

Capitolul 5

Fizică atomică

5.1 Introducere

5.1.1 Spinul fotonului

Problema momentului cinetic al fotonului va fi discutată din punct de vedere clasic și cuantic. Tratarea problemelor din acest capitol va fi mai degrabă una calitativă.

Să adoptăm pentru început un punct de vedere clasic. Vom presupune că o sarcină electrică e se află pe o orbită de rază r în jurul unei sarcini egale dar de semn contrar considerată fixă. Un exemplu este cazul atomului de hidrogen. În mișcarea circulară energia totală este egală cu suma dintre energia cinetică și energia potențială:

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (5.1)$$

adică jumătate din energia potențială a sarcinii care se află în mișcare de rotație. Mișcarea circulară este o mișcare accelerată astfel că din punct de vedere al fizicii clasice sarcina e trebuie să emită unde electromagnetice. Din acest motiv sarcina nu-si poate păstra traiectoria circulară staționară ci trebuie să se apropie de nucleu. Presupunem că în cursul unei rotații complete modificarea razei traiectoriei este mult mai mică decât r . Putem astfel considera mișcarea particulei ca fiind una circulară cu o rază care se micșorează în mod continuu. Variația energiei și variația razei traiectoriei

sunt legate prin relația:

$$dE = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r^2} dr \quad (5.2)$$

Momentul cinetic al particulei este $L = mr^2\omega$ unde m este masa particulei, iar ω este pulsația. Dar pentru o mișcare circulară forța de atracție electrostatică este egală cu forța centrifugă (într-un sistem de referință legat de particula care se rotește).

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m\omega^2 r \quad (5.3)$$

De aici rezultă pulsația:

$$\omega = \frac{e}{(4\pi\epsilon_0 mr^3)^{1/2}} \quad (5.4)$$

astfel că:

$$L = e \left(\frac{mr}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

Atunci:

$$dL = \frac{e}{2} \left(\frac{m}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^{1/2} dr \quad (5.6)$$

iar din 5.2 și 5.6:

$$\frac{dE}{dL} = \frac{e}{(4\pi\epsilon_0 mr^3)^{1/2}} = \omega \quad (5.7)$$

Rezultă că atunci când sarcina execută o mișcare circulară energia și momentul cinetic se micșorează astfel încât variațiile lor sunt legate prin relația (5.7).

În sistemul format din substanță și radiație, energia totală și momentul cinetic total se conservă. Astfel, substanța și radiația pot schimba energie și moment cinetic. Când raza r variază cu dr radiația preia energia $-dE$ și momentul cinetic $-dL$.

Structura radiației este determinată de procesele care se petrec în emițător. Din momentul în care radiația părăsește emițătorul, toate legăturile sunt rupte, astfel că emițătorul și radiația se comportă ca sisteme independente. Pentru radiație raportul dintre energie și momentul

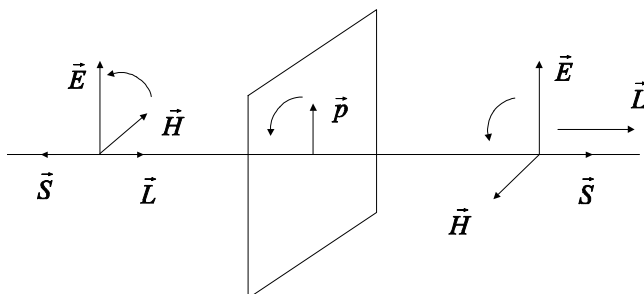


Figura 5.1: Unde plane polarizate circular determinate de o mulțime de dipoli care se rotesc într-un plan

său cinetic este o proprietate intrinsecă. Rezultă că pentru radiația care poartă energia E_{rad} și momentul cinetic L_{rad} este valabilă relația:

$$\frac{E_{rad}}{L_{rad}} = \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad (5.8)$$

deoarece raportul dintre mărimea energiei și mărimea momentului cinetic primit este tot timpul constant și egal cu ω .

În cazul considerat mai sus structura radiației emise și intensitatea sa sunt complicate ele depinzând de direcția de emisie. Pe o direcție perpendiculară pe planul traiectoriei circulare a sarcinii e , radiația prezintă o polarizare circulară, în planul traiectoriei radiația este polarizată liniar iar pe alte direcții radiația este polarizată eliptic.

Din acest motiv vom utiliza în continuare pentru discuție un emițător care să emită unde plane. Aceasta se petrece dacă se consideră un plan infinit plasat în vid pe care sunt repartizați uniform dipoli electrici paraleli cu acest plan și care se rotesc în jurul centrului lor cu aceeași viteză unghiulară având aceeași fază inițială. Acest plan emite două unde plane care se propagă în direcții opuse, undele fiind polarizate circular. Relația (5.8) se verifică pentru fiecare din cele două unde. Sensul de rotație al vectorilor $\vec{E}$ și $\vec{H}$ trebuie să coincidă cu sensul de rotație al dipolului $\vec{p}$ pentru ambele unde. Conform acestui sens momentul cinetic al celor două unde are direcția perpendiculară pe planul dipolilor și are sensul de la stânga la dreapta (Fig. 5.1).

Sensul de rotație al dipolilor determină sensul momentului cinetic al dipolilor. Sensul momentului cinetic al undelor este același ca și al

dipolilor deoarece radiația emisă de aceștia preia în afară de energie și moment cinetic.

Cele două unde se îndepărtează de sursă în așa fel încât vectorii Poynting ai celor două unde sunt îndreptați înspre exterior. Se observă că vectorul $\vec{S}$ al unde care se propagă spre dreapta este orientat în sensul lui $\vec{L}$, iar vectorul $\vec{S}$ al unde care se propagă spre stânga este în sens contrar lui $\vec{L}$. Unda care se propagă spre dreapta este polarizată circular stânga, iar unda care se propagă spre stânga este polarizată circular dreapta. Trebuie să remarcăm că dispunerea vectorilor $\vec{E}$ și $\vec{H}$ determină în mod univoc direcția vectorului Poynting dar nu permite să decidem dacă polarizarea este circulară dreapta sau stânga.

Se ajunge astfel la următorul rezultat: Toate undele electromagnetice plane cu frecvența ω , polarizate circular, transportă un moment cinetic legat de energia unde prin relația (5.8). Dacă unda este polarizată circular stânga $\vec{L}_{rad}$ este orientat în sensul propagării unde iar dacă unda este polarizată circular dreapta sensul vectorului $\vec{L}_{rad}$ este în sens invers sensului de propagare al unde.

Cazul undelor polarizate liniar se reduce la cel al undelor polarizate circular, deoarece unda se poate descompune în două unde circulare, una polarizată dreapta și alta polarizată stânga.

Din punct de vedere cuantic emisia unei radiații electromagnetice de către o particulă care se deplasează pe o traiectorie circulară în jurul alteia de semn contrar și considerată fixă constă în emisia unui foton urmată simultan de modificarea bruscă a energiei și razei traiectoriei particulei ce se rotește. În cele ce urmează vom considera că probabilitatea de emisie a doi fotoni simultan este foarte mică.

Atunci când electronul trece dintr-o stare staționară în altă stare staționară procesul este acompaniat de emisia unui foton de energie $\hbar\omega$. Proiecția momentului cinetic al atomului pe o direcție dată (axa Oz) datorat mișcării orbitale a electronului nu poate lua decât anumite valori și anume $m\hbar$. Presupunem că în cursul acestei emisii proiecția momentului cinetic orbital variază cu $\hbar$. Aceasta înseamnă că în emisia unui foton atomul pierde energia $\hbar\omega$ și momentul cinetic $\hbar$. Conform legilor de conservare a energiei și momentului cinetic, energia și momentul cinetic pierdute de atom le regăsim în radiație.

Momentul cinetic preluat de foton are în principiu două componente și anume o componentă orbitală și una intrinsecă care poartă numele de

spin. Presupunem că fotonul emis de un atom nu posedă nici un moment cinetic orbital. Pentru a furniza o justificare a acestei afirmații este de remarcat că lungimea de undă a fotonului emis de atom (10^{-7} m) este mult mai mare decât dimensiunile atomului (10^{-10} m). Dar fotonul nu poate fi localizat precis într-o regiune din spațiu ale cărei dimensiuni liniare sunt mai mici decât dimensiunile acestei lungimi de undă. Pe de altă parte cum dimensiunile atomului sunt mult mai mici decât lungimea de undă λ , atomul emite practic fotonul "central" astfel că acesta nu va avea practic nici un moment cinetic orbital, ci numai un moment cinetic propriu. Pentru ca fotonul să aibă un moment cinetic orbital ar trebui ca emisia să fie "oblică" adică să aibă loc dintr-o regiune periferică a atomului aflată față de centrul acestuia la o distanță de ordinul lungimii de undă λ . La această distanță modulul pătrat al funcției de undă a electronului care determină probabilitatea ca acesta să fie în acea regiune este extrem de mică. Atunci și probabilitatea de emisie a unui foton din această regiune este extrem de mică.

Momentul cinetic intern al fotonului (care este o caracteristică intrinsecă a acestuia), ca și în cazul electronului poartă numele de spin. Proiecția pe direcția Oz a momentului cinetic al spinului are valoarea absolută egală cu $\hbar$ tocmai pentru a fi îndeplinită legea de conservare a momentului cinetic. Dacă facem raportul dintre energia fotonului emis și proiecția momentului său cinetic pe direcția Oz se obține valoarea ω :

$$\frac{E}{L_z} = \frac{\hbar\omega}{\hbar} = \omega$$

Atunci, ca în cazul oricărui moment cinetic spinului fotonului i se poate atașa un operator $\vec{S}$ astfel că valorile proprii ale pătratului acestuia vor fi de forma $s(s+1)\hbar^2$, unde s poartă numele de număr cuantic de spin. Operatorul proiecției pe direcția Oz, S_z poate avea valorile proprii $m_s\hbar$ unde $m_s = -s, \dots, s$. Cum am văzut că valoarea maximă a proiecției spinului fotonului pe axa Oz este $\hbar$ rezultă că $s = 1$ iar pătratul momentului spinului fotonului are valoarea $2\hbar^2$. Referitor la alegerea axei Oz pe care considerăm proiecția momentului cinetic vom observa că fotonul este o particulă care este în mișcare cu viteza c . Atunci axa Oz o vom considera ca fiind direcția de mișcare a fotonului. Deoarece $s = 1$ există pentru spin $2s + 1 = 3$ orientări. În primul caz proiecția momentului cinetic de spin este orientată în sensul mișcării $m_s = 1$, a doua în sens contrar $m_s = -1$ și a treia direcție pentru care proiecția spinului este nulă. În

fapt cele trei posibilități nu se realizează, experiența ducând la această concluzie. Transversalitatea undelor electromagnetice implică faptul că pentru a realiza orice tip de polarizare este suficient să suprapunem două unde și nu trei. Conform principiului superpoziției, ne așteptăm ca și în teoria cuantică o stare să se realizeze prin suprapunerea a două stări independente ale fotonului. Pentru aceasta trebuie studiată relația care există între polarizare și spinul fotonului. În teoria cuantică noțiunea de polarizare nu are o semnificație la fel de intuitivă ca în fizica clasică. Dar polarizarea există ca fenomen observabil astfel încât el trebuie pus în evidență într-o teorie cuantică. Singura mărime care prezintă orientare și caracterizează fotonul este spinul său. Astfel, se consideră că dacă proiecția spinului este orientată în sensul de propagare al luminii fotonul este polarizat stânga iar dacă aceasta este orientată în sens contrar spunem că fotonul este polarizat dreapta.

În optica clasică se poate realiza orice tip de polarizare (liniară și eliptică) prin suprapunerea a două unde plane coerente care se propagă în aceeași direcție, una fiind polarizată circular dreapta, alta fiind polarizată circular stânga.

Astfel, starea unui foton circular polarizat care se propagă într-o direcție dată trebuie considerată ca o stare proprie căreia îi corespunde una din valorile proprii ale proiecției spinului pe direcția de propagare $+1$ și -1 . Prin suprapunerea liniară a acestor stări se poate obține orice polarizare a fotonului. Starea pentru care $m_s = 0$ nu se realizează ca stare pură ci ca o stare mixtă. Din punct de vedere matematic funcția de undă este o combinație liniară a funcțiilor de undă corespunzătoare valorilor proprii ale proiecției spinului pe axa Oz: $+1$ și -1 . Atunci, coeficienții celor două funcții de undă care determină starea mixta reprezintă probabilitatea cu care la măsurarea proiecției spinului se obțin valorile $+1$ și -1 . De aceea dacă se măsoară m_s se obțin doar două valori pentru acest număr cuantic: $+1$ și -1 .

5.1.2 Compunerea momentelor cinetice

Considerăm un sistem format din două particule. Notăm cu $\vec{r}_1$ vectorul de poziție al primei particule și cu $\vec{r}_2$ vectorul de poziție al celei de-a doua particule. Fie $\vec{L}_1$ momentul cinetic asociat primei particule și $\vec{L}_2$ momentul cinetic asociat celei de-a doua particule. Definim momentul cinetic $\vec{L}$ corespunzător sistemului celor două particule care nu

interacționează între ele prin expresia:

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \quad (5.9)$$

În același mod se definește operatorul proiecției momentului cinetic pe axa Oz:

$$L_z = L_{1z} + L_{2z} \quad (5.10)$$

Deoarece particulele nu interacționează între ele funcția de undă $\Psi_1(\vec{r}_1)$ corespunzătoare primei particule nu depinde de prezența sau absența celei de-a doua particule. Notăm cu $\Psi_2(\vec{r}_2)$ funcția de undă corespunzătoare celei de-a doua particule. Atunci, funcția de undă a sistemului se poate scrie sub forma unui produs:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \quad (5.11)$$

Deoarece variabilele sunt separate în funcția de undă $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ operatorii $\vec{L}_1$ și $\vec{L}_2$ sunt comutativi. Din acest motiv pătratul operatorului moment cinetic total se poate scrie:

$$\vec{L}^2 = (\vec{L}_1 + \vec{L}_2)^2 = \vec{L}_1^2 + 2(\vec{L}_1 \vec{L}_2) + \vec{L}_2^2 \quad (5.12)$$

Se pot demonstra următoarele relații de comutare : $[\vec{L}^2, L_z] = 0$, $[\vec{L}^2, L_x] = 0$, $[\vec{L}^2, L_y] = 0$, $[\vec{L}_1, \vec{L}_2] = 0$, $[\vec{L}, \vec{L}_1] = 0$, $[\vec{L}, \vec{L}_2] = 0$

Considerăm că prima particulă are numerele cuantice l_1 și m_1 , iar cea de-a doua particulă are numerele cuantice l_2 și m_2 , unde m_1 poate lua $2l_1 + 1$ valori iar m_2 poate lua $2l_2 + 1$ valori. Notăm că funcția de undă comună este $\Psi_{lm} = \Psi_{l_1 l_2 m_1 m_2} = \Psi_{l_1 m_1} \Psi_{l_2 m_2}$.

Considerând că dacă pentru cele două particule numerele cuantice l_1 și l_2 sunt fixate, există $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ funcții de undă liniar independente, iar prin combinarea liniară a lor se poate caracteriza orice stare a sistemului.

