

Curs de structura materiei

Vol. 2



Editura Horia Hulubei



Curs de structura materiei

Horia Hulubei

Curs de structura materiei

vol. 2

Cuvânt introductiv de Mircea și Cornelia Rusu

Editura Horia Hulubei

2022

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României HULUBEI, HORIA Curs de structura materiei / Horia Hulubei ; cuv. introd. de Mircea și Cornelia Rusu. -Măgurele : Editura Horia Hulubei, 2022 vol. ISBN 978-606-94603-5-1 Vol. 2. - 2022. - ISBN 978-606-95557-0-5

53

Editura Horia Hulubei este un departament al Catedrei UNESCO a Fundației Horia Hulubei.

Editor: Victor Bârsan Redactor: ing. fiz. Georgeta-Maria Vîrtic Coperta: Adrian Socolov Ilustrația copertei: coperta 1: A cincea Conferință Solvay, 1927 coperta 2: Marie și Pierre Curie în laboratorul lor improvizat în incinta l'École de Physique et de Chimie Tehnoredactare: Adrian Socolov

Cuvânt-înainte

Prezentăm cititorilor al doilea volum, din cele trei care constituie *Cursul de structura materiei* al lui Horia Hulubei, disponibil, înainte de această reeditare, doar în varianta litografiată din 1948 – greu accesibilă publicului larg.

Volumul prezintă principalele aspecte referitoare la *electronul legat în atom*. Se urmărește așadar descrierea învelișului electronic al diferitelor nuclee, așa cum rezultă din studiile de *spectroscopie*, extinse pe toată gama de radiații accesibile experimental la sfârșitul anilor '40 ai secolului trecut, din infraroșu până la razele X, inclusiv. Metodele de lucru ale teoriei cuantice vechi (numite de autor 'mecanici cuantice') și ale mecanicii cuantice propriu-zise (numită de autor 'mecanica ondulatorie') sunt introduse în mod succesiv, pe măsură ce nevoile expunerii o cer. Din vastul domeniu al spectroscopiei, au fost alese o serie de capitole, în ordinea crescătoare a complexității acestora; unele dintre ele sunt utile celor care urmăresc cunoașterea în linii mari a subiectului, altele - celor care doresc să îmbrățișeze această disciplină, cu atât de multe aplicații teoretice și practice.

Lucrarea studiază în detaliu atomii hidrogenoizi, dar abordează și aspectele cheie referitoare la atomii cu mai mulți electroni. Ca și în primul volum, se compară datele experimentale cu predicțiile modelelor teoretice, utilizând măsurătorile spectroscopice și rezultatele modelelor cuantice, nerelativiste sau relativiste. După introducerea spinului electronic și a momentelor magnetice aferente mișcării, este prezentat modelul vectorial al atomului. Urmează clasificarea stărilor energetice utilizând numerele cuantice *n, l* și *j,* expunerea principiului de excluziune al lui Pauli, a structurii nivelelor electronice și a ideii de nor electronic. Se face o scurtă, dar inedită și personală prezentare a clasificării elementelor după Mendeleev; aceasta este comparată cu clasificarea Lothar Mayer și cu modelul de tabel periodic al lui Bohr.

În varianta originală, cursul conținea un număr mare de anexe. Motivul era, în principal, unul conjunctural, care ținea de varietatea auditorilor: aceștia aparțineau secției de matematică, de fizică sau de chimie; anexele își propuneau să facă cursul accesibil fiecărui student, indiferent de secția urmată. În consecință, majoritatea anexelor nu prezintă interes pentru cititorul de astăzi, motiv pentru care au fost omise aproape integral. Excepție fac cele care se referă la descoperirea unor elemente puțin abundente în natură. Anexa A (anterior, anexa V a volumului litografiat din 1948) tratează istoricul descoperirii heliului. Anexele B și C (anterior, anexele XI și XII) tratează un subiect drag lui Hulubei descoperirea eka-elementelor, adică a elementelor lipsă din tabelul lui Mendeleev, în forma în care se găsea cu 100 de ani în urmă.

Ca și pentru volumul întâi, menționăm că lucrarea nu ar fi putut să apară fără sprijinul financiar și logistic al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară "Horia Hulubei".

Volumul 3, în pregătire, va descrie pe scurt nucleul atomic, folosind formalismul mecanicii cuantice. Sunt studiate forțele nucleare și stabilitatea nucleelor. În final sunt incluse câteva capitole de fizică moleculară, printre care spectrele de bandă și efectul Raman. Sunt explicate stările de agregare a materiei, inclusiv solidele cristaline, folosind cunoștințe de fizică atomică.

Vor fi incluse totodată câteva anexe privind biografia profesorului Horia Hulubei și activitatea sa la Catedra de Structura Materiei de la Facultatea de Matematică și Fizică a Universității din București. În final va fi prezentată o scurtă bibliografie cuprinzând cărțile de fizică atomică și nucleară pe care le considerăm a fi cele mai reprezentative.

Mircea și Cornelia Rusu

Scurtă prezentare a Anexelor

Dacă primul volum al "Cursului de structura materiei" trata fizica atomică în ansamblul său, așa cum se dezvoltase în cele patru decenii cuprinse între descoperirea radioactivității și razelor X (1896) și descoperirea fisiunii nucleare (1936 – 38), cel de-al doilea este puternic orientat către un domeniu central pentru preocupările științifice ale lui Hulubei: structura atomului și liniile spectrale. Într-adevăr, metodele spectroscopice au jucat un rol esențial în cele mai importante cercetări științifice ale lui Hulubei, anume în căutarea eka-elementelor, adică a elementelor care lipseau în forma inițială a tabelului lui Mendeleev.

Legătura dintre structura norului electronic și liniile spectrale este un subiect dificil, ținând mai mult de fizica teoretică decât de cea experimentală. Dar, pentru cititorul de astăzi, prețioasă este abordarea istorică a dezvoltării fizicii atomice, în complexitatea ei: cursul conține referiri detaliate la lucrările originale ale pionierilor spectroscopiei atomice, de exemplu la cele ale fizicienilor care au dat numele seriilor spectrale ale hidrogenului. Interesant este și faptul că Hulubei, format la școala franceză, numește modelul planetar al atomului modelul Jean Perrin – Rutherford.

Dezvoltările teoretice sunt introduse gradual, ținând pasul cu creșterea complexității liniilor spectrale analizate. Teoria cuantică veche, folosită în forma ei cea mai simplă în discutarea modelului Bohr, se rafinează și se complică treptat, până la varianta relativistă a lui Sommerfeld, la includerea spinului electronic, la studiul atomului în câmp magnetic. Abordarea mecanicii cuantice reclama în epocă (1948) prudență, din cauza psihozei antimachiste a filozofilor zilei, care vedeau în relațiile de incertitudine un dușman ideologic; acesta este, poate, motivul pentru care nu sunt incluse în curs.

În mod atipic, partea cea mai interesantă și mai personală a cursului sunt anexele – al cărui rol este, de regulă, periferic. Aici, anexele B și C conțin paginile în care Hulubei spune povestea eka-elementelor, poveste care l-a preocupat și pe care a trăit-o în deceniile cele mai fascinante științific ale carierei sale, în care este atât narator, cât și actor. Printre personajele poveștii găsim nume bizare – ca Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois sau Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran – aristocrați descoperitori de eka-elemente, glorii târzii ale unei Franțe pre-crepusculare.

Există o atmosferă de familiaritate între autor și personaje, trecute sau prezente, dată atât de jovialitatea intrinsecă a lui Hulubei, cât și de legăturile sale cu marile spirite contemporane. Aflăm, de pildă, că doi dintre profesorii elevului Mendeleev, inițial ocnași decembriști în Siberia, i-au devenit ulterior cumnați, căsătorindu-se cu două dintre surorile lui; sau că "Lering a fost ucis în 1944 de o bombă de avion" – un detaliu biografic cu conotații tragice, dat de un fost pilot militar, al cărui laborator fusese bombardat și distrus în același an, în același război.

Anexele sunt importante pentru că transmit percepția lui Hulubei asupra propriilor realizări privind eka-elementele. Hulubei tratează subiectul cu cu seninătate și eleganță. Nu există, din partea lui, nici o formă de contestare a corectitudinii atribuirii descoperirii elementelor pe care le studiase (85, Dor / Astatiniu; 87, Moldaviu / Franciu; 93, Sequanium / Neptuniu) lui Corson, MacKenzie și Segré; Perey; McMillan și Abelson, respectiv.

Modestia și discreția sa merg până la a cita locul în care apar articolele sale, fără a le menționa autorii. Hulubei de-abia dacă amintește că Valadares – coleg cu el și cu Manu la Institutul Radiului de la Paris, și cu Proca la Universitatea din Porto – i-a confirmat rezultatele, prin cercetări independente. Singurul element care poate conține o discretă pledoarie *pro domo* este sublinierea faptului că eforturi atât de complexe cum sunt, de regulă, cele de obținere a eka-elementelor, nu pot fi făcute de un singur cercetător, ci de colective întregi. Altfel spus, Hulubei se vede pe sine ca pe unul din mulții truditori întru progresul științei.

Anexa A, conținând un scurt istoric al descoperirii heliului, a fost menținută, întrucât aparține aceleiași familii de preocupări ale Profesorului.

Am păstrat și în Anexe, ca și în restul lucrării, terminologia autorului, fără a o înlocui cu formele moderne – de exemplu "electrode" pentru "electrozi" sau "izotop durabil" pentru "izotop stabil".

Victor Bârsan

MODELE DE ATOMI HIDROGENOIZI

Unul dintre procedeele de investigație a edificiului atomic e dat de studiul radiațiilor emise și absorbite de acesta. Căpătăm informații asupra structurii intime a atomului, între altele, prin undele electromagnetice pe care – în anumite condiții de excitare – ni le trimite el, de la infraroșu, trecând prin vizibil și ultraviolet, la razele X și γ . Ele constituie o serie de date care pot fi puse în legătură cu o structură corespunzătoare a atomului. Pe de altă parte, radiațiile corpusculare β^- , β^+ , α , n_0^1 , p_1^1 emise de corpurile radioactive naturale și artificiale ne dau un alt grup de informații asupra constituției atomului.

Înspre infinitul mic se găsesc atomii, înspre infinitul mare, astrele. Cam în aceeași proporție sunt astrele mai mari ca noi, oamenii, în care atomii sunt mai mici. Fenomenele din aceste lumi extreme ne sunt relevate printr-o serie de manifestări printre cari sunt și radiațiile ce primim de la ele.

Atomul își manifestă prezența sa prin lumina ce ne-o trimite, tot astfel după cum stelele ne spun că există prin mesajele luminoase care ne vin de la ele.

Spectre de linii caracteristice

Toate gazele, când sunt suficient de încălzite sau când sunt excitate printr-unul dintre procedeele cunoscute spectroscopiștilor (descărcare electrică, bombardare cu electroni, iradiere cu radiații electromagnetice convenabile etc.) emit *spectre de linii*.

Un atom dat emite un spectru de linii, un anumit ansamblu de linii spectrale, pe care numai acest atom le poate emite. Este spectrul său caracteristic. Același spectru de linii este emis de atomul considerat și atunci când este amestecat cu alți atomi. Această proprietate a atomilor a dus la analiza chimică cu ajutorul spectroscopiei, metodă de mare sensibilitate și, de multe ori, singura în stare să rezolve probleme de analiză a unora dintre componenții unei materii.¹

Spectre caracteristice de absorbție

Un atom emite energie, sub formă electromagnetică, atunci când își emite spectrul său caracteristic. Același atom poate însă și să absoarbă energie electromagnetică. Astfel, dacă se trimit radiații de toate lungimile de undă, ceea ce se numește un *spectru continuu*, (cum ar fi lumina emisă de un filament de tungsten încălzit la alb, aceea emisă de arcul electric între doi cărbuni, cea dată de o scânteie condensată între două electrode de aluminiu, sub apă, sau cea emisă de hidrogen în anumite condiții de excitare etc. etc.) printr-un gaz sau prin vapori ai atomului nostru, el absoarbe din acest fond continuu numai un grup de radiații, de lungimi de undă date, perfect definite și caracteristice atomului. Radiațiile caracteristice absorbite sunt identice cu unele dintre acelea pe care același atom le emite. Cu alte cuvinte, când gazul e fierbinte, emite linii caracteristice identice cu acelea pe care le absoarbe când este rece, neexcitat. Ca și în cazul emisiei, spectrul caracteristic al unui atom

¹ <u>Bunsen</u> și <u>Kirkhhoff</u> sunt cei care au pus bazele analizei spectrale, în anul 1859, dând, pentru mai târziu, mijloace noi pentru descoperirea elementelor necunoscute.

dat rămâne neschimbat, oricare ar fi amestecul cu alți atomi din care face parte. Fiecare dintre atomi absoarbe radiațiile care îi corespund.

Spectre de bandă

Moleculele emit și absorb și ele spectre caracteristice, numite *spectre de bandă*, diferite de spectrele optice caracteristice atomilor care compun aceste molecule – așa cum a sugerat-o mai întâi <u>Helmholtz</u>. Denumirea face referire la aspectul acestor spectre, care apar sub forma unor benzi bine definite. Aceste spectre ne permit identificarea moleculelor respective și ne aduc informații despre cum sunt legați atomii în molecule, despre oscilațiile lor unii față de alții, despre rotația moleculei în jurul axelor ei de inerție etc.

Tehnica măsurătorilor spectrale a fost perfecționată de <u>Fraunhofer</u>, <u>Ångström</u>, <u>Rowland</u>, <u>Fabry-Perrot</u>, <u>Lummer</u>, <u>Michelson</u> și alții. Când măsurătorile au început să fie mai precise, s-a observat o serie de regularități în emisiile spectrale ale atomilor. S-a încercat explicarea acestor regularități cu ajutorul teoriei electromagnetice a luminii. Se căuta, de exemplu, să se explice ansamblul emisiilor spactrale cu ajutorul unor frecvențe fundamentale. Încercările nu au dus la nici un rezultat. Nu s-a putut imagina un model de ion care, din punct de vedere electromagnetic, să fie obligat a emite spectrul caracteristic respectiv. După cum vom vedea, teoriile cuantice au reușit foarte bine acolo unde teoriile clasice au dat greș. Ne vom ocupa, pentru început, de așa-zisele spectre optice ale atomilor; e vorba de radiațiile emise de atomi în vizibil și în vecinătatea spectrului vizibil, în infraroșu și în ultraviolet.

Unele regularități observate în spectrele optice caracteristice atomilor

Spectroscopiștii au făcut, întru început, un mare efort de a găsi unele corelații între diferitele linii spectrale emise de un atom dat și între acele emise de diferiți atomi. Amintesc câteva dintre aceste regularități și anume din acelea care, în special, au putut pune pe cale, mai târziu, pe fizicieni la găsirea unui model atomic ale cărui proprietăți mecanice și electrice să justifice emisiile spectrale observate.

Serii spectrale

Din anamblul emisiilor unui atom dat se pot forma grupe de linii spectrale, numite *serii spectrale* care să prezinte unele caracteristici:

- liniile unei serii spectrale pot fi reprezentate printr-o relație unică (la început deduse pe cale empirică);
- lungimile de undă ale liniilor unei serii, deduse de altfel cu ajutorul relației care o reprezintă, sunt din ce în ce mai învecinate de lungimile de undă ale liniilor precedente, atunci când această lungime de undă devine din ce în ce mai mică. La un moment dat, liniile seriei sunt așa de apropiate încât nu pot fi separate spectroscopic decât din ce în ce mai greu, iar liniile se îngrămădesc spre o limită, numită *limita seriei*, dincolo de care nu mai avem emisii catalogabile în această serie (limita respectivă se notează, de obicei, cu $\lambda_{\infty} = \frac{1}{n}$);
- limita seriei e prevăzută de relația care o reprezintă;
- intensitatea liniilor dintr-o serie dată scade în mod continuu când ne îndreptăm spre limita seriei, deci în sensul în care λ descreşte (vezi fig. 1 și 2).



Prima reprezentare cu succes a unei serii spectrale a fost dată de <u>Balmer</u> (Ann.d.Phys. <u>25</u>, 80, (1885)). El a arătat că spectrul vizibil al hidrogenului și cinci raze din ultraviolet (pe atunci cunoscute numai în stele) pot fi reprezentate prin relația:

$$\lambda = 3645, 6 \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4} \cdot 10^{-8}$$
 cm, cu $n = 3, 4, 5, ..., \infty$.

Pasul era foarte important cu toate că relația în λ nu a permis a i se vedea imediat marea însemnătate. Succesul lui <u>Balmer</u> a îndemnat și pe alți cercetători să caute relații care să reprezinte cât mai bine liniile spectrale emise de un atom dat.

<u>Rydberg</u> (Phil.Mag. <u>29</u>, 331, (1890)) face un pas mai mare prin reprezentarea în *număr* de unde ($\frac{1}{\lambda} = \tilde{v} \text{ cm}^{-1}$). <u>Rydberg</u> relua ideea, care s-a arătat extrem de fructuoasă, de a urmări corelații nu între lungimile de undă, λ , ale liniilor spectrale, ci între frecvențele acestora ($\tilde{v} = \frac{1}{\lambda}$) sau, așa cum a făcut-o încă din 1883 <u>Hartley</u>, care arătase că între frecvențele componenților în spectrele de multipleți apar niște diferențe, $\Delta \tilde{v}$, constante dea lungul întregii serii. Acum când știm că frecvența este o măsură a energiei radiației respective, ne dăm seama de ce corelațiile pe bază de frecvență sunt mai sugestive, mai utile și mai ușor de găsit.

Relația lui Balmer, transformată de Rydberg, devine:

$$\lambda = 3645, 6 \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4} \cdot 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow \frac{1}{\lambda} = \tilde{v} = \frac{10^8}{3645, 6} \cdot \frac{n^2 - 4}{n^2} = \frac{10^8}{3645, 6} \left[1 - \frac{4}{n^2} \right] \text{ cm}^{-1}$$
$$= \frac{4 \cdot 10^8}{3645, 6} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{4}{n^2} \right] \text{ cm}^{-1};$$
$$\tilde{v} \left(\text{ cm}^{-1} \right) = 109\ 720 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{4}{n^2} \right] = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{4}{n^2} \right], \text{ cu } n = 3, 4, 5, ..., \infty.$$

Măsurătorile actuale mai precise dau: R_H = 109 677,759 cm⁻¹.

Se observă, din relațiile de mai sus, că spectrul hidrogenului ne apare ca o diferență de doi termeni:

$$\tilde{v} = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2} = T_2 - T_n$$
, unde $T_2 > T_n$.

În general, o serie e reprezentată prin $\tilde{v} = T_l - T_n$, unde T_l este numit termen constant sau termen limită, iar T_n este termenul curent. În cazul seriei <u>Balmer</u> pentru hidrogen, $T_l = \frac{R}{2^2}$ este termenul constant, caracteristic seriei spectrale, iar $\frac{R}{n^2}$ este termenul curent al seriei notat cu T_n . (Această nouă observație constituia un succes, deși nu a dus imediat la construirea unui model atomic care să explice aceste fapte; ea s-a arătat foarte practică în studiul seriilor mai complicate). Tot <u>Rydberg</u> găsește la alcaline trei serii spectrale pe care le denumește, după aspectul lor, <u>fină</u>, <u>principală</u> și <u>difuză</u>. Aceste serii sunt reprezentate prin relații de forma:

$$\tilde{\mathbf{v}} = \tilde{\mathbf{v}}_{\infty} - \frac{R}{(n+\mu)^2}$$
,

unde, dând valori întregi pentru *n*, se capătă termenii seriilor. \tilde{v}_{∞} înseamnă valoarea pe care o ia \tilde{v} când $n = \infty$. În această notație, relația lui <u>Balmer-Rydberg</u> pentru hidrogen se poate scrie:

$$\tilde{\mathbf{v}} = rac{R}{2^2} - rac{R}{n^2} = \tilde{\mathbf{v}}_{\infty} - rac{R}{n^2}$$
 ,

care este relația de la alcaline pentru $\mu = 0$. μ este un mic termen de corecție, mai mic decât unitatea, care trebuie adăugat numărului întreg *n* pentru ca seria spectrală să poată fi reprezentată cu ajutorul constantei *R* de la hidrogen. După <u>Rydberg</u>, seriile hidrogenului ar fi un caz special al seriilor alcalinelor. Pentru a-i da o formă simetrică, <u>Rydberg</u> pune relația sub forma:

$$\tilde{v} = \frac{R}{(n_1 + \mu_1)^2} - \frac{R}{(n_2 + \mu_2)^2}$$
, unde $\frac{R}{(n_1 + \mu_1)^2} = \tilde{v}_{\infty}$.

El sugerează ideea că, dând lui n_1 diferite valori, se poate obține o serie de termeni constanți \tilde{v}_{∞} care ar caracteriza termenii constanți ai unor eventuale serii spectrale ale elementelor în studiu (ajungem deja la prevederi de emisii spectrale).

<u>Ritz</u> (Phys.Zts, <u>9</u>, 521 (1908); Astrophys.J. <u>28</u>, 237 (1908)) arată, reluând ideile lui <u>Rydberg</u>, că foarte multe linii spectrale sunt date prin diferența a doi termeni curenți din relațiile lui <u>Rydberg</u>. Sunt așa-zisele *linii de combinație*. După ce lucrările lui <u>Balmer</u>, <u>Rydberg</u>, <u>Ritz</u> au fost cunoscute, analiza emisiei unui atom consta mai întâi în determinarea termenilor spectrali, ca apoi, cu ajutorul acestor termeni, să se identifice liniile spectrale găsite sau cele care ar putea fi găsite. Toate combinațiile de termeni nu dădeau numaidecât linii spectrale existente. Mai târziu s-a înțeles de ce numai unii termeni se combină și care sunt acești termeni. De fapt, prevederile lui <u>Ritz</u> nu sunt decât o generalizare a relațiilor lui <u>Rydberg</u>. Pentru o reprezentare mai conformă, <u>Ritz</u> a propus și un termen mai complicat, de forma:

$$\frac{R}{(n+\mu+\alpha\nu)^2},$$

unde v este însăși frecvența termenului. În rezumat, găsim în literatura spectroscopiei trei feluri de termeni spectrali utilizați în mod curent:

$$T_{n_B} = \frac{R}{n^2}$$
 (Balmer) $T_{n_R} = \frac{R}{(n+\mu)^2}$ (Rydberg) $T_{n_R} = \frac{R}{(n+\mu+\alpha\nu)^2}$ (Ritz)

Unele precizări asupra spectrelor de alcaline

Alcalinele au fost de la început foarte mult studiate. Spectrele lor sunt relativ simple și ușor de înseriat. Există trei serii spectrale: <u>fină</u>, <u>difuză</u>, <u>principală</u>. Se noteaza cu *F* seria fină și cu *D* seria difuză. Acestea două sunt serii de dubleți, fiecare linie apare ca dublă, între componente găsindu-se un Δv constant. Seria principală *P*, este și ea o serie de dubleți și este caracterizată prin aceea că Δv , pentru acești dubleți, nu mai este o constantă ci scade, tinzând spre zero, atunci când ne apropiem de limita seriei. Primul termen al seriei *P* are un Δv egal cu Δv găsit la dubleții seriilor fină și difuză. O sumă, deci, de regularități tulburătoare observate și care cer o explicare. Alte elemente, cum ar fi alcalino-pământoasele, elementele din grupul fierului, elementele mai grele, pământurile rare au spectre de linii mult mai complicate, iar seriile care se pot distinge ne apar ca niște serii de multipleți. Lipsea firul director al unei teorii fizice, care să facă legătura între un model atomic și spectrele emise.

Descriere preliminară a spectrelor hidrogenului

Spectrul hidrogenului a fost studiat amănunțit atât din punct de vedere experimental cât și din punct de vedere teoretic. Rezultatele obținute cu această ocazie au fost esențiale și au dus la găsirea unui model atomic convenabil. Procedeele întrebuințate și rezultatele obținute la hidrogen au servit ca bază în studiul celorlalți atomi. Pentru a urmări mai ușor unele considerente teoretice care vor urma dăm, mai întâi, o descriere sumară a datelor experimentale la hidrogen.

Lucrări mai importante au fost făcute de următorii cercetători: <u>Balmer</u>, <u>Lyman</u> (Astrophys. <u>23</u>, 181 (1906)); <u>Paschen</u> (Ann.d.Phys. <u>27</u>, 537 (1908)); <u>Brackett</u> (Astrophys.J. <u>56</u>, 154 (1922)); <u>Pfund</u>. (J.Opt.Soc.Am. <u>9</u>, 193 (1924)).

Relația lui Balmer-Paschen generalizată dă:

$$\tilde{v} = \frac{R}{n^2} - \frac{R}{m^2}$$

Dând lui *n* diferite valori, prevedem diferite serii spectrale. Aceste serii au fost descoperite în emisiile hidrogenului și poartă numele descoperitorului. Avem astfel:

Seria <u>Lyman</u>	$\tilde{v} = \frac{R}{1^2} - \frac{R}{n^2}$	(<i>n</i> = 2, 3,) în ultraviolet;
Seria <u>Balmer</u>	$\tilde{v} = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}$	(<i>n</i> = 3, 4,) în vizibil;
Seria <u>Paschen</u> - <u>Ritz</u>	$\tilde{v} = \frac{R}{3^2} - \frac{R}{n^2}$	(<i>n</i> = 4, 5,) în infraroșu;
Seria <u>Brackett</u>	$\tilde{v} = \frac{R}{4^2} - \frac{R}{n^2}$	(<i>n</i> = 5, 6,) în infraroșu;
Seria <u>Pfund</u>	$\tilde{v} = \frac{R}{5^2} - \frac{R}{n^2}$	(<i>n</i> = 6, 7,) în infraroșu.

Limitele acestor serii sunt $\tilde{v}_{\infty} = \frac{R}{n_1^2}$ (pentru *n*, din termenul curent, egal cu ∞). Câteva detalii asupra acestor spectre:

Seria Lyman:
$$\tilde{v}_{\infty} = \frac{R}{1^2} = 109 \ 677,759 \ \text{cm}^{-1}; \quad \lambda_{\infty} = 911,76 \ \text{Å}.$$

Din această serie se cunosc trei termeni.

Seria Balmer:
$$\tilde{v}_{\infty} = \frac{R}{2^2} = \frac{R}{4} = \frac{109677,759}{4} = 27419,439 \text{ cm}^{-1}$$
; $\lambda_{\infty} = 3647,15 \text{ Å}.$

În spectrul protuberanțelor solare s-au găsit 35 termeni din această serie. În laborator, <u>Wood,</u> cu un tub de descărcare larg și lung și lucrând la presiune joasă, a putut observa 20 de termeni.

