomi care ajung la detector are un minim N_m .

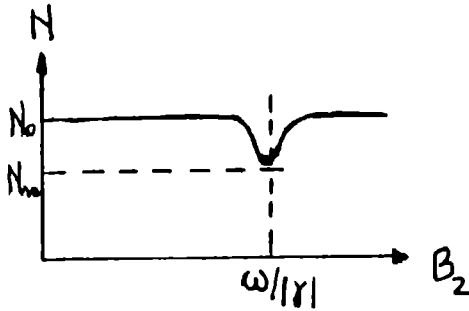


Figura 8.6: Rezonanță magnetică cu frecvența fixă pentru un jet atomic cu $j = 1/2$.

Capitolul 9

Atomi complecși

9.1 Aproximația electronilor independenți

Spre deosebire de modelele teoriei cuantice vechi (Bohr, Bohr-Sommerfeld), care puteau fi aplicate numai hidrogenului, Mecanica cuantică permite studiarea atomilor complecși. Acest lucru se face folosind diferite metode de aproximație, care sunt bine fundamentate în Mecanica cuantică. Pentru atomii cu mai mulți electroni trebuie considerate mai multe feluri de interacțiuni în interiorul atomului:

1. Interacțiunea *electrostatică* între electroni și nucleul considerat punctual
2. Interacțiunea *electrostatică* între electroni
3. Interacțiunea *spin-orbită* pentru fiecare electron în parte
4. Interacțiunea între momentele magnetice de spin ale electronilor (*spin-spin*)
5. Interacțiuni care implică nucleul atomic (de exemplu, interacțiunea între momentele magnetice electronice și momentul magnetic nuclear).

Pentru a înțelege ideile esențiale ale alcătuirii edificiului atomic, luăm în seamă deocamdată numai primele două tipuri de interacțiuni enumerate mai sus. Această aproximație este mai bună pentru atomii cu mulți electroni. Interacțiunile care implică spinul electronilor nu pot fi neglijate în atomii ușori.

9.1.1 Un model de potențial central nonCoulombian

Experiența arată că există atomi care au structura electronică următoare: un electron este situat la o distanță medie de nucleu mai mare decât ceilalți $Z - 1$ a căror distribuție spațială prezintă simetrie sferică (formând un miez destul de inert). Exemple de atomi care pot fi descriși astfel sunt atomii metalelor alcaline. În limbajul teoriei cuantice vechi, orbita electronului exterior poate să cuprindă integral miezul format din nucleul cu sarcina Ze și cei $Z - 1$ electroni interiori și atunci vorbim de o orbită *nepenetrantă*, sau poate să pătrundă în miez, și atunci este o orbită *penetrantă*. În Fig. 9.1 sunt reprezentate cele două cazuri.

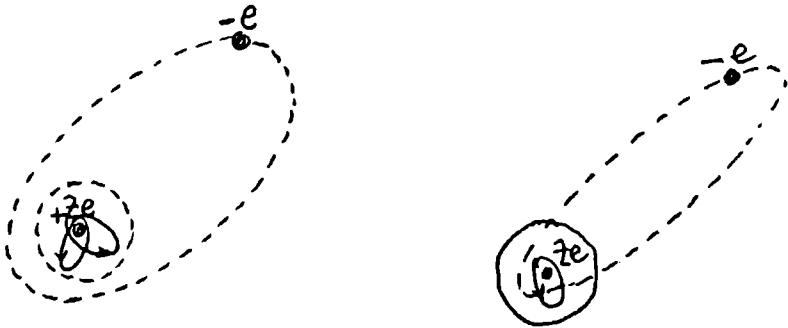


Figura 9.1: Atomul cu un electron exterior. a) Cazul orbitei nepenetrante. b) Cazul orbitei penetrante.

În primul caz, electronul exterior simte atracția Coulombiană a miezului care are sarcina netă $Ze - (Z - 1)e = e$. În cazul al doilea, dacă ρ este raza miezului sferic în care admitem că sunt uniform distribuți cei $Z - 1$ electroni interiori, atunci potențialul electrostatic pe care îl simte electronul este

$$U_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r} + const, \quad r < \rho, \quad (9.1)$$

și

$$U_{ext} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}, \quad r > \rho. \quad (9.2)$$

În Ec. (9.1) am considerat că electronii interiori miezului dau naștere unui potențial mediu constant, care se adaugă potențialului electrostatic al nucleului. Din condiția de continuitate a potențialului pe sfera de rază ρ găsim

$$U_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Ze}{r} + \frac{e}{\rho} - \frac{Ze}{\rho} \right). \quad (9.3)$$

Ceea ce ne interesează în această descriere simplistă este forma potențialului, Ec. (9.3) și Ec. (9.2). Putem scrie energia potențială

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{b}{r} \right) \equiv \frac{C}{r} \left(1 + \frac{b}{r} \right). \quad (9.4)$$

La distanțe mari de nucleu această energie se comportă ca $-e^2/r$. b este un parametru pozitiv care poate fi ales astfel încât la distanțe mici comportarea energiei potențiale să fie de forma $-Ze^2/r$, în concordanță cu Ec. (9.3) și Ec. (9.2). Ecuația radială (6.57) scrisă pentru atomul de hidrogen se modifică astfel

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} + \frac{C}{r} \left(1 + \frac{b}{r} \right) \right] R(r) = ER(r), \quad (9.5)$$

sau echivalent

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0} + Cb \right) + \frac{C}{r} \right] R(r) = ER(r). \quad (9.6)$$

Dacă punem

$$l^*(l^* + 1) \equiv l(l+1) + \frac{2m_0}{\hbar^2} Cb, \quad C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad (9.7)$$

Ec. (9.6) este de același tip cu Ec. (6.57) dar cu substituția $l \rightarrow l^*$, unde $l^* < l$ nu este număr întreg. Corespunzător, nivelele de energie se modifică față de nivelele Bohr, fiind acum

$$E_{nl} = -\frac{R_H hc}{n^{*2}}, \quad n^* \equiv n - (l - l^*). \quad (9.8)$$

n^* este numărul cuantic efectiv iar diferența

$$l - l^* \approx \frac{-2m_0 Cb}{(2l+1)\hbar^2}, \quad (9.9)$$

depinde de raza primei orbite Bohr, $r_1 = \epsilon_0 \hbar^2 / (e^2 m_0 \pi)$. Prin urmare, nivelele de energie în acest potențial nonCoulombian depind de numerele cuantice n și l

$$E_{nl} = - \frac{R_H hc}{\{n - b/[r_1(l + 1/2)]\}^2} \quad (9.10)$$

La o valoare fixată a numărului cuantic principal n , energia crește cu numărul cuantic l , observație care ne va ajuta mai târziu să construim păturile atomice.