Se pot defini într-un alt mod funcțiile de undă liniar independente caracterizate de numerele cuantice l_1 și l_2 . Vom considera că $l_1 > l_2$. Atunci, valorile maxime permise pentru numărul cuantic m ce caracterizează proiecția momentului cinetic pe axa Oz sunt arătate în tabelul de mai jos:

m_1	m_2	m
l_1	l_2	$l_1 + l_2$
l_1 $l_1 - 1$	$l_2 - 1$ l_2	$l_1 + l_2 - 1$
l_1 $l_1 - 1$ $l_1 - 2$	$l_2 - 2$ $l_2 - 1$ l_2	$l_1 + l_2 - 2$
.....		
l_1	$-l_2$	$l_1 - l_2$

Valorile maxime ale numărului cuantic m sunt $l_1 + l_2$, $l_1 + l_2 - 1$, $l_1 + l_2 - 2$, ..., $l_1 - l_2$. Acestea sunt stări caracterizate de numerele cuantice $l = l_1 + l_2$, $l_1 + l_2 - 1$, $l_1 + l_2 - 2$, ..., $l_1 - l_2$. Există astfel $2l_2 + 1$ valori posibile pentru numărul cuantic l . În fiecare caz numărul de stări este $2l + 1$ datorită numărului de proiecții posibile ale momentului cinetic total pe o axă. Numărul total de stări este

$$N = 2(l_1 + l_2) + 1 + 2(l_1 + l_2 - 1) + 1 + \dots + 2(l_1 - l_2) + 1$$

Suma este o progresie geometrică cu rația egală cu 2 și are $2l_2 + 1$ termeni. Rezultă:

$$N = (2l_2 + 1) \frac{2(l_2 - l_1) + 1 + 2(l_1 + l_2) + 1}{2} = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \quad (5.13)$$

Într-o stare dată operatorii corespunzători produselor scalare $\vec{L}_1 \vec{L}_2$, $\vec{L} \vec{L}_1$, $\vec{L} \vec{L}_2$ au valori proprii bine determinate. Din relația (5.12) rezultă:

$$\vec{L}_1 \vec{L}_2 = \frac{\vec{L}^2 - \vec{L}_1^2 - \vec{L}_2^2}{2} \quad (5.14)$$

Ținând cont de valorile proprii ale operatorilor $\vec{L}^2$, $\vec{L}_1^2$, $\vec{L}_2^2$ valorile proprii operatorului $\vec{L}_1 \vec{L}_2$ sunt:

$$\frac{l(l+1) - l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)}{2} \hbar^2 \quad (5.15)$$

Din

$$\vec{L}_2 = \vec{L} - \vec{L}_1 \quad (5.16)$$

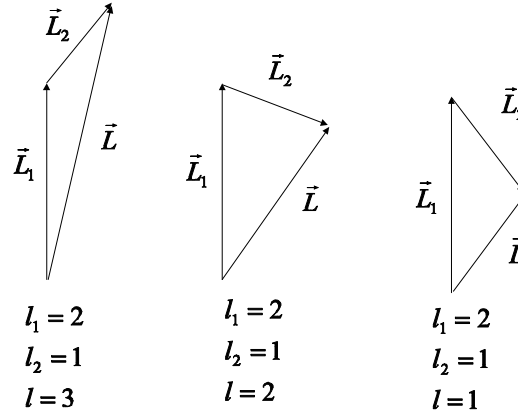


Figura 5.2: Modelul vectorial aplicat la adunarea a două momente cinetice

prin ridicare la pătrat ținând cont de relația de comutare dintre $\vec{L}$ și $\vec{L}_1$ rezultă:

$$\vec{L}_2^2 = \vec{L}^2 - 2\vec{L}\vec{L}_1 + \vec{L}_1^2$$

de unde:

$$\vec{L}\vec{L}_1 = \frac{\vec{L}^2 + \vec{L}_1^2 - \vec{L}_2^2}{2} \quad (5.17)$$

cu valorile proprii corespunzătoare:

$$\frac{l(l+1) + l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)}{2} \hbar^2 \quad (5.18)$$

Rezultatul poate fi obținut cu ajutorul unor diagrame vectoriale. Vectorii $\vec{L}_1$ și $\vec{L}_2$ sunt reprezentați de segmente de dreaptă orientate de lungimi $\sqrt{l_1(l_1+1)}$ și $\sqrt{l_2(l_2+1)}$ iar vectorul rezultat de un segment de mărime $\sqrt{l(l+1)}$. În Fig. 5.2 este reprezentată diagrama vectorială pentru $l_1 = 2$ și $l_2 = 1$. Valorile pe care le poate lua l sunt 3, 2 și 1.

5.2 Nivele energetice în atomi

Starea electronului într-un atom hidrogenoid, așa cum am discutat în Cap. 4, este caracterizată cu ajutorul a patru numere cuantice: n - număr cuantic principal, l - număr cuantic orbital, m_l - număr cuantic magnetic

și m_s - număr cuantic de spin (care determină proiecția vectorului $\vec{s}$ pe axa Oz și care ia două valori $m_s = \pm 1/2$).

Momentul cinetic orbital și momentul de spin $\vec{s}$ se adună vectorial și formează momentul cinetic total $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Proiecția momentului cinetic total pe o axă poate lua valorile $m_j \hbar$ cu $m_j = m_l \pm 1/2$. Deoarece j este valoarea maximă a numărului cuantic m_j rezultă că $j = l \pm 1/2$. Semnul $+$ corespunde cazului când spinul electronului este paralel cu $\vec{l}$ iar semnul $-$ corespunde cazului când spinul este orientat antiparalel cu $\vec{l}$. Astfel, rezultă că j este un număr semiîntreg iar m_j ia valorile $-j, -(j-1), \dots, (j-1), j$. Pentru a caracteriza electronul dintr-un atom hidrogenoid putem înlocui cele patru numere cuantice n, l, m_l și m_s cu numerele n, l, j , și m_s . Pentru caracterizarea unui nivel energetic în spectroscopie se utilizează numerele n, l, j și $2s+1$. Numărul cuantic l se înlocuiește cu litera corespunzătoare din tabelul de mai jos.

l	0	1	2	3
Notatie	s	p	d	f

Se scrie întâi numărul cuantic principal și apoi litera corespunzătoare numărului cuantic l . Apoi acestei litere i se asociază numărul $2s+1$ ca indice în stânga sus iar numărul j ca indice dreapta jos. Numărul $2s+1$ poartă numele de indice de multiplicitate al nivelului. Pentru atomii cu un singur electron acest număr se poate suprima deoarece $s = 1/2$ și $2s+1 = 2$ (stare de dublet). De exemplu, în starea $3^2s_{1/2}$ numărul cuantic principal este $n = 3$, $l = 0$, iar $j = 1/2$. În acest caz în formula $j = l \pm 1/2$ nu se ia în considerare semnul minus deoarece $l = 0$ și $j > 0$. Astfel starea nu este o stare de dublet veritabil. Un alt exemplu este dat de starea $4^2d_{3/2}$ în care numărul cuantic principal este $n = 4$, numărul cuantic orbital este $l = 2$, iar $j = 3/2$. În această stare spinul este antiparalel cu momentul cinetic orbital spre deosebire de starea $4^2d_{5/2}$ în care spinul este paralel cu momentul cinetic orbital. Starea d este o stare de dublet veritabil.

Principala interacție dintre un electron și nucleu este interacția electrostatică dar pentru un electron care este în mișcare față de nucleu apare o interacție suplimentară determinată de interacția spin orbită. Vom încerca să explicăm această interacție cu ajutorul modelului Bohr pentru atomul de hidrogen. Dacă se alege un sistem de referință legat de electron, nucleul (care este un proton) este în mișcare și el crează un

câmp magnetic $\vec{B}$ care determină o acțiune asupra momentului magnetic de spin al electronului care este în repaus față de acest sistem de referință. Deoarece sarcinile protonului și a electronului sunt egale, nucleul în mișcare în referențialul mobil produce același câmp magnetic ca și un electron. Putem atunci privi această interacție ca o interacție între momentul magnetic de spin și momentul cinetic orbital al electronului.

Momentul magnetic de spin al electronului $\vec{\mu}_s$ se poate orienta paralel sau antiparalel cu câmpul magnetic orbital. În primul caz energia de interacție a electronului cu nucleul crește iar în cel de-al doilea caz scade. Prin urmare, datorită interacției spin-orbită nivelul energetic se scindează în două subnivele. Acest lucru nu se produce în starea s deoarece în această stare nu avem moment cinetic orbital. Despicarea nivelelor datorită interacției spin orbită poartă numele de structura fină a nivelelor energetice (există dubleți, tripleți). Nivelele energetice care nu se despică poartă numele de singleți. Astfel, pentru atomii care posedă doar un electron de valență, interacția spin-orbită provoacă despicarea tuturor nivelelor energetice cu excepția nivelelor s . Din acest motiv semnificația numărului $2s+1$ este clară: acest număr determină numărul de subnivele datorate interacției spin-orbită.

Se poate estima ordinul de mărime al interacției spin orbită. Considerăm un atom de hidrogen în starea fundamentală. Câmpul magnetic creat de proton în sistemul de referință al electronului este:

$$B = \mu_0 \frac{I}{2r_0} \quad (5.19)$$

unde I este curentul datorat mișcării sarcinii pe orbită iar μ_0 este permeabilitatea magnetică a vidului.

$$I = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r_0} \quad (5.20)$$

Atunci inducția câmpului magnetic este:

$$B = \mu_0 \frac{ev}{4\pi r_0^2} \quad (5.21)$$

Energia de interacție (considerată în modul) cu câmpul magnetic al electronului considerând că momentul magnetic se așează paralel sau antiparalel cu $\vec{B}$ este:

$$\mathcal{E}_m = B\mu_B = \mu_0 \frac{ev_0}{4\pi r_0^2} \mu_B \quad (5.22)$$

unde μ_B este magnetonul Bohr.

Dacă se ține cont de expresia razei primei orbite Bohr se obține energia de interacție magnetică în funcție de viteza pe prima orbită v_0 :

$$\mathcal{E}_m = \frac{mv_0^4}{2c^2} \quad (5.23)$$

Modulul energiei $\mathcal{E}_1$ a stării fundamentale a atomului de hidrogen este:

$$|\mathcal{E}_1| = \frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 \quad (5.24)$$

Raportul dintre cele două energii este:

$$\frac{|\mathcal{E}_1|}{\mathcal{E}_m} = \frac{v_0^2}{c^2} = \alpha^2 \quad (5.25)$$

unde:

$$\alpha = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad (5.26)$$

poartă numele de constanta de structură fină.

Se observă din (5.25) că interacția spin-orbită este un efect pătratic în $\alpha = v_0/c$. Aceasta înseamnă că teoria acestui efect trebuie să fie una relativistă. Se poate demonstra că însăși spinul este un efect cuantic relativist care dispare în aproximația nerelativistă. Variația masei cu viteza contribuie de asemenea la despicarea fină a nivelelor Bohr.

Putem concluziona că structura fină a nivelelor energetice este datorată atât interacției spin-orbită cât și variației masei electronului cu viteza.

Metoda de calcul a structurii fine a nivelelor energetice este cea dată de teoria cuantică relativistă a lui Dirac, care ține cont automat de variația masei cu viteza și de interacția spin-orbită. Pentru un atom hidrogenoid soluția ecuației relativiste duce la următoarea formulă pentru energia unei stări staționare:

$$E = -\frac{m}{2n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (5.27)$$

Observăm că și în cadrul teoriei lui Dirac nivelele de energie sunt degenerate după l , adică energia depinde doar de numărul cuantic principal n și numărul cuantic corespunzător momentului cinetic total j .

În atomii ușori valorile despicării fine a nivelelor energetice sunt de ordinul a 10^{-5} eV, dar acestea cresc cu creșterea masei și a sarcinii nucleului. Pentru atomii grei această despicare poate ajunge la zecimi de eV. Trebuie precizat că structura fină se descompune și ea la rândul ei într-o structură hiperfină datorită interacției electronilor cu câmpul magnetic al nucleului.

Cazul atomului cu mai mulți electroni

În acest caz fiecare electron al păturii poate fi caracterizat de momentul cinetic orbital $\vec{l}_i$ și momentul cinetic de spin $\vec{s}_i$. Pentru studiul complet este necesar să se cunoască momentul cinetic total $\vec{J}$ care reprezintă suma momentelor cinetice orbitale și de spin ale electronilor. Modul în care sunt compuse aceste momente cinetice nu influențează rezultatul final. Problema care se pune este aceea de a grupa momentele $\vec{l}_i$ și $\vec{s}_i$. Modul în care se realizează aceste cuplări depinde de intensitățile relative a diferitelor interacții dintre electronii atomului. Au fost propuse două moduri de cuplare.

1) Cuplarea normală sau Russel - Saunders

Aceasta se utilizează când interacția electrostatică dintre electroni este mult mai mare decât interacția spin-orbită. Acest lucru se petrece în cazul atomilor cu nuclee ușoare. În cazul acestei legături se adună separat momentele cinetice orbitale și de spin și se obțin momentul cinetic rezultat orbital și momentul cinetic rezultat de spin:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots \quad (5.28)$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \dots \quad (5.29)$$

Caracterizăm starea învelișului electronic al atomului prin momentele totale $\vec{L}$ și $\vec{S}$. Momentul cinetic total este:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (5.30)$$

Acestor vectorii le corespund numerele cuantice J , L și S . Dacă atomul posedă un număr par de electroni numerele cuantice S și J sunt întregi, iar dacă atomul posedă un număr impar de electroni S și J sunt semiîntregi. Mărimile $S\hbar$, $L\hbar$ și $J\hbar$ reprezintă cele mai mari valori ale proiecțiilor acestor momente pe o axă. Deoarece numerele cuantice L și S se presupun cunoscute atunci numărul cuantic J poate lua următoarele valori:

$$J = |L + S|, |L + S - 1|, \dots, |L - S|, \quad (5.31)$$

Pentru calculul numerelor cuantice J, L, S este suficient să se studieze doar electronii de valență cu condiția ca păturile interne să fie pline, deoarece pe aceste pături momentele cinetice orbitale și de spin se compensează reciproc, momentul lor cinetic total fiind nul.

Deoarece electronii sunt supuși unui câmp cu simetrie centrală momentul cinetic total $\vec{J}$ se conservă. Vectorii $\vec{L}$ și $\vec{S}$ nu se conservă separat deși mărimile acestora rămân constante. Proiecțiile lui $\vec{L}$ și $\vec{S}$ pe direcția lui $\vec{J}$ se conservă deasemenea. Din acest motiv putem reprezenta variația temporală a lui $\vec{L}$ și $\vec{S}$ ca o precesie (rotație) a acestor vectorii în jurul lui $\vec{J}$.

În spectroscopie starea electronilor de valență este caracterizată de numărul cuantic L , cu observația că se substituie unei valori a lui L o majusculă din alfabetul latin:

Nr. cuantic L	0	1	2	3	4	5	6
Notăția stării	S	P	D	F	G	H	I

Atașăm acestor litere un indice la dreapta jos care reprezintă numărul cuantic J al momentului cinetic total și un al doilea indice plasat în stânga sus care reprezintă numărul $2S + 1$ și care poartă numele de multiplicitatea nivelului. Cunoscând acest număr se poate determina S și numărul de subnivele ce apar datorită interacției spin-orbită. Se observă că $2S + 1$ reprezintă numărul de subnivele în care se despică un nivel dacă $S \leq L$. Dacă $S \geq L$ numărul subnivelelor este determinat de numărul proiecțiilor posibile a lui $\vec{L}$ pe $\vec{S}$, adică $2L + 1$.

Ca exemplu vom considera un atom care pe pătura exterioară posedă 2 electroni. Există două cazuri: a) spinii electronilor sunt antiparaleli și $S = 0$. b) spinii sunt paraleli și $S = 1$.

În primul caz $J = S + L = L$, iar $2S + 1 = 1$. Aceasta înseamnă că toate nivelele sunt singleți. Acest caz este prezentat în tabelul de mai jos:

$J = L$	0	1	2	3	4	5	6
Nivel	1S_0	1P_1	1D_2	1L_3	1G_4	1H_5	1I_6

În al doilea caz $2S + 1 = 3$. Există trei posibilități $J = L - 1$, $J = L$, $J = L + 1$

L	0		1			2		
J	0	1	0	1	2	1	2	3
Nivel	3S_0	3S_1	3P_0	3P_1	3P_2	3D_1	3D_2	3D_3

2 Cuplajul $j - j$

O altă posibilitate este cuplarea $j - j$ care se manifestă când interacția spin orbită este mare în raport cu interacția electrostatică dintre electroni. În acest caz momentele cinetice orbital și de spin al fiecărui electron se adună $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$. Starea electronului este caracterizată prin numerele cuantice și momentele magnetice corespunzătoare. Se poate calcula momentul cinetic total:

$$\vec{J} = \sum \vec{j}_i \quad (5.32)$$

Un astfel de tip de legătură se întâlnește la atomii grei.

5.3 Absorbția și emisia luminii de către atomi

5.3.1 Reguli de selecție

Dacă atomul se află într-o stare excitată el poate trece într-o stare de energie mai mică prin emisia unui foton. Invers, dacă atomul absoarbe un foton el trece pe un nivel de energie mai înalt. Totuși nu toate tranzițiile sunt permise. Tranzițiile permise sunt date de regulile de selecție. În spectroscopie aceste reguli au fost enunțate pur empiric. Dezvoltarea mecanicii cuantice a permis ca aceste reguli să poată fi interpretate din punct de vedere fizic. Fiecare din aceste reguli exprimă de fapt o lege de conservare.