Seria <u>Ritz-Paschen</u> (prevăzută de <u>Ritz</u> și descoperită de <u>Paschen</u>):

$$\tilde{v}_{\infty} = \frac{R}{3^2} = \frac{R}{9} = \frac{109677,759}{9} = 12186,418 \text{ cm}^{-1}; \qquad \lambda_{\infty} = 8205,85 \text{ Å}.$$

<u>Paschen</u> dă primele două linii, <u>Brackett</u> încă trei, iar <u>Poetker</u> (Phys.Rev. <u>30</u>, 418 (1927)), face ca această serie să fie cunoscută prin linii. Ele sunt:

 $\begin{array}{ll} \underline{Paschen} \left(1908\right) \begin{cases} 18751,05 \text{ Å} \\ 12818,11 \text{ Å} \end{cases} & \underline{Brackett} \left(1922\right) \begin{cases} 70938 \text{ Å} \\ 10049,8 \text{ Å} \\ 9536,2 \text{ Å} \end{cases} \\ \\ \underline{Poetker} \left(1927\right) \begin{cases} 9229,7 \text{ Å} \\ 9015,3 \text{ Å} \\ 8863,4 \text{ Å} \end{cases} \\ \\ \end{array}$ Seria $\underline{Brackett}: \tilde{v}_{\infty} = \frac{R}{4^2} = \frac{109677,759}{16} = 6854,859 \text{ cm}^{-1}; \qquad \lambda_{\infty} = 14588,2 \text{ Å} \end{cases}$

Se cunosc primii doi termeni: $\lambda = 4,05 \mu$; $\lambda = 2,63 \mu$.

Seria Pfund:
$$\tilde{v}_{\infty} = \frac{R}{5^2} = \frac{109677,759}{25} = 4387,11 \text{ cm}^{-1}; \qquad \lambda_{\infty} = 2,2790 \text{ }\mu$$

Se cunoaște o linie: $\frac{R}{5^2} - \frac{R}{6^2} = 7,40 \ \mu = 74 \ 000 \ \text{Å}.$

Aceste exemple arată cât de bine, relații ca cele ale lui <u>Rydberg</u>, pot reprezenta un domeniu atât de vast de lungimi de undă ca cel menționat mai sus, pentru unele din emisiile atomului de hidrogen. Reprezentarea liniilor spectrale prin aceste relații este cât se poate de convenabilă. Se dă mai jos un exemplu din seria <u>Balmer</u>, din care se poate vedea că observația concordă foarte satisfăcător cu calculul:

Linii spectrale	п	λ calculat [Å]	λ observat [Å]
H _α	3	6562,8	6562,793
H _β	4	4861,38	4861,327
Hγ	5	4340,51	4340,466
H _δ	6	4101,78	4101,738
Hε	7	3970,11	3970,075
Η _η	8	3889,09	3889,02

Modele atomice

O primă problemă care se pune este aceea de a găsi și înțelege mecanismul după care atomii emit și absorb energie radiantă. Atomii scapă pentru moment observației directe. Nu putem avea o imagine vizuală a lor. Suntem obligați să facem și în acest caz apel la un procedeu întrebuințat curent în știință în cazuri analoage și anume să recurgem la o imagine mintală a atomului, la un *model atomic*. Vom zice că modelul atomic este cu atât mai bine conceput cu cât el reprezintă mai corect manifestările sale și cu cât poate permite o înțelegere și o prevedere mai precisă a lor.

Modelul atomic trebuie să se supună legilor fundamentale ale naturii deduse din studiul lumilor direct accesibile nouă, așa cum ar fi legile *conservării energiei și impulsului*. Numai după ce vom vedea că nu putem ajunge la un rezultat satisfăcător cu ajutorul cunoștințelor din macrocosm vom introduce alte ipoteze de lucru, care vor fi justificate prin posibilitățile noi de explicare și prevedere corectă pe care le vor aduce.

Când s-a ajuns la convingerea că electronul negativ este un constituent universal al lumilor a trebuit să se admită că el intră și în constituția intimă a unui atom, pe care nu-l mai putem acum considera ca o parte indivizibilă a materiei, dar ca pe ceva care posedă și el o structură. Dacă electricitatea negativă intră în constituția atomului, suntem obligați să admitem și prezența electricității pozitive, așa fel încât să putem înțelege de ce atomul ne apare neutru spre exterior. Electricitatea pozitivă trebuie să compenseze exact pe cea negativă. O altă asociație de idei ne face imediat să ne gândim că emisiile de energie radiantă de către atom sunt condiționate de sarcinile electrice care intră în constituția sa; teoria electromagnetică a luminii ne obligă să raționăm astfel.

Emisia de unde electromagnetice trebuie să aibă loc datorită unor mișcări accelerate ale sarcinilor electrice din atom. Dacă este așa, cum sunt dispuse aceste sarcini electrice în atomi? Au fost sugerate mai multe modele:

<u>J.J. Thomson</u> a imaginat un model în care electricitatea pozitivă se găsește dispusă pe o sferă, care constituie exteriorul atomului și în interiorul căreia se găsesc un număr convenabil de electroni, pentru a compensa din punct de vedere electric sarcinile pozitive. Electronii sunt dispuși în pături concentrice în interiorul acestei sfere. Acest model s-a arătat incapabil de a reprezenta corect comportările atomului, după cum vom vedea mai jos.

O inspirație mai fericită a avut-o <u>Jean Perrin</u>, care încă din anul 1901 (Revue Scientifique) a presupus că atomul trebuie să fie o imagine, în miniatură, a sistemelor planetare, așa cum le cunoștea din observațiile astronomice. După el, atomul trebuie să aibă un *nucleu central*, unde sunt distribuite sarcinile pozitive ale atomului și în jurul căruia roiesc electronii întocmai ca niște planete în jurul Soarelui. Imaginea aceasta s-a dovedit foarte convenabilă. Aceasta a fost adoptată și precizată de <u>Rutherford</u> (Phil.Mag. <u>21</u>, 669 (1911)). Ea putea, în primul rând, să fie pusă în acord cu experiențele de difuzie a particulelor de către materie, așa cum a arătat-o <u>Rutherford</u> mai târziu (v. cap. coresp).

Particulele α sunt difuzate în așa fel încât trebuie să admitem că electricitatea pozitivă din atom se găsește îngrămădită într-un spațiu de rază mai mic decât 10^{-12} cm, spațiu în care, de altfel, se găsește concentrată și aproape toată masa atomului. Acest lucru nu poate fi compatibil cu modelul lui <u>J.J. Thomson</u>, unde electricitatea este dispusă pe o sferă cu un diametru de ~ 10^{-8} cm, așa cum o cer rezultatele deduse din teoria cinetică a gazelor, în ce privește dimensiunile atomilor. Experiențele asupra difuziei particulelor α , făcute în laboratorul lui <u>Rutherford</u> între 1913 și 1920 de către oameni ca <u>Marsden</u>, <u>Geiger</u>, <u>Chadwick</u>, experiențe bazate pe considerente teoretice date de <u>Rutherford</u>, fixează cu

precizie spațiul ocupat de sarcina pozitivă și mărimea acestei sarcini. Ea este, după cum vom vedea, egală cu un număr Z de sarcini elementare de electricitate pozitivă, Z reprezentând numărul de ordine al căsuței din sistemul periodic corespunzătoare atomului respectiv. Z capătă numele de număr atomic și reprezintă una dintre caracteristicile principale ale unui atom. În jurul acestor Z sarcini gravitează Z electroni, Z sarcini elementare de electricitate negativă și care se mișcă după legile forțelor centrale, aceste forțe fiind aici de natură electrică. Acest model, Jean Perrin - Rutherford, dacă s-a arătat foarte convenabil pentru difuzia particulelor α , a fost neputincios ca să explice emisiile caracteristice ale unui atom dat și, ceea ce e mai grav, apărea ca instabil din punct de vedere electromagnetic. O judecată elementară ne arată că sunt necesare ipoteze suplimentare în construirea modelului nostru. În adevăr: fie un electron de sarcină e⁻ care gravitează în jurul unui nucleu de sarcină pozitivă Ze. El este atras de nucleu cu o forță $\frac{Ze^2}{r^2}$, dacă r este distanța electronului de la nucleu. Presupunem, pentru simplificare, că avem niște condiții inițiale pentru mișcarea noastră asa ca ea să se facă după un cerc. Există, în fiecare moment, un echilibru între forta centrifugă și forta de atracție electrică, pe care am admis-o ca fiind coulombiană. Avem, în fiecare moment:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2},$$

dacă v este viteza uniformă a electronului pe traiectoria sa circulară. De aici rezultă că energia sa cinetică este:

$$T=\frac{1}{2}mv^2=\frac{Ze^2}{2r}.$$

Pe de altă parte, energia sa potențială este:

$$U=\frac{\mathrm{Z}e}{r}\cdot(-e)=-\frac{\mathrm{Z}e^2}{r}.$$

Deci, energia totală *W*, a electronului nostru este:

$$W = T + U = -\frac{Ze^2}{2r},$$
$$W = -\frac{e}{r}.$$

deci de forma:

Apoi, electronul în mișcarea sa pe orbita circulară, posedă o accelerație datorită variației, în planul orbitei, a direcției vitezei. Existența unei accelerații pentru o sarcină electrică implică emisia unei unde electromagnetice. Modelul nostru ar trebui să emită încontinuu unde electromagnetice. Ori, experiența ne spune că atomul nu emite aceste unde, în mod normal, ci numai atunci când îl excităm într-un fel oarecare, printr-o cauză exterioară. Aceasta este prima mare dificultate pentru modelul Perrin-Rutherford. Emisia de energie electromagnetică implică și o pierdere de energie corespunzătoare pentru electron în mișcarea sa din jurul nucleului. Micșorarea lui *W* înseamnă micșorarea lui *r* (pentru ca valoare
$$\frac{e}{r}$$
 a energiei să fie mai mică ca valoare absolută $\left|-\frac{e}{r}\right|$ să crească, deci ca *r* să scadă). Aceasta ar însemna că electronul, pe măsură ce emite energie electromagnetică – pe

care este obligat s-o emită, după legile electromagnetismului – își micșorează distanța de la nucleu. Procesul ar trebui să aibă loc până când electronul ar cădea pe nucleu.

Modelul Jean Perrin-Rutherford, sub forma lui simplă inițială, nu este deci stabil din punct de vedere electromagnetic. Greutatea este de neînvins când este vorba să găsim o corelatie între frecventele liniilor caracteristice emise de atom si caracteristicile acestui model inițial. În adevăr, frecvența undei electromagnetice emise trebuie să fie egală cu aceea a accelerației ce trece prin aceeași valoare, deci egală cu frecvența de rotație a electronului pe traiectoria sa. Un atom ar emite această frecventă și cel mult armonicele ei. Ori un atom, oricât de simplu ar fi el, cum ar fi atomul de hidrogen, nu emite un astfel de tip spectral. Cam acesta era stadiul problemei când N. Bohr, tânăr fizician danez, care atunci studia în Anglia, a atacat problema cu îndrăzneală (N.Bohr, Phil.Mag. 26, 1, 476 (1913)). El a avut ideea să se servească de noțiunea de cuantă de energie introdusă de <u>Planck</u> și aplicată deja de el la explicarea mecanismului emisiei corpului negru și de către Einstein la studiul cantitativ al efectului fotoelectric. El a făcut, de altfel, un lucru asemănător cu Prof. Stefan Procopiu, pe atunci tânăr asistent, care s-a servit de cuantele de energie pentru a căpăta o evaluare a magnetismului atomic.

<u>N. Bohr</u> a deschis prin aceasta calea fizicii moderne, de aceea vom rezuma în cele ce urmează primele sale rezultate, acelea obținute pe un model atomic foarte simplificat. El a adoptat modelul planetar Jean Perrin-Rutherford, pe care-l completează cu două ipoteze de lucru care îi permit introducerea cuantelor la explicarea emisiei și absorbției de energie radiantă de către atom. Aceleași ipoteze condiționează și unele proprietăți ale modelului său, pe care o să-l numim atomul lui Bohr (ne reamintim că în acest model toată masa atomului este, practic, concentrată în nucleu). Aceasta înseamnă că nucleul este neobișnuit de dens. O evaluare arată acest lucru: un atom de hidrogen cântărește $\sim \frac{1}{N}$ grame; masa aceasta s-ar găsi într-un volum de:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \frac{1}{8} \left(10^{-12}\right)^3 \sim 0.5 \cdot 10^{-36} \text{ cm}^3,$$

deci densitatea este:

$$\frac{\text{masa}}{\text{volum}} = \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{0.5} \cdot 10^{36} = \frac{10^{36}}{10^{24}} \cdot \frac{1}{0.5 \cdot 0.6} = \frac{1}{3} \cdot \frac{10^{36}}{10^{23}} = \frac{1}{3} \cdot 10^{13} \sim 10^{12} \frac{\text{g}}{\text{cm}^{34}}$$

dacă admitem un diametru de 10⁻¹² cm. Apoi, cele Z sarcini pozitive din nucleu trebuie să fie compensate de Z sarcini negative (Z electroni negativi, care gravitează în jurul nucleului), pentru ca să apară neutru în exterior. Această compensare trebuie să fie perfect exactă. Un mic calcul ne arată ce s-ar întâmpla dacă lucrurile nu s-ar petrece așa. Presupunem că la 10^6 atomi, unul nu e compensat exact, îi lipsește o sarcină e^- . Aceasta ar însemna că într-o moleculă-gram am avea: $\frac{0.6 \cdot 10^{24}}{10^6} = 0.6 \cdot 10^{18}$ sarcini libere, adică $6 \cdot 10^{17} \cdot 4,803 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. = 2,8818 $\cdot 10^{8}$ u.e.s. 0 sferă cu raza de 1 cm pe care s-ar dispune aceste sarcini ar avea un potențial: $V = \frac{Q}{r} = 2,8818 \cdot 10^8 \cdot 300 \text{ volți} = 8,6454 \cdot 10^{10} \text{ volți}$ (ceea ce este contrar realității).

În cele ce urmează vom studia unele proprietăți ale atomului în legătură cu câteva modele atomice. Vom vedea că ele reprezintă, cu o precizie neobișnuită, manifestări ca cele spectroscopice, ca magnetismul atomic etc. Pentru motive didactice și pentru a ține seama în special de grupurile de specialități reprezentate prin auditorii acestui curs, ne vom servi de unele dintre metodele utilizate în mecanicile cuantice clasice, care pot fi urmărite și de aceia care au ca preocupare principală alte discipline decât fizica. De altfel, acest mod de prezentare este încă utilizat în mod curent în multe dintre direcțiile legate de aceste fenomene. Vom recurge la rezultate din *mecanica ondulatorie* numai atunci când *mecanicile clasice* sunt neputincioase în a explica unele rezultate esențiale. Interpretările la ordinea zilei, așa cum se fac în mecanicile ondulatorii, vor face obiectul unor capitole care vor fi expuse îndată ce secțiunile de fizică și fizică matematică vor începe să funcționeze în mod curent. Vom avea adesea a ne ocupa cu diferite aspecte în legătură cu mișcările datorate *forțelor centrale*.

Atomul lui Bohr

Prima explicație convenabilă a relației generale <u>Balmer-Rydberg</u> la atomul de hidrogen, pe baza unui model atomic, a fost dată după cum am văzut de către <u>N. Bohr</u> în 1913. El a utilizat un model foarte simplu și pe care îl vom descrie, pentru fixarea ideilor. <u>Bohr</u> admite modelul <u>Jean Perrin–Rutherford</u>: un *nucleu* care conține *Z* sarcini pozitive în jurul căruia gravitează *Z electroni* (sarcini negative), sub influența *forțelor electrice coulombiene.* În nucleu se găsește practic toată masa atomului. <u>Bohr</u> consideră, în primă aproximație, nucleul suficient de greu astfel încât centrul de greutate al atomului să poată fi considerat confundat cu el. În acest caz, nucleul poate fi considerat în repaus, el nefiind antrenat în mișcarea în jurul centrului de greutate (centrul de greutate al atomului trebuie să fie în repaus sau să-și continue mișcarea rectilinie și uniformă inițială, căci avem de-a face cu un sistem care evoluează numai sub influența forțelor interioare).

Nucleul, în această aproximație, e considerat ca *infinit greu*, față de electron. Dacă *M* este masa nucleului și *m* aceea a electronului, masa redusă, μ , de care avem nevoie pentru a studia mișcarea electronilor în jurul nucleului, se reduce la *m*: (din $\mu = \frac{m}{1+\frac{m}{M}}$, unde $M = \infty$).

Electronii se mișcă sub influența unor forțe centrale de natură electrică, date de:

$$\vec{F} = \frac{(Ze) \cdot (-e)}{\rho^3} \cdot \vec{\rho} = -\frac{Ze^2}{\rho^3} \cdot \vec{\rho},$$

unde $\vec{\rho}$ e vectorul de lungime ($|\vec{\rho}| = \rho$) care unește nucleul cu electronul, iar *Z* este *numărul atomic*, dat de numărul căsuței din sistemul periodic unde se găsește atomul considerat. În cazul atomului de hidrogen *Z* = 1, deci: $F = -\frac{e^2}{\rho^2}$.

<u>Bohr</u> mai admite, în această primă aproximație, că mișcarea poate fi calculată cu mecanicile nerelativiste. Electronul va evolua după o conică, nucleul găsindu-se în unul dintre focare. Din aceste conice vom considera numai pe acelea care nu au puncte la ∞ , acestea din urmă fiind compatibile cu ideea unui atom de dimensiuni finite. Avem de considerat deci mișcarea pe *cercuri* și *elipse*, adică acele conici pentru care excentricitatea, ε , satisface condițiilor: $0 \le \varepsilon < 1$.

În primul său model, <u>Bohr</u> admite că traiectoria e circulară, adică $\varepsilon = 0$, care cere, deci, ca un electron care se găsește la o distanță ρ_0 de centrul nucleului, să aibă o viteză inițială normală lui $\vec{\rho}_0$ și că $2\rho_0 = \frac{e^2}{T_0}$ (aici $\Gamma = -e^2$).



La o distanță ρ de nucleu domnește un potențial $\frac{+e}{\rho}$ ceea ce înseamnă că un electron de sarcină –*e* posedă, în câmpul creat de nucleu, o energie potențială:

$$U = \frac{+e}{\rho} \cdot (-e) = -\frac{e^2}{\rho}.$$

Energia totală a unui electron aflat în mișcare pe o orbită circulară de rază ρ_0 este:

$$W = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{\rho} = T + U_{\mu}$$

iar *W* și, deci, *v* sunt determinate de: $W = -\frac{e^2}{2\rho_0}$, adică:

$$T = V - U = -\frac{e^2}{2\rho_0} + \frac{e^2}{\rho_0} = \frac{e^2}{2\rho_0};$$

observăm, în trecere, că în cazul mișcării circulare, 2T-U, adică energia potențială, este dublul energiei cinetice cu semn schimbat. Viteza, *v*, este dată de

$$v^{2} = \dot{\rho}_{0}^{2} + \rho_{0}^{2}\dot{\theta}^{2} = \rho_{0}^{2}\dot{\theta}^{2},$$
$$v = \rho_{0}\dot{\theta} = \frac{2S}{\rho_{0}},$$

deci

unde *S* este o constantă areolară); urmează deci că *v* = ct. și electronul se mișcă având viteza constantă pe traiectoria sa circulară. Constanta areolară, $S = \frac{1}{2}\rho_0^2 \dot{\vartheta}$, este dată și de relația:

$$2S = \rho_0 \cdot \rho_0 \dot{\vartheta} = \rho_0 \cdot v = \text{ct.}$$

În fine, mișcarea noastră circulară este caracterizată și prin vectorul \vec{p} , numit *moment cinetic* sau moment unghiular sau moment al cantității de mișcare, care este dat de:

 $\vec{p} = m\vec{\rho} \times \dot{\vec{\rho}} = 2m\vec{S}$ $|\vec{p}| = m\rho_0 v = m\rho_0^2\dot{\theta}.$

de valoare

Vectorul moment cinetic este normal planului traiectoriei. Cele spuse până acum caracterizează modelul inițial <u>Perrin–Rutherford</u>. Electronul ar trebui să emită încontinuu unde electromagnetice într-un ritm proporțional cu pătratul accelerației electronului, așa cum o cere electrodinamica clasică; aceasta pentru că electronul are în fiecare moment o accelerație:

$$\vec{\gamma} = \frac{\vec{F}}{m} = -\frac{1}{m} \cdot \frac{e^2}{\rho^2} \vec{u}_{\rho} = -\frac{v^2}{\rho} \vec{u}_{\rho}$$

(aici $\frac{v^2}{\rho}$ este componenta accelerației după raza vectoare și este egală cu aceea datorată forțelor coulombiene.

<u>Bohr</u> a trebuit să impună modelului său condiții suplimentare care să reglementeze emisia și absorbția de energie radiantă. Astfel, el dă o soluție cu ajutorul noțiunii – nou introduse atunci în fizică – de *cuantă de energie electromagnetică*. Electronul se mișcă numai pe anumite traiectorii, singurele posibile și pe care le fixăm cu ajutorul momentului cinetic căruia îi vom aplica anumite condiții cuantice.

Atât timp cât electronul se găsește pe una dintre aceste traiectorii el nu emite energie electromagnetică.

Condiția cuantică este aceea că *momentul cinetic nu poate fi decât un multiplu întreg de* $\frac{\hbar}{2\pi} = \hbar$ adică:

$$mv\rho = m\rho^2\dot{\theta} = n\frac{\hbar}{2\pi} = n\hbar;$$

 $mv\rho$ are dimensiunile unei acțiuni, astfel încât relația de mai sus este omogenă. Condiția cuantică impusă de <u>Bohr</u> la început s-a justificat prin aceea că modelul lui răspunde excepțional de bine la probele experimentale. Vom vedea mai jos cum, în cadrul unor discuții mai generale, se ajunge la necesitatea cuantificării mărimilor mecanice care au dimensiunile unei acțiuni. O astfel de mărime trebuie să fie un multiplu întreg de cuante de acțiune, adică de \hbar .

Cuantizarea momentului cinetic duce la o serie discretă de traiectorii, după <u>Bohr</u>, singurele posibile în atom.

Unei traiectorii pentru care $mv\rho = n\frac{h}{2\pi}$, pe care să o numim de ordinul *n*, îi corespunde o energie dată W_n . Precizăm: cuantizarea momentului cinetic $m\rho^2\dot{\theta} = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$ se face după o serie discretă de constante areolare, S_n , date de $S_n = \frac{1}{2} \cdot \frac{n}{m}\hbar$, unde n = 1, 2, 3, ...

Fiecărei constante S_n îi corespunde traiectoria respectivă de energie W_n , ceea ce se vede în modul următor:

Relația generală $1 - \varepsilon^2 = -\frac{\mu \cdot 4S^2}{a \cdot \Gamma}$ în cazul cercului (deci $\varepsilon = 0$) și a forțelor electrice ($\Gamma = -e^2$) și admițând nucleul infinit greu ($\mu = m$) devine $1 = \frac{4m \cdot S^2}{a \cdot e^2}$. Ea determină pe $a = \rho = \text{ct.}; \rho = \frac{4m \cdot S^2}{e^2}$, adică:

$$\rho = 4m \cdot \frac{1}{2^2} \cdot \frac{n^2}{m^2} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{e^2} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

Traiectoria de ordin *n*, aceea corespunzând constantei areolare S_n , este un cerc de rază ρ_n :

$$\rho_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}.$$

Unei raze $a_n = \rho_n$ îi corespunde o energie W_n :

$$W_n = \frac{\Gamma}{2a_n} = -\frac{e^2}{2\rho_n} = -\frac{e^{2} \cdot 4\pi^2 m e^2}{2 \cdot n^2 \cdot h^2} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}.$$

La fiecare număr cuantic n care determină constanta S_n a ariilor avem o traiectorie de energie W_n funcție de n. Acestea sunt energiile discrete, singurele posibile în atom, dată fiind condiția pusă de <u>Bohr</u>.

De observat că relația generală, în cazul mișcării circulare $2\rho_0 = -\frac{\Gamma}{T_0}$, fixează care sunt condițiile inițiale pentru ca electronul să se găsească pe traiectoriile permise: energia sa cinetică inițială, T_{0_n} , este $\frac{e^2}{20_n} = -W_n$.

Caracteristici ale traiectoriilor permise de condiția lui Bohr (traiectorii staționare)

Să considerăm cazul unui nucleu cu Ze^+ și un electron e^- care evoluează în jurul nucleului. Aici $\Gamma = Ze^+ \cdot e^- = -Ze^2$. Raza cercului de ordin *n* este:

$$\rho_n = n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

și este dată de o relație de forma: $\rho_n = A \cdot n^2$, cu *A* o constantă pentru un nucleu dat.

Razele traiectoriilor permise se raportează unele la altele ca pătratele numerelor întregi. Traiectoria cea mai mică, ρ_1 , aceea corespunzatoare lui n = 1, este aceea pentru care energia ei este cea mai mică; este traiectoria de stabilitate maximă, aceea care, desigur, corespunde atomului în *stare normală*, neexcitată. Pentru atomul de hidrogen, valoarea razei traiectoriei celei mai apropiate de nucleu este:

$$\rho_{1} = \frac{\hbar^{2}}{4\pi^{2}me^{2}} = \rho_{H} = \frac{\hbar^{2}}{me^{2}}.$$

Ea este dată în funcție de constantele universale și valoarea ei ar fi: $\rho_H \sim 0,529 \cdot 10^{-8}$ cm, deci de același ordin de mărime ca aceea găsită prin alte mijloace, cum ar fi acelea oferite de teoria cinetică a gazelor, adică de ordinul a 0,5 Å. Aceasta a constituit o primă dovadă că modelul lui <u>Bohr</u> se apropie de realitate.

În general, $\rho_n = \rho_1 \frac{n^2}{Z}$ fixează raza traiectoriei de ordinul *n* a unui atom de număr atomic *Z*. Raza variază invers cu *Z*, ceea ce e natural, ținând seama că <u>Bohr</u> a impus constantei ariilor niște valori independente de *Z*.