9.1.2 Atomul cu Z electroni

Hamiltonianul sistemului cu Z electroni în care se manifestă numai interacțiuni electrostatice este

$$H = \sum_j \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_j - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_{k>j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{jk}} \right], \quad (9.11)$$

unde r_j este distanța electronului j la nucleu iar r_{jk} este distanța între electronii j și k . Problema cu valori proprii pentru Hamiltonianul (9.11) nu se poate rezolva exact (este o problemă cu $Z + 1$ corpuri) și prin urmare trebuie să recurgem la aproximații care să ne ducă eventual la soluții numerice. Cea mai simplă aproximație este următoarea: fiecare electron se mișcă independent de ceilalți într-un câmp de forțe central $W(r_j)$. Cine este acest câmp? Este rezultatul acțiunii celorlalți electroni și a nucleului asupra electronului j . El trebuie "ghicit" astfel încât rezultatul folosirii lui să fie apropiat de rezultatul experimental. Ecuația Schrödinger în această situație se scrie

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z), \quad \text{cu } H = \sum_j H_j, \quad (9.12)$$

unde

$$H_j = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_j + W(r_j), \quad (9.13)$$

este Hamiltonianul *uniparticulă*. Funcțiile lui proprii $\Psi_{N_j}(\vec{r}_j)$ sunt numite *funcții uniparticulă*. Soluția Ec. (9.12) se poate scrie cu metoda separării variabilelor sub forma unui produs de funcții uniparticulă

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \Psi_{N_1}(\vec{r}_1) \Psi_{N_2}(\vec{r}_2) \cdots \Psi_{N_Z}(\vec{r}_Z), \quad (9.14)$$

iar energia E este suma energiilor uniparticulă

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_Z. \quad (9.15)$$

N_j este ansamblul numerelor cuantice pe care le are starea unielectronică j .

Încercând să explice completarea tabelului periodic al elementelor în anul 1925 cu noua teorie a Mecanicii cuantice, Pauli¹ a ajuns să formuleze principiul potrivit căruia stările unielelectronice în atom sunt descrise de seturi de numere cuantice diferite între ele. Altfel spus: doi electroni nu pot ocupa aceeași stare cuantică în atom. Mai târziu s-a demonstrat că acest principiu este caracteristic sistemelor de particule identice care au spinul semiîntreg (*fermioni*). Respectarea principiului lui Pauli se face însă numai dacă funcția de stare a sistemului este antisimetrică la schimbarea a două particule (aici electroni) între ele. Prin urmare, vom scrie soluția Ec. (9.12) sub forma unui *determinant Slater*

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \frac{1}{Z!} \begin{vmatrix} \Psi_{N_1}(\vec{r}_1) & \Psi_{N_1}(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{N_1}(\vec{r}_Z) \\ \Psi_{N_2}(\vec{r}_1) & \Psi_{N_2}(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{N_2}(\vec{r}_Z) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_Z}(\vec{r}_1) & \Psi_{N_Z}(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_{N_Z}(\vec{r}_Z) \end{vmatrix} \quad (9.16)$$

În adevăr, dacă în determinantul de mai sus facem interschimbarea $\vec{r}_j \longleftrightarrow \vec{r}_k$ semnul determinantului se schimbă, adică funcția de stare este antisimetrică. De asemenea, determinantul se anulează dacă $N_j \equiv N_k$ deoarece are două linii identice. Principiul lui Pauli este astfel respectat: doi electroni nu pot fi descriși de același set de numere cuantice.

Am arătat anterior că într-un câmp de forțe central funcțiile uniparticulă depind de trei numere cuantice n, l, m_l , în timp ce valorile proprii depind de numerele cuantice n, l . Exemplul pe care l-am discutat la începutul capitoului pentru atomii cu un electron de valență care se mișcă în potențialul mediu creat de nucleu și de electronii de pe nivele interioare (electronii miezului) ne conduce la o constatare care este în concordanță cu datele experimentale: pentru o valoare fixată a lui n , energia este funcție crescătoare de l . Se poate astfel întâmpla ca nivele cu l înalt să aibă energia $E_{n,l}$ comparabilă sau chiar mai mare decât $E_{n',l'}$, unde $n' > n$ și $l' < l$. Existența spinului electronic poate fi inclusă în acest model simplificat adăugând celor trei numere cuantice n, l, m_l numărul cuantic m_s al proiecției spinului pe axa z . Cum acest

¹Wolfgang Pauli (1900-1958), celebru fizician austriac. I-a fost acordat în anul 1945 premiul Nobel pentru descoperirea acestui principiu.

număr ia două valori, în felul acesta ordinul de degenerare a nivelelor crește de două ori. Putem acum să explicăm completarea tabelului periodic al elementelor, operațiune care l-a condus pe Pauli la enunțarea celebrului său principiu.

9.2 Modelul în pături al atomului

9.2.1 Completarea tabelului periodic

Prima consecință a principiului lui Pauli este limitarea numărului de electroni care pot avea aceeași energie. Admițând că nivelele de energie depind de n și l găsim că:

1. Numărul maxim de electroni care au simultan aceleași numere cuantice n și l formează o *subpătură*. Acest număr este egal evident cu numărul proiecțiilor distincte m_l și m_s , adică

$$g_l = 2(2l + 1). \quad (9.17)$$

În subpături electronii sunt caracterizați de notațiile spectroscopice s, p, d, f, \dots .

2. Numărul maxim de electroni care au același n este egal cu ordinul de degenerare (6.61) a nivelelor atomului de hidrogen la care adăugăm și contribuția spinului,

$$g_n = 2n^2. \quad (9.18)$$

În principiu, toți electronii care au același n formează o *pătură*. Am spus în principiu deoarece din cauza creșterii energiei cu l se poate întâmpla ca un nivel cu $n \geq 3$ să aibă energia mai mică decât un nivel cu $n' > n$. Atunci este mai important să definim păturile ca având toți electronii cu energii apropiate între ele.

Pentru a determina configurația electronică a stării fundamentale a unui atom (adică să atribuim fiecărui electron numere cuantice) vom plasa cei Z electroni pe stări uniparticulă în ordinea crescătoare a energiei și cu respectarea principiului lui Pauli. Din motive istorice, păturile se notează cu literele mari $K, L, M, N, O, P \dots$. Numai primele două pături K și L corespund strict unei valori a numărului cuantic principal ($n = 1$ și respectiv $n = 2$). În celelalte cazuri păturile se construiesc din subpături de energii

apropiate. Tabelul de mai jos dă ordinea de ocupare a subpăturilor care alcătuiesc diferitele pături și care este de fapt ordinea de ocupare a tabelului periodic al elementelor. Păturile corespund perioadelor. Ele sunt scrise în prima coloană. Configurațiile electronice ale elementelor din perioade sunt scrise în coloana a doua. Numărul total de electroni dintr-o pătură completă apare în coloana următoare. Acest număr este egal cu numărul elementelor dintr-o perioadă. Coloana următoare prezintă *numerele magice atomice* adică acele valori ale lui Z pentru care configurația electronică este formată din pături complete. Elementele care au Z magic sunt deosebit de stabile chimic și se numesc gaze inerte (nobile). Ele sunt scrise în ultima coloană.

Pătura	Configurația	Z pătură	Z magic	Element
K	$1s^2$	2	2	He
L	$2s^2 2p^6$	8	10	Ne
M	$3s^2 3p^6$	8	18	Ar
N	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	18	36	Kr
O	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	18	54	Xe
P	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	32	86	Rn
Q	$7s^2 6d 5f$	*	*	*

Cu perioada N încep să se completeze subpăturile d care conțin 10 elemente. Elementele chimice corespunzătoare se numesc *elemente de tranziție*. Există trei serii de elemente de tranziție:

-3d de la $Z = 21$ la $Z = 30$ în perioada IV (N)

-4d de la $Z = 39$ la $Z = 48$ în perioada V (O)

-5d de la $Z = 71$ la $Z = 80$ în perioada VI (P)

Cele 14 elemente din perioada VI (P) care completează subpătura $4f$ de la $Z = 57$ la $Z = 70$ formează grupa *pământurilor rare*, care după numele elementului cu $Z = 57$, lantanu, se mai numește și grupa lantanidelor. Acest lucru nu este întâmplător: toate aceste elemente au proprietăți chim-

ice asemănătoare și de aceea în tabelul periodic ele sunt așezate în aceeași căsuță.