Regulile de selecție cele mai importante care se aplică emisie și absorbției luminii sunt consecințe ale conservării momentului cinetic. Vom considera în continuare doar procesul de emisie al unui singur foton. Legea conservării momentului cinetic în cazul emisie unui foton de către un atom se exprimă sub forma:

$$\vec{J} = \vec{J}' + \vec{s}_f \quad (5.33)$$

unde $\vec{J}$ reprezintă momentul cinetic al atomului înainte de emisia fotonului, $\vec{J}'$ momentul cinetic după emisia fotonului și $\vec{s}_f$ momentul cinetic de spin al fotonului. Trebuie remarcat că vectorul $\vec{J}$ nu poate avea

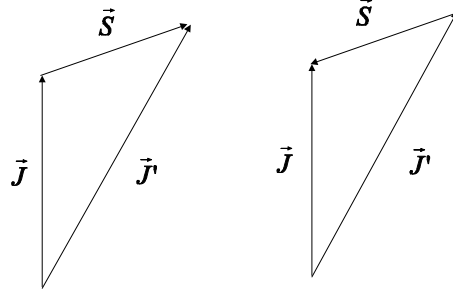


Figura 5.3: Modelul vectorial conservării momentului cinetic

toate componentele bine determinate, cu excepția cazului când $J = 0$. În acest caz valoarea proprie a pătratului momentului cinetic total este $\sqrt{J(J+1)}\hbar = 0$. Rezultă că tranzițiile dintr-o stare cu $J = 0$ într-o altă stare tot cu $J = 0$ sunt absolut interzise datorită faptului că fotonul are un moment cinetic de spin.

Nu vom discuta din punct de vedere riguros demonstrația regulilor de selecție ci vom da mai degrabă o justificare a acestora. Pentru aceasta vom considera metoda diagramelor vectoriale. Privim mărimile $\vec{J}$, $\vec{J}'$, și $\vec{s}$ ca fiind trei vectori ale căror module sunt până la un factor $\hbar$ egale cu $\sqrt{J(J+1)}$, $\sqrt{J'(J'+1)}$ și $\sqrt{s(s+1)}$. În Fig. 5.3 este prezentat modelul vectorial al conservării momentului cinetic.

Considerăm cazul $J' \geq J$. Din Fig. 5.3 rezultă că:

$$\sqrt{J'(J'+1)} \leq \sqrt{J(J+1)} + \sqrt{s(s+1)} \quad (5.34)$$

Deoarece pentru un foton $s = 1$ ultimul termen este egal cu $\sqrt{2}$. Numerele cuantice J și J' sunt numere întregi dacă atomul conține un număr par de electroni sau numere semîntregi dacă atomul conține un număr impar de electroni. Rezultă că diferența $\Delta J = J' - J$ poate fi nulă sau egală cu un număr întreg, deoarece prin emisia unui foton numărul de electroni din nucleu nu se modifică. Înlocuim în expresia 5.34 $J' = J + \Delta J$ și ridicăm la pătrat. Rezultă:

$$\Delta J^2 + (2J+1)\Delta J - 2 \leq 2\sqrt{2J(J+1)} \quad (5.35)$$

Dacă J are o valoare dată și $\Delta J \geq 0$ primul membru crește cu creșterea lui ΔJ . Pentru $\Delta J = 0$ inegalitatea se verifică. Pentru $\Delta J = 1$

inegalitatea se verifică deoarece $J \leq \sqrt{2J(J+1)}$. Pentru $\Delta J = 2$ inegalitatea devine $2(J+1) \leq \sqrt{2J(J+1)}$ și nu mai este valabilă, verificarea putându-se face prin ridicare la pătrat. Cazul în care $J' \leq J$ se discută la fel înlocuind J cu J' . În consecință dacă nici unul din numerele J și J' nu este nul rezultă următoarea regulă de selecție pentru emisia unui foton:

$$\Delta J = J' - J = \pm 1 \text{ sau } 0 \quad (5.36)$$

Dacă unul din numerele J sau J' este egal cu zero triunghiul degenerază în două segmente de dreaptă egale având sensuri contrare. Cazul $\Delta J = 0$ este exclus așa ca rămâne doar $\Delta J = J' - J = \pm 1$.

Se poate formula o regulă de selecție și pentru numerele m_J și $m_{J'}$ care caracterizează proiecția momentelor cinetice totale pe o axă. Rezultă:

$$\Delta m_J = m'_{J'} - m_J = \pm 1 \text{ sau } 0 \quad (5.37)$$

Aceste reguli trebuie verificate simultan cu regulile de selecție precedente.

Este convenabil să se stabilească și reguli de selecție care sunt legate de componentele vectorilor $\vec{L}$ și $\vec{S}$. Emisia undelor electromagnetice este determinată de proprietățile electromagnetice ale electronului, de exemplu de schimbarea momentului magnetic. Emisia unui foton este urmată fie de schimbarea mișcării orbitale (variația vectorului $\vec{L}$) fie de o modificare a momentului cinetic de spin $\vec{S}$, fie de ambele procese. Trebuie remarcat că emisia unui foton urmată de modificarea lui $\vec{S}$ este un efect relativist. Teoria arată că în cazul emisiei luminii în vizibil interacția fotonului cu sarcina electronului este mai mare cu mai multe ordine de mărime decât interacția fotonului cu momentul magnetic. Tragem concluzia că emisia unui foton în gama radiațiilor vizibile nu determină o variație a lui $\vec{S}$ și prin urmare:

$$\Delta \vec{S} = 0 \quad (5.38)$$

Aceasta arată că emisia și absorbția unui foton a cărui lungime de undă nu este foarte scurtă se produce ca și cum electronul nu ar avea spin. Din acest motiv se pot folosi toate rezultatele obținute pentru momentul cinetic total pe care le adaptăm pentru momentul cinetic orbital. Atunci:

$$\Delta L = L' - L = \pm 1 \text{ sau } 0 \quad (5.39)$$

Dacă L sau L' se anulează, valoarea 0 din (5.39) trebuie exclusă. Valoarea $\Delta L = 0$ trebuie exclusă pentru atomii care posedă un singur electron de valență, de exemplu pentru atomii hidrogenoizi. Această interdicție nu este legată de conservarea momentului cinetic ci de conservarea parității funcției de undă.

Atunci când $\Delta J = \pm 1$ fotonul emis este polarizat circular dreapta sau stânga iar când $\Delta J = 0$ polarizarea este rectilinie. Rezultatul pare a fi surprinzător cunoscând că spinul fotonului este egal cu unitatea. În mecanica cuantică se găsește o soluție care surmontează această dificultate. Se afirmă că în aceste condiții fotonul posedă un spin intermediar care rezultă din faptul că starea fotonului este o suprapunere de stări de polarizare circular dreapta și stânga având probabilități egale de realizare. Dacă se măsoară momentul cinetic care se transmite fotonului valorile ± 1 se obțin cu aceeași probabilitate.

5.3.2 Structura fină a liniilor emise de hidrogen și metale alcaline

Trebuie făcută distincția dintre structura fină a liniilor spectrale și structura fină a nivelelor energetice. Structura fină a liniilor spectrale este determinată de tranzițiile permise între diverse subnivele. Pentru atomii unielectronici în absența unor câmpuri exterioare:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (5.40)$$

și:

$$\Delta j = \pm 1 \text{ sau } 0 \quad (5.41)$$

În continuare vom considera câteva exemple concrete. Vom examina structura fină a liniei L_α a seriei Lyman care corespunde tranziției $2p - 1s$ (Fig. 5.4 a).

Termenul $1s_{1/2}$ este un singlet în timp ce termenul $2p$ este un dublet ($2p_{1/2}$ și $2p_{3/2}$). Conform regulilor de selecție tranzițiile de pe nivelele $2p_{1/2}$ și $2p_{3/2}$ pe nivelul $1s_{1/2}$ sunt permise. Astfel, linia L_α este un dublet format din două linii foarte apropiate. Din cele două linii spectrale linia $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ este mult mai intensă. Distanța ce separă cele două linii este $\Delta\tilde{\nu} = 0,365 \text{ cm}^{-1}$ sau $\Delta\lambda = 5,3 \times 10^{-4} \text{ nm}$. Lungimea de undă a liniei spectrale L_α este $\lambda = 121 \text{ nm}$. Pentru a putea separa cele două linii puterea de rezoluție a aparatului trebuie să fie egală cu $\lambda/\Delta\lambda = 2 \times 10^5$.

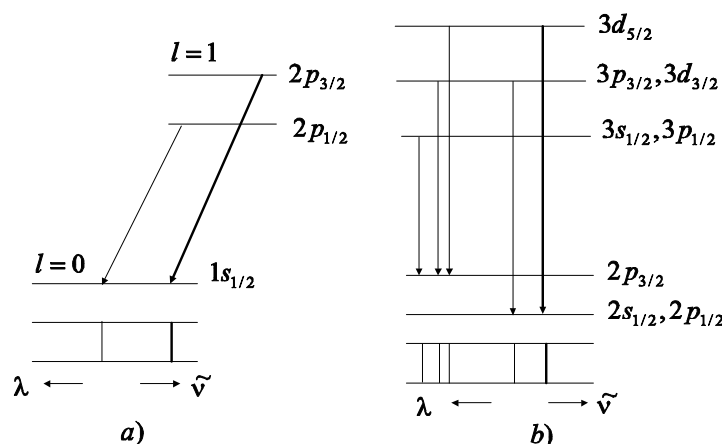


Figura 5.4: a) Structura fină a liniei L_{α} a seriei Lyman care corespunde tranziției $2p - 1s$ b) Structura fină a liniei H_{α} a seriei Balmer care corespunde unei tranziții de pe nivelul $n = 3$ pe nivelul $n = 2$.

Un alt exemplu se referă la structura fină a liniei H_{α} a seriei Balmer care corespunde unei tranziții de pe nivelul $n = 3$ pe nivelul $n = 2$ (Fig. 5.4 b). Numărului cuantic $n = 2$ îi corespund stările $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ și $2p_{3/2}$. Deoarece energia nu depinde de numărul cuantic orbital primele două stări au aceeași energie și vor fi reprezentate de un nivel comun. Astfel pentru $n = 2$ avem două subnivele din care unul este format la rândul său din două subnivele care se confundă. Pentru $n = 3$ există un subnivel simplu $3d_{1/2}$ și două subnivele duble ($3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$), ($3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$). În Fig 5.4 b sunt reprezentate liniile spectrale care corespund tranzițiilor permise de regulile de selecție.

Structura fină a liniilor spectrale a metalelor alcaline și ale ionilor care sunt asemănători acestora este determinată în principal de interacția spin-orbită și mai puțin de variația masei electronului cu viteza. Aceasta se datorește faptului că interacțiile spin-orbită se intensifică pe măsură ce crește Z . Fig. 5.5 ilustrează cauzele apariției structurii fine în seriile spectrale ale atomului de sodiu. În acest caz există mai multe serii spectrale.

a) Seria principală este datorată tranzițiilor de pe diferitele nivele p pe nivelul $3s_{1/2}$. Acest ultim nivel este un singlet în timp nivelele p sunt dublete a căror distanță de separare scade pe măsură ce crește numărul

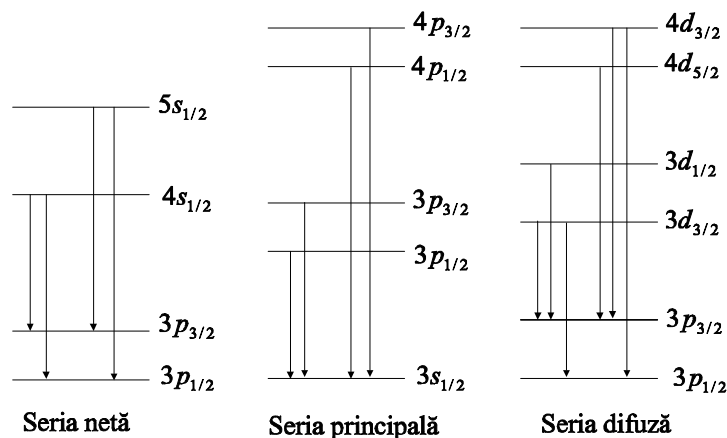


Figura 5.5: Serii spectrale ale atomului de sodiu

cuantic principal. Din acest motiv toate liniile spectrale ale seriei principale sunt dubleți. Această serie apare și în spectrul de absorbție. Liniile mai intense sunt $3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ și $3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ care corespund lungimilor de undă $\lambda_1 = 589,6$ nm și $\lambda_2 = 589,0$ nm (lumină galbenă). Când Z crește distanța dintre liniile spectrale ale metalelor alcaline devine din ce în ce mai mare.

b) Seria netă rezultă din tranzițiile de pe nivelele s simple pe nivelul dublu $3p$ situat mai jos și care este format din subnivelele $3p_{1/2}$ și $3p_{3/2}$. Deoarece distanțele între componentele dubleților sunt aceleași pentru toată seria aceasta poartă numele de serie netă.

c) Seria difuză apare prin tranzițiile de pe nivelele superioare ($3d_{3/2}$, $3d_{1/2}$) și ($4d_{5/2}$, $4d_{3/2}$) pe nivelul dublet ($3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$). Liniile spectrale sunt tripleți deoarece tranzițiile de forma $3d_{5/2} \rightarrow 3p_{1/2}$ sunt interzise, j variind cu două unități. Distanțele dintre subnivelele d sunt foarte mici în raport cu subnivelele p . În consecință, dacă aparatul spectral are o putere mai mică de rezoluție nu poate decela existență tripleților. Din acest motiv seria a fost numită serie difuză.

5.4 Atomul în câmp magnetic

5.4.1 Momentul magnetic orbital. Teorema Larmor

În aproximația clasică un electron care se rotește pe o orbită circulară este echivalent cu un curent:

$$I = \frac{e}{T} \quad (5.42)$$

unde T este perioada mișcării circulare. Acest curent determină apariția unui moment magnetic:

$$\mu = IS = I\pi r^2 \quad (5.43)$$

unde S este suprafața orbitei iar r este raza orbitei. Se înlocuiește (5.42) în (5.43) și ținând cont că $T = 2\pi/\omega$ rezultă:

$$\mu = \frac{e}{2}\omega r^2 = \frac{e}{2m_e}m_e\omega r^2 = \frac{e}{2m_e}L \quad (5.44)$$

unde $L = m_e\omega r^2$ este momentul cinetic al electronului. Astfel, unui atom hidrogenoid i se poate atașa momentul magnetic μ dat de relația (5.44) datorat mișcării orbitale a electronului.

Dacă atomul respectiv este în câmp magnetic el trebuie să se comporte ca un magnet, adică momentul magnetic trebuie să se orienteze paralel sau antiparalel cu câmpul magnetic. Acestei tendințe i se opune faptul că atomul se comportă ca un giroscop. Astfel, atomul execută o mișcare de precesie în jurul direcției inducției câmpului magnetic $\vec{B}$. Acest fapt face ca orbita electronului într-un sistem de referință fix să devină extrem de complicată. Din acest motiv se alege un nou sistem de referință legat de orbită. Acest nou sistem de referință execută împreună cu orbita o mișcare de precesie în jurul direcției câmpului magnetic. Notăm cu v viteza electronului în sistemul de referință fix și cu v' viteza electronului în sistemul mobil. În sistemul mobil acționează următoarele forțe de inerție suplimentare:

a) Forța centrifugă

$$\vec{F}_{cf} = m_e\rho\omega_l^2 \quad (5.45)$$

unde ρ este distanța electronului față de axa de precesie iar ω_l este viteza unghiulară de precesie.

b) Forța Coriolis

$$\vec{F}_c = 2m_e(\vec{v}' \times \vec{\omega}_l) \quad (5.46)$$

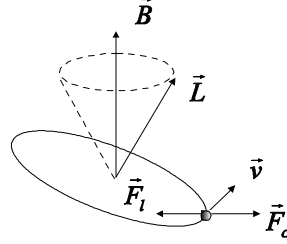


Figura 5.6: Mișcarea de precesie a orbitei și momentului cinetic în jurul direcției câmpului magnetic

Dacă viteza liniară a precesiei $\rho\omega_l$ este mult mai mică decât viteza electronului în lipsa precesiei v , atunci putem neglija forța centrifugă față de forța Coriolis. În plus putem înlocui în expresia forței Coriolis viteza v' cu viteza v a electronului din sistemul fix. Atunci:

$$\vec{F}_c = 2m_e (\vec{v} \times \vec{\omega}_l) \quad (5.47)$$

Asupra electronului acționează și o forță Lorentz care în sistemul mobil este:

$$\vec{F}_l = -e (\vec{v}' \times \vec{B}) \simeq -e (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (5.48)$$

Pentru ca orbita să nu se modifice este necesar ca cele două forțe să fie egale și de sens contrar: $|\vec{F}_c| = |\vec{F}_l|$. Rezultă:

$$2m_e v \omega_l \sin(\vec{v}, \vec{\omega}_l) = evB \sin(\vec{v}, \vec{B}) \quad (5.49)$$

Deoarece $\vec{\omega}_l \parallel \vec{B}$ cele două sinusuri din relația de mai sus sunt egale astfel că:

$$\omega_l = \frac{e}{2m_e} B \quad (5.50)$$

Rezultă că într-un câmp magnetic puțin intens electronul descrie aceeași orbită ca și în cazul absenței câmpului magnetic, însă această orbită este raportată la un nou sistem de coordonate care execută o mișcare de precesie în jurul direcției $\vec{B}$ cu viteza unghiulară ω_l , numită viteză unghiulară Larmor (Fig. 5.6).