Viteza cu care un electron parcurge o traiectorie de ordin n

Cum:

$$\rho^2 \dot{\theta} = \rho \cdot \rho \cdot \dot{\theta} = \rho \cdot v = 2S, \qquad v = \frac{2S_n}{\rho},$$

pe traiectoria hidrogenului în stare normală avem:

$$v_{\rm H} = \frac{e^2}{\hbar}$$
, iar $\frac{v_{\rm H}}{c} = \frac{e^2}{\hbar c} = \alpha$

(α se numește *constanta de structură fină* și va găsi aplicații în cele ce urmează). Deci, în general, avem:

$$v = v_{\rm H} \cdot \frac{z}{n};$$

viteza crește proporțional cu numărul atomic și variază invers proporțional cu numărul de ordine al traiectoriei. Când *n* crește, deci când ρ_n crește, energia potențială, $-\frac{Ze^2}{\rho}$, crește, iar energia cinetică, $\frac{e^2}{2\rho_n}$, trebuie să scadă așa după cum cere relația: T + U = W = ct.(întrucât *T* e dat de o relație de forma $\frac{B}{n^2}$, *v* va varia invers proporțional cu *n*). Valoarea mică pentru *v* în cazul hidrogenului și pentru *Z* nu prea mare explică de ce modelul acesta, în care nu se ține seama de relativitate, dă rezultate destul de aproape de adevăr. Nu este același lucru însă când *Z* este mare, de ordinul a 100, de exemplu.

Perioada, τ_n , în care un electron parcurge traiectoria de ordin n

Această perioadă o căpătăm imediat din legea a III-a a lui Kepler:

$$\tau^{2} = \frac{4\pi^{2}a^{3}\mu}{\Gamma} = \frac{4\pi^{2}}{Ze^{2}} \cdot m\rho_{\rm H}^{3} \frac{n^{6}}{Z^{3}} = \frac{4\pi^{2} \cdot m \cdot n^{6}}{e^{2}Z^{4}} \cdot \frac{h^{6}}{(4\pi^{2})^{2}m^{3} \cdot e^{6}} = \left(\frac{n^{3}h^{3}}{4\pi^{2}mZ^{2}e^{4}}\right)^{2},$$

$$\tau_n = \frac{n^3 h^3}{4\pi^2 m Z^2 e^{4^3}}$$

deci:

$$\tau_n = \frac{\tau_{\rm H}}{Z^2} \cdot n^3$$
, cu $\tau_{\rm H} = \frac{h^3}{4\pi^2 m e^4}$.

Viteza unghiulară, $\dot{\theta} = \omega = ct.$, pentru o traiectorie de ordin n

$$\tau_n \omega_n = 2\pi;$$
 $\omega_n = 2\pi \cdot \frac{Z^2}{n^3} \cdot \frac{1}{\tau_H}$
 $\omega_n = \frac{8\pi^3 m Z^2 e^4}{n^3 h^3} = \omega_H \cdot \frac{Z^2}{n^3},$ cu $\omega_H = \frac{8\pi^3 m e^4}{h^3};$

și aici ω_H se raportează la atomul de hidrogen în stare normală.

În definitiv, valorile discrete impuse de <u>Bohr</u> momentului cinetic duc la o serie discretă de traiectorii și la o serie discretă de energii ale electronului pe aceste traiectorii, singurele posibile. Energiile sunt:

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{m e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = W_{\rm H} \cdot \frac{Z^2}{n^2},$$

unde: $W_{\rm H} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2}$ = energia pe traiectoria normală a atomului de hidrogen.

Cum emite și absoarbe atomul lui Bohr energia electromagnetică

Atomul poate primi energie din afară sau poate absorbi energie, el trecând din starea normală, de cea mai mică energie, într-o stare excitată, când energia lui poate fi una dintre energiile posibile în atom, datorită condițiilor cuantice care s-au impus modelului.

<u>Bohr</u> spune acum: când atomul trece dintr-o stare energetică superioară, W_2 , în alta inferioară, W_1 , el poate emite o cuantă hv de energie electromagnetică așa ca: $hv = W_2 - W_2$ W_1 și, deci: $\tilde{v} = \frac{W_2}{ch} - \frac{W_1}{ch}$ sau, dacă scriem cum se obișnuiește:

$$E_n = -W_n = W_{\mathrm{H}} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}; \qquad \tilde{\nu} = \frac{E_1}{ch} - \frac{E_2}{ch}.$$

Bohr a aplicat la modelul său rezultatele de la efectul fotoelectric: o cuantă de lumină provoacă o schimbare în energia fotoelectronului. În atomul lui Bohr, o variație în energia electronului duce la o cuantă de lumină de energie egală cu variația de energie a electronului. Avem, ca să-i zicem așa, un efect fotoelectric invers. Comparând acum mecanismul după care un atom emite lumină, în ipoteza lui Bohr, cu rezultatele empirice scoase din analiza spectrală:

$$\tilde{v} = \frac{E_1}{ch} - \frac{E_2}{ch}$$
, cu $\tilde{v} = T_2 - T_1$,

vedem că termenii spectrali capătă un sens fizic, și anume că ei sunt legați de energiile din atom printr-o relatie de forma:

$$T_n = -\frac{E_n}{ch}.$$

Acum, putem găsi o legătură între frecvențele emise și numerele cuantice ale traiectoriilor din atom. Fie două stări energetice ale atomului:

$$W_n = W_H \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$
 și $W_{n'} = W_H \cdot \frac{Z^2}{n'^2}$, cu $n > n'$.

Cum:

$$W_{\rm H} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2}, \quad W_n > W_{n'}$$

putem scrie:

$$hv = hc\tilde{v} = W_{\mathrm{H}}Z^2 \cdot \frac{1}{n^2} - W_{\mathrm{H}}Z^2 \cdot \frac{1}{n'^2}$$

$$h\tilde{v}c = W_{\rm H}Z^2 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right] = \frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2}Z^2 \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

si

$$\tilde{\mathbf{v}} = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2 hc} \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right],$$

 $2\pi^2 m a^4$

deci:

$$\tilde{v} = R \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad \text{cu } R = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3}.$$

Ajungem astfel la o relație identică în formă cu cea obținută de Balmer pe cale empirică. Constanta R dedusă de <u>Bohr</u> este o funcție de niște constante universale: e_i , h_i , m_{e_i} , c_i Calculând-o, cu valorile de pe atunci, <u>Bohr</u> găsește că: $R = 1,09 \cdot 10^5$ cm⁻¹. Valoarea aceasta este foarte apropiată de 109677,75 cm⁻¹, așa cum e dedusă din experiență. Concordanța aceasta i-a dat încredere lui Bohr în abordarea sa. Acest prim model de atom, model simplificat, are calitatea că reprezintă corect fenomenele spectroscopice în liniile lor mari. În ipotezele făcute de Bohr trebuie să existe, deci, reflexul unor adevăruri fundamentale. Cu toate ciudățeniile lui – electronul, găsindu-se pe traiectoria dată, nu se mai supune legilor clasice electromagnetice de a emite unde, dată fiind accelerația respectivă, modul de cuantificare a momentului cinetic, mecanismul imaginat pentru emisie si absorbtie de energie radiantă -, modelul este admis imediat și servește ca bază de plecare a unei bune părți din fizica modernă. Modelul va fi perfecționat din ce în ce, așa ca el să răspundă la cât mai multe dintre proprietătile fizico-chimice cunoscute ale atomului. Cu ocazia acestor perfecționări se vor înțelege și coordona, în lumina unor ipoteze mai generale, ipotezele puse de Bohr, la început, atomului său. Am redat mai în detaliu considerentele clasice în legătură cu acest model, căci el constituie un exemplu excelent de modul de lucru al fizicianului cu domeniile care scapă perceperii lui directe. Modelul trebuie să răspundă riguros legilor generale de mecanică și fizică, deduse din lumea direct perceptibilă, iar ipotezele noi făcute, luate în considerare la început, pentru că duc la o reprezentare corectă a fenomenelor, vor fi studiate pe toate fețele până ce vor putea fi și ele încadrate în alte legi noi, cu caracter cât mai general posibil.

Unele observatii

În definitiv, în cadrul modelului de mai sus, privim cam așa manifestările unui atom: un atom, când se găsește în stare normală, nu emite spectrul său caracteristic. Pentru ca un atom să emită lumina lui proprie, trebuie să fie excitat cu ajutorul unor intervenții exterioare. Excităm un atom, sau îl activăm cum se mai spune, prin excitație termică, excitație electrică, prin ciocnire cu alți atomi, prin ciocnire cu electroni, prin ciocnire cu cuante hv etc. Electronul capătă energie din afară, o absoarbe pentru a trece într-o stare energetică superioară. Atomul în stare excitată nu se poate găsi decât în una dintre stările energetice permise de legile de cuantificare impuse modelului. Atomul nu poate rămâne multă vreme în această stare excitată și revine, prin salturi succesive sau direct, la starea lui inițială emițând radiații cu o energie egală cu cea corespunzătoare saltului făcut. Pentru evaluarea acestor stări energetice ne trebuie o origine a energiilor. Originea acestor energii poate fi aleasă după voie, ținând seama numai de comoditatea calculelor noastre, căci manifestările spectroscopice ne apar ca diferența între două dintre aceste stări, diferență independentă de originea adoptată. În cele de mai sus, originea energiilor este energia 0 care corespunde cazului când electronul poate fi considerat la o distanță ∞ de mare față de nucleu. În adevăr:

$$W_n = W_H \cdot \frac{Z^2}{n^2}; W_n = 0$$
 pentru $n = \infty$

(raza vectoare a electronului infinit de mare, deci electronul infinit departe de nucleu). Când *n* tinde la infinit, energia potențială $U_n = -\frac{Ze^2}{\rho_n}$ tinde la 0; tot așa și energia cinetică $T = \frac{Ze^2}{2\rho_n}$ (electronul la infinit este în repaus). Acestea fiind, caracterizăm energiile posibile în atomul nostru printr-un șir de numere negative:

$$W_1 < W_2 < W_3 < \dots < W_n < \dots < 0.$$

Energia cea mai mică, $W_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{1^2}$ (cea mai mare valoare absolută) corespunde stării normale n = 1. Am fi putut foarte bine alege o altă origine a energiilor, astfel ca nivelele energetice să ne apară ca niște numere pozitive. Puteam, de exemplu, în evaluarea energiei totale a sistemului nostru, să ținem seama, pe lângă energia potențială și energia electrică a electronului, de energiile de masă ale nucleului (Mc^2) și electronului (m_ec^2). Suma acestor valori este mult mai mare decât energiile potențiale și cinetice, încât:

$$Mc^2 + m_e c^2 + \left(-\frac{e^2 Z}{2\rho_n}\right) > 0.$$

Această origine este incomodă pentru domeniul de manifestări unde modelul își găsește, pentru moment, întrebuințare, căci variațiile relativ mici de energie, când *n* variază, nu ar apărea așa de clar ca atunci când lucrăm cu originea adoptată mai sus. În fine – vom face confruntarea modelului cu experiența –, admițând că el reprezintă o bună parte de adevăr și că atunci când nu avem o perfectă concordanță cu experiența aceasta vine din aceea că modelul este încă o primă aproximație (cum este cazul constantei *R*), sau că poate constantele universale nu sunt încă suficient de bine cunoscute, vom proceda astfel: din datele experimentale, obținute cu maximum de precizie posibil, vom deduce constantele din relațiile căpătate cu ajutorul modelului. Vom lua ca bune rezultatele experimentale, iar interpretarea lor o facem ținând seama de modelul ales. Vom utiliza un alt model, care va fi o perfecționare a primului, atunci când un ansamblu suficient de date experimentale, neexplicabile prin vechiul model, ne vor permite găsirea altuia mai bun.

În definitiv, imaginea mintală pe care ne-am făcut-o despre atom se reduce la un ansamblu de numere care îl caracterizează. Acest ansamblu de numere este bazat riguros pe experiență. Numerele acestea au un sens precis, dat fiind modelul adoptat. Între aceste numere există o legătură impusă de model și de legile generale ale fizicii.

Cu ajutorul lor, urmărim cantitativ manifestările atomului. Pentru fixarea ideilor și pentru a avea o imagine care să ne permită să vedem legătura imediată între cantitățile reprezentând atomul, putem să ne făurim și o schemă sintetică a atomului așa cum l-am imaginat. Redăm, de aceea, o schiță clasică, curent utilizată atunci când acest prim model atomic era singurul care reprezenta mai bine comportările unui atom (vezi fig. 4). Schița aceasta are meritul de a arăta în mod sugestiv cum diferitele serii spectrale corespund unor salturi electronice de pe nivelele exterioare pe câte un nivel comun, nivel caracteristic seriei respective.



Astfel, salturile pe nivelul n = 1, corespund *seriei* <u>Lyman</u>, pe nivelul n = 2 *seriei* <u>Balmer</u>, pe nivelul n = 3 *seriei* <u>Ritz</u>-<u>Paschen</u> etc.

Constanta R se numește constanta lui <u>Rydberg-Ritz</u> și, mai curent, constanta lui <u>Rydberg</u>.

Unități de măsură utilizate curent în reprezentarea energiilor unui atom

Energia este proporțională cu frecvența, respectiv cu numărul de undă, conform relației $E = hc\tilde{v}$; ea mai este proporțională și cu potențialul, *V*, atunci când este reprezentată în *electron-volți* ($E = \frac{e}{300}V$; $V = \frac{300}{e} \cdot E$).

Între frecvență și potențial avem relația: $hc\tilde{v} = \frac{eV}{300}$, iar numeric:

$$\tilde{v} = \frac{1}{300} \cdot \frac{e}{hc} \cdot V \sim 8060 \cdot V \text{ (volți)}$$

şi

$$V = \frac{300hc\tilde{v}}{e} \sim 1,24066 \cdot 10^{-4} \tilde{v}.$$

Găsim foarte des în literatură reprezentate aceste energii fie în *numere de undă* (cm⁻¹) fie în volți; între \tilde{v} cm⁻¹ și *V* volți există relațiile numerice de mai sus.

Când spunem o energie de *V* volți subînțelegem electron-volți și știm că le corespunde $1,601 \cdot 10^{-12}$ V ergi. Când spunem că avem o energie de \tilde{v} cm⁻¹înțelegem o energie $E = hc\tilde{v}$ ergi = $1,986 \ 10^{-12} \tilde{v}$ ergi.

Despre condițiile de apariție a termenilor superiori dintr-o serie spectrală

Spusesem mai sus că, la un moment dat, se cunoșteau 35 de termeni din seria lui Balmer. Acești 35 de termeni au fost găsiți făcându-se analiza spectrală a protuberanțelor solare. În laborator nu au putut fi înregistrați, de către Wood, decât vreo 20 de termeni ai acestei serii. Modelul lui Bohr ne ajută să înțelegem acest fapt de experiență. Seria lui <u>Balmer</u>: $\tilde{v} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, cu n = 3, 4, 5, ..., ne arată că termenii superiori corespund la nmare. Astfel, cel de-al 20-lea termen al lui Wood corespunde la *n* = 22. Electronul respectiv se găsește la o distanță: $\rho_n = \rho_H \cdot n^2 = \rho_H \cdot 22^2$. Atomul, în starea excitată respectivă, este foarte mare față de starea normală, este foarte umflat. Suprafața lui de ciocnire cu atomii vecini este mărită cu atât mai mult cu cât ne ocupăm de un termen spectral mai înaintat. Aceasta revine la aceea că drumul liber mijlociu este micsorat. Există o probabilitate mai mare ca atomul excitat astfel să se ciocnească cu o moleculă vecină înainte ca electronul respectiv să fi revenit pe nivelul n = 2 și ca atomul să-și emită cuanta respectivă, care ne interesează. Ciocnirea cu o altă moleculă duce la un transfer de energie de la atomul excitat la cel lovit; atomul se dezactivează fără emisii spectrale. Trebuie deci mărit drumul liber mijlociu, ceea ce putem face scăzând presiunea gazului. Scăzând presiunea gazului scădem numărul de atomi excitați pe cm³. De aici, luminozitate mică, nevoia de a utiliza volume mari de gaz pe care să le excităm și condiții puternice de excitare. În protuberanțele solare, unde densitatea este foarte mică și unde există condiții prielnice de excitare a atomilor, se pot mai ușor înregistra termeni superiori. Aceleași considerente ne explică și observarea mai dificilă a spectrelor din infrarosu, unde termenul de bază însusi corespunde deja unui atom mult mărit în diametru și aceasta lăsând la o parte greutățile suplimentare de înregistrare spectrală, inerente domeniului infraroșu.

Un nucleu cu sarcina Z = 1 și un electron constituie atomul de hidrogen, pentru care calculul nostru este corect. Când considerăm un atom cu Z sarcini în nucleu, deci cu Z electroni, electronul unic asupra căruia ne-am oprit atenția este electronul de pe ultima orbită (cea mai depărtată de nucleu), electronul de valență, electronul optic. În acest caz,

pentru a avea un calcul corect, ar trebui să ținem seama de contribuția electronilor intermediari la câmpul exercitat asupra electronului considerat.

Electronii intermediari constituie un ecran care scade puțin forța exercitată de nucleu. Vom vedea mai precis la studiul spectrelor X cum apar constantele de ecran. Sunt cazuri în care calculul precedent este corect: acelea când, prin ionizare multiplă, atomul se reduce la un nucleu și un electron, când avem – cum se spune – *sisteme hidrogenoide*.

Figura de mai jos arată schematic câțiva atomi hidrogenoizi.



Când scriem, de exemplu, Be⁺⁺⁺ înțelegem un atom de Be ionizat de trei ori, un atom căruia îi lipsesc trei electroni.

Antrenarea nucleului

Am văzut serviciile pe care le-a putut aduce modelul de atom simplificat la maximum, așa cum l-a dat <u>Bohr</u> prima dată. Interesul pentru acest model a fost foarte mare de la început. El trebuia să răspundă acum la probleme din ce în ce mai fine. Cu ocazia unor chestiuni în legătură cu spectrele emise de atomul hidrogenoid He⁺ (heliu o dată ionizat), <u>Bohr</u> a arătat (Nature <u>42</u>, 231 (1913)) cum se poate răspunde la ele perfecționând puțin modelul.

De data aceasta <u>Bohr</u> nu mai consideră nucleul ca fiind infinit de greu față de electroni și că, deci, în mișcarea relativă a electronului față de nucleu, trebuie ținut seama și de mișcarea acestuia din urmă în jurul centrului de greutate al sistemului. După cum am văzut în considerațiile generale de la început, studiul corect al mișcării relative a particulelor noastre se face simplu, considerând pe una dintre ele fixă (de exemplu, nucleul), iar mișcarea celeilalte va fi dată corect înlocuind masa ei cu *masa redusă*.

În cazul nostru, în loc de masa *m* a electronului, vom avea de pus pe:

$$\mu = \frac{Mm}{M+m} = \frac{m}{1+\frac{m}{M}},$$

unde *M* este masa nucleului. Aceasta înseamnă că vom avea o reprezentare mai corectă dacă în toate relațiile considerate pentru modelul precedent vom înlocui pe *m* cu μ de câte ori va fi cazul. Astfel, energia $W_{\rm H}$ a unei traiectorii staționare de număr cuantic *n* va fi dată de:

$$W_n = W_H \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$
, cu $W_H = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\mu e^4}{\hbar^2} = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{n^2 h^2}$

în loc de $W_{\rm H} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2}$ și unde, ne amintim, $W_{\rm H}$ reprezintă energia totală a electronului pe orbita normală (atomul neexcitat). Constanta lui <u>Rydberg-Ritz</u> va fi dată de:

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3} = \frac{2.^2 m e^4}{ch^3} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}$$

Cum $\frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3}$ reprezintă valoarea *R* calculată din modelul precedent și cum atunci se considera masa nucleului ca fiind infinit de grea față de a electronului, s-a obișnuit să se noteze această valoare cu R_{∞} ;

$$R_{\infty}=\frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3},$$

simbolul ∞ vrând să arate că socotim pe *M* infinit de mare. Avem deci:

$$R = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{M}} = R_{\infty} \cdot \frac{M}{M + m} = R_{\infty} \cdot f, \text{ cu } f = \frac{M}{M + m}$$

Aceasta înseamnă deci că *R* are o valoare ușor diferită de la un atom la altul, ea fiind funcție de masa nucleului. Frecvențele emise de un atom vor fi date de:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{M}} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = f \cdot R_{\infty} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Nu e inutil poate să vedem cum pot fi deduse relațiile de mai sus prin considerații elementare, în cazul particular al modelului considerat (vezi, de exemplu, <u>Sommerfeld</u> – Atombau und Spektrallinien).

Fie *M* și *m* masele nucleului și, respectiv, electronului, iar ρ distanța dintre aceste particule.



M nefiind infinit greu, centrul de greutate al atomului se găsește într-un punct O dat de

şi

$$R + r = \rho$$

MR = mr

(v. fig. 6). Se vede uşor că: $\mu \rho = MR = mr$.

Pentru ca O să rămână în repaus trebuie ca m și M să se rotească în jurul lui \underline{O} cu aceeași viteză unghiulară ω .

Momentul cinetic al sistemului este: MVR + mvr adică:

$$MR^{2}\omega + mr^{2}\omega = MR\omega(R + r) = \mu\rho^{2}\omega = \mu\nu\rho$$

Condițiile de cuantificare cer ca

$$\mu \rho_n^2 \omega = \mu v \rho_n = n \frac{h}{2\pi}.$$
 (1)

(μ ia locul lui *m* din relația corespunzătoare când socotim nucleul în repaus). Tot așa, dacă am evalua energia cinetică totală a sistemului avem: $V = R\omega$; $v = r\omega$.

$$T = \frac{1}{2}MR^2\omega^2 + \frac{1}{2}mr^2\omega^2 = \frac{1}{2}MR\omega^2(R+r) = \frac{1}{2}mr\omega^2(R+r) = \frac{1}{2}\mu\rho\rho\omega^2 = \frac{1}{2}\mu\rho^2\omega^2$$
(1')

sau, dacă ținem seama că *m* și *M* rămân pe traiectoriile respective grație echilibrului între forțele centrifuge respective și forța coulombiană de atracție între particule, avem:

$$\frac{Ze^2}{\rho^2} = \frac{mv^2}{r} = \frac{mr^2\omega^2}{r} = mr\omega^2 = \mu\rho\omega^2; \text{ deci } Ze^2 = \mu\rho^3\omega^2$$
(2)

Din relațiile (1), (1') și (2) deducem, prin calcule elementare, toate datele care ne interesează și ajungem la rezultatele precedente.

Astfel din (1') și (2):

$$T=\frac{Ze^2}{2\rho}.$$

Și, cum energia potențială $U = -\frac{Ze^2}{\rho}$, $W_n = -\frac{Ze^2}{2\rho_n}$, deducem, din aceleași relații, pe ρ_n și ajungem pentru W_n la valoarea găsită mai înainte.

Consecințe

Factorul *f*, de corecție, permite o serie de interpretări de fapte noi și de interpretări utile. Este interesant de menționat o foarte frumoasă verificare care a fost făcută de <u>Houston</u> (Phys.Rev. <u>30</u>, 608 (1927)). Antrenarea nucleului cere, după cum am văzut, ca *R* să difere de la un atom la altul. <u>Houston</u> determină cu multă grijă pe $R_{\rm H}$ și $R_{\rm He}$ la H și He cu ajutorul spectrelor (se măsoară cu precizie liniile spectrale, iar frecvențele respective sunt introduse în relația care le corespunde; se calculeaza astfel *R*). El găsise atunci:

$$R_{\rm H}$$
= 109 677,759 ± 0,008
 $R_{\rm He}$ = 109 722,403 ± 0,004

Se vede că R_{He} > R_{H} cum e de așteptat din:

$$R_{\rm H} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{M_{\rm H}}}$$
 și $R_{\rm He} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{M_{\rm He}}}$ cu $M_{\rm He} \sim 4M_{\rm H}$

Din valorile de atunci, <u>Houston</u> vede că raportul greutăților nucleelor de He și H este:

$$\frac{\text{He}-2m_e}{\text{H}-m_e} = \frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{H}}} = 3,972$$

(m_e este greutatea atomică a electronului $Nm = m_e$). Atunci, din:

$$R_{\rm H}\left(1+\frac{m}{M_{\rm H}}\right) = R_{\rm He}\left(1+\frac{m}{M_{\rm He}}\right)$$

deducem:

$$\frac{M_H}{m} = \frac{R_{\rm H} - R_{\rm He} \cdot \frac{M_{\rm H}}{M_{\rm He}}}{R_{\rm He} - R_{\rm H}} = \frac{R_{\rm H} - \frac{1}{3,972} \cdot R_{\rm He}}{R_{\rm He} - R_{\rm H}}.$$

Înlocuind în această relație pe $R_{\rm H}$ și $R_{\rm He}$ cu valorile experimentale găsite de el, <u>Houston</u> dă, pentru $\frac{M_{\rm H}}{m}$, 1838, o valoare în excelentă concordanță cu determinări făcute pe altă cale. Pe de altă parte, cum $\frac{m_{\rm H}}{m} = \frac{\frac{e}{m}}{\frac{e}{M_{\rm H}}}$ și cum $\frac{e}{m_{\rm H}}$ este cunoscut din electroliză, putem determina pe $\frac{e}{m}$ (sarcina specifică a electronului) prin mijloace spectroscopice.

Confirmări spectroscopice

Se pot studia spectrele atomilor hidrogenoizi, de pildă: heliu o dată ionizat (He⁺), litiu de două ori ionizat (Li⁺⁺), beriliu de trei ori ionizat (Be⁺⁺⁺) etc.

Ionizarea acestor atomi se poate obține experimental, trimițând scântei puternice în tuburile de descărcare care conțin elementul considerat. Făcând analiza spectroscopică, vom avea spectrele trimise de diferiți atomi în diferite stadii de ionizare – așa-zisele *spectre de scântei*. Printre spectrele înregistrate se caută a se identifica și cele corespunzătoare la: He⁺, Li⁺⁺, Be⁺⁺⁺ etc.

În astfel de condiții, se calculează valorile constantei lui <u>Rydberg</u> pentru diferitele elemente. Se găsesc spectroscopic următoarele valori:

$$\begin{split} R_{\rm H} &= 109.677,759 \pm 0,008 \ {\rm cm^{-1}}; \\ R_{\rm He^+} &= 109.722,403 \pm 0,004 \ {\rm cm^{-1}}; \\ \end{split} \qquad \begin{array}{l} R_{\rm Li^{++}} &= 109.728,6 \ {\rm cm^{-1}}; \\ R_{\rm Be^{+++}} &= 109.730,6 \ {\rm cm^{-1}}. \end{array}$$

Înlocuind pe *R*, în fiecare caz de mai sus, în relația: $R = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{M}}$, se poate obșine valoarea R_{∞} .