În sfârșit, cu elementul franciu, $Z = 87$, începe perioada VII(Q) care conține numai 18 elemente naturale, ultimele 16 având incomplete subpăturile $6d$ și $5f$. De notat că toate elementele de după uraniu, $Z \geq 92$ sunt puternic radioactive. Pe ultimele coloane corespunzătoare păturii Q am pus stelute pentru a arăta că pătura este incompletă.

Deosebit de sugestivă este analiza potențialelor de ionizare a atomilor. Am văzut în Capitolul 2 că încă de la începutul acestui secol s-au dezvoltat metode pentru determinarea potențialelor de ionizare (Lenard 1902) și a celor de excitare (Franck și Hertz 1913). Există acum date precise pentru toate speciile atomice. În Figs. 9.2 și 9.3 am reprezentat cu datele din Ref.[7], pag. 322, dependența potențialului de ionizare de numărul atomic în zona $Z : 1 - 88$.

Metalele alcaline Li, Na, K, Rb, Cs , care au un singur electron în ultima pătură a configurației lor electronice, au cele mai scăzute valori ale potențialului de ionizare și sunt chimic monovalente.

Atomii halogenilor (F, Cl, Br, I) sunt de asemenea monovalenți: un singur electron le lipsește pentru a completa o subpătură exterioară p . Halogenii au o mare afinitate electronică în reacțiile chimice. Dimpotrivă, gazele nobile He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn , care au configurații de pături complete, au potențiale de ionizare foarte ridicate.

Pământurile rare au subpătura exterioară $6s$ completă dar au subpătura interioară $4f$ incompletă, au proprietăți chimice asemănătoare. Ele au spectre optice cu linii înguste, ceea ce le face foarte potrivite ca medii active laser.

9.2.2 Configurații atomice în starea fundamentală

Problema importantă la care ne referim în continuare este felul în care se compun momentele cinetice electronice în atom. Analiza spectrelor optice pentru elementele ușoare arată că are loc *cuplajul LS* adică sunt observabile următoarele sume

$$\vec{L} = \sum_k \vec{l}_k, \quad m_L = \sum_k (m_l)_k, \quad (9.19)$$

$$\vec{S} = \sum_k \vec{s}_k, \quad m_S = \sum_k (m_s)_k. \quad (9.20)$$

Momentul cinetic total al atomului este

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}; \text{ cu } m_J = m_L + m_S. \quad (9.21)$$

De aici rezultă o concluzie importantă: *momentul cinetic al unei subpături complete este nul*. În adevăr, pentru o subpătură completă avem succesiv

$$m_L = \sum_k (m_l)_k = 0, \quad m_S = \sum_k (m_s)_k = 0, \quad \rightarrow m_J = 0, \quad \vec{J} = \vec{0}. \quad (9.22)$$

O subpătură completă va avea deci simetrie sferică. În plus, momentul cinetic al stării fundamentale va fi determinat numai de starea electronilor din subpăturile incomplete.

Să luăm câteva exemple.

Atomii metalelor alcaline au toate în exterior un electron în stare *s*, care urmează unor *pături complete*. Acest miez interior este un ecran eficace pentru sarcina nucleară, și în consecință electronul optic este slab legat. Ca și în cazul hidrogenului, starea fundamentală a atomilor alcalini este descrisă de termenul spectral ${}^2S_{1/2}$ ($L = 0, S = 1/2, J = 1/2$).

Aceiași termen caracterizează însă și starea fundamentală a atomilor cu un electron *s* exterior care urmează unei *subpături d complete*: *Cu, Ag, Au*. Cum probabilitățile de localizare ale electronilor din stări *d* sunt nenule la distanță mare de nucleu, subpătura completă *d* nu este un ecran eficace pentru electronul exterior. Prin urmare aceste metale au potențiale de ionizare destul de mari, așa cum se vede și din Figs. 9.2 și 9.3.

Toate gazele nobile au termenul spectral în starea fundamentală 1S_0 ($S = 0, L = 0, J = 0$). Aceiași termen spectral caracterizează starea fundamentală a speciilor atomice care au o structură de subpături complete. Astfel sunt elementele care în exterior au doi electroni *s*: *Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Y, Hg*.

Starea fundamentală pentru elementele cu un electron *p* în exterior dar cu celelalte subpături complete este ${}^2P_{1/2}$: *B, Al, Ga, In, Tl*. Numerele cuantice fiind aici $L = 1, S = 1/2, J = 1/2$, înseamnă că spinul și momentul cinetic orbital sunt antiparaleli.

Atomii care au în exterior doi electroni *p* au termenul fundamental 3P_0 ($L = 1, S = 1, J = 0$): *C, Ge, Sn, Pb*. Cei doi electroni *p* ai carbonului de exemplu au spinii paraleli.

La fel sunt spinii pentru cazul a trei electroni *p* exteriori astfel încât $S = 3/2$. Termenul spectral fundamental este ${}^4S_{3/2}$ ($L = 0, S = 3/2, J = 3/2$): *P, As, Sb, Bi*.

Halogenii F, Cl, Br, I , au 5 electroni p pe subpătura exterioară. Termenul lor fundamental este ${}^2P_{3/2}$, ceea ce indică alinierea dintre spin și momentul cinetic orbital.

Toate exemplele de mai sus se referă la atomi cu *electroni exteriori echivalenți* adică electroni cu aceleași numere cuantice n și l . Pentru a afla termenul spectral fundamental trebuie să găsim mai întâi configurațiile care rezultă aplicând regula de compunere a momentelor cinetice \vec{L} și \vec{S} , și care respectă principiul lui Pauli.

După aflarea configurațiilor posibile termenul spectral al stării fundamentale se află cu *regulile lui Hund*:

- Păturile și subpăturile complete nu contribuie la momentele cinetice \vec{L} și \vec{S} ale atomului.
- Electronii exteriori care au același l într-o subpătură incompletă (*electroni echivalenți*) sunt plasați astfel încât spinul total S să fie maxim. Astfel stările triplet au energia mai mică decât cele singlet.
- Dacă mai mulți termeni spectrali au multiplicitate maximă, principiul lui Pauli impune ca L să fie maxim în starea de energie minimă.
- Dacă interacțiunea spin-orbită este luată în considerare, în subpăturile pline mai puțin de jumătate, termenul spectral cu J minim are energia cea mai mică; în subpăturile pline mai mult de jumătate termenul spectral fundamental are J maxim.

Cel mai simplu caz este cel cu doi electroni echivalenți p . Numerele cuantice posibile cu regula de compunere a momentelor cinetice sunt $L = 0, 1, 2; S = 0, 1; J = 0, 1, 2, 3$. Este evident de la bun început că în stările cu $J = 3, L = 2, S = 1$ cei doi electroni ar avea aceleași numere cuantice, deci aceste stări sunt interzise. Singurele configurații posibile sunt ${}^1S_0, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1D_2$. Cu regulile lui Hund, termenii 3P au energiile cele mai mici iar dintre ei termenul cu $J = 0$ este termenul fundamental.