Putem astfel enunța teorema Larmor: Acțiunea unui câmp magnetic slab asupra orbitei unui electron determină o mișcare de precesie a acesteia în jurul direcției câmpului magnetic $\vec{B}$ cu viteza unghiulară ω_l .

5.4.2 Efectul Zeeman

Efectul constă în despicarea unei linii spectrale în mai multe componente când sursa luminoasă este așezată într-un câmp magnetic.

Teoria clasică a efectului Zeeman

Explicarea clasică a efectului Zeeman a fost dată de Lorentz care a demonstrat că în cazul observării perpendiculare pe direcția câmpului magnetic, linia spectrală se descompune în trei componente distanțate între ele cu:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2m_e} = \frac{\omega_l}{2\pi} \quad (5.51)$$

Aceste previziuni au fost confirmate în multe cazuri cu o bună precizie. Există însă și situații în care descompunerea liniei spectrale este mult mai complicată.

În cazul că liniile spectrale se descompun în trei componente spunem că avem de-a face cu un efect Zeeman normal. În celălalt caz efectul Zeeman poartă numele de efect Zeeman anomal sau complex.

Fie un atom de hidrogen în câmp magnetic. După aplicarea câmpului magnetic asupra electronului va acționa alături de forța coulombiană și forța Lorentz. Influența câmpului magnetic în acest caz nu se manifestă prin mărirea sau micșorarea razei orbitei ci prin varierea vitezei unghiulare a electronului. Acest fapt poate fi explicat prin faptul că atunci când câmpul magnetic crește (creștere ce are loc într-un timp finit) apare un câmp electric indus cu liniile de câmp închise care acționează asupra electronului în sensul creșterii sau descreșterii vitezei unghiulare a electronului (forța Lorentz nu este responsabilă deoarece ea fiind perpendiculară pe viteză lucrul mecanic efectuat de ea este nul).

În absența câmpului magnetic forța centrifugă ce acționează asupra electronului aflat în mișcare de rotație în jurul nucleului este echilibrată de forța electrostatică:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_e r \omega_0^2 \quad (5.52)$$

Atunci când este aplicat câmpul magnetic alături de forța electrostatică intervine și forța Lorentz:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \pm eBv = m_e r \omega^2 \quad (5.53)$$

Semnul $+$ corespunde electronului care se rotește în sens trigonometric iar semnul $-$ corespunde electronului care se rotește în sensul acelor de ceasornic. Ținând cont că $v = \omega r$ și de relația (5.52), atunci (5.53) devine:

$$m_e r \omega_0^2 \pm e B \omega r = m_e r \omega^2 \quad (5.54)$$

Se împarte cu $m_e \omega_0^2$ și ținând cont că $(eB) / (2m_e) = \omega_l$ relația (5.54) devine:

$$\omega^2 \mp 2\omega_l \omega - \omega_0^2 = 0 \quad (5.55)$$

Pentru electronul care se rotește în sensul trigonometric rezultă:

$$\omega = \omega_l + \sqrt{\omega_l^2 + \omega_0^2} \quad (5.56)$$

Deoarece $\omega_0 \gg \omega_l$ atunci:

$$\omega = \omega_l + \omega_0 \quad (5.57)$$

Pentru electronul care se rotește în sensul acelor de ceasornic:

$$\omega = -\omega_l + \sqrt{\omega_l^2 + \omega_0^2} \simeq \omega_0 - \omega_l \quad (5.58)$$

Deoarece $|\Delta\omega| = \omega_l$, astfel că:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} |\Delta\omega| = \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2m_e} \quad (5.59)$$

Teoria cuantică a efectului Zeeman

Efectul normal În discuția pe care o vom face nu vom lua în considerare spinul electronului. Ecuației Schrödinger trebuie să i se atașeze termenii datorati interacției electronului cu câmpul magnetic.

În cazul clasic influența câmpului magnetic este luată în considerație prin înlocuirea în hamiltonianul sistemului a impulsului $\vec{p}$ cu mărimea $\vec{p} - e\vec{A}$ unde $\vec{A}$ este potențialul vector asociat câmpului magnetic. Atunci hamiltonianul sistemului devine:

$$H = \frac{1}{2m_e} \left(\vec{p} - e\vec{A} \right)^2 + U \quad (5.60)$$

Trecerea la operatorul hamiltonian se face înlocuind mărimile clasice cu operatorii corespunzători:

$$\vec{p} - e\vec{A} \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e\vec{A} \right) \quad (5.61)$$

Având în vedere că $\vec{A}$ nu este unic determinat considerăm că $\nabla \vec{A} = 0$ (condiția de etalonare Lorentz). Atunci:

$$H = \frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e\vec{A} \right)^2 + U \quad (5.62)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{ie\hbar}{m_e} \vec{A} \nabla + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m_e} + U \quad (5.63)$$

unde în cazul unui atom hidrogenoid:

$$U = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.64)$$

Deoarece acțiunea câmpului magnetic este slabă în raport cu acțiunea câmpului electric vom neglija termenul care conține pe $\vec{A}^2$. Câmpul magnetic fiind unul constant putem alege:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \quad (5.65)$$

Atunci:

$$\vec{A} \nabla = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \nabla = \frac{1}{2} \vec{B} (\vec{r} \times \nabla) = -\frac{1}{2i\hbar} \vec{B} \vec{L} \quad (5.66)$$

unde am ținut cont că operatorul moment cinetic cinetic este $\vec{L} = -i\hbar (\vec{r} \times \nabla)$. Atunci (5.63) devine:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U + \frac{e}{2m_e} \vec{B} \vec{L} \quad (5.67)$$

Alegând axa Oz după direcția lui $\vec{B}$ atunci:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U + \frac{e}{2m_e} B L_z \quad (5.68)$$

Se observă că hamiltonianul se poate scrie ca:

$$H = H_0 + H' \quad (5.69)$$

unde:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U \quad (5.70)$$

iar

$$H' = \frac{e}{2m_e} BL_z = \frac{\mu_B}{\hbar} BL_z \quad (5.71)$$

Problema cu funcții și valori proprii

$$H\Psi = E\Psi \quad (5.72)$$

se rezolvă cu ajutorul teoriei perturbațiilor, considerând că H' este hamiltonianul de perturbație. Soluția ecuației cu hamiltonianul neper-turbat:

$$H_0\Psi_0 = E^{(0)}\Psi_0 \quad (5.73)$$

se consideră cunoscută și are forma:

$$\Psi_0 = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (5.74)$$

Aplicând teoria perturbațiilor, corecția de ordinul întâi la energie este:

$$E^{(1)} = \left(\Psi_0, \frac{\mu_B B}{\hbar} L_z \Psi_0 \right) \quad (5.75)$$

Deoarece $L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)$ atunci:

$$E^{(1)} = m(\Psi_0, \mu_B B \Psi_0) = m\mu_B B \quad (5.76)$$

Dar m nu poate lua decât valorile întregi dintre $-l$ și l . Rezultă că un nivel energetic se despică în $2l + 1$ subnivele. Spunem că este ridicată degenerarea după m . Frecvența noilor linii spectrale devine:

$$\omega = \frac{E_k - E_i}{\hbar} = \frac{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}{\hbar} + \Delta m \frac{\mu_B B}{\hbar} \quad (5.77)$$

$$\omega = \omega_0 + \Delta m \frac{\mu_B B}{\hbar} = \omega_0 + (\Delta m) \omega_l \quad (5.78)$$

Conform regulilor de selecție $\Delta m = \pm 1$. Astfel, în câmp magnetic fiecare linie spectrală se despică în trei linii cu frecvențele:

$$\nu_0 + \frac{1}{2\pi} \omega_l, \nu_0, \nu_0 - \frac{1}{2\pi} \omega_l \quad (5.79)$$

Această descompunere simplă se obține doar în anumite cazuri particulare pentru câmpuri magnetice slabe și pentru liniile singlet.

Efectul complex (anomal) Descompunerea unei linii spectrale într-un triplet așa cum prezice teoria efectului Zeeman normal nu se petrece decât în cazul liniilor spectrale care nu posedă o structură fină. Pentru celelalte linii se obține o descompunere complexă. Efectul poate fi explicat luând în considerare faptul că electronul are spin. Fenomenele sunt diferite în câmpuri magnetice puternice sau slabe. Spunem că un câmp magnetic este slab dacă separarea produsă de câmpul magnetic este mică în raport cu separarea datorată structurii fine a liniilor spectrale. În cazul unui câmp slab interacția dintre $\vec{L}$ și $\vec{S}$ este mult mai puternică decât interacția cu câmpul magnetic. Vom considera cazul cuplajului normal.

În acest caz atomul este caracterizat de momentul cinetic orbital $\vec{L}$ de momentul de spin $\vec{S}$ și momentul cinetic total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Dacă se lucrează cu operatorii corespunzători prin ridicare la pătrat și ținând cont că operatorii $\vec{L}$ și $\vec{S}$ comută rezultă:

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{S}\vec{L} \quad (5.80)$$

de unde:

$$\vec{S}\vec{L} = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} \quad (5.81)$$

Valorile proprii ale acestui operator sunt:

$$\frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \hbar^2 \quad (5.82)$$

Momentelor cinetice $\vec{L}$ și $\vec{S}$ le corespund momentul magnetic orbital $\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2m_e} \vec{L}$ și momentul magnetic de spin $\vec{\mu}_S = -g_S \frac{e}{2m_e} \vec{S}$. (Semnul minus este utilizat deoarece sarcina electronului este negativă și prin urmare $\vec{\mu}_L$ și $\vec{L}$ ca și $\vec{\mu}_S$ și $\vec{S}$ sunt orientate în sensuri contrare). $g_L = 1$ iar $g_S = 2$.

În absența unui câmp exterior momentul cinetic total $\vec{J}$ se conservă în direcție și modul. Momentele $\vec{L}$ și $\vec{S}$ nu se conservă datorită interacției spin-orbită dar în starea considerată modulele lor se conservă ele executând o mișcare de precesie în jurul vectorului $\vec{J}$ cu aceeași viteză unghiulară deoarece cei trei vectori $\vec{J}$, $\vec{L}$, $\vec{S}$ trebuie să fie în același plan. Momentele magnetice $\vec{\mu}_L$ și $\vec{\mu}_S$ ca și momentul magnetic total $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$ execută o mișcare de precesie cu aceeași viteză unghiulară. Deoarece

$g_L \neq g_S$ vectorul $\vec{\mu}$ nu este colinear cu vectorul $\vec{J}$. Determinăm proiecția $\vec{\mu}$ pe direcția lui $\vec{J}$. Pentru aceasta se face produsul scalar:

$$\vec{\mu} \cdot \vec{J} = - \left(g_L \vec{L} + g_S \vec{S} \right) \left(\vec{L} + \vec{S} \right) \frac{e}{2m_e} \quad (5.83)$$

$$\vec{\mu} \cdot \vec{J} = \left[-g_L L^2 - g_S S^2 - (g_L + g_S) \vec{L} \cdot \vec{S} \right] \frac{e}{2m_e} \quad (5.84)$$

Dacă ținem seama că:

$$\vec{\mu} = -g \frac{e}{2m_e} \vec{J} \quad (5.85)$$

din (5.84) rezultă:

$$\begin{aligned} g \vec{J}^2 &= g_L \vec{L}^2 + g_S \vec{S}^2 + \frac{(g_L + g_S) (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)}{2} \\ g \vec{J}^2 &= \frac{(g_L + g_S)}{2} \vec{J}^2 + \frac{(g_L - g_S) (\vec{L}^2 - \vec{S}^2)}{2} \end{aligned} \quad (5.86)$$

Privim egalitatea ca fiind între operatori; din ea rezultă egalitatea când se lucrează cu valorile proprii.

$$\begin{aligned} g J(J+1) &= \frac{(g_L + g_S)}{2} J(J+1) + \frac{(g_L - g_S) [L(L+1) - S(S+1)]}{2} \\ g &= \frac{(g_L + g_S)}{2} + \frac{(g_L - g_S) [L(L+1) - S(S+1)]}{2J(J+1)} \end{aligned} \quad (5.87)$$

Pentru electroni $g_L = 1$ și $g_S = 2$. Atunci:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5.88)$$

Factorul g este o funcție rațională și poartă numele de factorul lui Landé.

Deasemenea, din (5.85) putem scrie $\mu_{\parallel} |\vec{J}| = -g \frac{e}{2m_e} |\vec{J}|$. Proiecția momentului magnetic pe direcția vectorului $\vec{J}$ are o valoare bine determinată $\mu_{\parallel} = -g \frac{e}{2m_e} |\vec{J}|$. Proiecția $\mu_{\perp}$ nu are o valoare bine determinată, iar din cauza precesiei se anulează în timpul unei perioade de precesie.

Momentul magnetic al atomului se reduce la proiecția sa $\mu_{\parallel}$ astfel că în această aproximație:

$$\mu = \mu_{\parallel} = -g \frac{e}{2m_e} \left| \vec{J} \right| \quad (5.89)$$

Presupunem că atomul se află într-un câmp magnetic omogen. Momentul cinetic total nu se conservă și execută o mișcare de precesie forțată sub acțiunea câmpului magnetic. Considerăm cazul câmpurilor slabe în care caz precesia determinată de câmpul magnetic este lentă în raport cu cea determinată de interacția spin orbită. Aceasta înseamnă că inducția câmpului magnetic este suficient de mică astfel ca despicarea liniilor spectrale să fie mică în raport cu despicarea datorată structurii fine. În aceste condiții se observă efectul Zeeman anomal. Această condiție nu este importantă pentru liniile singleți deoarece pentru acestea nu are importanță dacă câmpul este mare sau mic și efectul Zeeman se manifestă ca un efect normal.

În câmp magnetic slab energia suplimentară a atomului se calculează considerând că momentul magnetic total este dat de expresia:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J} \quad (5.90)$$

astfel că energia atomului într-un câmp magnetic care este orientat după axa Oz este:

$$E = E_0 + m_j g \omega_l \hbar \quad (5.91)$$

Pulsația liniilor spectrale este în acest caz:

$$\omega = \omega_0 + \Delta(m_j g) \frac{\mu_B B}{\hbar} = \omega_0 + \omega_l \Delta(m_j g) \quad (5.92)$$

unde m_j este numărul cuantic care ia valori între $-j$ și j .

Aceasta arată că nivelele se scindează în subnivele sub acțiunea câmpului magnetic și astfel apar tranziții între subnivelele corespunzătoare. Sunt valabile regulile de selecție:

$$\Delta m_j = 0 \text{ și } \pm 1 \quad (5.93)$$

Pentru punerea în evidență a efectului Zeeman anomal vom considera o linie spectrală ce corespunde unei tranziții de pe un nivel dublet ($^2p_{1/2}, ^2p_{3/2}$) pe un nivel singlet $^2s_{1/2}$. În cazul că $n = 3$ se obține linia galbenă a sodiului (nu este neapărat nevoie să se fixeze n deoarece efectul

nu depinde de acest număr). Astfel, pentru nivelul $p_{3/2}$, $l = 1$, $j = 3/2$, $s = 1/2$ iar $g = 4/3$. Pentru nivelul $p_{1/2}$ se obține $g = 2/3$ iar pentru nivelul $s_{1/2}$ se obține $g = 2$. Despicările nivelelor energetice sunt arătate în tabelul de mai jos.

Despicarea nivelelor energetice

$p_{3/2}$	m_j	-3/2	-1/2	1/2	3/2
	gm_j	-2	-2/3	2/3	2
$p_{1/2}$	m_j	-1/2	1/2		
	gm_j	-1/3	1/3		
$s_{1/2}$	m_j	-1/2	1/2		
	gm_j	-1	1		

În tabelele de mai jos sunt prezentate liniile spectrale care se obțin:

Tranziții $p_{1/2} - s_{1/2}$

$m_j^{(1)} \rightarrow m_j^{(2)}$	$(gm_j)^{(1)} \rightarrow (gm_j)^{(2)}$
$-1/2 \rightarrow 1/2$	$-1/2 - 1 = -4/3$
$-1/2 \rightarrow -1/2$	$-1/3 - (-1) = 2/3$
$1/2 \rightarrow 1/2$	$1/3 - 1 = -2/3$
$1/2 \rightarrow -1/2$	$1/3 - (-1) = 4/3$

Se observă că linia $^2p_{1/2} \rightarrow ^2s_{1/2}$ se despică în patru linii.