Se găsește valoarea medie: R_{∞} = 109 737,42 ± 0,06. Seriile spectrale respective vor fi date de:

$$\tilde{v} = 4R_{\mathrm{He}^+} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right); \quad \tilde{v} = 9R_{\mathrm{Li}^{++}} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right); \quad \tilde{v} = 16R_{\mathrm{Be}^{+++}} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{etc.}$$

În 1930, doi experimentatori suedezi, <u>Edlen</u> și <u>Ericson</u> (Nature <u>125</u>,233, (1930)), studiind spectrele de scântei, dau primele două linii din seria <u>Lyman</u> pentru Li⁺⁺, care corespund la:

$$\tilde{v} = 9R_{\text{Li}^{++}}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right);$$
 $n = 2, 3.$

Pentru prima linie ei găsesc $\lambda = 135,0$ Å, pentru a doua $\lambda = 113,9$ Å. Ambele linii sunt situate foarte departe în ultraviolet, aproape de radiațiile X moi. Pentru Be⁺⁺⁺ ei găsesc prima linie din seria <u>Lyman</u>, care corespunde la:

$$\tilde{v} = 16R_{\mathrm{Be}^{+++}} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4}\right); \ \lambda = 75,94 \,\mathrm{\AA}.$$

Suntem deja în regiunea razelor X moi. Toate aceste rezultate sunt confirmări excelente ale modelului atomic propus.

Detectare de izotopi

Cum *R* variază cu masa nucleului, doi atomi de același *Z* însă cu mase diferite (izotopi) pot, eventual, duce la o variație pentru *R* detectabilă spectroscopic. Așa a fost cazul cu hidrogenul greu, izotopul de masă doi al hidrogenului, numit și deuteriu: D_1^2 . Erau unele indicații care pledau pentru existența unui izotop de masă 2, amestecat cu hidrogenul ușor, H_1^1 , într-o foarte mică proporție. Prevederile erau că $\frac{H_1^1}{H_1^2} \sim 4500$.

Mica proporție de H² făcea să se considere că o detectare a acestui izotop prin spectrografia de masă ar fi o operație practic imposibilă. Mai era și riscul unei confuzii între $H_1^{2^+}$ și $(2H_1^1)^+$.

<u>Urey</u>, <u>Murphy</u> și <u>Brickwedde</u> au pornit, în 1932, o serie de experiențe pentru a identifica un eventual H_1^2 prin spectrografia optică. Lucrul se arăta posibil dat fiindcă raportul maselor acestor izotopi e foarte mare, este 2, deci și variația asupra lui *R* ar fi putut fi detectabilă prin metode spectroscopice mai puternice. În adevăr, dacă socotim pe R_D (constanta *R* pentru deuteriu) găsim:

 $R_{\rm D} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{2M_{\rm H}}} \sim 109\ 707,59 \,{\rm cm}^{-1} \text{ față de } R_{\rm H} = 109\ 677,759\ {\rm cm}^{-1}$

deci

$$R_{\rm D} - R_{\rm H} = 29,83 \, {\rm cm}^{-1}$$

Eventualele frecvențe ale deuteriului, \tilde{v}_D , sunt mai mari ca acelea corespunzătoare pentru hidrogen, deci λ_D sunt puțin mai scurte.

Spectrul <u>Balmer</u> pentru D_1^2 e dat de $\tilde{\nu}_D = R_D \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$. Fie raza H_α și cea corespunzătoare D_α a deuteriului. Frecvențele lor diferă cu:

$$\tilde{v}_{D_{\alpha}} - \tilde{v}_{H_{\alpha}} = R_{D} \left(\frac{1}{2^{2}} - \frac{1}{3^{2}} \right) - R_{H} \left(\frac{1}{2^{2}} - \frac{1}{3^{2}} \right) = (R_{D} - R_{H}) \frac{5}{36} \sim 4,14 \text{ cm}^{-1};$$

diferența e mică, însă detectabilă cu o bună dispersie.

<u>Urey</u>, <u>Murphy</u> și <u>Brickwedde</u> au analizat spectrul <u>Balmer</u> al hidrogenului cu o rețea concavă care avea o dispersie de 1,3 Å/mm. Analizând hidrogenul ordinar, ei găsesc la început o indicație a unei linii foarte slabe întovărășind raza H_{β} și cu o lungime de undă corespunzătoare celei ce se poate calcula ținând seama de masa 2 pentru D₁². Autorii au procedat la o concentrare în izotopul greu pe care-l bănuiseră că există dat fiind indicațiile spectrale. Ei au făcut evaporări fracționate de H lichid. Linia lui D₁² apărea din ce în ce mai intensă. Aceste rezultate i-au încurajat să facă efortul necesar unei concentrări și, eventual, a unei separări a acestui izotop. Se știe că au reușit deplin și că azi, cu ajutorul electrolizei, se separă D₁² pe scară industrială.

	Linii spectrale	λ calculat Å	λ observat λ *)
<i>n</i> = 3	$H^1_{\alpha} - D^2_{\alpha}$	1,793	1,791
<i>n</i> = 4	$H^1_\beta - D^2_\beta$	1,326	1,330
<i>n</i> = 5	$H_{\gamma}^1 - D_{\gamma}^2$	1,185	1,199
<i>n</i> = 6	$H^1_{\delta} - D^2_{\delta}$	1,119	1,103

Extrase din observațiile lor spectroscopice

*) în hidrogen lichid evaporat.

Un izotop de masă 3, H_1^3 , ar da separări și mai mari. Astăzi, acest izotop, numit tritiu (T_1^3) se obține în cantități mari prin mijloacele *chimiei nucleare*, în reactoarele nucleare. Are o radioactivitate β^- și o viață foarte lungă (~ 12000 ani). Probabil că identitatea lui a fost controlată și prin metode spectroscopice, ca cele de mai sus.

Spectrul de scânteie al heliului

Atomul de heliu a fost foarte mult studiat din punct de vedere spectroscopic. Rezultatele au servit la controlul și precizarea teoriilor lui <u>Bohr</u>. Istoria cunoașterii acestui atom e strâns legată de metodele și teoriile spectroscopice. A fost descoperit în Soare, prin metodele analizei spectrale, cu câteva zeci de ani înainte de a fi fost identificat pe Pământ. Cu titlu de curiozitate, dăm în Anexa A un scurt istoric al descoperirii lui.

Spectrele de heliu ionizat (He II)

Extrăgând un electron din atomul neutru de heliu căpătăm un atom, He+, compus din două particule, un nucleu cu sarcina Z = 2 și un electron. He⁺ este un atom hidrogenoid. Spectrele emise de He⁺ au servit mult la stabilirea teoriilor lui Bohr. Spectrele emise de atomii ionizați, o dată sau de mai multe ori, se numesc spectre de scânteie. Studiul lor a adus informații importante în ajutorul coordonării rezultatelor spectroscopice de-a lungul sistemului periodic. He+ dă cel mai simplu spectru de scânteie. Studiile făcute cu He+ au servit ca bază la acelea ale celorlalte spectre de scânteie și la stabilirea teoriei generale în ce privește aceste manifestări spectroscopice. Spectrele emise de atomii neutri, cum ar fi cel emis de atomul neutru de H se numesc spectre de arc, spre deosebire de spectrele date de ionii pozitivi obținuți prin ionizarea atomilor respectivi și care se numesc spectre de scânteie, numite astfel pentru că sunt obținute, în general, excitând atomii cu scântei condensate. Spectrele de arc se înseamnă convențional cu cifra romană I (astfel H I reprezintă spectrele studiate până acum la atomul de hidrogen) iar spectrele de scânteie sunt notate cu semnele romane II, III, IV, ..., după cum ele se raportează la un atom care a pierdut unul, doi, trei electroni etc. Deci spectrele date de ionul pozitiv He⁺ sunt notate în această convenție cu He II. După Bohr, emisiile spectrale He II sunt date de:

$$\tilde{v} = 4R_{\mathrm{He\,II}}\left(\frac{1}{n^{\prime 2}} - \frac{1}{n^2}\right)$$

datorită caracterului hidrogenoid al ionului He⁺. Cum $R_{\rm H}$ e foarte aproape de $R_{\rm He}$, frecvențele razelor spectrale emise de He⁺ sunt cam de patru ori mai mari decât cele corespunzătoare de la atomul de hidrogen: $\tilde{v}_{\rm He} = 4\tilde{v}_{\rm H}$.

Diferitele serii posibile, după relația de mai sus, au fost studiate. Astfel, seria $\tilde{v} = 4R_{\text{He}}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ care corespunde seriei <u>Lyman</u> de la hidrogen a fost studiată mai întâi de <u>Th. Lyman</u> (Astroph.Journal. <u>60</u>, 1 (1924)) și apoi de <u>K. T. Compton</u> și <u>J. C. Boyce</u> (Journ.Frank.Instit. <u>205</u>, 497 (1928)). Limita seriei <u>Lyman</u> a lui H I este la 911,76 Å; limita respectivă pentru He II va fi la $\sim \frac{911,76}{4} \sim 228$ Å.

Th. Lyman, K. T. Compton și J. C. Boyce au dat în total 5 linii din această serie. Seriei <u>Balmer</u> de la H I îi corespunde, pentru He II, seria $\tilde{v} = 4R_{\text{He}}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$. Limita seriei <u>Balmer</u> la H I este $\tilde{v}_{\text{H}} = \frac{R_{\text{H}}}{2^2} = 27 419,5 \text{ cm}^{-1} \text{ deci} \lambda_{\infty} \sim 3647 \text{ Å}$. Limita pentru He II este de $\sim \frac{3647}{4} \text{ Å} \sim 911 \text{ Å}$, mult mai departe în UV. Primul termen al acestei serii va fi de $\sim \frac{H_{\alpha}}{4} \sim \frac{6560}{4} \sim 1640 \text{ Å}$,

deci departe în UV. Primii patru termeni ai seriei <u>Balmer</u> la H I se găsesc în vizibil (este așa numitul *"spectrul celor patru linii*" compus din cunoscutele emisii: $H_{\alpha} = 6562,793$ Å, în roșu; $H_{\beta} = 4861,327$ Å, în albastru; $H_{\gamma} = 4340,166$ Å și $H_{\delta} = 4101,738$ Å, din violet. Liniile respective ale He II sunt în UV (când *Z* crește, spectrele se depărtează repede spre frecvențele mari, ajungând în domeniul razelor X).

În 1913 când <u>Bohr</u> a dat teoria sa, se cunoșteau, între altele, două serii spectrale care erau atribuite hidrogenului:

$$\widetilde{v} = R\left(\frac{1}{(1,5)^2} - \frac{1}{\mu^2}\right) \operatorname{cu} \qquad \mu = 2, 3, 4, \qquad \text{(seria lui A. Fowler)}$$
$$\widetilde{v} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\mu+1/2)^2}\right) \operatorname{cu} \qquad \mu = 2, 3, 4, \qquad \text{(seria lui Pickering)}.$$

<u>Fowler</u> a găsit într-un amestec de He și H niște linii pe care le-a înseriat ca mai sus și pe care le-a atribuit hidrogenului (<u>A. Fowler</u> Monthlg.Notices <u>73</u>, (1912)). <u>Pickering</u> a dat seria lui pentru niște linii găsite în analiza spectrală a luminii emise de steaua ξ din constelația Puppis. După o terminologie utilizată la alcaline, seria lui <u>Fowler</u> fusese chiar socotită ca fiind seria principală a hidrogenului, a lui <u>Balmer</u> ca I-a serie secundară, iar aceea a lui <u>Pickering</u> ca a II-a serie secundară. Teoria lui <u>Bohr</u> a arătat însă că atribuirea făcută acestor linii era falsă și a explicat de ce confuzia a putut fi făcută. În adevăr, dacă scriem puțin diferit aceste serii, pentru seria lui <u>Fowler</u> avem:

$$\tilde{\nu} = 4R\left(\frac{1}{2^2 \cdot (1,5)^2} - \frac{1}{2^2 \cdot \mu^2}\right) = 4R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{(2\mu)^2}\right) = 4R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2}\right),$$

cu *m* = 4, 6, 8, 10, ..., 2µ (valori pereche pentru *m*).

Seria lui <u>Fowler</u> nu ar fi, deci, decât o parte din seria heliului a cărui termen fix corespunde la n' = 3 (aceea care corespunde seriei <u>Paschen-Ritz</u> de la hidrogen). Zicem o parte a seriei respective pentru că nu considerăm decât tranzițiile corespunzând lui *m*, pereche. Tot așa cu seria lui <u>Pickering</u>, care se mai poate scrie:

$$\tilde{v} = 4R\left(\frac{1}{2^2 \cdot 2^2} - \frac{1}{2^2 \cdot (\mu + 1/2)^2}\right) = 4R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{(2\mu + 1)^2}\right) = 4R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2}\right), \text{ cu } m = 5, 7, 9, 11 \text{ etc.}$$

Seria lui <u>Pickering</u> nu a reprezentat deci nimic altceva decât liniile heliului date de $4R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2}\right)$, unde se iau pentru *m* valorile impare. De unde venea confuzia? Scriem relația:

$$\tilde{v} = 4R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2}\right);$$
 $m = 5, 6, 7, 8, ...$

sub forma:

$$\tilde{v} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(\frac{m}{2}\right)^2}\right); \qquad m = 5, 6, 7, 8, ...$$

și luăm valorile pare ale lui *m*: 6, 8, 10, ..., 2µ. Apoi, frecvențele date de:

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{\bar{\mu}^2}\right) \text{ cu } \bar{\mu} = \frac{m}{2}: 3, 4, 5, 6, ..., \mu.$$

Coincid aproape cu liniile seriei <u>Balmer</u>, cu o mică variație venind din faptul că $R_{\text{He}} > R_{\text{H}}$ și deci \tilde{v}_{He} puțin mai mari ca cei corespunzători, deci λ_{He} puțin mai scurte ca λ_{H} respective.

La fel, pentru $\bar{\mu}$ = 3, 4, 5, 6, 7, respectiv pentru *n*: 6, 8, 10, 12, 14, razele He⁺ coincid aproape cu H_{α}, H_{β}, H_{γ}, H_{δ}, H_{ϵ} dacă acum luăm în considerare valorile impare ale lui *m*: 5, 7, ... (2 $\bar{\mu}$ +1) și scriem relația:

$$\tilde{v} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\bar{\mu} + 1/2)^2}\right); \quad \bar{\mu} = 2, 3, 4, 5, 6$$

 $m = 5, 7, 9, 11$

adică sub forma sub care a fost dată de <u>Pickering</u>, dăm peste o serie de linii intercalate între precedentele, acelea care coincid practic cu liniile din seria <u>Balmer</u>. Aceasta ne arată că, în realitate, <u>Pickering</u> dăduse peste spectrul He⁺, cu n' = 4, însă cum jumătate din linii coincid cu ale hidrogenului, el a putut crede că e vorba de două spectre diferite ale hidrogenului, seria <u>Balmer</u> și seria scrisă de el ca să reprezinte liniile necunoscute până atunci.

Când teoria lui <u>Bohr</u> a fost bine cunoscută, <u>A. Fowler</u> și <u>F. Paschen</u> au reluat controlul experimental. Mai întâi, s-a observat că seriile <u>Fowler</u> și <u>Pickering</u> nu apar numai în amestecuri de H₂ și He, ci și în He pur. Spectrul dat de He extrapur arată toate liniile date de: $4R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2}\right)$, relație care, după cum am văzut, cuprinde și pe acelea date de <u>Pickering</u>, adică acelea cu *m* impar și care nu coincid cu seria <u>Balmer</u>. Că este vorba de o serie unică, aceea a heliului, se mai vede și din modul cum toate aceste linii urmează legea descreșterii progresive a intensității când ne îndreptăm spre termeni superiori. Pentru că putea fi o îndoială că, chiar în He extrapur ar putea exista urme de H, <u>F. Passchen</u> face măsurători de mare precizie și vede că liniile care păreau a fi în concordanță cu acelea ale H diferă, în realitate, puțin de ele, așa cum o cere valoarea lui R_{He} față de R_{H} (<u>Paschen</u> Ann.d.Phys. <u>50</u>, 901 (1916); pentru o serie de alte detalii, vezi <u>Sommerfeld</u>, *Atombau und Spektrallinien*).

Aceste câteva exemple arată cât de utile pot fi pentru știință considerațiile teoretice ca acelea făcute de <u>Bohr</u>. Ele duc la cercetări noi, coordonând rezultatele teoretice și experiențele și se adaptează progresiv la nevoile noi cerute tocmai de rezultatele pe care teoriile respective le provocaseră.

Unele noțiuni elementare din teoriile cuantice

Rezultatele obținute cu primele modele ale lui <u>Bohr</u> au fost atât de fericite încât era de așteptat ca fizicienii să caute o perfecționare din ce în ce mai mare a acestui model, așa ca el să poată răspunde cât mai bine la o serie mare de fapte de experiență încă nerezolvabile prin aceste prime schițări teoretice. Astfel, era natural ca ei să se gândească la faptul că mișcarea circulară fiind un caz cu totul particular al mișcării în cazul forțelor centrale, un model care ar ține seama de mișcările, în general, pe o conică închisă (fără puncte la infinit), ar putea poate servi mai bine cercetarea spre înțelegerea constituției atomului. Se punea însă întrebarea: cum introducem metodele cuantice la acest nou model?

Această întrebare cerea și o înțelegere mai adâncă a procedeului utilizat de <u>Bohr</u> atunci când a cuantificat momentul cinetic al traiectoriei circulare.

Cuantificarea și-a găsit la început justificarea în succesul excepțional al teoriei atomului lui <u>Bohr</u>, când a fost confirmată cu practica, ea aducând o coordonare foarte bună în haosul de rezultate experimentale din domeniul spectroscopiei. Teoreticieni ca <u>W. Wilson</u>, <u>Arnold</u> <u>Sommerfeld</u>, <u>Hn. Yshiwara</u>, <u>K. Schwarzschild</u>, <u>P. S. Epstein</u> au meritul de a fi fixat ideile în
acest domeniu, oferind o normă de lucru în domeniul teoriilor cuantice (ex.: <u>Sommerfeld</u> Atombau und Spektrallinien; <u>Ruark</u> and <u>Urey</u> Atoms Molecules and Quanta).

Pentru nevoile acestor lecții vom schița, pentru moment, numai liniile generale în legatură cu problema cuantificării, urmând, în special, un raționament sugestiv dat de <u>Sommerfeld</u>.

Plecăm de la primul mod de cuantificare, acela introdus de <u>Planck</u> în studiul corpului negru.

Ne reamintim că <u>Planck</u> ajunge la o relație conformă cu experiența admițând că emisiile corpului negru sunt datorate unor oscilatori armonici cărora le-a impus următoarea condiție: energia unui oscilator liniar nu poate fi decât un multiplu întreg de hv, v fiind frecvența oscilatorului respectiv. Oscilatorul nu poate avea dacât valorile discrete:

0, hv, 2hv, 3hv, ..., nhv.

Deci Planck a introdus o cuantificare a energiei totale.

Trebuie examinată problema mai îndeaproape, din punct de vedere mecanic, pentru a vedea dacă nu se poate ajunge la o normă generală, cuantificarea făcută de <u>Planck</u> nefiind decât un caz particular (ne reamintim ceea ce este un oscilator liniar, sau cum se mai numește, un *oscilator simplu*; un punct de masă *m* care se găsește la o distanță \vec{r} de un punct fix *O*, suferă niște forțe îndreptate spre *O* de forma $\vec{F} = -f\vec{r}$ atunci când deplasările $\vec{r} - \vec{r_e}$ de la starea de echilibru $\vec{r} = \vec{r_e}$ sunt mici – cazul unui punct *m* legat de *O* cu un resort elastic, de exemplu; forțele de forma \vec{F} se numesc, în general, *forțe cuasi elastice* – ne reamintim din optică de legătura cuasi elastică a unui electron).



Ecuația mișcării este: $m\vec{r} = -f\vec{r}$; integrată, această ecuație simplă duce la:

$$\vec{r} = \vec{\alpha} \cdot \cos\sqrt{\frac{f}{m}} \cdot t + \vec{\beta} \cdot \sin\sqrt{\frac{f}{m}} \cdot t,$$

unde vectorii $\vec{\alpha}$ și $\vec{\beta}$ sunt niște constante de integrare; determinăm aceste constante prin condițiile inițiale:

pentru
$$t = 0, \vec{r} = \vec{\alpha} = \vec{r}_0 = \text{poziția inițială}$$

și acum: $\dot{\vec{r}} = -\vec{\alpha} \sqrt{\frac{f}{M}} \cdot \sin \sqrt{\frac{f}{M}} \cdot t + \vec{\beta} \sqrt{\frac{f}{m}} \cdot \cos \sqrt{\frac{f}{m}} \cdot t$

dacă:

$$\sqrt{M}$$
 \sqrt{M} \sqrt{m} \sqrt{m}
 $\vec{v}_0 = \text{viteza inițială } (t = 0); \vec{r} = \sqrt{\frac{f}{m}} \cdot \vec{\beta} = \vec{v}_0$

Deci mișcarea este: $\vec{r} = \vec{r}_0 \cdot \cos \sqrt{\frac{f}{m}} \cdot t + \vec{v}_0 \sqrt{\frac{m}{f}} \cdot \sin \sqrt{\frac{f}{m}} \cdot t.$

Mişcarea este dată de două mişcări sinusoidale efectuate după direcțiile inițiale r_0 și v_0 . Rezultanta este o elipsă raportată la cei doi diametri conjugați care coincid cu r_0 și v_0 . Dacă v_0 este paralel cu r_0 , oscilația este liniară; este o *mişcare armonică* cu perioada dată de: $2\pi\tilde{v} = \sqrt{\frac{f}{m}}$. Deci mişcarea e de forma: $\vec{r} = \vec{a} \cdot \sin 2\pi v t$. Fie q_i niște coordonate geometrice și p_i coordonatele dinamice conjugate. Mișcarea noastră: $q = a \sin 2 \pi v t$ are o energie totală *W* care se calculează ușor ținând seama că la t = 0, de exemplu, energia potențială este nulă. Energia cinetică fiind:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(2\pi\nu a)^2 = \frac{m}{2}a^2(2\pi\nu)^2; \ W = \frac{m}{2}a^2(2\pi\nu)^2,$$

iar impulsul la timpul *t* este: $p = m\dot{q} = 2\pi v m \cdot a \cdot \cos 2\pi v t$.

<u>Planck</u> a admis că energia unui astfel de oscilator nu poate avea decât valorile discrete: $W_n = nhv$, v fiind frecvența oscilatorului.

Să interpretăm acest mod de a cuantifica cu ajutorul spațiului fazelor lui Gibbs.

Reamintim ce este spațiul fazelor. Starea de mișcare a unui punct material e caracterizată la un moment dat prin ansamblul coordonatelor q_i care îi determină poziția în spațiu și prin ansamblul coordonatelor p_i . Ansamblul coordonatelor q și p fixează faza mișcării la un moment dat. După <u>Gibbs</u>, această fază e caracterizată printr-un punct imagine, reprezentativ, de coordonate q_i și p_i , într-un spațiu cu 2f dimensiuni, dacă f este numărul gradelor de libertate (deci numărul coordonatelor q) pentru mișcarea respectivă. Când q, respectiv, p variază, punctul reprezentativ (punctul imagine) din spațiul fazelor descrie o curbă imagine a diferitelor faze ale mișcării reprezentate. Considerând oscilatorul armonic, cum acesta e determinat printr-o singură coordonată q (și coordonata conjugată p), spațiul fazelor va fi un plan (2×1 dimensiuni; oscilatorul armonic are un singur grad de libertate, f = 1). În acest plan, cu ajutorul unui sistem de axe rectangulare, vor fi reprezentate punctele imagine de coordonate q și p. "Traiectoriile de fază" vor fi niște curbe plane corespunzând variațiilor lui q și p respective, în funcție de timp. Căpătăm locul geometric al punctelor (q, p) – care va fi una din traiectoriile de fază ale mișcării – eliminând pe t între cele două ecuații care ne dau pe q și pe p. Avem:

$$q = a \cdot \sin 2 \pi v t; \quad p = 2\pi v m \cdot a \cdot \cos 2 \pi v t$$

și, în mod succesiv:

$$\frac{q^2}{a^2} = \sin^2 2 \pi v t; \ \frac{p^2}{(2\pi v m a)^2} = \cos^2 2 \pi v t,$$

deci:

$$\frac{q^2}{a^2} = \frac{p^2}{(2\pi\nu ma)^2} = 1$$

Traiectoriile fazelor mișcării oscilatorului simplu sunt niște elipse a căror axe mari reprezintă elongația maximă, *a*, a oscilației, iar axele mici sunt date de $b = 2\pi\nu ma$. Suprafața acestor elipse este: $S = \pi ab = 2\pi^2 \cdot \nu \cdot ma^2$.



Fig. 8.

Am văzut, pe de altă parte, că energia totală a mișcării e dată de: $W = 2\pi^2 mv^2 a^2$. Deci, în reprezentarea noastră: $W = S \cdot v$. Variind condițiile inițiale, variem elongația maximă, *a*, deci energia mișcării. La fiecare *a* corespunde o elipsă. În mecanica clasică, oricare *a* este posibil (atâta vreme cât *a* nu trece de o anumită limită, după care mișcarea nu mai este armonică – adică atunci când v este independent de *a* și e funcție numai de $\left(\frac{f}{m}\right)^{1/2}$). O infinitate, deci, de astfel de elipse pot reprezenta mișcarea oscilatorului nostru. Nu se întâmplă același lucru în cazul cuantificării lui <u>Planck</u>. Condițiile inițiale pentru diferitele mișcări posibile ale oscilatorului trebuie să fie astfel încât energiile respective să aibă una dintre valorile discrete:

$$W_0 = 0; W_1 = hv; W_2 = 2hv; \dots; W_n = nhv.$$

Aceasta ne duce la niște valori discrete pentru *a*, deci numai la anumite elipse posibile. În acest caz nu orice punct din planul fazelor poate reprezenta o fază a oscilatorului, ci numai punctele care s-ar găsi pe una dintre elipsele permise de condiția lui <u>Planck</u>. Elipsa corespunzătoare unei energii W_n are o suprafață $S_n \cdot v$. Aceea corespunzătoare energiei permise imediat vecine, W_{n+1} , de exemplu, are o suprafață $S_{n+1} \cdot v$. Atunci, cum:

$$W_{n+1} - W_n = (S_{n+1} - S_n)v = (n+1)hv - nhv = hv$$

avem:

$$S_{n+1} - S_n = h.$$

Inelul cuprins între două elipse reprezentative consecutive are tocmai valoarea constantei *h* a lui <u>Planck</u>. Apoi, cum:

$$W_n = S_n \cdot v = nhv, \qquad S_n = nh,$$

suprafața închisă de o elipsă permisă de condiția lui <u>Planck</u> este un multiplu întreg al constantei h.