Un alt exemplu este cazul a trei electroni p . Numerele cuantice posibile cu regula de compunere a momentelor cinetice sunt $L = 0, 1, 2, 3; S = 1/2, 3/2; J = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$. În stările cu $J = 9/2, L = 3, S = 3/2$ cei trei electroni ar avea aceleași numere cuantice, deci aceste stări sunt interzise. Interzise sunt și stările cu $L = 2, S = 3/2$, când doi dintre electroni ar avea aceleași numere cuantice. Singurele configurații posibile sunt ${}^4S, {}^2P, {}^2D$. Cu regulile lui Hund, termenul fundamental este ${}^4S_{3/2}$.

Oxigenul are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^4$. Termenii spectrali care respectă principiul lui Pauli sunt $^1S, ^3P, ^1D$, ca și în cazul atomilor cu doi electroni p exteriori. Aplicăm regulile lui Hund: termenul fundamental este unul din cei trei termeni 3P , dar conform ultimei reguli J trebuie să fie *maxim* deci este 3P_2 .

În final facem observația că există atomi care au electroni exteriori ce fac parte din subpături diferite (au n și chiar l diferite). Acestora principiul lui Pauli nu le mai impune nici o restricție, fiind respectat automat. Configurațiile posibile se obțin componând momentele cinetice. Asemenea situații întâlnim la elementele de tranziție care au subpăturile $4d$ și $5s$ incomplete.

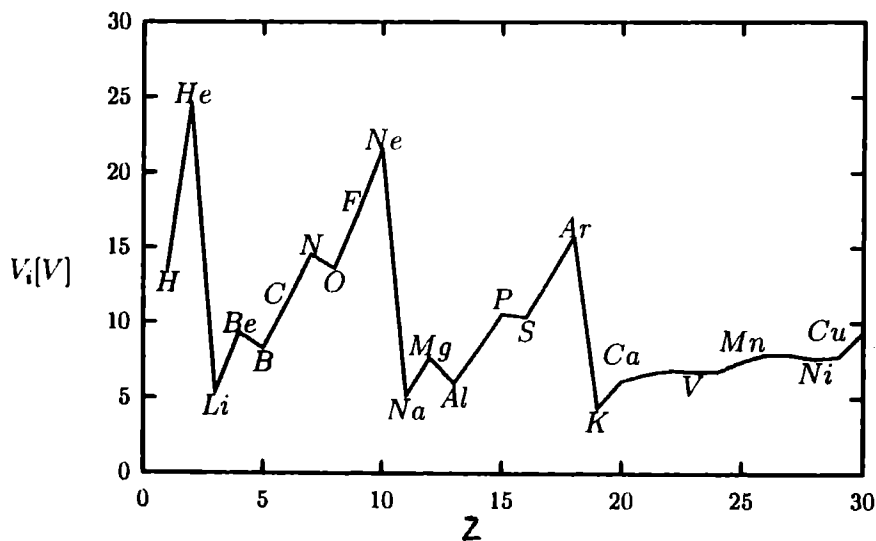


Figura 9.2: Curba potențialelor de ionizare pentru $Z \leq 30$.

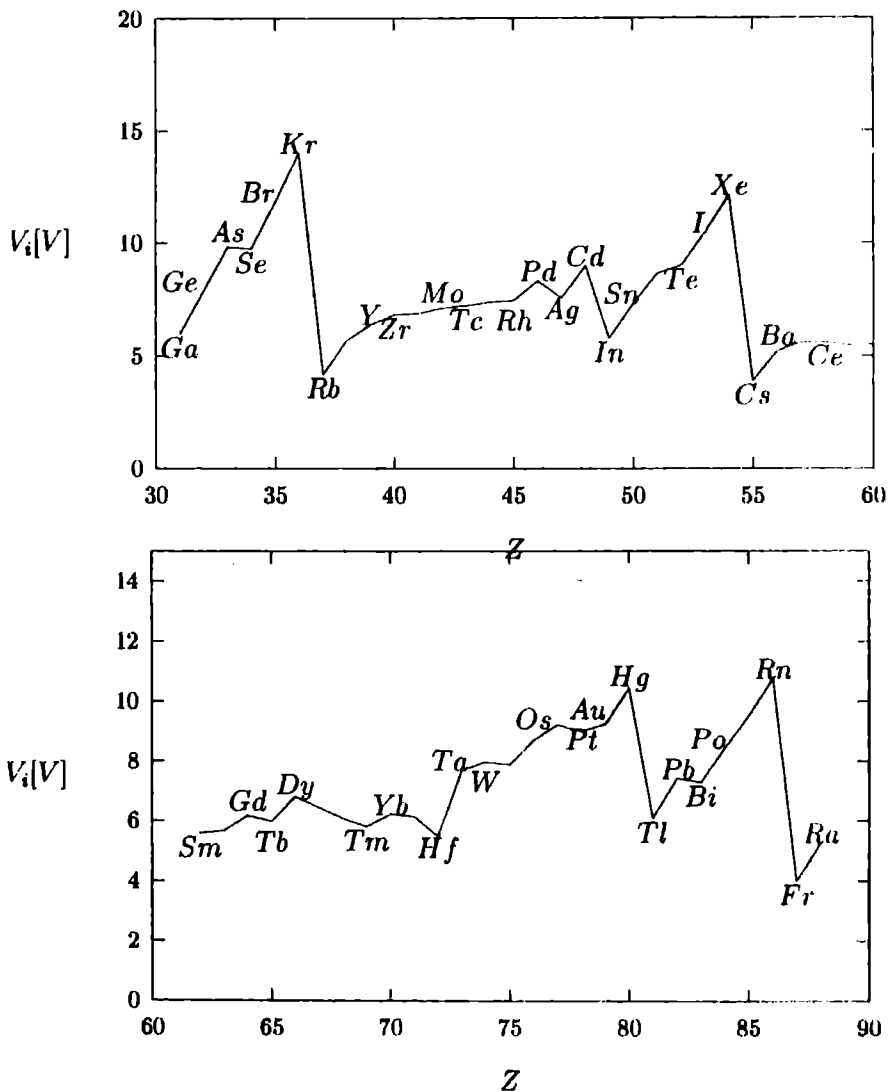


Figura 9.3: Curba potențialelor de ionizare pentru $Z : 31 - 88$.

Capitolul 10

Spectroscopia atomilor cu un electron de valență

Cele mai simple spectre ale atomilor cu $Z > 1$ sunt spectrele atomilor alcalini. Aceștia au un singur electron exterior slab legat, (*electronul de valență*), ceilalți $Z - 1$ aflându-se în pături complete. Electronii din păturile interioare sunt apropiați de nucleu și sunt mult mai puternic legați decât electronul de valență. Acest lucru se poate constata din tabelul de mai jos unde dăm energia de ionizare a unor atomi alcalini prin comparație cu energia necesară ionizării duble, triple, sau cadruple a ionilor rămași ¹.