Tranziții $p_{3/2} - s_{1/2}$

$m_j^{(1)} \rightarrow m_j^{(2)}$	$(gm_j)^{(1)} \rightarrow (gm_j)^{(2)}$
$-3/2 \rightarrow 1/2$	interzisă
$-3/2 \rightarrow -1/2$	$-2 - (-1) = -1$
$-1/2 \rightarrow 1/2$	$-2/3 - 1 = -5/3$
$-1/2 \rightarrow -1/2$	$-2/3 + 1 = 1/3$
$1/2 \rightarrow 1/2$	$2/3 - 1 = -1/3$
$1/2 \rightarrow -1/2$	$2/3 + 1 = 5/3$
$3/2 \rightarrow 1/2$	$2 - 1 = 1$
$3/2 \rightarrow -1/2$	interzisă.

Se observă că linia $p_{3/2} \rightarrow s_{1/2}$ se despică în 6 linii.

Efectul Paschen Back Dacă intensitatea câmpului magnetic este mare, acțiunea care se exercită asupra atomului devine egală sau superioară interacției spin-orbită și atunci se poate neglija interacția spin orbită și se studiază în mod independent precesia vectorilor $\vec{L}$ și $\vec{S}$ în jurul direcției câmpului magnetic. Momentul magnetic total este:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{e\hbar}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (5.94)$$

iar energia devine:

$$E = E_0 + \frac{e\hbar}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = E_0 + \omega_l \hbar (m_L + 2m_S) \quad (5.95)$$

Dacă se consideră regulile de selecție $\Delta m_L = \pm 1$ sau 0 , iar $\Delta m_S = 0$ atunci:

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \pm \omega_l \text{ sau } \Delta\omega = 0 \quad (5.96)$$

Rezultatul este analog cu cel obținut în cazul efectului Zeeman normal când o linie spectrală se despică în trei linii.

5.4.3 Rezonanța magnetică

În prezența unui câmp magnetic fiecare nivel energetic al atomului se despică în $2J + 1$ subnivele. Subnivelele se deosebesc unele de altele prin valoarea numărului cuantic m_j ce caracterizează proiecția vectorului $\vec{J}$ pe axa Oz .

Despicarea liniilor spectrale care se observă în efectul Zeeman rezultă datorită tranzițiilor între subnivelele ce provin din nivele energetice diferite. Tranzițiile spontane între subnivelele ce provin din același nivel energetic sunt puțin probabile deoarece probabilitățile de tranziție depind de puterea a treia a distanțelor ce le separă. Dacă există un singur electron de valență tranzițiile sunt interzise de regula de selecție $\Delta L \neq 0$.

Tranzițiile stimulate, adică tranzițiile care se produc sub acțiunea unor câmpuri externe se pot produce și dacă regulile de selecție nu sunt satisfăcute. Dacă atomul este plasat într-un câmp de forțe adecvat, probabilitățile de tranziție pot crește în mod considerabil. Acesta este și cazul tranzițiilor între subnivelele formate prin despicarea unui nivel energetic într-un câmp magnetic $\vec{B}$. Aceste tranziții se efectuează cu probabilități mari dacă se suprapune un câmp magnetic variabil de intensitate mică pe direcția transversală față de câmpul inițial. Ansamblul

fenomenelor și metodelor utilizate pentru obținerea tranzițiilor stimulate poartă numele de fenomene de rezonanță magnetică.

Să considerăm o particulă cu momentul cinetic $\vec{J}$ și momentul magnetic $\vec{\mu}$, plasată într-un câmp magnetic $\vec{B}$ omogen și uniform. Cele două momente sunt legate prin relația:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (5.97)$$

unde γ poartă numele de raport giromagnetic:

$$\gamma = g \frac{\mu_0}{\hbar} \quad (5.98)$$

În relația (5.98) μ_0 este fie magnetonul Bohr $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ dacă particula este un electron, fie magnetonul nuclear $\mu_p = \frac{e\hbar}{2m_p}$ dacă particula este un proton. O astfel de particulă aflată în câmp magnetic este supusă momentului unui cuplu de forțe $\vec{\mu}_0 \times \vec{B}$, astfel că variația momentului cinetic în unitatea de timp este:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu}_0 \times \vec{B} = \gamma (\vec{J} \times \vec{B}) \quad (5.99)$$

Aceasta este ecuația unui giroscop. Rezultă că $\vec{J}$ și împreună cu el momentul magnetic $\vec{\mu}$ execută în jurul direcției lui $\vec{B}$ o mișcare de precesie cu viteza unghiulară:

$$\vec{\Omega} = -\gamma \vec{B} = -g \frac{e}{2m} \vec{B} \quad (5.100)$$

unde m este fie masa unui electron fie masa unui proton. Presupunem că peste câmpul uniform $\vec{B}$ se suprapune un câmp magnetic slab $\vec{B}'$ perpendicular pe axa $\vec{B}$ și care se rotește în jurul acestuia. Așupra particulei se va exercita un moment suplimentar $\vec{\mu} \times \vec{B}'$ care face ca unghiul dintre $\vec{J}$ și $\vec{B}$ să varieze. Dacă viteza unghiulară de precesie Ω și viteza de rotație Ω' a câmpului slab diferă mult, cele două rotații sunt defazate astfel că se produc variații periodice mici în direcția vectorului $\vec{J}$. Aceste variații produc doar mici variații periodice ale unghiului dintre vectorii $\vec{J}$ și $\vec{B}$, astfel că valoarea medie a acestuia în timp rămâne neschimbată.

Situația este diferită dacă $\Omega' = \Omega$. În acest caz se manifestă fenomenul de rezonanță magnetică. Acest fenomen constă în aceea că momentul

forței suplimentare se exercită tot timpul în aceeași direcție și în același sens, orientează vectorul $\vec{J}$ fie paralel, fie antiparalel cu $\vec{B}$. Mărimea vectorului $\vec{J}$ rămâne constantă, dar proiecția J_z pe direcția lui $\vec{B}$ variază.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, proiecția $\vec{J}_z$ este cuantificată, valoarea ei variind în salturi în timp ce din punct de vedere clasic valoarea ei variază continuu. Se ajunge la concluzia că relația $\Delta m_j = \pm 1$ trebuie să fie satisfăcută atunci când au loc tranziții între subnivelele ce apar prin despicarea unui nivel prin efect Zeeman. Acest fapt arată că numai tranzițiile între subnivelele vecine sunt permise. Distanța între subnivele este $\Delta E = gB\Delta m_j\hbar$, astfel că pulsația radiației emise este $\omega = \Delta E/\hbar = gB\Delta m_j$. Aceasta coincide cu Ω dacă $\Delta m_j = \pm 1$. Regula de selecție este o consecință a legii de conservare a momentului cinetic deoarece putem asimila tranziția între subnivele cu o interacție a sistemului atomic cu un foton de pulsație Ω .

Este comod ca în rezonanța magnetică să se utilizeze în locul câmpului $\vec{B}'$ rotitor un câmp ce variază sinusoidal pe o direcție transversală cu câmpul $\vec{B}$. În principiu nu se schimbă nimic deoarece putem reprezenta pe $\vec{B}$ ca o suprapunere de două câmpuri de aceeași intensitate $\vec{B}'$ care se rotesc cu aceeași viteză unghiulară în sensuri opuse. Câmpul care se rotește în sens invers precesiei particulei exercită asupra acesteia o acțiune oscilantă rapidă care nu joacă nici un rol în fenomenul considerat. Singurul câmp important este cel care se rotește în sensul precesiei vectorului $\vec{J}$. Pulsația la care apare rezonanța este dată de relația (5.100).

Dacă momentele magnetice sunt determinate de electronii păturilor electronice ale atomului, rezonanța poartă numele de rezonanță paramagnetică electronică și dacă aceasta este determinată de nucleonii din nucleul atomului, rezonanța poartă numele de rezonanță nucleară.

Rezonanța magnetică este utilizată pentru determinarea momentelor magnetice ale atomilor și nucleului atomic, pentru studiul moleculelor și cristalelor.

Istoric, primele observații ale fenomenului de rezonanță magnetică nucleară au fost făcute în anul 1938 prin metoda elaborată de Rabi. Schema instalației experimentale este arătată în Fig. 5.7

Un fascicul de atomi sau molecule traversează fanta O și ajunge într-un câmp magnetic neomogen creat de magnetul A. După magnetul A se află magnetul C care crează un câmp magnetic omogen permanent și unde se află o nouă fantă S. Apoi urmează un nou magnet B identic cu primul care crează tot un câmp magnetic neomogen în așa fel încât gradi-

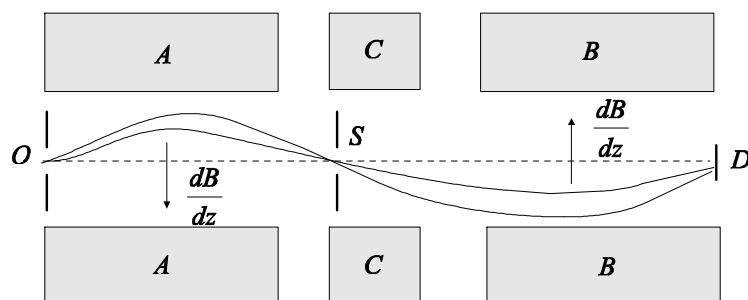


Figura 5.7: Dispozitiv experimental pentru punerea în evidență a fenomenului de rezonanță magnetică

entul câmpului magnetic creat de acesta este în sens invers celui creat de magnetul A. Dacă magnetii A și B ar lipsi fascicolul de atomi ar fi dirijat de-a lungul axei aparatului și vor cădea pe detectorul B. Dar în câmpuri neomogene particulele care au un moment magnetic vor fi supuse unei forțe transversale $F = \mu (dB/dz)$ orientată paralel sau antiparalel cu gradientul câmpului magnetic în funcție de semnul proiecției μ_z pe axa câmpului magnetic. Această forță curbează traiectoria particulelor. Sursa de atomi sau molecule furnizează particule având viteze și direcții diferite. Numai particulele care traversează fanta S prezintă interes. Deoarece forța F care acționează asupra particulelor nu se schimbă (proiecția μ_z nu se modifică) într-o primă aproximație traiectoriile particulelor pot fi considerate ca fiind circulare cu raza R dată de ecuația $v^2/R = f$ unde f este forța care se exercită normal pe unitatea de masă. În câmpul produs de magnetul B proiecția μ_z fiind aceeași, traiectoriile particulelor sunt tot cercuri dar curbate în sens invers. Prin alegerea convenabilă a configurației aparatului, deviația particulelor determinată de magnetul A va fi compensată de magnetul B și particulele ajung la detectorul D. Două astfel de traiectorii sunt arătate în Fig. (5.7). Presupunem că toate aceste câmpuri sunt permanente. Suprapunem peste câmpul puternic $\vec{B}$ produs de magnetul C un câmp magnetic transversal $\vec{B}'$ a cărui frecvență este ω . Acest câmp stimulează tranzițiile cuantice ale particulelor. Din acest motiv proiecțiile μ_z ale anumitor particule sunt modificate, fapt ce determină modificarea forțelor care se exercită asupra particulelor în câmpul neomogen produs de magnetul B. Astfel, particulele își modifică traiectoriile și ele nu vor mai ajunge la detectorul D.

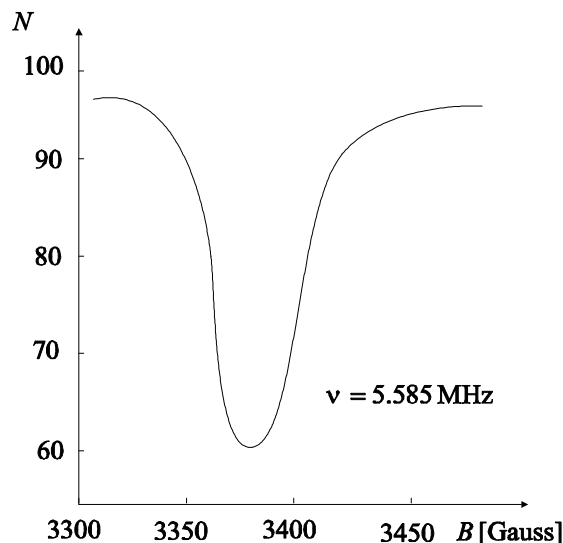


Figura 5.8: Rezultatele experimentului de rezonanță magnetică nucleară cu un fascicol de atomi de ${}^7\text{Li}$

Presupunem că pulsația câmpului slab este $\omega < \Omega$. Pe măsură ce ω crește intensitatea N a fascicolului ce cade pe detectorul D se diminuează. Pentru $\omega = \Omega$ survine rezonanța între oscilațiile câmpului $\vec{B}'$ și precesia Larmor a particulelor în jurul direcției câmpului $\vec{B}$. În acest moment intensitatea N a fascicolului ce cade pe detector devine minimă. Astfel:

$$\omega = \gamma B = g \frac{eB}{2m} \quad (5.101)$$

sau:

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} = g \frac{eB}{4\pi m} \quad (5.102)$$

În relația de mai sus m poate fi masa protonului sau masa electronului. Având determinată frecvența ν și mărimea câmpului magnetic B se poate determina mărimea raportului giromagnetic pentru nucleele atomilor respectivi. În experimente însă este mult mai comod să se mențină frecvența ν a câmpului magnetic perturbator $\vec{B}'$ constantă și să se varieze lent câmpul magnetic puternic $\vec{B}$. Fig. (5.8) arată rezultatele obținute

pentru nucleele de ${}^7\text{Li}$ care utilizează un fascicol de molecule cu spinii compensați.

5.5 Atomul în câmp electric. Efectul Stark

Efectul constă în deplasarea și despicarea subnivelor energetice ale atomului când acesta este introdus într-un câmp electric. Există două tipuri de efect Stark în funcție de existența sau inexistența un moment electric dipolar al atomului în absența câmpului electric $\vec{E}$.

În primul caz aplicarea unui câmp electric face ca atomul să capete o energie suplimentară $\vec{p}\vec{E}$ care este direct proporțională cu intensitatea câmpului electric $\vec{E}$. Deplasarea și despicarea liniilor spectrale este proporțională cu E și efectul este unul liniar.

În al doilea caz, atomul nu posedă un moment electric dipolar. Acțiunea câmpului duce la apariția unui moment electric dipolar $\vec{p} = \alpha\vec{E}$ unde α poartă numele de polarizabilitate. Atunci când câmpul electric crește de la 0 la $\vec{E}$, momentul de dipol variază de la valoarea 0 la valoarea $\vec{p}$. Câmpul electric interacționează cu dipolul atomului astfel că acesta capătă o energie egală cu $\alpha E^2/2$. Rezultă că deplasarea și despicarea liniilor spectrale este proporțională cu $\vec{E}^2$. Efectul poartă numele de efect Stark pătratic. Efectul pătratic în general este mult mai slab decât cel liniar. Un atom care are un moment dipolar propriu în câmp electric capătă un moment dipolar suplimentar care este proporțional cu intensitatea câmpului $\vec{E}$. În aceste condiții există o suprapunere a efectului Stark liniar și pătratic.

5.5.1 Efectul Stark liniar

Vom discuta acest efect utilizând teoria perturbațiilor aplicată atomului de hidrogen introdus într-un câmp electric aplicat pe axa Oz. Perturbația introdusă de câmpul electric este de forma:

$$H' = eEz \quad (5.103)$$

În discuția pe care o vom face în continuare nu vom lua în considerație spinul electronului astfel că funcțiile proprii ale acestuia depind doar de trei numere cuantice n, l, m și le vom nota cu Ψ_{nlm} .

Starea fundamentală este o stare nedegenerată și ea este caracterizată de funcția de stare Ψ_{000} . Atunci, corecția de ordin întâi pentru energie este:

$$E_1^{(1)} = eE (\Psi_{000}, z\Psi_{000}) = eE \int |\Psi_{000}|^2 z dv \quad (5.104)$$

Deoarece funcția de sub integrală este impară iar integrala se face pe tot spațiul rezultă că integrala este nulă, astfel că:

$$E_1^{(1)} = 0 \quad (5.105)$$

În starea fundamentală nu există deplasare de energie care să fie liniară în $\vec{E}$.