Am admis până acum, așa cum a făcut-o și <u>Planck</u> la început, că $W_0 = 0$, cu alte cuvinte, energia corespunzătoare stării cuantice 0 este nulă – în reprezentarea noastră, elipsa de număr cuantic 0 s-ar reduce la un punct. Mecanica ondulatorie a arătat mai târziu că stării cuantice 0 îi corespunde o energie diferită de 0 și anume egală cu $\frac{1}{2}hv$, ceea ce de altfel bănuise și <u>Planck</u> însă prin 1911. Cum:

 $W_n = W_0 + nhv$

am avea:

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)hv.$$

În reprezentarea noastră, cum $W_0 = S_0 v = \frac{1}{2}hv$, elipsa de număr cuantic 0 închide o suprafață egală cu $\frac{h}{2}$. Vom reveni asupra acestei probleme cu ocazia studiului mecanicilor ondulatorii. În definitiv, reprezentarea cuantificării în spațiul fazelor ne duce la niște elipse bine determinate, elipse care delimitează niște suprafețe:

$$vS_n = v \ dp \cdot dq = v \int p \cdot dq = nhv;$$
 adică $\int p \cdot dq = nh.$

Integrala $\int p \cdot dq$ este luată de-a lungul traiectoriei de număr cuantic *n*, traiectorie dată de p = f(q). Integrala $\int p \cdot dq$, numită și *integrala de fază* a traiectoriei de număr cuantic *n*, se raportează, în cazul oscilatorului armonic, la o elipsă. Ar fi de tot interesul să vedem dacă putem generaliza observațiile de mai sus la o mișcare oarecare, alta decât cea a oscilatorului armonic. Pentru aceasta vom face apel la modul în care <u>Bohr</u> a introdus cuantificarea la atom, cuantificare justificată prin rezultatele excelente, conforme cu experiența, la care s-a ajuns. Am văzut cum atomul planetar <u>Jean Perrin–Rutherford</u> apare instabil din punct de vedere electromagnetic. <u>Bohr</u>, dată fiind evidența experimentală că un atom trebuie să aibă stări stabile, neradiative, și că el emite linii spectrale fine, a venit cu cele două postulate, îndrăznețe, consecințe logice ale ipotezei de lucru a lui <u>Planck</u>:

- Printre stările de mișcare posibile ale constituenților unui atom nu pot exista decât un număr dat de stări staționare. Acestor stări staționare, numite și stări cuantice, le corespund energii definite, singurele posibile. Atomul poate sta un timp finit fără să radieze, în una dintre aceste stări cuantice;
- 2. Atomul sau molecula, când trece de la o stare cuantică de energie E_2 la alta de energie E_1 , poate emite energie radiantă dacă $E_2 > E_1$. Invers, trecerea de la E_1 la E_2 se face cu absorbția corespunzătoare de energie. Trecerea de la E_2 la E_1 se face cu emisia unei cuante de energie egală cu $E_2 E_1$, iar cuanta emisă se comportă ca un tren de unde, practic monocromatic, cu o lungime de undă λ dată de: $E_2 E_1 = h \frac{c}{\lambda} =$

hv, așa cum o pot măsura instumentele de optică respective.

În definitiv, <u>Bohr</u> admite, la edificiul atomic – tot așa cum <u>Planck</u> o făcuse cu oscilatorul său – existența unor anumite energii discrete, singurele posibile și caracteristice edificiului; iar în ce privește modul cum atomul emite sau absoarbe energie, <u>Bohr</u> admite ceva asemănător cu ceea ce făcuse <u>Einstein</u> pentru explicarea efectului fotoelectric. Aceste postulate au fost făcute de <u>Bohr</u> în afara oricărei considerații în ceea ce privește structura intimă a atomilor sau a moleculelor sau în ce privește natura intimă a radiației electromagnetice. Ele sunt expresia corectă a unor fapte precise de experiență. Postulatele au suferit proba timpului și sunt utilizate și astăzi sub forma lor inițială când este vorba despre evaluarea prin experiență a nivelurilor de energie ale unui edificiu atomic sau molecular mai complicat, când vrem să prevedem o serie de comportări ale acestor edificii cu ajutorul unor date experimentale preliminarii, așa cum se face în interpretarea transferurilor de energie în ciocnirile de atomi și molecule cu electroni sau cuante sau așa cum se întâmplă când vrem să prevedem unele emisii spectrale cu ajutorul unor cunoștinte spectroscopice preliminarii.

După cum știm, <u>Bohr</u> a mers mai departe imaginând și niște modele de atomi, care s-au arătat ca foarte prețioase în obținerea de informații noi și în sistematizarea materialului experimental spectroscopic. În construirea modelului său, <u>Bohr</u> a găsit o soluție convenabilă privitoare la condițiile care trebuiesc impuse legilor dinamice care determină mișcarea relativă a constituenților atomului.

Cum modelul lui <u>Bohr</u> a permis explicarea și coordonarea unui vast domeniu experimental, avem interesul să urmărim și procedeul lui <u>Bohr</u> de cuantificare cu ajutorul spațiilor de faze, așa cum am făcut-o în cazul oscilatorului liniar. În primul său model, <u>Bohr</u> a considerat mișcarea electronului pe un cerc în jurul nucleului. A reprezentat atomul prin ceea ce se numește *rotatorul simplu* – un punct de masă *m* care se deplasează cu o viteză uniformă, pe un cerc de rază ρ , în jurul unui centru fix (v. fig. 9).



Să vedem ce înseamnă cuantificarea mișcării rotatorului simplu așa cum a făcut-o <u>Bohr</u>. Pentru o rază ρ, mișcarea e caracterizată printr-un moment cinetic:

$$\vec{p} = m\vec{\rho} \times \dot{\vec{\rho}} = 2m\vec{S},$$

unde $|\vec{S}|$ este constanta areolară, $\frac{1}{2}\rho^2\dot{\theta}$, și deci: $|\vec{p}| = m\rho^2\dot{\theta} = \text{ct.}$ (cum, de altfel, se vede și din $p = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}}$, unde: $T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\rho^2\dot{\theta}^2$). Apoi, energia totală e de forma $W = -\frac{\Gamma}{2\rho}$ iar $T = \frac{\Gamma}{2\rho}$, deci p = ct.

Fie $\theta = q$, deci $p = m\rho^2 \dot{q}$ = ct. În spațiul fazelor, p e reprezentat printr-o dreaptă nelimitată paralelă cu axa q. Traiectoria fazelor nu e o curbă închisă.



Dacă vrem să procedăm ca în cazul oscilatorului, trebuie să definim suprafața închisă de curba fazelor. Pentru aceasta observăm că avem de-a face cu o periodicitate fizică și anume că după un tur complet, punctul *m* revine în starea precedentă (faza sistemului se repetă: același *q* și *p*). Deci traiectoria fazelor nu e o dreaptă indefinită căci *q* are o valoare totală de: 2π ; putem deci admite că dreapta *p* = ct. este limitată de două drepte *q* = $\pm\pi$ și, în acest caz, în mecanica clasică putem găsi un rotator care să fie reprezentat prin orice dreaptă paralelă cu axa *q*, oricare valori ale energiei, deci ale constantei ariilor fiind permise. Suprafața închisă de traiectoria de fază este $2\pi p$. Condiția cuantică a lui <u>Bohr</u> a fost: $p_n = n \frac{h}{2\pi}$; și aici, cuantificarea arată că nu sunt posibile decât anumite traiectorii de fază, acelea pentru care suprafața închisă de ele este:

$$S_n = 2\pi p_n = 2\pi \cdot n \frac{h}{2\pi} = n \cdot h;$$

și aici, suprafața cuprinsă între două traiectorii consecutive: $S_{n+1} - S_n$ este egală cu:

$$(n+1)h - nh = h.$$

Finalmente, vedem că <u>Bohr</u> a întrebuințat un procedeu analog lui <u>Planck</u>, anume acela care corespunde la *cuantificarea integralei de fază*. Scriem:

$$\oint p \cdot dq = nh = \int_0^{2\pi} p \cdot dq = \int_0^{2\pi} p \cdot d\theta = nh$$

și cum $p_0 = \text{ct.}, 2\pi p_0 = nh$ (adică tocmai condiția lui <u>Bohr</u>). Semnul \oint spune că integrala este extinsă la un ciclu complet al fenomenului pe care îl reprezintă.

Precizăm: într-un caz, cum e acesta, al rotatorului simplu, unde coordonata $q = \theta$ nu trece ea însăși printr-un ciclu de valori, ținem seama de periodicitatea fenomenului (după o variație de 2π pentru q, rotatorul revine la configurația precedentă). De periodicitatea fizică a fenomenului trebuie să ținem seama în primul rând, iar nu de periodicitatea coordonatelor, atunci când cuantificăm mișcarea în studiu. Acestea fiind spuse, putem încerca o generalizare.

Fie un sistem reprezentat prin coordonate care manifestă o periodicitate sau care prezintă o periodicitate fizică legată sau nu de o coordonată ciclică, așa cum ar fi un atom sau o moleculă izolată; fie *f* numărul de grade de libertate ale mișcării reprezentând fenomenul. Presupunem că putem alege pentru reprezentarea mișcării niște coordonate q_i așa încât momentele generalizate p_i să fie numai niște funcții pure de q_i (dacă avem, cum se mai spune, un sistem mecanic *separabil*), atunci definim mișcarea prin condițiile cuantice:

$$I_i = \oint p_i \cdot dq_i = nh$$

cuantificând fiecare grad de libertate (coordonatele q_i sunt acelea după care sistemul este separabil). Integralele I_i definesc astfel stările staționare ale sistemului. Această generalizare va fi justificată prin aplicabilitatea ei, prin posibilitățile pe care ni le oferă de a reprezenta corect fenomenele. După cum am mai spus, aceste condiții cuantice, utilizate de mecanicile cuantice clasice, au trebuit să fie ușor modificate odată cu introducerea mecanicilor ondulatorii, care cer ca energia sistemului corespunzătoare numărului cuantic n = 0 să nu fie nulă, ci $\frac{1}{2}h$ (vom reveni).

Pentru documentare mai precisă și istoricul chestiunii se va vedea: <u>W. Wilson</u>, Phil.Mag. <u>29</u>,795, (1915); <u>A. Sommerfeld</u>, Ann.d.Phys. <u>51</u>,1 (1916); <u>Hn. Ischiwara</u>, Tokyo Math.Phys.Proc. <u>8</u>, 106 (1915); <u>K. Schwarzschild</u>, Ber.Zitzungeber (1916); <u>P.S. Epstein</u>, Ann.d.Phys. <u>50</u>, 489; <u>51</u>, 168 (1916); <u>M. Planck</u>, *Die Struktur des Phasenraues*, Ann.Phys. <u>50</u>, 385 (1916); <u>Sommerfeld</u>, *Atombau und Spektrallinien*.

Expunerea elementară de mai sus are rostul să justifice procedeele care vor fi întrebuințate în cele ce urmează. Ansamblul chestiunii nu poate fi urmărit decât după ce se cunosc mai îndeaproape procedeele de lucru ale mecanicilor cuantice moderne. Iată încă un exemplu, ca aplicație a celor de mai sus.

Oscilatorul cu două dimensiuni

Acest tip de oscilator va găsi aplicații la spectrele de bandă. Definim astfel oscilatorul bidimensional: fie două direcții perpendiculare care sunt axele corespunzând coordonatelor q_1 și q_2 . Un punct de masă *m* se mișcă sub imperiul unor forțe:

$$\vec{F}_1 = -f_1 \vec{q}_1$$
 și $\vec{F}_2 = -f_2 \vec{q}_2$



de tipul forțelor cuasi elastice (am ales axele de coordonate paralele cu aceste forțe). Impulsurile conjugate coordonatelor q_1 și q_2 sunt:

$$\vec{p}_1 = m\dot{\vec{q}}_1$$
 și $\vec{p}_2 = m\dot{\vec{q}}_2$

Avem un sistem separabil cu două grade de libertate. Energia cinetică a sistemului este:

$$T = \sum \frac{p_i^2}{2m} = \frac{1}{2m} [p_1^2 + p_2^2].$$

Mișcarea e rezultanta a două mișcări periodice după cele două axe de coordonate. Mișcarea după axa q_1 e caracterizată printr-o frecvență v_1 dată de: $2\pi v_1 = \sqrt{\frac{f_1}{m}}$, iar aceea după q_2 va avea o frecvență: $v_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_2}{m}}$. Cele două mișcări periodice sunt de forma:

$$q_1 = a_1 \cos(2\pi v_1 t + \alpha_1);$$
 $q_2 = a_2 \cos(2\pi v_2 t + \alpha_2)$

În cuantificarea mișcării vom introduce o condiție cuantică pentru fiecare grad de libertate. Cum cele două mișcări componente sunt niște mișcări armonice (acelea ale unor oscilatori liniari), am putea proceda ca și <u>Planck</u>, adică să cuantificăm energiile respective. Putem scrie:

$$W_1 = n_1 h v_1;$$
 $W_2 = n_2 h v_2.$

Cu ajutorul acestor două relații fixăm condițiile inițiale ale mișcării, care ne dau traiectoriile staționare respective. Putem însă proceda după norma generală, aceea a cuantificării integralelor de fază. Cum energia cinetică totală, reprezentată în funcție de coordonatele *q*, este: $T = \frac{1}{2}m[\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2],$

impulsurile conjugate sunt:

Atunci avem:

și cum

$$p_1 = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} = m \dot{q}_1; \qquad p_2 = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_2} = m \dot{q}_2.$$
$$p_1 = m \cdot \left[-2\pi \nu_1 a_1 \sin(2\pi \nu_1 t + \alpha_1)\right]$$
$$\dot{q}_1^2 = (2\pi \nu_1 a_1)^2 \sin^2(2\pi \nu_1 t + \alpha_1) =$$

$$= (2\pi\nu_1)^2 a_1^2 [1 - \cos^2(2\pi\nu_1 t + \alpha_1)] = (2\pi\nu_1)^2 (a_1^2 - q_1^2).$$

Avem:

tot aşa

$$p_1 = -\left[\pm 2\pi\nu_1 \sqrt{a_1^2 - q_1^2}\right];\tag{1}$$

$$p_2 = -\left[\pm 2\pi\nu_1 m \sqrt{a_2^2 - q_2^2}\right].$$
 (2)

Putem reprezenta deci impulsurile p_i în funcție de coordonatele conjugate q_i . Sistemul este complet separabil și deci coordonatele q_1 și q_2 pot fi utilizate pentru cuantificare. Avem deci condițiile:

$$\oint p_1 \cdot dq_1 = n_1 h \qquad \text{si} \qquad \oint p_2 \cdot dq_2 = n_2 h. \tag{3}$$

Integrăm simplu expresiile (3) observând că ele reprezintă suprafețele închise de curbele respective $p_1 = f(q_1)$ și $p_2 = f(q_2)$. Curbele (1) și (2) reprezintă niște elipse:

$$\frac{p_1^2}{(2\pi\nu_1ma_1)^2} + \frac{q_1^2}{a_1^2} = 1 \qquad \text{si} \qquad \frac{p_2^2}{(2\pi\nu_2ma_2)^2} + \frac{q_2^2}{a_2^2} = 1$$
$$\oint p_1 \cdot dq_1 = 2\pi^2\nu_1ma_1^2 \qquad \text{si} \qquad \oint p_2 \cdot dq_2 = 2\pi^2\nu_2ma_2^2.$$

atunci:

Condițiile de cuantizare ne fixează elongațiile maxime $(a_1)_n$ și $(a_2)_n$ corespunzătoare numărului cuantic *n*:

$$(a_1^2)_{n_1} = \frac{n_1 h}{2\pi^2 \nu_1 m}$$
 și $(a_1^2)_{n_2} = \frac{n_2 h}{2\pi^2 \nu_2 m}$

Se vede imediat cum cuantizarea prin integralele de fază nu este altceva decât cuantizarea energiei așa cum a făcut-o <u>Planck</u>. Cum energia totală este suma energiilor datorate mișcărilor după axele q_1 și q_2 , avem:

$$E_{q_1} = \frac{1}{2}m\dot{q}_1^2 + U_{q_1}$$
 și $E_{q_2} = \frac{1}{2}m\dot{q}_2^2 + U_{q_2}$

unde U_{q_1} și U_{q_2} sunt energiile potențiale corespunzătoare mișcărilor după cele două axe. Atunci:

$$E = E_{q_1} + E_{q_2} = \frac{1}{2}m(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + (U_{q_1} + U_{q_2}).$$

Cum energia potențială într-un punct de coordonată q_1 este:

$$U_{q_1} = \int_0^{q_1} f_1 q_1 dq_1 = f_1 \frac{q_1^2}{2}$$
, iar pentru axa q_2 : $U_{q_2} = f_2 \frac{q_2^2}{2}$,

avem pentru energia totală:

$$\begin{split} E &= \frac{1}{2}m(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \frac{1}{2}(f_1q_1^2 + f_2q_2^2) = \left(\frac{m}{2}\dot{q}_1^2 + \frac{1}{2}f_1q_1^2\right) + \left(\frac{m}{2}\dot{q}_2^2 + \frac{1}{2}f_2q_2^2\right) = \\ &= \left[\frac{m}{2}(2\pi\nu_1)^2a_1^2\sin^2(2\pi\nu_1t + \alpha_1) + \frac{1}{2}f_1a_1^2\cos^2(2\pi\nu_1t + \alpha_1)\right] + \\ &+ \left[\frac{m}{2}(2\pi\nu_2)^2a_2^2\sin^2(2\pi\nu_2t + \alpha_2) + \frac{1}{2}f_2a_2^2\cos^2(2\pi\nu_2t + \alpha_2)\right] \\ &2\pi\nu_1 = \sqrt{\frac{f_1}{m}} \quad \text{si} \quad 2\pi\nu_2 = \sqrt{\frac{f_2}{m'}} \end{split}$$

cum:

avem

$$E = 2\pi^2 \nu_1^2 m a_1^2 + 2\pi^2 \nu_2^2 m a_2^2 = n_1 h \nu_1 + n_2 h \nu_2,$$

care e același lucru cu condițiile lui <u>Planck</u>, care pusese:

$$W_1 = E_{q_1} = n_1 h v_1$$
 și $W_2 = E_{q_2} = n_2 h v_2$.

În cele ce urmează vom avea, de mai multe ori, ocazia să aplicăm aceste metode de cuantificare.

În fine, mai observăm că dimensiunile unei integrale de fază sunt acelea ale unei acțiuni:

 $(\int pdq) = (\text{impuls} \times \text{lungime}) = (\text{energie} \times \text{timp}) = (\text{acțiune}).$

h reprezintă, deci, o cuantă de acțiune. Mărimile mecanice, cum e integrala de fază, care au dimensiunile unei acțiuni, trebuie să apară ca niște multipli întregi ai cuantei elementare de acțiune.

Mișcarea electronilor planetari după o elipsă

Să vedem, așa cum a făcut <u>Sommerfeld</u>, ce informații suplimentare căpătăm de la un model atomic unde presupunem că electronul se mișcă după o elipsă. Să admitem, și de această dată, că putem neglija relativitatea. Electronul evoluează în jurul nucleului după o elipsă. Nucleul se găsește în unul dintre focare.



Din punct de vedere clasic, este permisă orice elipsă de forma: $\rho = \frac{a(1-\epsilon^2)}{1-\epsilon\cos\theta}$. Condițiile inițiale fixează energia pe traiectorie și caracteristicile conicei. Să introducem condițiile de cuantificare, care și aici vor fixa traiectoriile eliptice posibile și, respectiv, stările staționare ale atomului nostru. Avem un sistem cu două grade de libertate: f = 2. Poziția electronului e determinată prin două coordonate geometrice: $q_1 = \rho$ și $q_2 = \theta$. Integralele de fază corespunzătoare sunt:

$$I_{\theta} = \oint p_{\theta} d\theta$$
 și $I_{\rho} = \oint p_{\rho} d\rho$.

Suntem obligați să introducem două numere cuantice:

$$I_{\theta} = kh$$
 și $I_{\rho} = n'h;$

k a căpătat numele de *număr cuantic azimutal*, iar *n*' de *număr cuantic radial*. Integrala I_{θ} se evaluează ușor: momentul unghiular p_{θ} , numit și *moment cinetic* sau moment al cantității de mișcare, este o constantă caracteristică mișcării: $p_{\theta} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = \mu \rho^2 \dot{\theta}$ (vezi cazul general; aici,

 $\Gamma = -Ze^2 = Z(e^+)(e^-)).$

Apoi:

$$p_{\theta} = p = ext{ct.}$$
, căci: $rac{\partial H}{\partial \dot{ heta}} = -\dot{p}_{\theta} = 0$,

iar p_{θ} dă constanta ariilor, căci $p_{\theta} = 2\mu S = \mu \rho^2 \dot{\theta} = p$; bineînțeles limitele de integrare vor fi: $0 - 2\pi$. Atunci:

$$\oint p_{\theta} d\theta = \int_0^{2\pi} p_{\theta} d\theta = \int_0^{2\pi} p d\theta = 2\pi p = kh;$$

deci

$$p = k \frac{h}{2\pi} = k\hbar.$$

Această primă cuantificare condiționează mișcarea fixând constanta ariilor, adică:

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar}{\mu} \cdot k = \frac{h}{4\pi\mu} \cdot k.$$

Pentru integrala I_{ρ} e avantajos de procedat precum urmează:

$$p_{\rho} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\rho}} = \mu \dot{\rho} = \mu \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \cdot \frac{d\theta}{dt} = \mu \frac{d\rho}{d\theta} \dot{\theta} = \frac{\mu \rho^2 \dot{\theta}}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{d\theta} = \frac{p}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{d\theta};$$

apoi: $d\rho = \frac{d\rho}{d\theta} \cdot d\theta$, deci:

$$I_{\rho} = \oint \frac{p}{\rho^2} \left(\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2 d\theta = p \cdot \oint \left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\theta}\right)^2 d\theta.$$

Putem avea integrala numai în funcție de θ , ținând seama de ecuația diferențială a elipsei:

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\theta} = \frac{-\varepsilon \sin \theta}{1 - \varepsilon \cos \theta}$$

Avem, succesiv:

$$I_{\rho} = p \int_{0}^{2\pi} \frac{\varepsilon^{2} \sin^{2} \theta}{(1 - \varepsilon \cos \theta)^{2}} \cdot d\theta = p \varepsilon^{2} \int_{0}^{2\pi} \frac{\sin^{2} \theta}{(1 - \varepsilon \cos \theta)^{2}} \cdot d\theta = n'h$$

Se dovedește că:

$$\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \theta}{(1-\varepsilon \cos \theta)^2} \cdot d\theta = \frac{2\pi}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1\right),$$

deci:

$$p \cdot \varepsilon^2 \cdot \frac{2\pi}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1\right) = n'h = \frac{kh}{2\pi} \cdot 2\pi \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1\right)$$
$$\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n'}{k}; \qquad \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = \frac{n'}{k} + 1 = \frac{n'+k}{k}$$

şi

 $1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2}{(n'+k)^2} = \frac{k^2}{n^2}$, punând n' + k = n.

$$1-\varepsilon^2=-\frac{4\mu S^2}{\Gamma a}.$$

Ceea ce determină axa mare, care, în cazul nostru este:

$$a = \frac{4\mu S^2}{Ze^2(1-\varepsilon^2)} = \frac{1}{1-\varepsilon^2} \cdot \frac{p^2}{\mu Ze^2};$$

44

$$a = \frac{n^2}{k^2} \cdot k^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{\mu Z e^2} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu Z e^2} = \frac{(n'+k)^2 h^2}{4\pi^2 \mu Z e^2}$$

Determinând pe *a* se condiționează energia traiectoriei:

$$W=\frac{\Gamma}{2a}=-\frac{Ze^2}{2a},$$

deci:

$$W = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{(n'+k)^2 h^2}.$$

În același timp, mai definim excentricitatea din:

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{b^2}{a^2};$$
 $\varepsilon^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} = \frac{c^2}{a^2};$ $\varepsilon = \frac{c}{a}.$

Acum avem elementele să evaluăm axa mică, b:

$$b = a\sqrt{1-\varepsilon^2} = a\frac{k}{n} = \frac{nkh^2}{4\pi^2\mu Ze^{2^2}}$$

Parametrul elipsei este: $\omega = \frac{b^2}{a} = a(1 - \varepsilon^2) = b\sqrt{1 - \varepsilon^2};$

$$\omega = a \frac{k^2}{n^2} = \frac{k^2 h^2}{4\pi^2 \mu Z e^2}.$$

Observații

Am vrut să determinăm traiectoriile eliptice posibile date fiind condițiile cuantice pe care suntem obligați să i le impunem. Nu am ținut seama, pentru moment, de orientarea planului traiectoriei. În acest caz, putem reprezenta mișcarea cu ajutorul a două coordonate geometrice, ρ și θ ; avem un sistem cu două grade de libertate, *f* = 2, sistemul fiind separabil.

Am determinat mișcarea cu ajutorul numerelor cuantice k și n'. Am introdus, pentru ușurința discuției, *numărul cuantic principal* (total), n = k + n', care însă nu e independent. Din aceste trei numere cuantice, n, n' și k, două sunt suficiente pentru a caracteriza mișcarea.

Energia mișcării ($W = -\frac{Ze^2}{2a}$) este funcție numai de axa mare, adică numai de numărul cuantic principal, *n*, indiferent de excentricitatea elipsei respective. Cu alte cuvinte, nivelele de energie ale atomului nostru sunt condiționate numai de numărul cuantic total. Cum *k* este mai mic sau cel mult egal cu *n*, dat fiind însăși definiția lui *n* (*k* poate avea valorile: 1, 2, 3, ..., *n*), pentru un număr cuantic dat *n* avem caracterizat un nivel de energie de ordin *n*, care însă este același pentru cele *n* traiectorii posibile, de diferite excentricități, corespunzătoare celor *n* valori posibile ale lui *k*.

O traiectorie eliptică de număr cuantic total *n* are o energie:

$$W = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{RchZ^2}{n^2}$$

cu: $R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3}$ = constanta lui <u>Rydberg</u> pentru atomul respectiv, valoare egală cu aceea obținută de <u>Bohr</u> în cazul unei traiectorii circulare (*k* = *n*).

Energia unei traiectorii eliptice de număr cuantic total *n*, oricare ar fi *k*, este egală cu aceea a traiectoriei circulare a lui <u>Bohr</u> de număr cuantic *n*.