Atom	E_{ion1} (eV) (primul electron)	E_{ion2} (eV) (al doilea electron)	E_{ion3} (eV) (al treilea electron)	E_{ion4} (eV) (al patrulea electron)
${}_3Li$	5.4	75	122	-
${}_{11}Na$	5.14	47.3	71.7	98.9
${}_{19}K$	4.3	31.7	45.5	60.6

Energia necesară ionizării multiple este cu ordine de mărime mai mare decât cea necesară înlăturării electronului de valență. Prin urmare păturile complete, care conform modelului expus în Capitolul 9, au moment cinetic total nul sunt stabile și au simetrie aproape sferică. Datele experimentale arată că, fără a se considera structura fină, nivelele de energie ale atomilor alcalini depind, spre deosebire de nivelele Bohr ale atomilor hidrogenoizi, și de numărul cuantic l . În definitiv, modelul de potențial nonCoulombian

¹Datele sunt luate din monografia [7].

expus în Sec. 9.1.2 ne ajută să înțelegem această dependență. Acolo am luat în considerare ecranarea nucleului de către electronii interiori care sunt așezați în pături cu simetrie sferică. Am găsit nivelele de energie modificate față de ale unui atom hidrogenoid cu același Z

$$E_{nl} = -\frac{Z^2 R_H h c}{n^{*2}}. \quad (10.1)$$

n^* este numărul cuantic *efectiv*, care în general nu este întreg. Calculul din Sec. 9.1.2 arată, și în general experiența confirmă, că $n^* < n$ și că n^* depinde de numerele cuantice n și l . Diferența $\Delta(n, l) = n - n^*$ se numește *defect cuantic*. Valorile defectului cuantic se determină experimental. Rezultatele obținute din calcule făcute cu metode de aproximație în Mecanica cuantică sunt în general conforme cu datele experimentale. O scriere alternativă a nivelelor electronului de valență pune în evidență fenomenul de ecranare prin intermediul constantelor empirice de ecranare care depind de numerele cuantice n și l ,

$$E_{nl} = -\frac{(Z - \sigma_{nl})^2 R_H h c}{n^2}. \quad (10.2)$$

Astfel, în tabelul de mai jos prezentăm caracteristicile de ecranare a electronului exterior exprimate în ecuațiile (10.1) și (10.2), în starea fundamentală a 5 metale alcaline ².

Atom	Simbol	Z	n_0	$\sigma_{n_0 0}$	n^*	Δ	$E_{ion}(eV)$
Litiu	<i>Li</i>	3	2	1.74	1.59	0.41	5.39
Sodiu	<i>Na</i>	11	3	9.16	1.63	1.37	5.14
Potasiu	<i>K</i>	19	4	16.75	1.77	2.23	4.34
Rubidiu	<i>Rb</i>	37	5	34.25	1.80	3.20	4.18
Cesiu	<i>Cs</i>	55	6	51.88	1.87	4.13	3.89

Pentru a vedea dependența constantelor de ecranare de numerele cuantice n și l , în tabelul următor dăm valorile defectului cuantic în câteva stări ale atomului de sodiu ³.

²Datele sunt luate din monografia [5].

³Datele sunt luate din monografia [7].

l	Termen spectral	$n = 3$	4	5	6
0	S	1.373	1.357	1.352	1.349
1	P	0.883	0.867	0.862	0.859
2	D	0.010	0.011	0.013	0.011
3	F	-	0.000	-0.001	-0.008

Tabelul arată slaba dependență de n a defectului cuantic și scăderea lui o dată cu creșterea lui l . Altfel spus electronii s sunt cel mai puternic ecranati. Reamintim (Capitolul 9) că starea fundamentală a atomului de sodiu este $3^2S_{1/2}$. De altfel, în Fig. 10.1 este dată diagrama Grotrian a atomului de sodiu. Acesta are două păaturi complete; diagrama este schema de nivele corespunzătoare electronului optic. Ea conține toți termenii spectrali cu energii distincte care depind de cele trei numere cuantice n, j, l . Degenerarea după l este ridicată de interacțiunea electrostatică cu miezul format de cele două păaturi complete, iar degenerarea după j este ridicată de interacțiunile ce produc structura fină a liniilor. Prin analogie cu formula care descrie structura fină a liniilor hidrogenului putem scrie, ținând seama și de ecranarea produsă de păturile interioare,

$$E_{njl} = -\frac{Z^2 R_H hc}{n^2} + \frac{\alpha^2 (Z - S'_n)^4 R_H hc}{n^3} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + 1/2} \right]. \quad (10.3)$$

În Ec. (10.3), constanta de ecranare S'_n care intervine în corecția de structură fină depinde slab de numărul cuantic l . Structura spectrelor alcalinelor este una de dubleți datorită corecției de structură fină, care devine importantă o dată cu creșterea numărului atomic Z . Regulile de selecție care guvernează tranzițiile între nivelele alcalinelor sunt

$$\Delta l = \pm 1. \quad (10.4)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (10.5)$$

În general, aceste tranziții pot fi clasificate în câteva serii importante. Fie n_0 numărul cuantic principal al stării fundamentale ($n_0 = 2$ pentru Li , $n_0 = 3$ pentru Na , $n_0 = 4$ pentru K etc). Astfel:

-*seria principală* cuprinde tranzițiile între nivelul inferior n_0S care este nivelul fundamental, și nivelele superioare admise de regula de selecție (10.4), adică nP , unde $n \geq n_0$.

-*seria fină (a doua serie secundară)* cuprinde tranzițiile între nivelul inferior n_0P și o parte din nivelele superioare admise de regula de selecție (10.4), adică nS , unde $n > n_0$.

-*seria difuză (prima serie secundară)* cuprinde tranzițiile între nivelul inferior n_0P și restul nivelelor superioare admise de regula de selecție (10.4), adică nD , unde $n \geq n_0$.

-*seria fundamentală (Bergmann)* cuprinde tranzițiile între nivelul inferior n_0D și o parte din nivelele superioare admise de regula de selecție (10.4), adică n_0F , unde $n > n_0$.

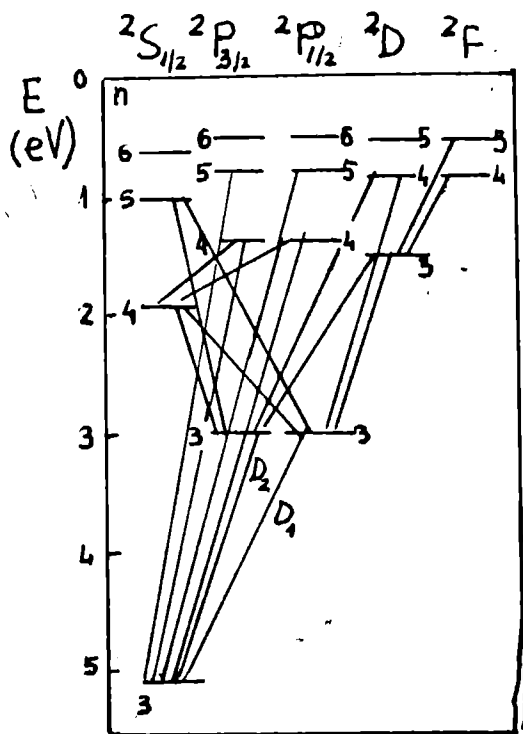


Figura 10.1: Diagrama Grotrian pentru atomul de Na

Capitolul 11

Spectre de raze X

Radiația X este de natură electromagnetică și are lungimea de undă cuprinsă în intervalul $0.1 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$. Acest domeniu al lungimilor de undă corespunde unui domeniu de energii $1-100 \text{ KeV}$. În continuare aplicăm modelul în pături al atomului pentru a înțelege spectrele de raze X . Istoric vorbind, lucrurile s-au petrecut invers, adică analiza spectrelor de raze X a fost unul din argumentele experimentale ale modelului în pături.