Vom discuta în continuare efectul Stark pentru primul nivel excitat având $n = 2$. Dacă nu se ia în considerație structura fină a nivelelor energetice, sistemul aflat în această stare are o degenerare de ordin patru, existând patru funcții de stare pentru energia E_2 :

$$\Psi_{200}, \Psi_{21-1}, \Psi_{210}, \Psi_{211} \quad (5.106)$$

Pentru calculul corecției de ordinul întâi a energiei trebuie utilizată teoria perturbațiilor în cazul degenerat. Pentru aceasta este necesar să se calculeze elementele de matrice:

$$H_{nlm,n'l'm'} = eE \int \Psi_{nlm}^* z \Psi_{n'l'm'} dv \quad (5.107)$$

Vom ține cont că funcțiile Ψ_{nlm} pentru atomul de hidrogen conțin o parte radială și o parte exprimată prin intermediul funcțiilor sferice:

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (5.108)$$

Paritatea funcției de stare este dată de paritatea funcțiilor sferice care este $(-1)^l$. Atunci paritatea funcției de sub integrală este $(-1)^{l+l'+1}$. Atunci când paritatea acestei funcții este egală cu -1 integrala este nulă și elementul de matrice este nul. Pentru ca elementul de matrice să poată fi nenul este necesar ca $l = l' \pm 1$, astfel încât funcția de sub integrală să fie pară. În plus dacă se ține cont că funcțiile sferice se exprimă prin intermediul polinoamelor Legendre asociate:

$$Y_{lm} = \frac{P_{lm}(\cos \theta)}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (5.109)$$

că $z = r \cos \theta$ și $dv = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ elementul de matrice se scrie ca:

$$H_{nlm,n'l'm'} = \frac{eE}{8\pi} \int_0^\infty r^3 R_{nl} R_{n'l'} dr \int_0^\pi P_{lm}(\theta) P_{l'm'}(\theta) \sin 2\theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \quad (5.110)$$

Se observă că integrala după φ este nulă dacă $m \neq m'$ și este nenulă dacă $m = m'$.

De aici rezultă că singurele elemente de matrice nenule sunt acelea pentru care $m = m'$ și $l = l' \pm 1$.

În cazul nivelului $n = 2$ vom renunța la indicele n și vom nota elementele de matrice cu $H_{lm,l'm'}$. Astfel, singurele elemente de matrice nenule sunt $H_{10,00}$ și $H_{00,10}$. Sistemul de ecuații este:

$$\begin{cases} (H_{00,00} - E_2^{(1)}) a_1 + H_{00,11} a_2 + H_{00,10} a_3 + H_{00,1-1} a_4 = 0 \\ H_{11,00} a_1 + (H_{11,11} - E_2^{(1)}) a_2 + H_{11,10} a_3 + H_{11,1-1} a_4 = 0 \\ H_{10,00} a_1 + H_{10,11} a_2 + (H_{10,10} - E_2^{(1)}) a_3 + H_{10,1-1} a_4 = 0 \\ H_{1-1,00} a_1 + H_{1-1,11} a_2 + H_{1-1,10} a_3 + (H_{1-1,1-1} - E_2^{(1)}) a_4 = 0 \end{cases} \quad (5.111)$$

Având în vedere cele discutate mai sus sistemul de patru ecuații se reduce la două ecuații (prima și a treia ecuație). Pentru simplificare vom nota $H_{10,00} = H_{10}$ și $H_{00,10} = H_{01}$.

$$\begin{cases} -E_2^{(1)} a_1 + H_{10} a_3 = 0 \\ +H_{01} a_1 - E_2^{(1)} a_3 = 0 \end{cases} \quad (5.112)$$

Cele două elemente de matrice sunt:

$$H_{10} = \int \Psi_{210}^* z \Psi_{200} dv \quad (5.113)$$

$$H_{01} = \int \Psi_{200}^* z \Psi_{210} dv \quad (5.114)$$

Pentru calculul acestora se ține cont de expresiile celor două funcții de undă:

$$\Psi_{200} = R_{20}(r) Y_{00} = 2 \left(\frac{Z}{2r_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2r_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2r_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (5.115)$$

$$\Psi_{210} = R_{21}(r) Y_{10} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{2r_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2r_0}} \frac{\sqrt{3} \cos \theta}{\sqrt{4\pi}} \quad (5.116)$$

Deoarece ambele funcții sunt funcții reale cele două elemente de matrice sunt egale $H_{10} = H_{01}$. Vom calcula integrala în coordonate sferice; Se obțin:

$$H_{10} = \frac{eEZ^3}{18\pi r_0^3} \int_0^\infty r^3 \left(\frac{Ze}{r_0} \right) \left(1 - \frac{Ze}{r_0} \right) e^{-\frac{Zr}{r_0}} dr \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$H_{10} = -\frac{3eEr_0}{Z} \quad (5.117)$$

Pentru ca sistemul (5.112) să aibă soluții este necesar ca determinantul său să fie nul:

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & H_{10} \\ H_{10} & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.118)$$

Rezultă că:

$$E_2^{(1)} = \pm H_{10} = \pm \frac{3eEr_0}{Z} \quad (5.119)$$

Dacă $E_2^{(1)} = -\frac{3eEr_0}{Z}$ atunci $a_1 = a_3$ și starea respectivă poate fi caracterizată prin funcția de undă normată:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{200} + \Psi_{210}) \quad (5.120)$$

Dacă $E_2^{(1)} = \frac{3eEr_0}{Z}$ atunci $a_1 = -a_3$ și starea respectivă poate fi caracterizată de funcția normată:

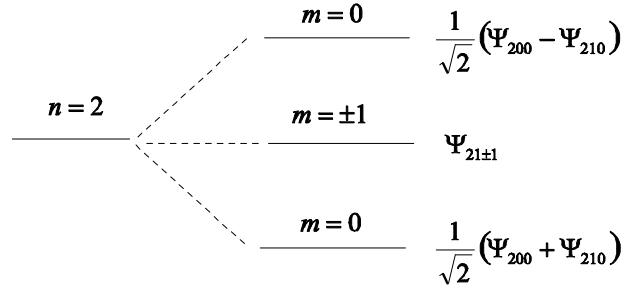


Figura 5.9: Nivele obținute prin despicare în câmp electric a nivelului energetic $n = 2$ al atomului de hidrogen

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{200} - \Psi_{210}) \quad (5.121)$$

Trebuie subliniat că stările reprezentate de funcțiile de stare Ψ_1 și Ψ_2 nu sunt stări proprii nici ale operatorului de paritate și nici ale operatorului $\vec{L}^2$. Deplasarea numărului de undă a liniilor spectrale este

$$\Delta\tilde{\nu} = \pm \frac{3eEr_0}{hcZ} = 12,8 \left(\frac{E}{Z} \right) 10^{-7} \text{cm}^{-1} \quad (5.122)$$

Aceasta înseamnă că pentru punerea în evidență a efectului sunt necesare câmpuri electrice foarte mari (10^7 V/m).

Despicarea nivelului degenerat $n = 2$ a hidrogenului este arătată în Fig. 5.9. Nivelul se despică în trei subnivele.

Faptul că un sistem clasic cu momentul dipolar $\vec{p}$ aflat în câmp electric are energia potențială $\vec{p}\vec{E}$, sugerează că atomul de hidrogen se comportă ca și cum ar avea un moment electric $3er_0$ independent de intensitatea câmpului electric $\vec{E}$. Acest moment de dipol se poate orienta în trei moduri diferite: paralel cu câmpul electric (starea Ψ_1), antiparalel cu câmpul electric (starea Ψ_2) și perpendicular pe aceasta. În starea fundamentală hidrogenul nu are moment dipolar permanent. Această concluzie poate fi generalizată în sensul că sistemele aflate în stări nedegenerate nu pot avea momente electrice dipolare permanente.

5.6 Deplasarea Lamb

Studiul atomilor cu ajutorul teoriei relativiste a lui Dirac duce la concluzia că nivelele de energie ale atomilor unielectronici având aceeași valoare a numerelor cuantice n și j , dar valori diferite ale lui l trebuie să coincidă. Dacă numărul cuantic j este dat numărul cuantic l poate lua valorile $j - 1/2$ și $j + 1/2$. Astfel, numărului cuantic $n = 2$ îi corespund trei nivele energetice: $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, și $2p_{3/2}$. Conform teoriei lui Dirac energia nivelelor $2s_{1/2}$ și $2p_{1/2}$ este aceeași.

Pentru a verifica dacă energia nivelelor $2s_{1/2}$ și $2p_{1/2}$ este aceeași s-a studiat structura fină a liniei H_α a hidrogenului care rezultă din tranzițiile de pe nivelul $n = 3$ pe nivelul cu numărul cuantic principal $n = 2$. Primele experimente efectuate au dat rezultate contradictorii, unii spectroscopiști negăsind nici o neconcordanță între rezultatele experimentale și teoria lui Dirac, în timp ce alții au găsit deplasarea în sus a nivelului $2s_{1/2}$ de aproximativ $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Această deplasare este foarte mică și anume de 10 ori mai mică decât distanța dintre nivelul $2s_{1/2}$ și următorul nivel energetic $2p_{3/2}$. Dificultatea care apare la punerea în evidență a acestei deplasări este aceea că nivelele energetice sunt relativ largi iar distanța dintre ele este foarte mică.

Problema a fost rezolvată de W. E. Lamb și R. C. Retherford în anul 1947. În loc să se încerce punerea în evidență a structurii fine a hidrogenului investigând spectrul optic, Lamb și Retherford au folosit tehnici de microunde pentru a stimula o tranziție directă în radio-frecvență între nivelele $2s_{1/2}$ și $2p_{1/2}$.

Deoarece nu există nici o regulă de selecție cu privire la numărul cuantic n , pot exista tranziții între nivelele având același număr cuantic principal. Acest fapt a fost semnalat în 1928 de Grotian care a sugerat că ar putea fi implicate frecvențe din domeniul undelor radio. De exemplu în cazul tranziției $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$ separarea energetică este $\Delta E = 4,52 \times 10^{-2} \text{ eV}$ și corespunde unei frecvențe $\nu = \Delta E/h = 10949 \text{ MHz}$. Deoarece frecvențele radio sunt mici, ratele de tranziție pentru emisia spontană (care este proporțională cu ν^3) sunt foarte mici. Cu toate acestea se pot produce tranziții stimulate dacă atomii sunt introduși într-un câmp magnetic care oscilează cu o frecvență potrivită.

Experimentul propus de Lamb și Retherford se fundamentează pe faptul că nivelul excitat $2p_{1/2}$ este instabil în timp ce nivelul $2s_{1/2}$ este metastabil. Într-adevăr, timpul de viață al nivelului $2s_{1/2}$ este de 10^8 ori

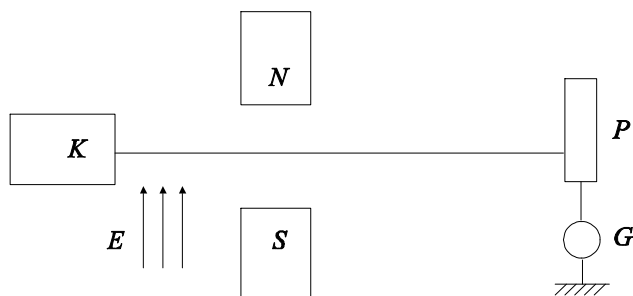


Figura 5.10: Instalația utilizată în experimentul Lamb: K - cuptor, E- fasciol de electroni, N, S - polii unui magnet, P - țintă, G- galvanometru

mai mare decât timpul de viață al nivelului $2p_{1/2}$. Tranziția de pe nivelul $2p_{1/2}$ pe nivelul $1s_{1/2}$ este permisă de regula de selecție $\Delta l = \pm 1$ în timp ce tranziția $2s_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ este interzisă deoarece $\Delta l = 0$. Această a doua tranziție nu se poate realiza decât prin emisia a 2 fotoni și prin urmare probabilitatea ei de realizare este de 10^8 ori mai mică decât a tranziției $2p_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2}$.

În cadrul experimentului Lamb și Retherford moleculele de hidrogen au fost inițial dissociate într-un cuptor de wolfram la temperaturi de 2500 °C (Fig. 5.10).

Se obține astfel un fascicol de atomi de hidrogen aflați în starea $1s_{1/2}$ (starea fundamentală). Acești atomi cad pe o țintă metalică P legată la pământ prin intermediul unui galvanometru G. Dacă atomii fascicolului nu sunt excitați ei nu pot transmite energie electronilor din ținta P. Acești electroni nu pot părăsi ținta P astfel că galvanometrul G nu înregistrează nici un curent.

Pentru a realiza excitarea fascicolului de atomi de hidrogen se bombardează acest fascicol cu un fascicol de electroni cu energia cinetică ceva mai mare decât 10,2 eV, care este pragul pentru excitarea nivelului $n = 2$. O mică fracțiune din atomii ($1/10^8$) se excită în stările $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ și $2p_{3/2}$. Atomii ajunși în stările $2p_{1/2}$ și $2p_{3/2}$ se dezexcită rapid pe nivelul fundamental $1s_{1/2}$ și nu ajung excitați pe țintă. Doar atomii excitați în starea $2s_{1/2}$ metastabilă ajung pe țintă, scot electroni din aceasta cedându-și energia de excitare. Galvanometrul va indica trecerea unui curent a cărui intensitate este proporțională cu numărul de atomi aflați în starea $2s_{1/2}$. Se trece apoi fascicolul printr-un câmp magnetic de ra-

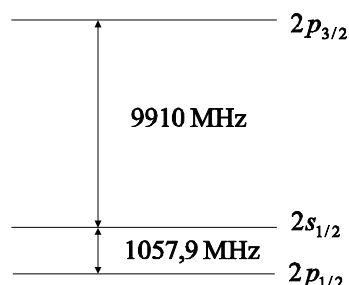


Figura 5.11: Deplasarea Lamb în cazul hidrogenului pentru nivelul $n = 2$

diofrecvență cu frecvență potrivită. Dacă nivelele $2s_{1/2}$ și $2p_{1/2}$ nu sunt confundate, acțiunea câmpului magnetic provoacă tranziții stimulate între nivelele $2s_{1/2}$ și $2p_{1/2}$. Rata acestor tranziții este maximă atunci când frecvența câmpului magnetic exterior corespunde diferenței de energie între cele două nivele considerate.

Trecând din starea $2s_{1/2}$ în starea $2p_{1/2}$ atomii ajung aproape instantaneu în starea fundamentală $1s_{1/2}$. Acest fapt se traduce prin diminuarea curentului care trece prin galvanometru. Observând minimul curentului se determină frecvența de rezonanță a câmpului magnetic care corespunde diferenței de energie dintre nivelele $2s_{1/2}$ și $2p_{1/2}$.

Experimentele efectuate de Lamb și Retherford arată că nivelele de energie sunt distincte. Diferența de frecvență între aceste nivele a fost găsită ca fiind $1057 \pm 0,09$ MHz. Această diferență (și în general toate diferențele între nivelele structurii fine având aceleași numere cuantice n și j dar având l diferit) poartă numele de deplasare Lamb.

În Fig. 5.11 sunt reprezentate pentru hidrogen pozițiile relative ale nivelelor $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ și $2p_{3/2}$. Deplasarea Lamb este foarte mică și anume de 10 ori mai mică decât cea dintre nivelele $2p_{3/2}$ și $2s_{1/2}$ datorată structurii fine.

O astfel de deplasare este prezisă într-o teorie cuantică relativistă. Valoarea calculată a deplasării Lamb este $1057,864 \pm 0,014$ MHz, valoare ce este în concordanță cu cea obținută experimental.

5.7 Tabelul periodic al elementelor

Repetarea periodică a proprietăților elementelor chimice a fost descoperită de Mendeleev în anul 1869 și și-a găsit expresia în sistemul periodic care a fost interpretat în anul 1922 de Bohr pe baza teoriei structurii atomilor. Acesta a afirmat că proprietățile elementelor sunt date nu de masa atomică așa cum a presupus inițial Mendeleev ci de sarcina nucleului. Considerând sarcina elementară e , sarcina nucleului se exprimă ca fiind Ze , unde Z este un număr întreg. Acest număr determină numărul elementului în tabelul periodic și din acest motiv poartă numele de număr atomic de ordine. Sarcina învelișului electronic este egală și de semn schimbat cu sarcina nucleului. Astfel, Z reprezintă numărul de electroni care se află în jurul nucleului. Proprietățile elementelor depind în special de numărul de electroni constituiți în învelișul electronic al atomului precum și de structura acestui înveliș. Proprietățile chimice ale elementelor sunt determinate de electronii periferici.