Astfel, în cazul hidrogenului, traiectoria corespunzând stării normale, stării de minimă energie, este aceea cu n = 1 și k = 1 (singura valoare posibilă pentru k). Traiectoria este un cerc de rază: $\rho_{\rm H} = \frac{\hbar^2}{me^2}$. Tot așa, pentru un atom hidrogenoid, cum ar fi Li^{++} , electronul în stare normală se mișcă pe un cerc (n = 1, k = 1) cu raza: $\rho = \frac{\rho_{\rm H}}{z} = \frac{\rho_{\rm H}}{3}$.

Primul nivel de excitare al hidrogenului e dat de n = 2, căruia îi corespund două traiectorii posibile n_k : 2_1 și 2_2 . Traiectoria 2_2 este un cerc de rază $\rho = n^2 \rho_H = 2^2 \rho_H$; iar traiectoria 2_1 este o elipsă cu axa mare egală cu aceea a cercului 2_2 și cu axa mică $b = nk\rho_H = 2\rho_H$ și deci cu o excentricitate:

$$\varepsilon = \frac{c}{a} = \frac{\sqrt{16\rho_{\rm H}^2 - 4\rho_{\rm H}^2}}{4\rho_{\rm H}} = \frac{1}{2}\sqrt{3}.$$

Parametrul acestei elipse este: $\omega = k^2 \rho_{\rm H} = 1^2 \rho_{\rm H} = \rho_{\rm H}$. Ambele traiectorii au aceeași energie: $W = -\frac{Rch}{2^2}$.

Tot astfel, pentru un număr cuantic *n*, avem *n* traiectorii posibile, din care una, n_n , este un cerc de rază: $\rho_n = n^2 \rho_H$. Celelalte (*n* – 1) traiectorii sunt niște elipse cu semiaxele mari, a_n , egale cu raza ρ_n a cercului n_n și cu semiaxele mici b_{n_k} egale cu

$$n \cdot 1 \cdot
ho_{ ext{H}}$$
; $n \cdot 2 \cdot
ho_{ ext{H}}$; ...; $n \cdot (n-1) \cdot
ho_{ ext{H}}$

și cu parametrii respectivi: $1^2 \cdot \rho_H$, $2^2 \cdot \rho_H$, ..., $(n-1)^2 \cdot \rho_H$. Energia comună a acestor *n* traiectorii este: $-\frac{Rch}{n^2}$.

În general, un atom hidrogenoid de număr cuantic Z are *n* traiectorii n_k caracterizate prin:

$$a_n = \frac{n^2 \rho_{\rm H}}{Z};$$
 $b_{n_k} = \frac{n k \rho_{\rm H}}{Z};$ $\omega_k = \frac{k^2 \rho_{\rm H}}{Z};$

(traiectoriile cu același *k*, oricare ar fi *n*, au același parametru) cu: $\rho_{\rm H} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ și cu o energie comună: $W_n = -\frac{Rch}{n^2} \cdot Z^2$ (v. fig.13); de observat că am exclus k = 0. Din cele știute până acum, am putea spune că excludem pe k = 0, căci el ar duce la b = 0, deci la o traiectorie liniară, care ar cere electronului să treacă prin nucleu ori de câte ori efectuează o jumătate de perioadă.



Faptul că numărul cuantic *k* nu intervine în determinarea energiei traiectoriei ne duce la o serie de considerații interesante.

<u>Schwarzschild</u> a introdus noțiunea de sisteme degenerate și nedegenerate (dégénéré, entartet, degenerate, vîrojdenîi). După el, un sistem cu f grade de libertate este degenerat când se întrebuințează, pentru evaluarea energiei, un număr mai mic decât f numere

cuantice. Astfel este cazul mișcării pe o elipsă, în problema celor două corpuri, când nu se ține seama de relativitate și când forța de atracție e proporțională cu $\frac{1}{r^2}$ (este o mișcare pur periodică). Această mișcare, ca și oricare alta pur periodică (cum ar fi oscilatorul armonic bidimensional), utilizează pentru definiția energiei un singur număr cuantic, numărul cuantic principal, *n*, suma numerelor cuantice radiale și azimutale.

După cum vom vedea, introducând relativitatea – sau în cazul manifestării atomului într-un câmp electric exterior, sau acea manifestare corespunzătoare unui câmp magnetic exterior, sau în cazul când se ține seama de câmpurile interioare ale atomului (câmpuri create prin mișcarea particulelor electrizate din componenții atomului) – degenerarea este ridicată. Vom avea exemple în câteva cazuri particulare care vor urma. Nu e cazul încă să tratăm problema în toată generalitatea ei. În ceea ce privește emisia atomului nostru, vom utiliza cel de-al doilea postulat al lui <u>Bohr</u> și vom spune că o emisie *h*v va avea loc pentru o trecere a electronului între două energii posibile ale atomului, E_n și $E_{n'}$, cu $E_n > E_{n'}$ a.î. *hv* $= E_n - E_{n'}$ și cum:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{RchZ^2}{n^2}; \quad hv = -\frac{RchZ^2}{n^2} - \left[-\frac{RchZ^2}{n'^2}\right] = hc\tilde{v},$$
$$\tilde{v} = RZ^2 \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right], \quad \text{cu } n > n'.$$

deci:

O energie oarecare, E_n , e o funcție de numărul cuantic total: n = n' + k. Ei îi corespunde una dintre cele n_k traiectorii posibile, a căror energie comună este E_n .

Încât, *mutatis mutandis*, căpătăm aceleași serii ca și acelea date de rotatorul simplu al lui <u>Bohr</u>.

Trecerea electronului de pe una dintre cele *n* orbite cu energie E_n pe una dintre cele *n'* orbite cu energie E_n , ne duce la emisia cuantei *hv* respective. Aceste considerații ne-ar face să credem că nu câștigăm nimic față de modelul prim al lui <u>Bohr</u>, când socotim mișcarea pe o elipsă. Într-adevăr, când ne referim la un atom în câmpuri electrice și magnetice exterioare nule, când nu ținem seama de relativitate și nici de câmpurile interioare ale atomului, aparent nu câștigăm decât în modul mai general în care privim lucrurile; când însă vom avea de considerat fenomene ca efectul <u>Stark</u> sau <u>Zeeman</u>, vom vedea că modelul inițial nu ne mai poate fi de folos.

Terminăm, în fine, aceste considerații cu o remarcă a lui <u>Bohr</u>, din 1918 (*On the quantum theory of line spectra*, 1918, Compt.Rend.Acad.Copenh.), care face să se înțeleagă mai bine de ce mișcările pur periodice, cum e mișcarea kepleriană, sunt degenerate.

Fie q_i și p_i un sistem de coordonate cu care reprezentăm mișcarea. Mișcările pur periodice sunt caracterizate prin aceea că fiecare coordonată q_i parcurge tot domeniul ei de variabilitate în timpul perioadei τ a fenomenului (când *t* variază de la 0 la τ , de exemplu, sau de la $(n - 1)\tau$ la $n\tau$). Cum se vede ușor, energia cinetică totală a sistemului poate fi reprezentată de o relație de forma:

$$T = \frac{1}{2} \sum p_i \dot{q}_i.$$

Dacă formăm expresia: $Tdt = \frac{1}{2}\sum p_i dq_i$ și o integrăm în privința lui *t*, pentru o perioadă întreagă τ , avem:

$$\int_0^{\tau} T dt = \frac{1}{2} \sum \int p_i dq_i.$$

Dar $\frac{1}{2} \sum \int p_i dq_i$ nu reprezintă altceva decât (cu aprox. fact. ½) suma integralelor de fază, așa cum le-am definit mai înainte (aceasta este adevărat tocmai pentru că avem o mișcare pur periodică și putem îmbrățișa, deci, domeniul întreg de variație al fiecărei coordonate q_i). Deci:

$$\sum I_i = \sum \int p_i dq_i = \sum n_i h,$$

 n_i fiind numărul cuantic introdus de noi pentru fiecare variabilă q_i în parte.

Pe de altă parte, *Tdt* are dimensiunile unei acțiuni, iar $2\int_0^{\tau} Tdt$ se numește funcția de acțiune, notată de obicei cu *S*, și care ne poate servi la găsirea integralelor de fază.

Dacă punem:

$$\sum I_i = I = nh = \sum n_i h = h \sum n_i,$$

unde $n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots$, vedem că ajungem să caracterizăm energia sistemului cu ajutorul unui singur număr cuantic, $n = \sum n_i$.

Determinarea este completă pentru că valoarea energiei, deci a integralei $S = 2 \int_0^{\tau} T dt$ este independentă de sistemul de coordonate utilizat. Cu alte cuvinte, integralele de fază parțiale pot fi și sunt dependente de sistemul de coordonate utilizat. Nu este același lucru și cu suma lor, $\sum I_k = I$, care fixează energia și care nu poate fi dependentă de sistemul de coordonate. De aceea, în cazul mișcărilor pur periodice, deci în cazul elipsei noastre, am determinat energia cu ajutorul unui singur număr cuantic, anume cu numărul cuantic principal, *n*, suma celor două numere cuantice corespunzătoare celor două grade de libertate, numerele cuantice azimutale și radiale (acelea care corespund coordonatelor polare utilizate). Terminăm paragraful introducând și unele notații curent întrebuințate în sistematica spectrelor.

În mecanica ondulatorie se introduce, în mod natural, pentru numărul cuantic radial, numărul cuantic l, care e legat de k prin relația: l = k - 1. Aceasta înseamnă că numărul cuantic l poate avea valorile: 0, 1, 2, ..., n - 1. Relația l = k - 1 exclude valoarea k = 0, care ar duce la o valoare negativă pentru l, ceea ce este exclus. Ne reamintim că mai sus dădusem o justificare pentru a exclude valoarea k = 0, aceea că în acest caz elipsa se reduce la o dreaptă limitată de cele două focare ale elipsei și care ar obliga electronul să treacă prin nucleu ori de câte ori el pendulează de la un focar la altul, ceea ce apărea ca incompatibil cu modelul atomic propus. În această notație, deci, o elipsă dată e caracterizată printr-un simbol n_l . Se obișnuiește a spune că traiectoriile corespunzând diferitelor numere cuantice n se găsesc în păturile electronice notate astfel:

Treiectoriile cu	Se găsesc în pătura
<i>n</i> = 1	К
<i>n</i> = 2	L
<i>n</i> = 3	М
<i>n</i> = 4	N
<i>n</i> = 5	0
<i>n</i> = 6	Р
	etc

Numărul de traiectorii posibile în diferitele pături sunt:

– în pătura K avem o singură traiectorie, 1_0 , care e un cerc, căci $a = \rho_H = b$;

- în pătura L avem două traiectorii, 2₀ și 2₁, unde 2₁ este un cerc cu $a = 4\rho_H = b$ și 2₀ o elipsă cu $a = 4\rho_H$ și $b = 2\rho_H$;
- în pătura M avem trei traiectorii, 3_0 , 3_1 , 3_2 , unde 3_2 este un cerc;
- în pătura N avem patru astfel de traiectorii, 4₀, 4₁, 4₂, 4₃;
- și așa mai departe, pentru o pătură *n* avem *n* traiectorii n_l , dintre care traiectoria n_{n-1} este un cerc.

Cuantificarea în spațiu

Până acum nu s-a ținut seama de orientarea în spațiu a traiectoriilor electronilor. Atâta vreme cât ne ocupăm numai de atomi în câmpuri exterioare nule, putem considera că orientarea planului traiectoriilor nu are vreo importanță particulară. Nu e același lucru în cazul unor câmpuri exterioare care trebuie să intervină și prin o influențare a acestor orientări. Este deci util să considerăm cazul general al mișcării electronului față de un sistem de trei axe de coordonate.

Fie o traiectorie eliptică oarecare, orientată astfel încât planul în care se execută mișcarea să facă un unghi α cu planul *xOy*. Normala la planul traiectoriei face deci un unghi α cu axa *Oz*.



Studiind cu mijloacele clasice de mecanică mișcarea unui punct de masă *m* față de unul de masă *M* sub influența unor forțe centrale de atracție $\vec{F} = \frac{\Gamma}{\rho^3}\vec{\rho}$, am fi dat și peste mișcarea pe o astfel de elipsă, ale cărei caracteristici și orientare sunt funcție de condițiile inițiale. Atât mărimea axei mari, cât și excentricitatea pot avea orice valori. Tot așa și unghiul α poate avea orice valoare, funcție de aceleași condiții inițiale, $\vec{\rho}_0$, T_0 și \vec{v}_0 . Aplicând mișcării condițiile de cuantificare generale, vom vedea că orientarea planului traiectoriei nu mai poate avea orice valoare, ci că numai o serie discretă de valori pentru unghiul α sunt posibile. Avem ceea ce se numește o *cuantificare în spațiu*.

Precizăm: studiem mișcarea în funcție de trei axe de coordonate, *x*, *y*, *z* de exemplu sau, mai comod, în funcție de coordonatele polare în spațiu ρ , θ , ϕ :

$$x = \rho \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi;$$
 $y = \rho \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi;$ $z = \rho \cdot \cos \theta.$

Coordonatele q_i sunt, deci: $q_1 = \rho$; $q_2 = \theta$; $q_3 = \phi$.

Avem un sistem cu trei grade de libertate (f = 3). Condițiile generale de cuantificare cer, pentru definirea completă a traiectoriei, să cuantificăm cele trei integrale de fază corespunzătoare celor trei momente conjugate p_i ; vom avea, de exemplu:

$$\int_0^{2\pi} p_{\phi} d\phi = mh; \qquad \oint p_{\theta} d\theta = k_1 h; \qquad \oint p_{\rho} d\rho = n_1 h.$$
 (a)

Ca să rezolvăm aceste integrale trebuie să căutăm valorile lui p_{ϕ} , p_{θ} și p_{ρ} . Din legătura dintre aceste momente vom deduce pe aceea dintre numerele cuantice introduse. Pentru orientare, și cu mijloace elementare, putem găsi unele relații utile discuției.

Să considerăm mai întâi mișcarea pe o elipsă în planul ei în funcție de coordonatele ρ și ψ . Cuantificarea acestei mișcări o facem cu ajutorul momentelor: $p_{\rho} = \mu \dot{\rho}$ și $p_{\psi} = \mu \rho^2 \dot{\psi}$. Fie atunci:

$$\oint p_{\rho} d\rho = n_1 h$$
 și $\int_0^{2\pi} p_{\psi} d\psi = kh = \int_0^{2\pi} p d\psi = 2\pi p.$ (b)

Aici $p_{\psi} = \mu \rho^2 \dot{\psi} = p = \text{ct.}$, așa cum o cere legea ariilor pentru momentul cinetic. Exprimând acum viteza *v* în funcție de coordonatele ρ și ψ și apoi în funcție de ρ , θ , ϕ , avem:

$$v^2 = \dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\psi}^2; \quad v^2 = \dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\theta}^2 + \rho^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2.$$

Dacă egalăm membrii din partea dreaptă, după înmulțirea lor cu µ putem scrie:

$$(\mu\dot{\rho})\dot{\rho} + (\mu\rho^{2}\dot{\psi})\dot{\psi} = (\mu\dot{\rho})\dot{\rho} + (\mu\rho^{2}\dot{\theta})\dot{\theta} + (\mu\rho^{2}\sin^{2}\theta\cdot\dot{\phi})\dot{\phi}.$$

Avem apoi, succesiv:

$$p_{\psi}\dot{\psi} = p_{\theta}\dot{\theta} + p_{\phi}\dot{\phi}; \qquad p_{\psi}d\psi = pd\psi = p_{\theta}d\theta + p_{\phi}d\phi$$

Şi, integrând:

$$\int_0^{2\pi} p d\psi = \oint_0^{2\pi} p_{\theta} d\theta + \int_0^{2\pi} p_{\phi} d\theta.$$

Ținând seama de valorile acestor integrale, după notațiile de mai sus [(a) și (b)], avem:

$$k = k_1 + m$$

Găsim astfel o primă legătură între trei dintre numerele cuantice utilizate. Mai observăm acum că *p* este modulul vectorului $\vec{p} = \mu \vec{\rho} \times \dot{\vec{p}} = \mu \vec{\rho} \times \vec{v}$, care reprezintă momentul cinetic total al particulei pe traiectoria sa și caracterizează viteza areolară respectivă, care e o constantă (vectorul $\vec{p} = 2m\vec{S} = \vec{ct}$. normal planului traiectoriei precizează orientarea în spațiu a planului mișcării). Să considerăm acum mișcarea proiectată în planul *xOy*. Momentul cinetic al acestei mișcări are un modul $p_{\phi} = \theta r^2 \dot{\phi}$ (v. fig. 14). El este un vector $\vec{p}_{\phi} = 2m\vec{S}_{xOy}$ normal lui *xOy*, deci paralel cu axa *Oz*. Dar cum $\vec{S}_{xOy} = \vec{S} \cos \alpha$, avem:

deci:

 $\cos \alpha = \frac{m}{k}$; cu m = 1, 2, 3, ..., m; k = 1, 2, 3, ..., k. (c)

Acest rezultat ne arată că orientarea în spațiu a traiectoriei noastre nu este oarecare și că numai anumite valori discrete sunt posibile pentru unghiul α , acelea date prin relația (c).

 $p \cos \alpha = p_{\phi}$ și $\cos \alpha = \frac{p_{\phi}}{p}$,

Relația (c) ne spune că numai orientările pentru care proiecția momentului cinetic după axa Oz este un număr întreg de \hbar sunt posibile, date fiind condițiile cerute de cuantificarea mișcării:

$$p\cos\alpha = k\frac{h}{2\pi}\cos\alpha = p_{\Phi} = m\frac{h}{2\pi} = m\hbar$$

Sau, cu alte cuvinte: condițiile de cuantificare cer ca nu numai momentul cinetic să fie un număr întreg de \hbar , dar și proiecția acestui impuls pe direcția considerată, *Oz*.

Un grafic clasic ne arată, mai sugestiv, aceste orientări discrete; sau, dacă vrem, ne permite să construim grafic unghiurile permise. Fie k = 3, numărul cuantic care reprezintă momentul cinetic total pe traiectoria noastră ($p = 3 \cdot \frac{h}{2\pi}$) Fie *Oz* direcția privilegiată considerată (vezi fig. 15).



Graficul alăturat arată cum unghiurile α sunt acelea pentru care proiecția lui k pe Oz este un număr întreg, pozitiv sau negativ. Avem: $m = \pm (1, 2, 3, ..., m)$. În cazul din figură: m = 1, 2, 3, -1, -2, -3.

Care poate fi semnificația unei direcții privilegiate *Oz*, față de care orientăm traiectoriile posibile?

O direcție privilegiată poate fi aceea dată de un câmp oarecare de forțe, exterior, cum ar fi un câmp magnetic. Dar prezența unui câmp magnetic exterior poate perturba traiectoria particulei noastre, dacă ea este purtătoarea unei sarcini, cum e în cazul unui atom, unde particula în mișcare este un electron negativ. Putem însă să ne închipuim că acest câmp exterior este evanescent. Când valoarea lui H tinde spre 0, perturbația traiectoriei tinde și ea prin valori continui către 0, fără însă ca orientarea cuantică să dispară, orientare limitată la valorile discrete cerute de cuantificare. Vom vedea, la capitolul respectiv, cum această cuantificare este justificată și în cazul unor câmpuri exterioare neevanescente (deci care perturbă traiectoria).

Energia mișcării

Energia pe traiectoria noastră, după cum am văzut în studiul elipsei într-un plan, e dată de un număr cuantic total n, sumă a numerelor cuantice radiale, n_1 , și azimutale, k. În cazul nostru: $n = k + n_1$, dar $k = k_1 + m$, $n = k_1 + n_1 + m$. Evaluăm energia cu ajutorul unui singur număr cuantic, n, număr cuantic total, suma celor trei numere cuantice pe care le-am introdus prin cuantificarea celor trei integrale de fază.

Sistemul nostru este încă și mai degenerat decât acela când am studiat elipsa într-un plan. *m* a căpătat numele de *număr cuantic magnetic*, căci a fost introdus cu ocazia studiului emisiilor atomilor în câmpuri magnetice exterioare; se mai numește și *număr cuantic ecuatorial*; denumirea lui se explică ușor din considerațiile de mai sus – el reprezintă mișcarea în planul ecuatorial corespunzător sistemului de coordonate ρ , θ , ϕ ales.

Nivelele de energie ale atomului de hidrogen sau ale atomilor hidrogenoizi

Discutăm mai în detaliu și în confruntare cu experiența cele spuse până acum asupra modelelor lui <u>Bohr</u> și <u>Sommerfeld</u>.

Atomul de hidrogen

Fie că luăm în considerare atomul simplu al lui <u>Bohr</u>, fie că ne ocupăm de modelul lui <u>Sommerfeld</u>, acela care nu ține seama de relativitate, fie că luăm în considerare și orientarea în spațiu a orbitelor electronice, nivelele discrete de energie sunt caracterizate cu ajutorul unui singur număr cuantic, *n*, numit număr cuantic principal. Ne reamintim că energia unei traiectorii de număr cuantic *n* este dată de:

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{m e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = W_{\rm H} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

cu: $W_{\rm H} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2}$ = energia pe traiectoria normală a atomului de hidrogen. Ne-am aranjat ca originea energiilor să fie energia corespunzătoare electronului la infinit, aceea pentru care $\rho_n = \rho_{\rm H} \cdot \frac{n^2}{Z}$, deci pentru care $n = \infty$. În acest caz, energia potențială, $U_n = -\frac{Ze^2}{\rho_n}$, este zero, iar electronul la infinit este în repaus, căci energia sa cinetică, $T = \frac{Ze^2}{2\rho} = 0$ (cum se vede și din expresia vitezei electronului, $v = v_{\rm H} \cdot \frac{Z}{n}$). Energia totală în acest caz este nulă, cum rezultă de altfel din $W_n = W_{\rm H} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$ pentru $n = \infty$. Originea energiilor este deci 0 și este energia cea mai mare a atomului nostru. Celelalte energii discrete posibile au valori negative, cea mai mică energie corespunzând stării neexcitate, aceea pentru care n = 1: $W_1 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{1^2}$, valoarea negativă cu modulul cel mai mare.

Un astfel de atom este caracterizat printr-o serie de nivele de energie negativă:



Acest postulat cere, de exemplu, pentru emisie:
$$hv = W_n - W_{n'}$$
 cu $W_n > W_{n'}$; adică $\tilde{v} = \frac{W_n}{ch} - \frac{W_{n'}}{ch}$, apoi:
 $\tilde{v} = \frac{W_H}{ch} \cdot \frac{Z^2}{n^2} - \frac{W_H}{ch} \cdot \frac{Z^2}{n'^2} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{ch} \cdot \frac{Z^2}{1} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right] =$

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{ch} \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right] = f \cdot R_{\infty} \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$
$$f = \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \quad \text{si} \quad R_{\infty} = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3}.$$

cu:

În această ecuație, energia unui nivel *n* este: $W_n = -f \cdot R_{\infty}ch \cdot \frac{z^2}{n^2}$. Cum:

$$R_{\infty} = 109737,42 \pm 0.6$$
 și $ch = 2,99776 \cdot 10^{10} \times 6,626 \cdot 10^{-27} = 19,863 \cdot 10^{-17},$

valoarea, în ergi, a unui nivel *n* este:

$$W_n = -109737,42 \times 19,863 \cdot 10^{-17} f \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ ergi},$$
$$W_n = -2179824,111 \cdot 10^{-17} f \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ ergi} = \sim -21,798 \cdot 10^{-12} f \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ ergi} =$$
$$= -13,615 \cdot f \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}.$$

Pe de altă parte, termenii spectrali, T_n , sunt legați, după cum am văzut, de W_n prin:

$$T_n = -\frac{W_n}{ch} \operatorname{cm}^{-1} = f \cdot R_{\infty} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

(termenii spectrali experimentali sunt pozitivi). Este comod să evaluăm energiile nivelelor atomice în numere de undă, $\tilde{v} = \frac{1}{\lambda_{cm}}$; liniile spectrale corespunzătoare unor tranziții date apar și ele, deci, în numere de undă.

Reprezentare grafică

Pentru a avea o vedere de ansamblu mai sugestivă, se obișnuiește a reprezenta grafic nivelele de energie și tranzițiile care duc la emisia și absorbția de energie radiantă², așa cum obișnuiau să facă <u>Bohr</u> și <u>Sommerfeld</u>. Reprezentăm un nivel de energie printr-o linie orizontală așezată cu atât mai sus cu cât energia respectrivă este mai mare. Fie W_1 , W_2 , W_3 trei nivele din atomi, determinate printr-un mijloc oarecare, unde $W_1 < W_2 < W_3$. Presupunem că nivelele sunt date în numere de undă și sunt, deci, de forma:

$$-f \cdot R_{\infty} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ cm}^{-2}$$

adică au valori negative care pot varia între $-f \cdot R_{\infty} \cdot Z^2$ și 0. Fiecărui nivel $\frac{W_n}{ch}$ îi corespunde un termen spectroscopic $T_n > 0$, astfel încât: $T_n = -\frac{W_n}{ch} = f \cdot R_{\infty} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$.

Pentru a așeza liniile orizontale la înălțimea corespunzătoare, ne fixăm o scară a numerelor de undă care să reprezinte intervalul de \tilde{v} de care avem nevoie (de exemplu, între $\tilde{v} = 0$ și $\tilde{v} = f \cdot R_{\infty} \cdot Z^2$). Desemnăm, de exemplu, această scară pe partea dreaptă a graficului și fixăm sensul pozitiv în jos. Fie T_1, T_2, T_3 , trei termeni spectroscopici $T_1 > T_2 > T_3$ (căci T_n e cu atât mai mare cu cât nivelul e mai mic). Reperăm pe scară punctele corespunzătoare lui T_1, T_2, T_3 și desemnăm liniile orizontale respective. Liniile reprezintă, în același timp, nivelele W_1, W_2, W_3 după relația $T_n = -\frac{W_n}{ch}$. Putem marca, în stânga, în dreptul fiecărei linii, valoarea respectivă a energiei: $W_n = -T_n \cdot ch$; mai practic însă este să desemnăm, în stânga, o scară corespunzătoare pentru energii ținând seama de $W_n = -ch \cdot T_n$.

² În cele ce urmează vom utiliza în general reprezentările grafice după <u>W. Grotrian</u>, *Graphische Darstellung der Spektren...*, Springer 1928, care sunt foarte bine studiate.