11.1 Spectrele de emisie X

Razele X au fost descoperite în anul 1895 de către Röntgen ¹. Ele apar într-un tub de sticlă vidat în care se găsesc doi electrozi. Vezi Fig. 11.1a. Catodul K emite electroni prin efect termoelectronic. Diferența mare de potențial între catod și anodul P (de ordinul a mii de volți), face impactul electronilor pe anod foarte puternic. O radiație penetrantă, numită de către Röntgen *radiație X* este emisă de suprafața anodului. Multă vreme, singura modalitate de a detecta aceste radiații invizibile a fost impresiunea plăcii fotografice. Mai târziu a fost dezvoltată o tehnică întreagă de măsurare a energiei razelor X prin spectrometria cu cristale (monocristale și policristale). Mai nou, pentru detecția și măsurarea energiei razelor X se folosesc detectorii cu semiconductori.

Spectrul de emisie X reprezintă repartiția după frecvențe a intensității radiațiilor X emise de anodul tubului Röntgen. Forma spectrului este arătată

¹Wilhelm K. Röntgen (1845-1923), fizician german. A primit premiul Nobel pentru Fizică în anul 1901.

în Fig. 11.1b. El este o suprapunere între un spectru continuu și un spectru de linii. Cele două spectre au origini complet diferite.

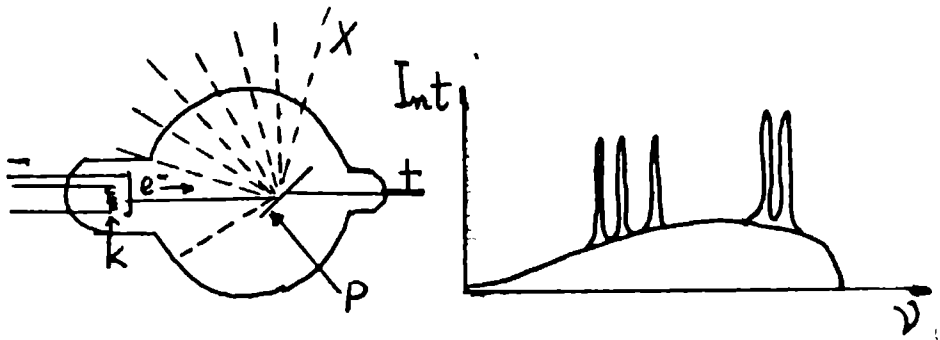


Figura 11.1: a) Tubul de raze X. b) Spectrul de emisie X

11.1.1 Spectrul continuu de raze X

Dacă tensiunea de accelerare în tub nu este prea mare, apare numai spectrul continuu. În Fig. 11.2 este dată dependența spectrului X continuu de Z -ul materialului din care este făcut anodul (a), și felul cum depinde forma spectrului de potențialul de accelerare (b). Înălțimea curbei crește cu Z dacă potențialul de accelerare este constant, dar forma spectrului variază puțin cu Z . Este important de observat că există o frecvență maximă (de prag) în spectru, care nu depinde de materialul din care este făcut anticatodul. În schimb, după cum se vede în Fig. 11.2(b), frecvența de prag crește cu potențialul de accelerare.

Existența spectrului continuu X este conformă cu teoria clasică a radiației electromagnetice și se explică astfel: electronii accelerați în tub sub acțiunea potențialului V suferă o puternică frânare atunci când pătrund în anod (anticatod). Conform teoriei clasice a radiației, o particulă încărcată în mișcare accelerată emite radiație electromagnetică. Astfel, electronii frânați în anod emit radiație numită *radiație de frânare sau Bremsstrahlung* având frecvența cuprinsă între 0 și o frecvență maximă dată de legea conservării energiei în

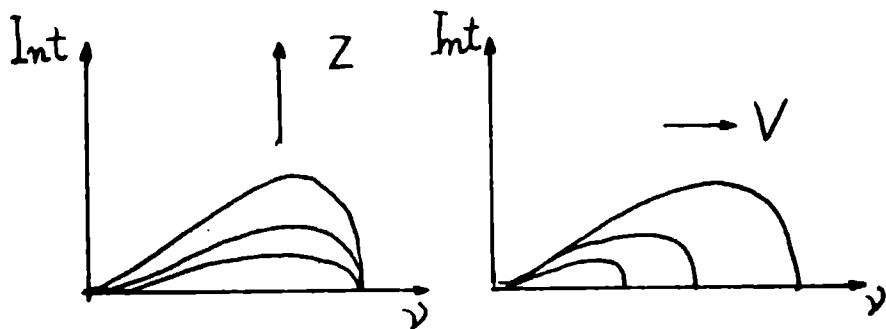


Figura 11.2: a) Spectrul continuu în funcție de Z , care crește în sensul arătat de săgeată. b) Spectrul continuu pentru diferite valori ale potențialului de accelerare în tub.

procesul prin care electronul își pierde întreaga energie cinetică,

$$h\nu_{max} = \frac{1}{2}mv^2 = eV. \quad (11.1)$$

În rest, electronul pierde o parte mai mică din energia sa cinetică, astfel că, totalizând actele individuale de interacțiune (un electron emite un singur foton), găsim spectrul continuu X . Trebuie subliniat că, în general, măsurarea frecvenței maxime a spectrului continuu X este una dintre cele mai precise metode experimentale de determinare a raportului h/e .

11.1.2 Spectrul X caracteristic (de linii)

Spectrul de linii care apare în tubul Röntgen suprapus peste spectrul continuu are o structură simplă și este caracteristic materialului din care este confecționat anticatodul. Nu numai frânarea electronilor în tubul Röntgen generează un spectru de linii, ci și *fluorescența de raze X*: prin iradierea unui material cu radiație X de frecvență bine determinată acesta devine o sursă de raze X secundare. Spectrul de linii emis prin fluorescență este identic cu cel obținut în tubul Röntgen bombardând aceeași substanță cu electroni. Frecvențele razelor X caracteristice sunt independente de potențialul de accelerare a electronilor în tub sau de frecvența radiației X care produce fluorescența, fiind o proprietate intrinsecă a atomului emitor.

Spectrele de raze X prezintă două însușiri care le deosebesc de spectrele optice. Cum am văzut, acestea din urmă se datoresc tranzițiilor electronilor din pătura exterioară (incompletă) și prezintă o mare diversitate de la element la element. Cele două însușiri ale spectrelor X sunt:

–simplitatea: ele conțin un număr de linii grupate în puține serii notate K, L, M, N, \dots

–variația monotonă cu numărul atomic Z a frecvențelor liniilor similare.

Aceste caracteristici, la care se mai adaugă satisfacerea principiului de combinare Ritz (*numerele de undă se exprimă prin diferența a doi termeni spectrali*: vezi Sec. 2.1.) arată că razele X caracteristice provin din tranziții între nivelele de energie ale atomului țintă. Nivelele de energie implicate în emisia X sunt situate în păturile interioare ale atomului. Prin excitare, electronul dintr-o pătură interioară efectuează o tranziție în continuum sau pe o pătură periferică incompletă. Mecanismul producerii spectrelor X caracteristice în tubul Röntgen a fost explicat în anul 1916 de către Kossel, curând după ce Bohr și-a prezentat modelul atomic, dar mult înainte de descoperirea Mecanicii cuantice. Astfel, după Kossel, golul rezultat în atom după îndepărtarea unui electron interior este ocupat de un electron dintr-o pătură mai depărtată de nucleu. La rândul lui, acesta lasă un gol care este ocupat de un electron și mai depărtat de nucleu. Are loc astfel o cascadă de tranziții electronice dinspre păturile exterioare spre cea descompletată inițial. Radiația X caracteristică se datorează eliberării diferenței energiilor de legătură a electronilor implicați în cascadă. Toate tranzițiile care sfârșesc pe aceeași pătură apar împreună și formează o serie. În schema din Fig. 11.3 sunt arătate diferitele pături interioare în care electronii au energii de legătură negative, nivelul 0 corespunzând ionizării atomului. Ionizarea din diferite pături este arătată prin săgeți spre acest nivel 0. Radiația X de dezexcitare este indicată prin săgeți spre nivelele profunde. Astfel, după ionizarea păturii K, în spectrul caracteristic apar seriile K, L, M, N , ionizarea păturii L este urmată de emisia seriilor L, M, N .