În natură se găsesc 90 de elemente. Uraniul este elementul cel mai greu având numărul atomic $Z = 92$. Elementul Tecnețiu ($Z = 43$) și Prometium ($Z = 61$) nu există în stare naturală. Ele sunt elemente radioactive a căror perioadă de dezintegrare este mult mai mică decât viața planetei. Elementele cu $Z > 92$ se numesc elemente transuraniene. Ele sunt elemente radioactive și au fost obținute în mod artificial.

Periodicitatea proprietăților chimice este manifestarea vizibilă a structurii interne a învelișului electronic. Elaborarea teoriei sistemului periodic se reduce la studiul învelișului electronic. În această teorie se caută să se caracterizeze stările electronilor considerați individuali și nu învelișul ca un ansamblu. Starea cuantică a învelișului electronic ar trebui caracterizată cu ajutorul unei singure funcții de undă care să depindă de toate coordonatele electronilor din care este format. Din cauza interacției dintre electroni coordonatele acestora nu pot fi separate ceea ce înseamnă că funcția de undă totală nu poate fi exprimată ca un produs de funcții de undă individuale. Problema determinării exacte a unei funcții de undă a unui sistem de mai multe particule care interacționează între ele este inaccesibilă din punct de vedere matematic.

Din acest motiv starea unui electron va fi caracterizată cu ajutorul a patru numere cuantice n, l, m_l, m_s . Aplicarea principiului Pauli duce la concluzia că într-o stare cuantică dată nu se găsește decât un singur electron. Numărul cuantic de spin m_s ia doar două valori $m_s = \pm 1/2$. În

acest caz putem spune că într-o stare caracterizată de numerele cuantice n, l, m_l pot exista doar 2 electroni.

Ansamblul electronilor unui atom care are o valoare dată a numărului cuantic principal n formează o pătură electronică. Conform terminologiei în vigoare în spectroscopia de raze X, diferitele pături sunt notate cu literele majuscule ale alfabetului latin.

n	1	2	3	4	5
Pături	K	L	M	N	O
Nr. electroni	2	8	18	32	50

Ansamblul electronilor ce au aceleași numere cuantice n, l formează un orbital. Stările în interiorul orbitalului diferă prin numărul cuantic m_l . Deoarece m_l ia $2l + 1$ valori pot exista $2(2l + 1)$ electroni pe un orbital. Diferiți orbitali corespund diferitelor valori l ce sunt notate cu litere mici ale alfabetului latin.

l	0	1	2	3	4
Orbital	s	p	d	f	g
Nr. electroni	2	6	10	14	18

Astfel putem scrie configurația învelișului electronic al unui atom. De exemplu $1s^2 2s^2 2p^6$ semnifică faptul că în starea $n = 1$ se află 2 electroni, în starea $n = 2, l = 0$ se află 2 electroni iar în starea $n = 2, l = 1$ se află 6 electroni. Numărul maxim de electroni dintr-o pătură se află sumând după toate valorile posibile ale lui l :

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2 \quad (5.123)$$

Se poate examina modul în care se ocupă păturile electronice. Astfel în cazul că se trece de la un atom cu numărul atomic Z la unul cu numărul atomic $Z + 1$ este necesar ca noua configurație electronică să aibă cea mai mică energie posibilă. Altfel spus energia de legătură a norului electronic trebuie să fie maximă. Pare normal ca păturile să se ocupe succesiv iar orbitalii în ordinea s, p, d, f .

Energia de legătură a electronului nu depinde numai de energia potențială în câmpul electric ci și de energia centrifugală $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}$ care are

semn contrar energiei potențiale de interacție electrostatică. Aceste două energii au acțiuni opuse. Putem spune că forța centrifugă ce apare în mișcarea electronului tinde să îndepărteze norul electronic de nucleu. Din acest motiv cei zece electroni de pe orbitalul $3d$ au energie mai mică decât a celor 2 electroni de pe pătura $4s$. Aceasta înseamnă că orbitalul $4s$ se ocupă cu electroni înaintea nivelului $3d$ deși numărul cuantic al celui de-al doilea este mai mic. Energia centrifugă este mult mai mare pentru orbitalii d și f pentru care $l(l+1) = 6$, respectiv $l(l+1) = 12$. În realitate păturile electronice se ocupă (făcând abstracție de anumite detalii) astfel:

$$\begin{aligned} &1s^2 \\ &2s^2 2p^6 \\ &3s^2 3p^6 \\ &4s^2 3d^{10} 4p^6 \\ &5s^2 4d^{10} 5p^6 \\ &6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 \\ &7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 \end{aligned}$$

5.8 Atomul de Heliu

După atomul de Hidrogen cel mai simplu atom este atomul de Heliu ($Z = 2$) precum și ionii de Li^+ ($Z = 3$), Be^{++} ($Z = 4$). În spectrele acestor atomi se regăsesc aceleași serii spectrale ca și în cazul metalelor alcaline.

Ecuția lui Schrödinger pentru stările staționare ale electronilor din atomul de Heliu este:

$$H\Psi = (H_1 + H_2 + U_{12})\Psi = E\Psi \quad (5.124)$$

unde funcția de undă Ψ depinde de coordonatele celor doi electroni, E este energia stării staționare, H_1 și H_2 sunt hamiltonienii primului și a celui de-al doilea electron (în cazul că electronii nu interacționează între ei) și U_{12} este partea din energia totală care corespunde interacției dintre electroni:

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (5.125)$$

$$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \quad (5.126)$$

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^2} \quad (5.127)$$

unde ∇_1^2 și ∇_2^2 sunt operatorii Laplace corespunzători primului și celui de-al doilea electron ai căror vectori de poziție se scriu ca $\vec{r}_1 (x_1, y_1, z_1)$ și $\vec{r}_2 (x_2, y_2, z_2)$:

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

Pentru a trata din punct de vedere teoretic atomul de Helium vom considera termenul U din hamiltonian ca o perturbație. În aproximația de ordin zero ecuația lui Schrödinger se prezintă sub forma:

$$H_0 \Psi^{(0)} = E_0 \Psi^{(0)} \quad (5.128)$$

unde $H_0 = H_1 + H_2$, iar $\Psi^{(0)}$ este funcția de undă în aproximația de ordin zero. După găsirea soluțiilor acestei ecuații adică după determinarea lui $\Psi^{(0)}$ și E_0 se caută soluții în aproximația de ordin întâi de forma $\Psi = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)}$ și $E = E_0 + E_1$. Astfel:

$$(H_0 + U_{12}) (\Psi^{(0)} + \Psi^{(1)}) = (E_0 + E_1) (\Psi^{(0)} + \Psi^{(1)}) \quad (5.129)$$

Utilizând teoria perturbațiilor independente de timp corecția la energie este:

$$E_1 = (\Psi^{(0)}, U_{12} \Psi^{(0)}) = \int \Psi^{*(0)} U_{12} \Psi^{(0)} d\tau \quad (5.130)$$

Examinăm ecuația în aproximația de ordin zero. Ea se scrie:

$$(H_1 + H_2) \Psi^{(0)} = E_0 \Psi^{(0)} \quad (5.131)$$

unde H_1 depinde numai de $\vec{r}_1$ iar H_2 depinde doar de $\vec{r}_2$. Din acest motiv funcția de undă neperturbată se poate scrie ca un produs de două funcții

care depind una de $\vec{r}_1$ iar cea de-a doua de $\vec{r}_2$. Astfel are loc separarea variabilelor. Punând $\Psi^{(0)} = \Psi_1^{(0)} \Psi_2^{(0)}$ din relația (5.131) se obține:

$$\frac{H_1 \Psi_1^{(0)}}{\Psi_1^{(0)}} + \frac{H_2 \Psi_2^{(0)}}{\Psi_2^{(0)}} = E_0 \quad (5.132)$$

Primul termen nu depinde decât de coordonatele primului electron iar termenul al doilea nu depinde decât de coordonatele celui de-al doilea electron. Atunci cei doi termeni trebuie să fie constanți:

$$H_1 \Psi_1^{(0)} = E_{01} \Psi_1^{(0)} \quad (5.133)$$

$$H_2 \Psi_2^{(0)} = E_{02} \Psi_2^{(0)} \quad (5.134)$$

unde $E_0 = E_{01} + E_{02}$.

Cele două ecuații sunt identice și nu diferă decât prin natura coordonatei. Fiecare din aceste ecuații descrie starea staționară a unui electron în câmpul nucleului. Astfel, în aproximația de ordin zero se ajunge la calculul funcțiilor și valorilor proprii ai unui atom hidrogenoid. Determinăm în această aproximație energia de ionizare. Pentru atomul de hidrogen această energie este 13,539 eV. Pentru un atom hidrogenoid cu sarcina nucleului Ze ea trebuie să fie de Z^2 mai mare. Deoarece atomul de heliu posedă doi electroni atunci energia necesară pentru a îndepărta electronii la infinit de nucleu este în această aproximație egală cu $(E_0)_{ion} = 2 \times Z^2 \times 13,539 = 108$ eV. Cunoscând funcția de undă în aproximația de ordin zero cu ajutorul ecuației (5.130) se poate determina corecția ce trebuie adusă energiei de ionizare pentru a obține rezultatul în aproximația de ordin unu:

$$(E_0 + E_1)_{ion} = \left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z \right) (E_0)_{ion} \quad (5.135)$$

Remarcăm că seriile spectrale rezultă din excitarea unui singur electron și nu din excitarea a doi electroni (ultimul proces este extrem de puțin probabil). Considerăm în aproximația de ordin zero că unul din electroni nu este excitat iar altul se află într-o stare excitată. Notăm cu $\Psi_1^{(0)}$ (1) funcția de undă a electronului neexcitat ($n = 1, l = 0, m_s = 0$) și cu $\Psi_k^{(0)}$ (2) funcția de undă a electronului excitat. Indicele k desemnează cele trei numere cuantice ce descriu electronul (n, l, m_l). În

această aproximație funcția de undă se scrie ca produsul $\Psi_1^{(0)}(1) \Psi_k^{(0)}(2)$. Această funcție nu respectă principiul de indiscernabilitate al particulelor. Dacă se permută electronul 1 cu electronul 2 se obține funcția de undă $\Psi_1^{(0)}(2) \Psi_k^{(0)}(1)$ care descrie aceeași stare a atomului. O suprapunere a celor două funcții de undă caracterizează aceeași stare inițială. Din cauza indiscernabilității celor două particule nu se realizează decât stările descrise de funcțiile de undă simetrice sau antisimetrice:

$$\Psi_s^{(0)}(1, 2) = \Psi_1^{(0)}(1) \Psi_k^{(0)}(2) + \Psi_1^{(0)}(2) \Psi_k^{(0)}(1) \quad (5.136)$$

$$\Psi_a^{(0)}(1, 2) = \Psi_1^{(0)}(1) \Psi_k^{(0)}(2) - \Psi_1^{(0)}(2) \Psi_k^{(0)}(1) \quad (5.137)$$

Caracterul de simetrie și antisimetrie este dat de posibilitatea de permutare al electronilor care este legată de poziția electronilor ce este caracterizată prin coordonatele spațiale. Deoarece sistemul este format din electroni care sunt fermioni atunci funcția de stare a sistemului trebuie să fie antisimetrică. Trebuie remarcat că această condiție trebuie pusă asupra funcțiilor de stare complete unde în afară de coordonatele spațiale trebuie implicate și coordonatele de spin. Atunci, starea electronului este caracterizată cu ajutorul a patru parametri: 3 de poziție și unul de spin. Funcțiile de undă care depind doar de coordonatele spațiale satisfac principiul de indiscernabilitate al particulelor și pot fi folosite pentru a descrie starea atomului. Principiul lui Pauli exclude ca doi electroni să aibă aceleași numere cuantice (n, l, m_l, m_s) , dar doi electroni pot avea numerele cuantice (n, l, m_l) . În particular pot exista stări cu $k = 1$ atunci când cei doi electroni se găsesc în starea fundamentală caracterizată de numerele cuantice $(n = 1, l = 0, m_l = 0)$. Pentru a caracteriza această stare trebuie aleasă dintre cele două funcții de undă cea simetrică deoarece cea antisimetrică se anulează. Astfel, starea fundamentală este caracterizată de o funcție de stare simetrică.

Putem utiliza oricare din expresiile pentru calculul aproximației de ordin unu cu ajutorul teoriei perturbațiilor. Se găsesc deasemenea funcții de undă simetrice și funcții de undă antisimetrice pe care le vom nota cu $\Psi_a(1, 2)$ și $\Psi_s(1, 2)$. Funcția de undă antisimetrică $\Psi_a(1, 2)$ descrie starea *orto* iar funcția de undă simetrică $\Psi_s(1, 2)$ descrie starea *para*. Nu există două tipuri de heliu ci doar două stări cuantice diferite.

Cunoscând funcțiile de undă în aproximația de ordin zero putem calcula cu ajutorul formulei corecția care trebuie adusă energiei în aproxi-

mația de ordin unu. Pentru aceasta se normalizează funcțiile de stare și vom nota cu C_s constanta de normare a stării simetrice și cu C_a constanta de normare a stării antisimetrice. Pentru starea descrisă de funcția de undă simetrică corecția de ordin unu la energie este:

$$E_{s1} = |C_s|^2 \int \Psi_S^{(0)*} \frac{e^2}{4\pi r_{12}^2} \Psi_S^{(0)} d\tau \quad (5.138)$$

Pentru starea descrisă de funcția de undă antisimetrică corecția de ordin unu la energie este:

$$E_{a1} = |C_a|^2 \int \Psi_a^{(0)*} \frac{e^2}{4\pi r_{12}^2} \Psi_a^{(0)} d\tau \quad (5.139)$$

Substituind expresiile funcțiilor date de expresiile (5.136) și (5.137) în (5.139) rezultă că:

$$E_{s1} = |C_s|^2 (I_C + I_{CC}) \quad (5.140)$$

$$E_{a1} = |C_a|^2 (I_C - I_{CC}) \quad (5.141)$$

unde:

$$I_C = 2 \int \left| \Psi_1^{(0)}(1) \right|^2 \frac{e^2}{4\pi r_{12}^2} \left| \Psi_k^{(0)}(2) \right|^2 d\tau \quad (5.142)$$

$$I_{CC} = 2 \int \frac{e^2}{4\pi r_{12}^2} \Psi_1^{(0)}(1) \Psi_k^{(0)*}(1) \Psi_k^{(0)}(2) \Psi_1^{(0)*}(2) d\tau \quad (5.143)$$

Se deduce că mărimile E_{s1} și E_{a1} sunt pozitive. Astfel: $I_C + I_{CC} > 0$ și $I_C - I_{CC} > 0$. Rezultă că o stare orto are o energie mai mică decât nivelul energiei stării para. Termenul I_C poate fi interpretat aproape clasic. Astfel $\left| \Psi_1^{(0)}(1) \right|^2 e$ este o densitate volumică de sarcină datorată primului electron (deoarece $\left| \Psi_1^{(0)}(1) \right|^2$ reprezintă densitatea volumică de probabilitate pentru primul electron) iar $\left| \Psi_k^{(0)}(2) \right|^2 e$ este densitatea volumică de sarcină datorată celui de-al doilea electron. Atunci acest termen poate fi considerat ca o energie potențială repulsivă. Termenul I_{CC} este de natură pur cuantică și poartă numele de energie de schimb. Aceasta apare datorită indiscernabilității particulelor. Din acest motiv energia de

schimb este caracteristică nu numai forțelor coulombiene ci ea se manifestă în toate sistemele de particule identice.

Vom ține cont în continuare și de spinul electronilor. În aproximația de ordin zero partea din funcția de stare datorată spinilor electronilor este separată de componenta spațială. Partea de funcție de undă de spin trebuie și ea să satisfacă condițiile de simetrie și antisimetrie. Există patru funcții de spin dintre care trei sunt simetrice și una este antisimetrică. Aceasta se datorește faptului că există două orientări posibile pentru momentul de spin:

$$\varphi_s^{(1)} = \varphi_+(1) \varphi_+(2) \quad (5.144)$$

$$\varphi_s^{(2)} = \varphi_-(1) \varphi_-(2) \quad (5.145)$$

$$\varphi_s^{(3)} = \varphi_+(1) \varphi_-(2) + \varphi_+(2) \varphi_-(1) \quad (5.146)$$

$$\varphi_a^{(4)} = \varphi_+(1) \varphi_-(2) - \varphi_+(2) \varphi_-(1) \quad (5.147)$$

Prima funcție arată că proiecțiile spinilor pe o axă sunt egale cu $1/2$, a doua funcție arată că proiecțiile spinilor sunt egale cu $-1/2$ iar pentru a treia funcție simetrică proiecțiile spinilor sunt antiparalele. În primele două cazuri spinul total al electronilor este 1, și proiecția este egală cu 1 respectiv cu -1 . Dar dacă spinul total este 1 atunci trebuie să existe și o valoare zero a proiecției sale. Valoarea zero este realizată de a treia funcție de undă simetrică. În ceea ce privește funcția de undă antisimetrică proiecția spinului este nulă și cum aceasta este singura valoare posibilă pentru proiecție atunci și spinul total este nul.