Presupunem că atunci când atomul trece din starea W_3 pe W_2 sau W_1 se emit niște cuante de frecvență $\tilde{v}_{3,1} = W_3 - W_1$ și $\tilde{v}_{2,1} = W_2 - W_1$. Marcăm grafic această emisie printr-o săgeată, A, sensul săgeții arătând și sensul saltului (în figură s-a marcat emisia cuantelor $\tilde{v}_{3,1}$ și $\tilde{v}_{2,1}$). Cum, de pildă:

$$\tilde{v}_{3,1} = \frac{W_3}{ch} - \frac{W_1}{ch} = -f \cdot R_{\infty} \cdot \frac{Z^2}{3^2} - \left(-f \cdot R_{\infty} \cdot \frac{Z^2}{1^2}\right) = T_1 - T_3,$$

lungimea săgeții *A* reprezintă, citită la scara din stânga, frecvența $\tilde{v}_{3,1}$ care o caracterizează, iar pe scara din dreapta energia sa $hc\tilde{v}_{3,1} = hv_{3,1}$. Tot așa pentru tranziția $\tilde{v}_{2,1}$. Săgeata este cu atât mai lungă cu cât frecvența, respectiv energia cuantei, este mai mare. Pe desenul nostru mai putem marca o serie de informații. Astfel, putem scrie în dreptul fiecărei săgeți lungimea de undă respectivă $\lambda_{\rm cm} = \frac{1}{\tilde{v}} \, \text{sau } \lambda_{\rm A} = \frac{10^8}{\tilde{v}}; \, \lambda_{\rm u.x.} = \frac{10^{11}}{\tilde{v}};$ putem desena săgeata cu o trăsătură cu atât mai groasă cu cât intensitatea liniei spectrale e mai mare; putem desena diferitele tranziții la distanța aB = aA între ele, așa ca distanța între verticale să reprezinte și diferența de energie între tranzițiile respective (v. fig. 16). Se pot marca și alte date, cum ar fi numerele cuantice principale, valoarea axei mari etc. Pentru a marca absorbții schimbăm sensul săgeții. De semnalat este că aceste grafice nu pot atinge precizia rezultatelor experimentale și că rolul lor este de a da o imagine de ansamblu utilă în diferitele discuții care au loc în legătură cu atomul considerat.

Reprezentarea grafică a atomului de hidrogen

(cazul când se consideră numai numărul cuantic principal, *n*) Nivelele de energie, pentru hidrogen, sunt date de:

$$W_n = -fR_{\infty}ch \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{R_{\rm H} \cdot ch}{n^2}$$

termenii spectroscopici sunt: $T_n = -\frac{W_n}{ch} = \frac{R_H}{n^2} \text{ cm}^{-1}$.

Aici, $f \cdot R_{\infty} = R_{\rm H} = 109677,759 \pm 0,008 \,{\rm cm}^{-1}$.

Avem nevoie, deci, pentru o reprezentare de ansamblu a emisiilor hidrogenului, de un domeniu de numere de undă cuprins între:

$$\frac{R_{\rm H}}{1^2}$$
 ~110 000 cm⁻¹ și $\frac{R_{\rm H}}{n^2} = 0.$

Alegem o scară a frecvențelor astfel incât în spațiul de care dispunem să ne încapă 110 000 de diviziuni. Termenii spectroscopici ai hidrogenului sunt:

$$T_1 = \frac{R_{\rm H}}{1^2} \sim 109677,76 \text{ cm}^{-1}; \quad T_2 = \frac{R_{\rm H}}{2^2} \sim 27419 \text{ cm}^{-1};$$

$$T_3 = \frac{R_{\rm H}}{3^2} \sim 12186 \text{ cm}^{-1}; \quad T_4 = \frac{R_{\rm H}}{4^2} \sim 6854 \text{ cm}^{-1}; \quad T_5 = \frac{R_{\rm H}}{5^2} \sim 4387 \text{ cm}^{-1}.$$

Desemnăm liniile orizontale plecând din punctele de pe scară care reprezintă numerele de mai sus. Mai figurăm în grafic o coloană pentru $n = \sqrt{\frac{R_{\rm H}}{T_n}}$ și o alta pentru $\frac{a_n}{a_0}$, care să ne arate creșterea relativă a axei mari a elipselor, respectiv, a razei cercului de numărul cuantic n respectiv. Pentru că nu putem marca pe scară termenii cu precizie suficientă, scriem în dreptul fiecărei orizontale valoarea exactă a tremenului respectiv. Pe partea stângă desemnăm o scară a energiilor respective, exprimate în \tilde{v} cm⁻¹.

Energiile de excitare și energia de ionizare, exprimate în volți

Pentru motive practice se obișnuiește, de multe ori, să se socotească energia nivelului n = 1, cea corespunzătoare *atomului în stare normală*, neexcitată, ca fiind egală cu 0. Ca să ridicăm electronul de pe nivelul n = 1 pe un nivel superior, va trebui să venim din afară cu o cantitate de *energie de excitare*. Dacă extragem electronul de pe pătura n = 1, scoțându-l practic de sub influența sarcinilor nucleului, dacă ionizăm atomul, cheltuim o energie de extragere numită *energie de ionizare*. Energia pe care trebuie să o dăm atomului pentru a trimite la infinit electronul de pe pătura n = 1, adică aceea de ionizare a atomului în stare normală, este egală cu energia pe care a câștigat-o atomul când aduceam un electron de la infinit până la această pătură; înseamnă deci că energia de ionizare, I_1 , este egală și de semn contrar cu energia păturii n = 1, $I_1 = -W_1$. În general, energia de extragere (ionizare) a unui electron de pe nivelul n este $I_n = -W_n$; ea este cu atât mai mică cu cât nivelul de excitare de la care plecăm este mai mare. Se obișnuiește să se exprime energiile de excitare și de ionizare în electron-volți. Astfel, energia nivelului n = 1 este $W_1 = -f \cdot R_{\infty} \cdot \frac{Z^2}{1^2}$ cm⁻¹ iar energia de ionizare $I_1 = f \cdot R_{\infty} \cdot \frac{Z^2}{1^2}$ cm⁻¹. Pentru transformarea energiilor în electron-volți observăm că energia corespunzătoare frecvenței \tilde{v} este $hc\tilde{v}$ ergi; dar:

$$hc\tilde{v} = e \frac{V}{300} \text{ ergi} = 1,601 \cdot 10^{-12} V$$

de unde numărul corespunzător V de electroni volți este:

$$V = \frac{hc\tilde{v}\cdot300}{e} = \frac{6,626\cdot10^{-27}\cdot2,99776\cdot10^{10}\cdot3\cdot10^2}{4,803\cdot10^{-12}}\tilde{v} = 1,24066\cdot10^{-4}\tilde{v}$$

deci:

$$V = 1,24066 \cdot 10^{-4} \tilde{\nu},$$
 (d)

unde *V* este exprimat în volți și \tilde{v} în cm⁻¹.

La o frecvență \tilde{v} corespunde un număr *V* de electron-volți dat de relația (d) sau, mai pe scurt, *V* volți, cum se obișnuiește a se spune. Tot așa, dacă vrem să găsim numărul de frecvențe care corespund la un electron-volt, avem:

$$e \frac{1}{300} = hc\tilde{v};$$
 $\tilde{v} = \frac{e}{300} \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{1,24066 \cdot 10^{-4}} \text{ cm}^{-1}$

$$\tilde{v} = 8060 \text{ cm}^{-1}$$
; deci, 1 Volt = 8060 cm $^{-1}$.

Astfel, energia de ionizare a atomului normal de hidrogen este:

$$I_1 = \frac{R_{\rm H}}{1^2} = 109677,76 \,{\rm cm}^{-1} = \frac{109677,76}{8060} \,{\rm vol}$$
; vol i = 13,60 vol i

sau:

$$I_1 = 109677,76 \times 1,24066 \cdot 10^{-4} = 13,60$$
 volți.

Tot așa, energia de ionizare I_2 a electronului din pătura n = 2 este:

$$I_2 = -W_2 = f \cdot R_\infty \cdot \frac{Z^2}{Z^2}$$

Pentru hidrogen:

$$I_2 = \frac{109677,76}{4} \text{ cm}^{-1} = \frac{13,60}{4} \text{ vol}$$
; i = 3,4 vol; i

Apoi,

$$I_3 = \frac{109677,76}{9} \text{ cm}^{-1} = \frac{13,60}{9} \text{ vol}$$
ți = 1,51 volți

Pentru energiile de excitare, E_n , adică energia care trebuie dată atomului ca să fie ridicat la starea cuantică n, observam că:

$$E_n = I_1 - I_n = \frac{R_{\rm H}}{1^2} - \frac{R_{\rm H}}{n^2}$$

Astfel, pentru starea cuantică n = 2:

$$E_2 = 13,6 - 3,4 = 10,2$$
 volți; $E_3 = 13,6 - 1,51 = 12,09$ volți etc.

În consecință, se obișnuiește a se evidenția în grafic și o scară a volților (v. fig. 17).





Spectrul de scânteie, He II

He II este un atom hidrogenoid cu o sarcină Z = 2 și un electron planetar (atomul de He ionizat o singură dată, ionul He⁺).

După modelele Bohr și Sommerfeld simple, emisia spectrală a acestui atom este:

$$\tilde{v} = 2^2 f_{\text{He}} R_{\infty} \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right] = 4 R_{\text{He}} \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

Cu aproximația micii diferențe dintre valorile lui $R_{\rm H}$ și $R_{\rm He}$, frecvențele emise de He II sunt de patru ori mai mari decât acelea corespunzătoare de la H. Așa încât, dacă desemnăm un grafic pentru He II, găsim un desen superpozabil pe acela al hidrogenului dacă în scara frecvențelor punem 4 \tilde{v} în loc de \tilde{v} frecvențe pe cm. Ca exemplu, vezi figura 17d superpozabilă figurii 17c, unde însă lungimile de undă sunt aproximativ de 4 ori mai mici ca acelea ale hidrogenului. În grafic se mai vede clar suprapunerea unor linii din seriile <u>Fowler</u> și <u>Pickering</u> cu linii ale hidrogenului. Diferența de λ venită din aceea că $R_{\rm He}$ e puțin diferit de $R_{\rm H}$ poate fi observată prin măsurători spectroscopice fine.

Spectrul continuu al atomilor hidrogenoizi

Dincolo de limita unei serii spectrale apare un fond continuu, așa cum a arătat-o <u>G.</u> <u>Herzberg</u> (Ann.d.Phys. <u>4</u>, <u>84</u>, 565, (1927)), în emisie, la seria <u>Balmer</u> – pentru unele surse terestre – și în spectrele <u>Balmer</u> de absorbție existente în compoziția spectrală a luminii unor stele. Acest fond continuu începe la limita seriei și scade în mod continuu, mai încet sau mai repede spre λ descrescător, după natura sursei de lumină utilizate. Partea hașurată în grafic deasupra nivelului de energie 0 reprezintă regiunea de fond continuu.

Explicația acestui fond continuu este, în rezumat, următoarea: în jurul nucleului de hidrogen, de exemplu, a ionului H⁺, roiesc electronii după diferitele conice cerute de forțele centrale coulombiene și de condițiile inițiale. Conicele închise (elipsa și cercul) corespund atomului propriu-zis care, în modelul nostru, este considerat ca având dimensiuni finite. Astfel, electronul gravitează pe o conică închisă în jurul nucleului când atomul e în stare normală sau în diferitele stări cuantice de excitare pe care le-am studiat și care au energii negative, $-f \cdot R_{\infty}ch \cdot \frac{Z^2}{n^2}$, variind între $-f \cdot R_{\infty}ch \cdot \frac{1}{1^2}$ și zero (când potențialul și energia cinetică a electronului sunt nule). În tot acest timp suntem în cazul unor sisteme periodice, deci cărora le putem aplica cuantificarea <u>Sommerfeld</u>, <u>Wilson</u>, <u>Bohr</u>.

Să imaginăm acum, într-un tub de descărcare, un ion de hidrogen, un nucleu care se găsește într-un mediu cu electroni liberi (cum e cazul într-un tub de descărcare sau într-o stea mai nouă). Acești electroni, care ajung în vecinătatea nucleului nostru în condiții inițiale așa că sub influența forțelor coulombiene să descrie o parabolă ($v_0=0$) sau o hiperbolă ($v_0 \neq 0$), se vor găsi pe o traiectorie cu o energie totală: $E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$. Astfel de energii pot însă varia în mod continuu, căci traiectoriile neperiodice nu sunt cauntificate. Presupunem că un astfel de electron cade pe un nivel de energie cuantificat al nucleului nostru. Apare o cuantă dată de:

$$hv = (\frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r}) - (-\frac{2\pi^2me^4Z^2}{n^2h^2}).$$

Limita normală a seriei corespunzătoare nivelului pe care cade electronul de pe traiectoriile necuantificate este însăși valoarea acestui nivel. Ori, în cazul nostru, energia cuantei crește față de această limită cu $\Delta E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$. Deci fondul continuu începe de la limita seriei spre undele scurte.

Structura fină a liniilor spectrale

Dacă examinăm cu mijloace spectroscopice mai puternice emisiile spectrale ale hidrogenului sau ale He II, în special dacă luăm o regiune mai comodă, cum ar fi seria <u>Balmer</u> la hidrogen sau linii din vizibil ale He II, cum ar fi primul termen din seria <u>Fowler</u> raza 4685,81 Å ($\tilde{\nu} = 4R_{\text{He}} \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right]$), observăm că aceste emisii nu sunt simple, ci sunt separabile într-o serie de componente; zicem că ele posedă o structură fină. Ca exemplu, vezi graficul corespunzător razei 4685,81 Å (fig. 18).



Modelele atomice au trebuit perfecționate. Un prim pas a fost făcut tot de <u>Sommerfeld</u> (Ann.d.Phys. <u>51</u>, 1 (1916)), care a socotit un model de atom aplicând relativitatea. Modelul relativist al lui <u>Sommerfeld</u> explică o parte dintre caracteristicile structurii fine, însă nu pe toate. Pentru o explicație mai completă se mai introduce în calcul o nouă proprietate pentru electron, aceea că el intervine cu un moment cinetic propriu, numit <u>spinul electronului</u>, care aduce, de altfel, schimbări în energia traiectoriilor de același ordin de mărime ca relativitatea.

Vom schiţa de pe acum modelul relativist al lui <u>Sommerfeld</u>, care ne va arăta, între altele, cum putem ridica degenerarea sistemului nostru ţinând seama de relativitate. Calculul complet se găsește, de exemplu, în <u>Sommerfeld</u> (Atombau und Spektrallinien). Interesul pentru noi este, pentru moment, să vedem cum se pune problema și să expunem unele dintre rezultatele de calcul, de care ne vom servi în interpretarea emisiilor spectrale după acest model.

Modelul relativist al lui Sommerfeld

Nucleul cu Z e^+ sarcini se găsește în polul O al unui sistem ρ , θ de coordonate (fig. 19).



Un electron e^- gravitează în jurul nucleului. Potențialul său este: $U = \frac{Ze^2}{\rho}$. Energia cinetică va fi: $T = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right)$, cu $\beta = \frac{v}{c}$, în loc de $\frac{m_0 v^2}{2}$, care este expresia limită a relației relativiste când v este mic. Cantitatea de mișcare este: $m\vec{v} = \left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) \cdot \beta \cdot \vec{c}$. Componentele sale sunt ca și în mecanica clasică:

$$p_{
ho} = m\dot{
ho}$$
 și $p_{
ho} = m
ho^2\dot{
ho}$, unde $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-eta^2}}$.

Legea energiei ne spune:

$$T + U = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) - \frac{Z e^2}{\rho} = E$$

(cum funcția lui <u>Lagrange</u> capătă o expresie puțin diferită în cazul relativității, vom întrebuința un mijloc ocolit pentru a ajunge la impulsul și la legătura dintre ele). Cum:

$$\beta^{2} = \frac{v^{2}}{c^{2}} = \frac{1}{c^{2}} \left(\dot{\rho}^{2} + \rho^{2} \dot{\theta}^{2} \right) = \frac{1}{m^{2} c^{2}} \left(p_{\rho}^{2} + \frac{p_{\theta}^{2}}{\rho^{2}} \right).$$

Dacă scoatem pe β din expresia energiei, avem:

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 = \left(\frac{E + \frac{Ze^2}{\rho}}{m_0 c^2}\right) \quad \text{si} \quad \frac{1}{1-\beta^2} = \left(1 + \frac{E + \frac{Ze^2}{\rho}}{m_0 c^2}\right)^2.$$

Apoi:

$$\beta^{2} = \frac{1}{m^{2}c^{2}} \left(p_{\rho}^{2} + \frac{p_{\theta}^{2}}{\rho^{2}} \right) = \frac{(1 - \beta^{2})}{m_{0}^{2}c^{2}} \left(p_{\rho}^{2} + \frac{p_{\theta}^{2}}{\rho^{2}} \right)$$

Deci:

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{1}{1-\beta^2} - 1 = \frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_\rho^2 + \frac{p_\theta^2}{\rho^2} \right).$$

Dacă mai ținem seama și de legea ariilor, care cere ca: $p_{\theta} = \text{ct.} = P$.

$$\frac{1}{1-\beta^2} = 1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_\rho^2 + \frac{p^2}{\rho^2} \right) = \left(1 + \frac{E + \frac{Ze^2}{\rho}}{m_0 c^2} \right)^2.$$
 (a₁)

Introducem acum unghiul θ observând că:

$$\dot{\rho} = \frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt} = \frac{d\rho}{d\theta} \cdot \dot{\theta} = \frac{d\rho}{d\theta} \cdot \frac{P}{m\rho^2}; \qquad \text{(căci } p_{\phi} = m\rho^2 \dot{\theta} = P\text{)}$$

apoi:

$$m\dot{\rho} = p_{\rho} = \frac{P}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{d\theta}$$

Cum:

$$1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_\rho^2 + \frac{P^2}{\rho^2} \right) = 1 + \frac{1}{m_0 c^2} \cdot 2 \cdot \left(E + \frac{Ze^2}{\rho} \right) + \frac{1}{m_0^2 c^4} \cdot \left(E + \frac{Ze^2}{\rho} \right)^2,$$

deci:

$$p_{\rho}^{2} + \frac{P^{2}}{\rho^{2}} = 2m_{0}E + 2m_{0}Ze^{2}\frac{1}{\rho} + \frac{E^{2}}{c^{2}} + \frac{Z^{2}e^{4}}{c^{2}} \cdot \frac{1}{\rho^{2}} + 2Ze^{2} \cdot \frac{E}{c^{2}} \cdot \frac{1}{\rho}.$$

Atunci:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\theta}\right)^2 \frac{P^2}{\rho^2} + \frac{P^2}{\rho^2} &= \left(2m_0E + \frac{E^2}{c^2}\right) + 2\left(m_0Ze^2 + Ze^2\frac{E}{c^2}\right) \cdot \frac{1}{\rho} + \frac{Z^2e^4}{c^2} \cdot \frac{1}{\rho^2} \\ &= m_0^2c^2\left[\left(1 + \frac{E}{m_0c^2}\right)^2 - 1\right] + 2m_0Ze^2\left(1 + \frac{E}{m_0c^2}\right) \cdot \frac{1}{\rho} + \frac{Z^2e^4}{c^2} \cdot \frac{1}{\rho^2}; \end{aligned}$$

(observând că:

$$2m_0E + \frac{E^2}{c^2} = 2m_0E + \frac{E^2}{c^2} + m_0^2c^2 - m_0^2c^2 = m_0^2c^2\left\{\left[1 + \frac{E}{m_0c^2}\right]^2 - 1\right\}\right\}.$$

Transformând încă puțin relația din urmă avem:

$$\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\theta}\right)^2 = \frac{m_0^2 c^2}{P^2} \left[\left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^2 - 1 \right] \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho - \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{P^2 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho - \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{P^2 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho - \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{P^2 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho - \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{P^2 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho - \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{P^2 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho^2 + 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2} \cdot \frac{$$

Punând: $\gamma^2 = \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{P^2 c^2}\right)$, obținem:

$$\left(\frac{1}{\rho}\cdot\frac{1}{\gamma}\cdot\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2 = \frac{m_0^2c^2}{p^2\cdot\gamma^2} \left[\left(1+\frac{E}{m_0c^2}\right)^2 - 1 \right] \cdot \rho^2 + 2m_0 Ze^2 \cdot \frac{1}{p^2\cdot\gamma^2} \cdot \left(1+\frac{E}{m_0c^2}\right) \cdot \rho - 1.$$

În final, ajungem la:

$$\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d(\gamma\theta)}\right)^2 = 2m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2 \cdot \gamma^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \rho + \frac{m_0^2 c^2}{P^2 \cdot \gamma^2} \left[\left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^2 - 1\right] \cdot \rho^2 - 1,$$

relație de forma:

$$\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\psi}\right)^2 = 2C_1\rho + C_2\rho^2 - 1; \qquad (a_2)$$

punând:

$$C_{1} = m_{0} Z e^{2} \cdot \frac{1}{P^{2} \cdot \gamma^{2}} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_{0} c^{2}}\right); \quad C_{2} = \frac{m_{0}^{2} c^{2}}{P^{2} \cdot \gamma^{2}} \left[\left(1 + \frac{E}{m_{0} c^{2}}\right)^{2} - 1 \right] \quad \text{si } \gamma \theta = \psi,$$

avem forma diferențială a unei conice. Relația (a2) corespunde unei conice de forma:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{a} \cdot \frac{1 - \varepsilon \cos(\gamma \theta)}{1 - \varepsilon^2},$$
 (a₃)

a cărei diferențială este:

$$\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d(\gamma\rho)}\right)^2 = \frac{2}{a(1-\varepsilon^2)}\rho - \frac{1}{a^2(1-\varepsilon^2)}\rho^2 - 1.$$
 (a'3)

Comparând (a_2) cu (a'_3) , putem determina axa mare și excentricitatea corespunzătoare mișcării noastre. Astfel:

$$C_1 = \frac{1}{a(1-\varepsilon^2)}; \qquad C_2 = -\frac{1}{a^2(1-\varepsilon^2)}.$$

Forma traiectoriei

Admitem că mișcarea noastră se face după o elipsă, adică $\varepsilon < 1$. În cazul nostru, mișcarea este o elipsă raportată la un sistem de coordonate polare ρ și ψ , unde $\gamma \theta = \psi$.

Putem vedea, prin considerații simple geometrice, care e mișcarea raportată la ρ și θ , ceea ce ne interesează pe noi. În relația (a_3) raza vectoare este reprezentată prin același vector după o variație cu 2π a arcului $\gamma\theta$. Când arcul θ variază cu 2π , raza ρ nu trece prin valoarea inițială, valoare pe care o atinge numai după ce $\gamma\theta$ atinge o creștere de 2π , adică atunci când $\gamma\theta$ devine ($\gamma\theta$ + 2π), deci când θ variază cu $\frac{2\pi}{\gamma}$; ($\gamma\left(\theta + \frac{2\pi}{\gamma}\right) = \gamma\theta + 2\pi$). Cum $\gamma < 1$ (căci $\gamma^2 = \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{P^2 c^2}\right)$, deci unitatea minus e valoare pozitivă), raza vectoare trece prin aceeași valoare după ce: $\Delta\theta = \frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi = 2\pi(\gamma^{-1} - 1)$.

Dacă ne fixăm atenția asupra razei vectoare care corespunde axei mari, vedem că pseudoelipsa noastră suferă o precesie în sensul mișcării particulei pe traiectorie și în jurul unei axe normale planului mișcării, axă care trece prin unul dintre focare. Locul punctelor pe care le atinge periheliul este un cerc cu raza (a + c); tot așa, afeliul se mișcă pe un cerc cu raza (a - c) (v. fig. 20). Avem, deci, o mișcare pe un fel de rozetă.



Condițiile de cuantificare

Ca și în cazul elipsei nerelativiste:

$$I_{\theta} = \int_{0}^{2\pi} P_{\theta} d\theta = kh = 2\pi p_{\theta} = 2\pi P, \quad \text{cu } P = k \frac{h}{2\pi},$$

unde k este numărul cuantic azimutal. Pentru numărul cuantic radial avem:

$$\oint p_0 d\rho = n'h.$$

Cum:

$$p_{\rho} = m\dot{\rho} = mrac{d
ho}{d heta}\dot{ heta} = mrac{d
ho}{d heta}rac{P}{m
ho^2} = rac{P}{
ho^2}rac{d
ho}{d heta},$$

avem:

$$I_{\rho} = P \oint \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{d\theta} \cdot d\rho = n'h = P \oint \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{d\theta} \cdot \frac{d\rho}{d\theta} \cdot d\theta.$$

Ecuația mișcării ne dă elementele acestei integrale. Din ecuația elipsei: $\frac{1}{\rho} = \frac{1}{a} \cdot \frac{1 - \epsilon \cos(\gamma \theta)}{1 - \epsilon^2}$, obținem, prin diferențiere logaritmică:

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{-\epsilon\gamma\sin\gamma\theta}{1-\epsilon\cos\gamma\theta}d\theta; \quad \left(\frac{1}{\rho}\cdot\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2 = \frac{\epsilon^2\gamma^2\sin^2\gamma\theta}{(1-\epsilon\cos\gamma\theta)^2}$$
$$I_{\rho} = P\oint \frac{1}{\rho^2}\cdot\left(\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2 \cdot d\theta = P\int_0^{2\pi}\frac{\epsilon^2\gamma^2\sin^2\gamma\theta}{(1-\epsilon\cos\gamma\theta)^2}d\theta = \epsilon^2\gamma^2P\int_0^{\frac{2\pi}{\gamma}}\frac{\sin^2\gamma\theta}{(1-\epsilon\cos\gamma\theta)^2}d\theta$$

Limitele integralei sunt 0 și $\frac{2\pi}{\gamma}$, care dau domeniul de variație al arcului pentru care ρ suferă perioada sa completă. Avem:

$$I_{\rho} = \varepsilon^{2} \gamma^{2} P \int_{0}^{\frac{2\pi}{\gamma}} \frac{\sin^{2} \gamma \theta}{(1 - \varepsilon \cos \gamma \theta)^{2}} d\theta = \varepsilon^{2} \gamma P \int_{0}^{2\pi} \frac{\sin^{2} \gamma \theta}{(1 - \varepsilon \cos \gamma \theta)^{2}} d\theta =$$
$$I_{\rho} = \varepsilon^{2} \gamma P \frac{2\pi}{\varepsilon^{2}} \Big[(1 - \varepsilon^{2})^{-\frac{1}{2}} - 1 \Big] = 2\pi \gamma P \Big[(1 - \varepsilon^{2})^{-\frac{1}{2}} - 1 \Big].$$

Deci:

$$2\pi\gamma P\left[\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}-1\right]=n'h$$

ținând seama că $P = k \frac{h}{2\pi} : 2\pi\gamma k \frac{h}{2\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{1-\epsilon^2}} - 1 \right] = n'h \rightarrow \gamma \left[\frac{1}{\sqrt{1-\epsilon^2}} - 1 \right] = \frac{n'}{k}$ și mai departe avem: $\frac{1}{\sqrt{1-\epsilon^2}} - 1 = \frac{n'}{\gamma k}; \quad \frac{1}{\sqrt{1-\epsilon^2}} = \frac{n'+\gamma k}{\gamma k}; \quad 1 - \epsilon^2 = \frac{\gamma^2 k^2}{(n'+\gamma k)^2}.$

Legătura dintre k și n' + k nu mai este atât de simplă ca în cazul elipsei nerelativiste.