11.2 Spectrul X și modelul în pături al atomului

Aplicăm acum modelul în pături pentru a înțelege structura spectrelor X caracteristice. Studiem numai cazul mai simplu în care, în starea fundamen-

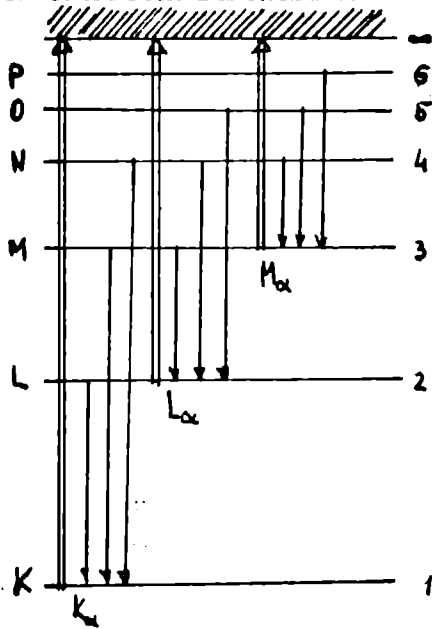


Figura 11.3: Mecanismul emisiei radiației X caracteristice

tală, atomul are toate păturile interne complete. Esențial, energia potențială a electronului dintr-o pătură interioară este suma dintre energia potențială de interacțiune Coulombiană cu nucleul și o energie medie de interacțiune cu ceilalți electroni, aceasta din urmă conducând la ecranarea sarcinii nucleare. Vom scrie astfel energia de legătură a unui electron aflat în pătura n :

$$E_{njl} = -\frac{(Z - S_{n,l})^2 R_H hc}{n^2} + \frac{\alpha^2 (Z - S'_n)^4 R_H hc}{n^3} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + 1/2} \right]. \quad (11.2)$$

Primul termen este energia Bohr a păturii n corespunzătoare unei sarcini nucleare ecranate printr-o constantă empirică $S_{n,l}$, care provine din interacțiunea electronului considerat cu vecinii săi cei mai apropiați. Al doilea termen descrie structura fină, corecție care devine importantă în atomii grei și produce despicierea liniilor spectrale X. În atomul de uraniu, de exemplu, această corecție este de ordinul 1KeV .

Când un electron părăsește atomul de pe pătura n inițial completă, energia ionului rămas în stare excitată este pozitivă și egală cu

$$E_n = E_A - E_{njl}, \quad (11.3)$$

unde E_A este starea fundamentală a atomului cu Z electroni, iar E_{njl} este energia de legătură (negativă) a electronului aflat inițial în pătura n . Numerele

cuantice ale stării excitate în care se găsește ionul sunt n, l, j , adică sunt de fapt numerele cuantice ale electronului expulzat. Cu cât pătura descompletată este mai profundă, cu atât energia ionului este mai înaltă. Obținem astfel un sistem de nivele pozitive *cuasistaționare* [11] ale ionului excitat, care reprezintă imaginea în oglindă a nivelelor atomului neutru. Aceste nivele se numesc termeni spectrali X și formează spectrul *inversat* [3, 5] al atomului. Putem înțelege mai bine spectrul inversat examinând Fig. 11.3, în care este dată schema de nivele electronice ale atomului neutru prin comparație cu Fig. 11.4 care redă schema de nivele pozitive ale ionului, între care au loc tranziții X de dezexcitare.

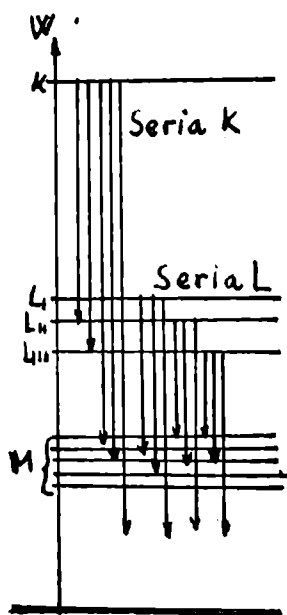


Figura 11.4: Spectrul inversat al atomului

Este indicat de asemenea prin săgeți modul cum apar seriile spectrale în spectrul inversat. Frecvențele liniilor se obțin folosind Ec. (11.3) și legea conservării energiei. Găsim astfel

$$h\nu_{a,b} = E_b - E_a, \quad (11.4)$$

unde $E_{a,b}$ sunt energiile de legătură (negative) ale electronului expulzat din păturile n_a și respectiv n_b , cu $n_a < n_b$. a, b desemnează ansamblul tuturor

numerele cuantice ale electronului în aceste pături. Avem $|E_a| > |E_b|$, ceea ce explică succesiunea nivelelor în spectrul inversat.

Vedem astfel că, în cazul când toate păturile interne sunt inițial complete, spectrele X sunt spectre unielelectronice, similare cu spectrele optice ale atomilor alcalini. Liniile lor sunt indexate de numerele cuantice ale unui singur electron (cel expulzat). Tranzițiile între nivelele spectrului inversat se fac cu respectarea regulilor de selecție

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1. \quad (11.5)$$

În Fig. 11.4 sunt reprezentate prin săgeți liniile seriilor K și L . În spectroscopia de raze X ele sunt desemnate prin K_α, K_β , etc. Datorită structurii fine, liniile sunt dubleți. Avem de exemplu $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}, K_{\beta_1}, K_{\beta_2}$. Totuși, dependența de l a constantelor de ecranare din Ec. (11.2), face ca să existe termeni spectrali distincți pentru același j . Astfel, în pătura L separarea dintre L_I și L_{II} se numește *separare de ecran*, iar cea dintre L_{II} și L_{III} este *separare de structură fină*.

Ținând seama de structura fină și de separarea de ecran, termenii spectrali X pot fi sistematizați ca în tabelul de mai jos. Am tabelat numai nivelele K, L, M și N .

Numere cuantice			Pătura	Termen spectral	Simbol
n	l	j			
1	0	1/2	K	$1^2S_{1/2}$	K
	0	1/2		$2^2S_{1/2}$	L_I
2	1	1/2	L	$2^2P_{1/2}$	L_{II}
	1	3/2		$2^2P_{3/2}$	L_{III}
	0	1/2		$3^2S_{1/2}$	M_I
	1	1/2		$3^2P_{1/2}$	M_{II}
3	1	3/2	M	$3^2P_{3/2}$	M_{III}
	2	3/2		$3^2D_{3/2}$	M_{IV}
	2	5/2		$3^2D_{5/2}$	M_V
	0	1/2		$4^2S_{1/2}$	N_I
	1	1/2		$4^2P_{1/2}$	N_{II}
	1	3/2		$4^2P_{3/2}$	N_{III}
4	2	3/2	N	$4^2D_{3/2}$	N_{IV}
	2	5/2		$4^2D_{5/2}$	N_V
	3	5/2		$4^2F_{5/2}$	N_{VI}
	3	7/2		$4^2F_{7/2}$	N_{VII}