Pentru determinarea funcției de stare se înmulțesc funcțiile spațiale cu cele de spin iar aceasta trebuie să fie o funcție antisimetrică în raport cu permutarea celor doi electroni. Astfel se obțin patru funcții de stare:

$$\varphi_s^{(1)} \Psi_a, \quad \varphi_s^{(2)} \Psi_a, \quad \varphi_s^{(3)} \Psi_a, \quad \varphi_a^{(4)} \Psi_S \quad (5.148)$$

Primele trei funcții corespund spinului egal cu unu cu proiecțiile -1 , 1 și 0 . Acesta este tripletul care corespunde stării orto. Nivelele energetice și liniile spectrale corespunzătoare tripletului satisfac regulile de selecție. Ele se împart în trei componente ca urmare a interacției spin orbită. În

aceste stări atomii au momente magnetice diferite de zero și în prezența unei câmp magnetic prezintă efect Zeeman.

Funcția de undă $\varphi_a^{(4)}\Psi_S$ descrie starea para în care spinul este nul astfel că în această stare nu apare efectul Zeeman.

5.9 Raze X

Razele X sunt produse în interiorul unor tuburi vidate prin bombardarea cu electroni rapizi a unor plăci metalice plasate în fața unui anod. Razele X sunt invizibile pentru ochiul uman dar au proprietatea de a produce o fluorescență vizibilă în anumite substanțe cristaline naturale (platinocinaură de bariu, sulfură de zinc) sau în unele pulberi preparate artificial (luminofori). Ele impresionează placa fotografică și produc ionizarea gazelor.

Natura razelor X este electromagnetică, lungimea de undă a acestora fiind foarte mică în raport cu cea a radiațiilor din spectrul vizibil.

Se disting două tipuri de raze X. Dacă energia electronilor care suferă o frânare pe anod nu depășește o anumită valoare, caracteristică pentru substanța anodului, radiația poartă numele de radiație de frânare. Radiația X de frânare are un spectru continuu. Distribuția în intensitate funcție de lungimea de undă, prezintă un maxim pentru o anumită lungime de undă. Scăderea intensității se face lent în zona lungimilor de undă mari și brusc în zona lungimilor de undă mici (Fig. 5.12).

Dacă energia electronilor depășește o anumită valoare apar radiații caracteristice care depind de substanța anodului. Spectrul radiației caracteristice este un spectru de linii și este caracteristic fiecărui element. Fiecare linie din spectrul radiației X caracteristice este legată de trecerea atomului de pe un nivel energetic pe un alt nivel energetic. Frecvența radiației emise se calculează cu formula:

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} \quad (5.149)$$

unde E_1 este energia nivelului inițial iar E_2 este energia nivelului final. Deoarece lungimile de undă ale radiației X sunt mici (de ordinul nanometrilor) diferența dintre energia stării inițiale și finale este mare. Astfel, pentru elementele grele această diferență este de $10^3 - 10^4$ ori mai mare decât diferența dintre energiile nivelelor care determină radiația din

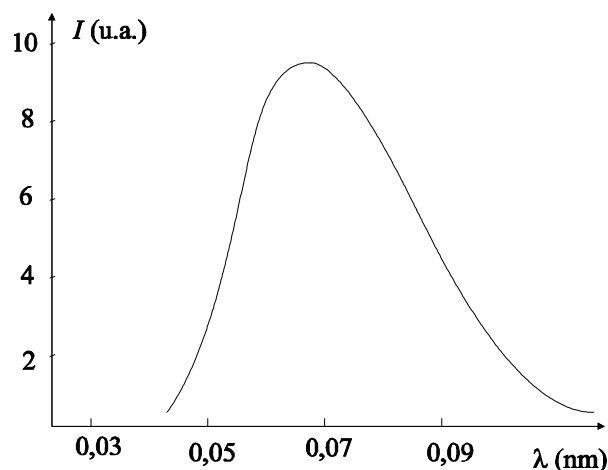


Figura 5.12: Intensitatea radiațiilor X emise de un anod de crom pe care cad electroni accelerați la tensiunea $U = 35$ keV

spectrul vizibil. Pentru a se putea produce tranziții din care să rezulte o radiație electromagnetică cu lungimea de undă foarte mică este necesar ca în păturile interne apropiate de nucleu să apară stări libere neocupate cu electroni care să poată fi ocupate de electronii de pe nivelele superioare. Aceste stări apar prin bombardarea atomilor cu electroni rapizi sau fotoni de energie mare.

Presupunem de exemplu că s-a extras un electron din pătura K a unui atom. Energia atomului crește cu valoarea energiei de ionizare corespunzătoare păturii K. Fie E_1 energia pe care o capătă atomul după extragerea electronului. Starea liberă din pătura K poate fi ocupată de exemplu de un electron din pătura L. Atomul în această stare va avea energia E_2 ($E_2 < E_1$). Trecerea electronului de pe pătura L pe pătura K se face prin emisia unei cuante cu o frecvență care este dată de (5.149). Locul lăsat liber în pătura L va fi ocupat de un electron ce provine din pătura M, această tranziție determinând emisia unei noi cuante X cu energia mai mică decât prima. Trebuie remarcat că tranzițiile pot avea loc nu numai între pături vecine dar și între pături mai depărtate. Aceste tranziții determină apariția unor cuante X de energie mult mai mare. Ansamblul acestor procese conduce la apariția unui spectru de raze X.

Atunci când un electron este scos din învelișul electronic atomul trece

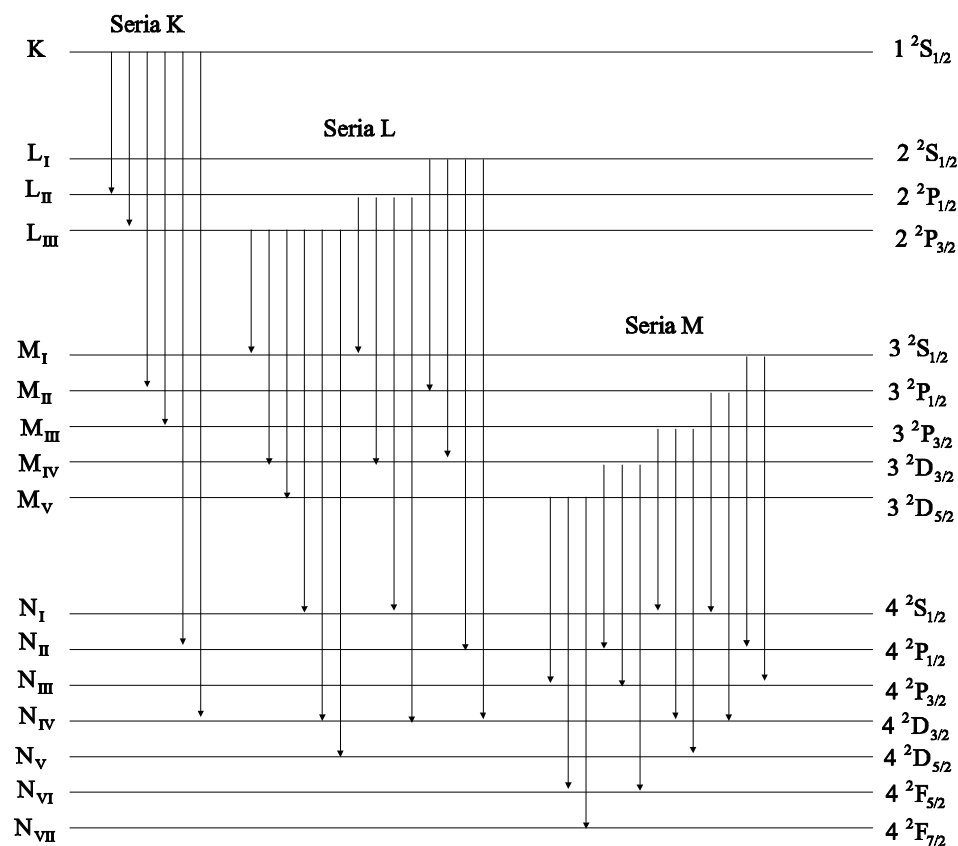


Figura 5.13: Schema inversată a nivelelor energetice

într-o stare excitată și energia sa crește cu valoarea energiei de ionizare. Din acest motiv se poate utiliza pentru a explica producerea razelor X, schema de nivele a unui atom excitat, schemă stabilită atunci când un singur electron este eliminat din nivelul considerat, numărul celorlalți electroni din înveliș rămânând neschimbat. Rezultă că schema de nivele a unui atom excitat este inversă în raport cu schema unui atom neexcitat. Energiile în acest caz sunt egale în valoare absolută cu energiile nivelelor energetice ale atomului neexcitat. În Fig. 5.13 este prezentată schema inversată a nivelelor energetice ale unui atom.

În atomul neexcitat păturile electronice corespunzătoare numerelor cuantice principale $n = 1, 2, 3, \dots$ se notează cu K, L, M, ... Utilizăm notați-

ile spectroscopice în cazul atomului excitat: $1^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$... Utilizarea acestor notații este justificată deoarece subpăturile electronice interne fiind complete, momentul cinetic este nul. Dacă un electron este scos dintr-o pătură momentul cinetic al electronului este transmis cu semn contrar acesteia.

În câmp magnetic nul, energia nu depinde de numărul cuantic m ; ea depinde de numerele cuantice n și j . Astfel pătura K se reduce la un singur nivel energetic $1^2S_{1/2}$ ($n = 1$, $l = 0$, $j = 1/2$). Pătura L se împarte în trei subpături L_I , L_{II} , L_{III} . Subpătura L_I corespunde subnivelului 2S, iar subpăturile L_{II} și L_{III} corespund subnivelurilor $2^2P_{1/2}$ și $2^2P_{3/2}$.

Putem considera lipsa unui electron într-o pătura ca pe un "gol". În mod formal "golul" se poate afla pe diverse stări energetice. Trecerea "golului" de pe o stare energetică superioară pe una inferioară determină apariția unei cuante X. Schema energetică inversată este analoagă schemei energetice a unui atom cu un singur electron. În aceste condiții regulile de selecție din cazul unui atom cu un singur electron rămân valabile. Astfel:

$$\Delta J = -1, 0, +1 \quad \text{și} \quad \Delta L = \pm 1$$

Spectrele de raze X se compun din serii de linii care se desemnează prin literele K, L, M... Seria K rezultă din tranzițiile de pe nivelul K pe nivele cu energie mai mică.

Mosley a stabilit o lege care leagă frecvența liniilor spectrale de numărul atomic al elementului. Astfel, pentru o linie din seria K:

$$\sqrt{\nu} = M(Z - a) \quad (5.150)$$

unde Z este numărul atomic al elementului care emite linia, M și a fiind constante. Aceiași formulă dar cu alte valori ale constantelor se poate utiliza pentru determinarea liniilor spectrale din seriile L, M.

Vom încerca să justificăm apariția termenului $(Z - a)$. Presupunem că într-un atom există o stare liberă în pătura K. Presupunem că un electron din pătura L va trece pe starea liberă. Acest electron nu suferă nici o acțiune datorită electronilor periferici deoarece aceștia formează o pătură sferică încărcată, câmpul creat în interiorul ei fiind nul. Câmpul electric care acționează asupra acestui electron este datorat nucleului

și electronului de pe pătura K. Putem considera că asupra electronului acționează nucleul însă cu o sarcină efectivă $(Z - 1)e$. Spunem că electronul de pe pătura K produce o ecranare a nucleului. În cazul că starea liberă există într-o altă pătură decât K atunci sarcina efectivă a nucleului este $(Z - a)e$, unde a poartă numele de constantă de ecranare. Cazul este analog cu cazul metalelor alcaline. Atunci, numerele de undă a liniilor emise se scriu ca:

$$\tilde{\nu} = R(Z - a)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (5.151)$$

unde R este constanta lui Rydberg.

Atunci când un fascicol paralel de raze X traversează o substanță intensitatea lui este atenuată. Există două cauze: difuzia (o parte din raze suferă împrăstieri și sunt scoase din fascicol nemaî regăsindu-se în fascicolul inițial) și absorbția (atunci când o parte din energia radiațiilor X se transformă în căldură). Dacă un fascicol paralel de raze X monocromatic cade pe o substanță micșorarea intensității este proporțională cu grosimea stratului străbătut de radiație:

$$dI = -\mu I dx \quad (5.152)$$

unde I este intensitatea fascicolului incident pe stratul de substanță iar μ un coeficient ce caracterizează scăderea intensității și care poartă numele de coeficient de atenuare. Rezultă intensitatea fascicolului după ce acesta stăbate un strat de grosime d prin integrarea relației (5.152):

$$I = I_0 \exp [-\mu d] \quad (5.153)$$

unde I_0 este intensitatea fascicolului înainte de a trece prin statul de substanță. Deoarece scăderea intensității fascicolului are loc datorită difuziei și absorbției putem scrie:

$$\mu = \tau + \sigma \quad (5.154)$$

unde τ este coeficientul de atenuare datorat absorbției iar σ este coeficientul de atenuare datorat difuziei. Coeficienții τ și σ sunt proporționali cu masa de substanță. Din acest motiv se utilizează coeficienți masici:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad ; \quad \tau_m = \frac{\tau}{\rho} \quad ; \quad \sigma_m = \frac{\sigma}{\rho} \quad (5.155)$$

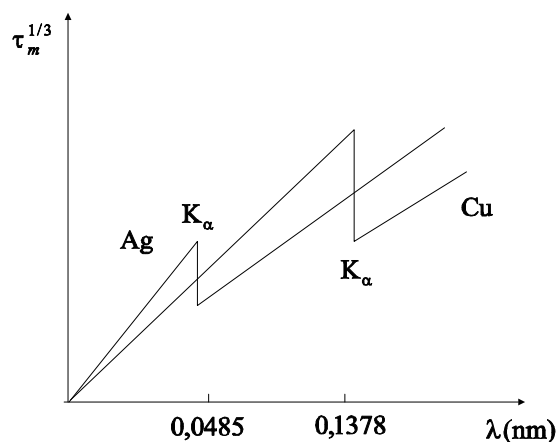


Figura 5.14: Coeficientul de absorbție al razelor X în funcție de lungimea de undă pentru cupru și argint

Atunci relația (5.153) se scrie:

$$I = I_0 \exp [-\mu_m \rho x] \quad (5.156)$$

În calculele teoretice este mult mai comod să se utilizeze coeficienții atomici

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} m = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N_A} \quad (5.157)$$

$$\tau_a = \frac{\tau}{\rho} m = \frac{\tau}{\rho} \frac{A}{N_A} \quad (5.158)$$

$$\sigma_a = \frac{\sigma}{\rho} m = \frac{\sigma}{\rho} \frac{A}{N_A} \quad (5.159)$$

unde m este masa unui atom, iar N_A este numărul lui Avogadro.

În general coeficienții de absorbție ai razelor X cresc cu lungimea de undă, dar pentru anumite valori aceștia scad brusc (Fig. 5.14). Această particularitate a absorbției razelor X are o explicație fizică simplă. Presupunem că lungimea de undă a radiațiilor X este suficient de mică astfel încât nivelele profunde să fie excitate (de exemplu nivelul K). Energia razelor X este utilizată pentru ca aceste nivele să fie excitate (electroni de pe aceste nivele să fie scoși din atom). Pe măsură ce lungimea de undă

crește, când depășește o anumită valoare energia radiației X nu mai este suficientă pentru a excita nivelul K, astfel că absorbția se diminuează brusc. Iarăși coeficientul de absorbție crește iar atunci când nici nivelul L_I nu mai poate fi excitat coeficientul de absorbție scade brusc.

Există o relație empirică care descrie dependența de lungimea de undă a coeficientului de absorbție:

$$\tau_m = CZ^4\lambda^3 \quad (5.160)$$

Ea se verifică cu o bună precizie între pragurile de absorbție. Constanta C scade după fiecare prag de absorbție.