11.3 Legea lui Moseley

Legea lui Moseley, descoperită experimental în 1913, reprezintă proporționalitatea dintre $\sqrt{\nu}$ și numărul atomic Z pentru linii analoge din spectrele X ale diferitelor elemente. În Fig. 11.5 arătăm această proporționalitate folosind datele experimentale pentru linia K_α în zona $Z : 20 \div 30$. Experiența arată că frecvența liniei K_α este descrisă satisfăcător de o formulă asemănătoare cu cea a primei linii din seria Lyman a unui atom hidrogenoid

$$\frac{1}{\lambda} = R_H(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right). \quad (11.6)$$

Aici sarcina nucleului atomic apare ecranată cu o unitate. Datele experimentale dau pentru prima linie din seria L (linia L_α), care este rezultatul tranziției X între păturile L și M , formula aproximativă

$$\frac{1}{\lambda} = R_H(Z - 7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right). \quad (11.7)$$

Abaterile de la linearitate ale legii lui Moseley se constată în zona numerelor atomice mici. Aceasta arată că, pentru Z mai mici, constantele empirice de ecranare S_{nl} depind de Z .

Descoperirea legii lui Moseley a fost un argument important în favoarea modelului în pături. De asemenea această lege a fost folosită pentru completarea corectă a tabelului periodic al elementelor. Inițial, fuseseră făcute inversiuni în tabel în zonele elementelor cu proprietăți chimice asemănătoare (de exemplu în zona pământurilor rare, $Z : 58 \div 71$). Legea lui Moseley a permis corectarea acestor inversiuni și a întărit ideea că argumentul esențial în completarea tabelului este numărul atomic și nu masa atomică.

11.4 Efectul Auger

Dezexcitarea radiativă a unui ion excitat datorită existenței unei vacanțe în una din păturile sale interne nu este singura modalitate prin care ionul ajunge în starea fundamentală. Datele experimentale arată că pentru $Z > 30$ predomină dezexcitarea prin emisie X , dar pentru $Z < 30$ tranzițiile de dezexcitare sunt în bună parte neradiative. Revenirea neradiativă în starea fundamentală se realizează printr-un *efect fotoelectric intern*, numit *efect Auger*, descoperit experimental în 1925. Prin acest efect energia eliberată de electronul din pătura mai periferică, fie L aceea, atunci când ocupă vacanța

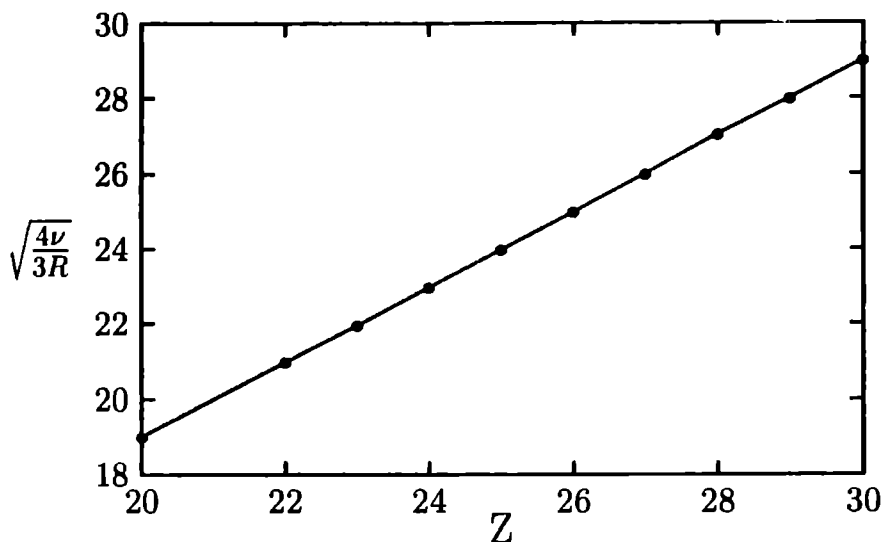


Figura 11.5: Legea lui Moseley pentru liniile K_α

existentă în pătura profundă K folosește pentru emisia unui alt electron din pătura L în afara atomului. În felul acesta, în pătura L apar două goluri care pot fi ocupate de electroni din pătura M de exemplu. Energia totală pe care o primește electronul Auger este

$$E = E_K - E_L, \quad (11.8)$$

și deci energia cinetică a electronului Auger emis din pătura L este

$$E_c = E_K - 2E_L. \quad (11.9)$$

Efectul Auger, care se mai numește și conversia internă, se produce dacă energia primită de electron îi ajunge pentru a putea părăsi atomul, adică dacă este mai mare decât energia de ionizare a păturii pe care se află.

Bibliografie

- [1] Max Born, *Fizica atomică*, traducere la Editura Științifică, 1973.
- [2] Bernard Cagnac și Jean-Claude Pebay-Peyroula, *Physique atomique (vol.1 și 2)*, Dunod, Paris, 1971.
- [3] E. Chpolski, *Physique atomique*, Tomes I et II, 2 édition, Éditions MIR de Moscou, 1974.
- [4] Constantin Cioacă și Paulina Marian, *Probleme de Fizică atomică și nucleară*, Editura Universității din București, 1994.
- [5] M. A. Eliășevici, *Spectroscopia atomică și moleculară*, traducere la Editura Academiei Române, București, 1966.
- [6] Harald Enge, R. M. Wehr, și J. A. Richards, *Introduction to Atomic Physics*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1972.
- [7] Hermann Haken și Hans Christoph Wolf, *The Physics of Atoms and Quanta*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [8] T. W. Hänsch, *Precision spectroscopy of atomic hydrogen*, în *Atomic Physics XIV*, p.63 ("The 14th International Conference on Atomic Physics, ICAP XIV, Boulder, Colorado")
- [9] I. E. Irodov, *Culegere de probleme de Fizică atomică și nucleară*, traducere la Editura tehnică, București, 1961.
- [10] Max Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1966.
- [11] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, troisième édition, Éditions MIR de Moscou, 1974. Vezi Cap. X, Sec. 74.

- [12] Albert Messiah, *Mecanica cuantică*, traducere la Editura științifică, București, 1974.
- [13] Eugen Merzbacher, *Quantum Mechanics*, second edition, Wiley, New York, 1969.
- [14] J. J. O'Dwyer, *College Physics*, second edition, Wadsworth, Belmont, 1984.
- [15] A. Pais, *Einstein and the quantum theory*, Rev. Mod. Phys. **51**, 861-914 (1979).
- [16] F. W. Sears, M. W. Zemansky, and H. D. Young, *College Physics*, sixth edition, Addison-Wesley, Reading, 1985.
- [17] Margareta Țibu, *Fizica atomului și moleculei*, partea I, Editura Universității "Al. I. Cuza" din Iași, 1985.
- [18] Șerban Țițeica, *Termodinamica*, Editura Academiei, București, 1982. Vezi Capitolul 10.
- [19] Șerban Țițeica, *Mecanica cuantică*, Editura Academiei, București, 1984. Vezi Capitolul II.
- [20] Max von Laue, *Istoria Fizicii*, traducere la Editura Științifică, București, 1965.
- [21] Eyvind H. Wichmann, *Fizica cuantică*, Cursul de Fizică Berkeley vol. IV, traducere la Editura didactică și pedagogică, București, 1983.



**Tiparul s-a executat sub c-da nr. 530/1999,
la Tipografia Editurii Universității din București**

ISBN 973-575-314-6

Lei 13000