Considerații asupra factorului y

Din:
$$\gamma^2 = \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{P^2 c^2}\right)$$
 deducem dând lui *P* valoarea sa $k \frac{h}{2\pi}$:

$$\gamma^2 = 1 - \frac{Z^2 e^4 4\pi^2}{c^2 k^2 h^2} = 1 - \left(\frac{2\pi e^2}{ch}\right)^2 \frac{Z^2}{k^2} = 1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{k^2}.$$

Am scris $\alpha = \frac{2\pi e^2}{ch}$ și numim expresia, după <u>Sommerfeld</u>, *constanta structurii fine*. Ne reamintim că $\alpha = \frac{v_H}{c}$ unde v_H este viteza electronului pe traiectoria normală a atomului de hidrogen. Valoarea lui α este:

 $\alpha \approx 7,294 \cdot 10^{-3}$ și $\alpha^2 \approx 5,32 \cdot 10^{-5}$, iar $\frac{1}{\alpha} \approx 137,09 \approx 137$. α are, deci, o valoare foarte mică și este un număr pur (fără dimensiuni). Cum: $\gamma^2 = 1 - \frac{Z^2}{k^2} \cdot 5,32 \cdot 10^{-5}$, putem socoti valoarea precesiei periheliului – cât avansează periheliul în timpul unei revoluții complete. Avem:

$$\Delta \theta = 2\pi \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = 2\pi \left[\left(1 - \frac{Z^2}{k^2} \cdot \alpha^2\right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right]$$

Pentru Z nu prea diferit de *k*, putem lua primul termen din dezvoltarea în serie a radicalului și atunci:

$$\Delta \theta = \pi \frac{\mathbf{Z}^2}{k^2} \cdot 5{,}32 \cdot 10^{-5}.$$

Precesia periheliului este deci o mișcare foarte lentă.

O relație utilă între excentricitate și numerele cuantice ale unei traiectorii:

$$1 - \varepsilon^{2} = \frac{\gamma^{2}k^{2}}{(n' + \gamma k)^{2}} = \frac{\left(1 - \alpha^{2}\frac{Z^{2}}{k^{2}}\right) \cdot k^{2}}{\left(n' + \sqrt{1 - \alpha^{2}\frac{Z^{2}}{k^{2}}} k\right)^{2}} = \frac{k^{2} - \alpha^{2}Z^{2}}{\left(n' + \sqrt{k^{2} - \alpha^{2}Z^{2}}\right)^{2}}.$$

Relația este utilă în discuțiile care vor urma.

Energia pe traiectorii

Înainte de a trata cazul general, ceva mai complicat, să vedem cum se prezintă relația energiei în cazul traiectoriei circulare când se ține seama de relativitate. Din cauza expresiei pe care o are energia cinetică în relativitate, forma energiei nu mai e așa de simplă ca în cazul mișcării nerelativiste. O vom calcula deci pornind de la energia potențială și cea cinetică.

Pentru un nivel de ordin *n* (nu avem decât un singur număr cuantic, mișcarea fiind circulară):

$$W_n = U_n + T_n = -\frac{Ze^2}{\rho} + m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right).$$

Introducem valorile lui ρ_n și β din datele atomului:

$$\rho_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2}, \text{ cu } m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}; \quad \beta = \frac{v}{c} = \frac{v_H}{c} \cdot \frac{Z}{n} = \alpha \frac{Z}{n}$$

deci:

$$\rho_n = n^2 \cdot \frac{h^2 \sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}}{4\pi^2 m_0 Z e^2};$$

atunci:

$$W_n = -\frac{Ze^2 4\pi^2 m_0 Ze^2}{n^2 h^2 \sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} + m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} - 1\right).$$

Dar:

$$-\frac{Ze^2 4\pi^2 m_0 Ze^2}{n^2 h^2 \sqrt{1-\alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} = -\left(\frac{2\pi e^2}{h}\right)^2 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{m_0 c^2}{c^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} = -\frac{\alpha^2}{n^2} \cdot Z^2 \cdot \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}}$$

şi:

$$\begin{split} W_n &= -\frac{\alpha^2}{n^2} \cdot \mathbf{Z}^2 \cdot \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} + m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} - 1\right); \\ &+ \frac{W_n}{m_0 c^2} = -\frac{\alpha^2}{n^2} \cdot \mathbf{Z}^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} + \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} = \frac{1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \cdot Z^2}{\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}} = \sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}}. \end{split}$$

1

Relația energiei pentru un *atom hidrogenoid* este deci:

$$1 + \frac{W_n}{m_0 c^2} = \sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}},$$

iar pentru atomul de hidrogen:

$$1 + \frac{W_n}{m_0 c^2} = \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2}} = \frac{1}{n}\sqrt{n^2 - \alpha^2}.$$

Emisia unui astfel de atom hidrogenoid va fi dată de: $hv = ch\tilde{v} = W_{n_1} - W_{n_2}$, deci:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{hc} m_0 c^2 \left(\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n_1^2}} - \sqrt{1 - \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n_2^2}} \right) = \frac{m_0 c}{h} \left(\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n_1^2}} - \sqrt{1 - \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n_2^2}} \right).$$

Este comod să intorducem constanta Rydberg:

$$R = \frac{2\pi^2 e^4}{ch^3} \cdot m_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi e^2}{ch}\right)^2 \frac{m_0 c}{h} = \frac{1}{2} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{m_0 c}{h}$$

atunci:

$$\frac{\tilde{v}}{\frac{m_0 c}{h}} = \left(\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n_1^2}} - \sqrt{1 - \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n_2^2}}\right)$$

și, împărțind ambii membri cu $\frac{\alpha^2}{2}$:

$$\frac{\tilde{\nu}}{\frac{1}{2}\cdot\alpha^2\cdot\frac{m_0c}{h}} = \frac{2}{\alpha^2}\cdot\left(\sqrt{1-\alpha^2\frac{Z^2}{n_1^2}}-\sqrt{1-\alpha^2\cdot\frac{Z^2}{n_2^2}}\right) = \frac{\tilde{\nu}}{R}.$$

În definitiv, al doilea postulat al lui <u>Bohr</u> ia forma:

$$\frac{\widetilde{\nu}}{R} = \frac{2}{\alpha^2} \left(\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n_1^2}} - \sqrt{1 - \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n_2^2}} \right).$$

Dezvoltând fiecare radical în parte, după puterile crescătoare ale lui α , avem:

$$\sqrt{1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{n_1^2}} = 1 - \frac{1}{2} \left(\alpha \frac{Z}{n_1} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\alpha \frac{Z}{n_1} \right)^4 - \frac{1}{16} \left(\alpha \frac{Z}{n_1} \right)^6 \dots$$

Dacă ținem seama că α este mic și dacă mai admitem că suntem în cazul în care $\frac{Z}{n_1}$ este mic, putem neglija termenii după α^2 ; relația devine:

$$\frac{\tilde{v}}{R} = \frac{2}{\alpha^2} \left[-\frac{1}{2} \left(\alpha \frac{Z}{n_1} \right)^2 - \left(-\frac{1}{2} \left(\alpha \frac{Z}{n_2} \right)^2 \right) \right] = \frac{1}{\alpha^2} \left[\left(\alpha \frac{Z}{n_2} \right)^2 - \left(\alpha \frac{Z}{n_1} \right)^2 \right];$$

$$\tilde{v} = \frac{R}{\alpha^2} \cdot \alpha^2 Z^2 \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] = R \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right].$$

În acest caz, dăm iarăși peste relația lui <u>Balmer</u>, ceea ce era natural.

Pentru evaluări mai precise sau pentru cazul elementelor grele, trebuie utilizați mai mulți termeni din serie sau chiar să se ia formula energiei ca atare.

În definitiv, în cazul mișcării circulare, variația masei cu viteza aduce o diferență în ceea ce privește energia față de traiectoria socotită în mecanica clasică.

Pentru mișcarea pe o elipsă, unde viteza variază pe traiectorie, fiind mai mare la periheliu decât la afeliu, excentricitarea elipsei va interveni în determinarea energiei ei, căci cu cât elipsa va fi mai turtită cu atât variația de viteză va fi mai mare. În acest caz, energia va fi funcție și de numărul cuantic, spre deosebire de sistemul degenerat al elipsei nerelativiste.

Pentru a ajunge simplu la o *expresie a energiei*, plecăm de la excentricitate, pentru care avem deja o relație: $1 - \varepsilon^2 = \frac{\gamma^2 k^2}{(n'+\gamma k)^2}$. Găsim o expresie a lui $1 - \varepsilon^2$ în funcție de energia totală, *E*. Observând că:

$$C_{1} = \frac{1}{a(1-\varepsilon^{2})} = m_{0} Z e^{2} \cdot \frac{1}{P^{2} \cdot \gamma^{2}} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_{0} c^{2}}\right);$$
$$C_{2} = -\frac{1}{a^{2}(1-\varepsilon^{2})} = \frac{m_{0}^{2} c^{2}}{P^{2} \cdot \gamma^{2}} \left[\left(1 + \frac{E}{m_{0} c^{2}}\right)^{2} - 1 \right]$$

și că:

$$\frac{c_1}{c_2^{1/2}} = i\left(\sqrt{1-\varepsilon^2}\right)^{-1} = m_0 Z e^2 \cdot \frac{1}{P^2 \cdot \gamma^2} \cdot \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right) \cdot \frac{P\gamma}{m_0 c} \left[\left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^2 - 1\right]^{-1/2},$$

iar:

$$C_{1}C_{2}^{-1/2} = \frac{Ze^{2}}{P\gamma c} \cdot \frac{1 + \frac{E}{m_{0}c^{2}}}{\left[\left(1 + \frac{E}{m_{0}c^{2}}\right)^{2} - 1\right]^{1/2}} = \frac{Ze^{2}}{P\gamma c} \cdot \frac{1}{\left[\frac{\left(1 + \frac{E}{m_{0}c^{2}}\right)^{2}}{\left(1 + \frac{E}{m_{0}c^{2}}\right)^{2} - \frac{1}{\left(1 + \frac{E}{m_{0}c^{2}}\right)^{2}}\right]^{1/2}}$$

(împărțind ambii membrii ai fracției cu $\left[\left(1 + \frac{E}{m_0c^2}\right)^2\right]^{1/2}$). Apoi:

$$\frac{C_1}{C_2^{1/2}} = i \left(\sqrt{1-\varepsilon^2}\right)^{-1} = \frac{Ze^2 2\pi}{khc\gamma} \left[1 - \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^{-2}\right]^{-1/2}$$

(punând $P = k \frac{h}{2\pi}$). Apoi:

$$i(\sqrt{1-\epsilon^2})^{-1/2} = \frac{\alpha Z}{k\gamma} \left[1 - \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^{-2} \right]^{-1/2}.$$

Ridicând ambii membrii la pătrat avem:

$$\frac{1}{1-\varepsilon^2} = \frac{\alpha^2 Z^2}{k^2 \gamma^2} \left[1 - \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2} \right)^{-2} \right]^{-1} = -\frac{(n'+k\gamma)^2}{k^2 \gamma^2}$$

de unde, prin mici transformări, obținem:

$$\begin{bmatrix} 1 - \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^{-2} \end{bmatrix}^{-1} = -\frac{(n' + k\gamma)^2}{\alpha^2 Z^2}; \qquad 1 - \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^{-2} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{(n' + k\gamma)^2}; \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right)^{-2} = 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}; 1 + \frac{E}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{-1/2}.$$
(a₄)

Aceasta este relația la care a ajuns <u>Sommerfeld</u>, prin mijloace asemănătoare cu cele utilizate mai sus, și care ne dă energia traiectoriei în funcție de numerele cuantice n' și k și de coeficientul α de structură fină.

Emisia de radiații va fi dată de: $hv = ch\tilde{v} = E_1 - E_2$ unde E_1 și E_2 sunt valorile energiei pentru două grupuri de numere cuantice $(n', k)_1$ și $(n', k)_2$ (după cum vom vedea însă nu toate tranzițiile între grupurile (n', k) sunt posibile).

Pentru elementele grele și în special în domeniul razelor X poate fi comod să se ia în considerare energia aproximativă dată de (a_4) .

Pentru elementele hidrogenoide mai ușoare, mai ales pentru care calculul este corect și complet (cu excepția antrenării nucleului, pentru care <u>C. G. Darwin</u> (Phil. Mag. <u>39</u>, 537 (1920)) a dat un calcul arătând influența cunoscută asupra lui *R* și o alta, neimportantă din punct de vedere practic, asupra lui α pe care o modifică cu aproximativ $\alpha \frac{m}{M}$, deci foarte puțin; <u>Sommerfeld</u> utilizează relații aproximate, suficiente pentru reprezentarea corectă a spectrelor optice.

Relațiile aproximate au avantajul, prin simplitatea lor, că ușurează controlul critic cu experiența. Redăm în continuare modelul de lucru al lui <u>Sommerfeld</u>.

Relația (a_4) este de forma $\left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{A^2}\right)^{-1/2}$, cu $A = n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}$. Mai înâi dezvoltăm după puterile crescătoare ale lui α radicalul din A:

$$A = n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} = n' + (k^2 - \alpha^2 Z^2)^{\frac{1}{2}} = n' + k - \frac{1}{2k} (\alpha Z)^2 + \cdots$$

Dezvoltăm după relația binomului expresia: $\left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{A^2}\right)^{-1/2}$ și avem:

$$\left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{A^2}\right)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{A^2} + \frac{3}{8} \frac{(\alpha Z)^4}{A^4} - \cdots$$

A ne apare sub forma A^{-2} , A^{-4} , ...; trebuie să evaluăm acești termeni ținând seama de dezvoltarea în serie respectivă; avem:

$$A^{-2} = \frac{1}{A^2} = (n' + k - \frac{1}{2k} (\alpha Z)^2 + \dots)^{-2} = (n' + k)^{-2} + \frac{-2}{1} (n' + k)^{-2-1} \cdot \frac{1}{2k} (\alpha Z)^2 + \dots =$$
$$= \frac{1}{(n'+k)^2} \Big[1 - \frac{1}{k} \frac{1}{(n'+k)} (\alpha Z)^2 + \dots \Big].$$

Obținem o relație asemănătoare pentru A^{-4} :

$$A^{-4} = \frac{1}{(n'+k)^4} [1 + \dots]$$

Dacă evaluăm acum:

$$\left(1+\frac{(\alpha Z)^2}{A^2}\right)^{-1/2}$$

găsim:

$$1 + \frac{(\alpha Z)^2}{A^2} = 1 + (\alpha Z)^2 \frac{1}{(n'+k)^2} \left[1 - \frac{1}{k} \frac{1}{(n'+k)} (\alpha Z)^2 + \dots \right] =$$
$$= 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(n'+k)^2} - \frac{1}{k(n'+k)^3} (\alpha Z)^4 + \dots$$

iar:

$$\left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{A^2}\right)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{S^2} + \frac{3}{8} \frac{(\alpha Z)^4}{S^4} - \cdots$$

Punând pentru $\frac{1}{s^2}, \frac{1}{s^4}$ valorile socotite mai sus și oprindu-ne la termenii care duc cel mult la $(\alpha Z)^4$, avem:

$$1 + \frac{E}{m_0 c^2} = 1 - \frac{1}{2} (\alpha Z)^2 \frac{1}{(n'+k)^2} \left[1 + \frac{1}{k} \frac{1}{(n'+k)} (\alpha Z) + \cdots \right] + \frac{3}{8} \frac{(\alpha Z)^4}{(n'+k)^4} [1 + \dots] \dots$$
$$= 1 - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{(n'+k)^2} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^3}{(n'+k)^3} + \frac{3}{8} \frac{(\alpha Z)^4}{(n'+k)^4} + \cdots$$
$$= 1 - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{(n'+k)^2} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^4}{(n'+k)^4} \left[\frac{n'+k}{k} - \frac{3}{4} \right] + \cdots,$$

ceea ce ne dă pentru energie:

$$\frac{E}{m_0 c^2} = -\frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{(n'+k)^2} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^4}{(n'+k)^4} \left[\frac{n'+k}{k} - \frac{3}{4} \right] + \cdots$$

<u>Sommerfeld</u> socotește că, dată fiind valoarea lui α , pentru Z nu prea mare, spectrele optice pot fi reprezentate, cu o suficient de bună aproximație, oprind seria până la puterea a patra a lui α . Vom introduce și acum, ca și în cazul mișcării nerelativiste pe o elipsă, numărul cuantic total n: n = n' + k. Scriem acum că emisia spectrală a atomului este dată de:

 $h\nu = W_1 - W_2,$

deci avem:

$$\begin{split} \tilde{v} &= \frac{1}{hc} [W_1 - W_2] = \\ &= \frac{1}{hc} \bigg\{ m_0 c^2 \left[\left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right)_{\rm I}^{-1/2} - 1 \right] - m_0 c^2 \left[\left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right)_{\rm II}^{-1/2} - 1 \right] \bigg\} = \\ &= \frac{m_0 c}{h} \left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right)_{\rm I}^{-1/2} - \frac{m_0 c}{h} \left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right)_{\rm II}^{-\frac{1}{2}}, \end{split}$$

însemnând cu I și II valorile parantezelor corespunzând energiilor inițiale și finale W_1 și W_2 .

Este comod și util să introducem și aici, după cum am făcut în cazul mișcării relativiste pe un cerc, constanta lui <u>Rydberg</u>:

$$R = \frac{2\pi^2 e^4}{ch^3} m_0 = \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{m_0 c}{h}$$

și să facem raportul $\frac{\tilde{v}}{R}$. Avem:

$$\frac{\tilde{v}}{\frac{m_0 c}{h}} = [\dots]; \text{ iar } \frac{\tilde{v}}{\frac{1}{2}\alpha^2 \frac{m_0 c}{h}} = \frac{2}{\alpha^2} [\dots];$$

deci:

$$\frac{\tilde{v}}{R} = \frac{2}{\alpha^2} \left[\left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{\left(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}\right)^2} \right)_{\rm I}^{-1/2} - \left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{\left(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}\right)^2} \right)_{\rm II}^{-1/2} \right].$$

Introducând dezvoltările în serie de mai sus, avem, succesiv:

$$\frac{\tilde{\nu}}{R} = \frac{2}{\alpha^2} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{n_1^2} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^4}{n_1^4} \left(\frac{n_1}{k_1} - \frac{3}{4} \right) - \left[-\frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{n_2^2} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^4}{n_2^4} \left(\frac{n_2}{k_2} - \frac{3}{4} \right) \right] \right\} = \frac{1}{\alpha^2} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{n_1^2} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^4}{n_2^4} \left(\frac{n_2}{k_2} - \frac{3}{4} \right) \right\}$$

$$= \left\{ \frac{\mathbb{Z}^2}{n_2^2} + \frac{\alpha^2 \mathbb{Z}^4}{n_2^4} \left(\frac{n_2}{k_2} - \frac{3}{4} \right) - \left[\frac{\mathbb{Z}^2}{n_1^2} + \frac{\alpha^2 \mathbb{Z}^4}{n_1^4} \left(\frac{n_1}{k_1} - \frac{3}{4} \right) \right] \right\},$$

dacă (n_1, k_1) și (n_2, k_2) sunt numerele cuantice (total și azimutal) ale stărilor finale și inițiale. Frecvența emisă \tilde{v} ne apare ca diferența a doi termeni spectroscopici, dați în frecvență, de forma:

$$RZ^{2}\left[\frac{1}{n^{2}}+\frac{\alpha^{2}Z^{2}}{n^{4}}\left(\frac{n}{k}-\frac{3}{4}\right)\right].$$

Relativitatea face ca în loc de a avea termenii de forma $\frac{RZ^2}{n^2}$ avem termeni $\frac{RZ^2}{n^2} + a$, unde a datorită relativității, are o valoare mică (datorită lui α^2):

$$a = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right).$$

(*a*) se numește *termenul de corecție datorat relativității*. Acum termenii spectrali nu depind numai de numărul cuantic total, ci de ambele numere, *n* și *k*. Două elipse de același număr cuantic *n* au energii diferite la excentricități diferite. Sistemul nu mai este degenerat (vom discuta mai precis când vom vorbi de sistemele uni și multiperiodice).

Introducerea relativității ne multiplică termenii spectrali ai atomului. Cum regula selecției pentru k se aplică și aici, înseamnă că pentru un număr cuantic total n vom avea n termeni spectrali, corespunzând celor n valori diferite pentru $k \le n$; (1, 2, 3, ..., n).

Cum termenii de corecție sunt mici, termenii din interiorul aceluiași număr cuantic total n diferă puțin între ei, deci tranzițiile permise între termenii corespunzând stărilor finale și inițiale vor fi foarte apropiate în ceea ce privește \tilde{v} și, deci, λ . Ele nu sunt separabile, pentru elementele hidrogenoide ușoare, decât cu mijloacele spectroscopice cu putere mare de separare. Căpătăm astfel o primă justificare a ceea ce se numește *structura fină a razelor spectrale.*

Discuții și precizări

Termenii spectroscopici ai lui Sommerfeld sunt, după cum am văzut:

$$T_{n_k} = \frac{W_{n_k}}{ch} = -\frac{E_{n_k}}{ch} = \frac{RZ}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) + \dots \right]$$

Să căutăm mai întâi ordinul de mărime al diferențelor dintre termenii spectrali corespunzători unui n dat.

În general, vedem că:

$$\tilde{v}_{n_1} - \tilde{v}_{n_2} = \Delta \tilde{v} = \frac{1}{ch} (W_{n_1} - W_{n_2}) = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right).$$

Cum nivelul n = 1 este simplu, neavând decât posibilitatea 1_1 , să socotim diferența dintre 2_1 și 2_2 :

$$\tilde{\nu}_{2_1} - \tilde{\nu}_{2_2} = \Delta \tilde{\nu} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{2^3} \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2}\right) = \frac{RZ^4}{2^4} \alpha^2.$$

Dat fiind constantele de care ne servim în aceste lecții, calculăm pentru $\Delta \tilde{v}$, în cazul hidrogenului ($R_{\rm H} = 109\ 677,76\ {\rm cm}^{-1}$; $\alpha^2 = 5,32\cdot 10^{-5}$): $\Delta \tilde{v}_{\rm H} = \frac{R_{\rm H}\alpha^2}{2^4} = 0,3653\ {\rm cm}^{-1}$.

În general, pentru un element de număr atomic Z, avem:

$$\Delta \tilde{\nu}_{Z} \sim 0.365 \cdot Z^{4} \text{ cm}^{-1}$$

pentru separarea celor două subnivele corespunzând lui n = 2 (considerăm în primă aproximație R =ct.).

Se obișnuiește a se lua ca unitate de măsură a separărilor relativiste aceea corespunzătoare lui $2_1 - 2_2$ la hidrogen. Separarea scade repede când *n* crește. Astfel, pentru hidrogen:

$$\tilde{\nu}_{3_1} - \tilde{\nu}_{3_2} = \frac{R_{\rm H}\alpha^2}{3^3} \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2}\right) = \frac{R_{\rm H}\alpha^2}{2^3} 2^3 \frac{1}{2} \frac{1}{3^3} = \frac{R_{\rm H}\alpha^2}{2^4} \cdot \frac{2^3}{3^3} = \frac{8}{27} \cdot \Delta \tilde{\nu}_{\rm H}$$

sau pentru:

$$\tilde{\nu}_{3_2} - \tilde{\nu}_{3_3} = \frac{R_{\rm H}\alpha^2}{3^3} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}\right) = \frac{R_{\rm H}\alpha^2}{3^3} \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{R_{\rm H}\alpha^2}{2^4} \frac{2^3}{3^4} = \frac{8}{81} \cdot \Delta \tilde{\nu}_{\rm H}$$

Dacă evaluăm acum corecția care se adaugă la termenul nerelativist $\frac{R}{n^2}$ în cazul seriei lui <u>Balmer</u> (n = 2), vedem iarăși că este foarte mică față de valoarea termenului; astfel, dacă socotim termenul 2₂, vedem că la termenul $\frac{R}{2^2}$ se adaugă $\frac{R\alpha^2}{2^4}\left(1-\frac{3}{4}\right) = \frac{1}{4}\frac{R\alpha^2}{16}$ care, față de $\frac{R}{4}$ este de $\frac{\alpha^2}{16} = \frac{5,32}{16} \cdot 10^{-5} \sim 3,3 \cdot 10^{-6}$ ori mai mic.

În definitiv, în locul nivelului n corespunzător mișcării nerelativiste, ne apar, când aplicăm relativitatea, n subnivele grupate foarte strâns în jurul valorii nerelativiste și astfel ca:

$$n_1 > n_2 > n_3 > \dots > n_n$$

Separarea dintre două nivele consecutive $n_k - n_{k+1}$ scade când k crește.

Dacă vrem să reprezentăm grafic aceste subnivele, nu vom putea să o facem cu precizie dat fiind că separarea lor e mult prea mică față de valoarea medie a termenului. Cu această restricție, se obișnuiește a le pune într-un grafic pentru a avea o evidență ușoară a diferitelor tranziții spectrale. Astfel, pentru hidrogen în clasificarea n_k a nivelelor sale avem un grafic ca în figura 21.

Subnivelele corespunzătoare unui n dat se găsesc practic pe o aceeași orizontală. Acelea corespunzătoare la un același k pe coloana verticală respectivă.

Emisiile spectrale prevăzute de atomul lui Sommerfeld

(clasificarea n_k – vezi figura 21)

Reamintim că pentru Δn nu avem regulă de selecție, așa că și $\Delta n = 0$ este permis. Pentru Δk avem tranziții mai intense când $\Delta k = 1$ și mai puțin intense (probabile) când $\Delta k = -1$.

Seria Lyman

Nivelul de bază este 1_1 (simplu). Nu avem tranziții posibile pe acest nivel decât de pe nivelele cu k = 2, oricare ar fi n. Deci de pe diferitele nivele $2_2, 3_2, 4_2, ..., n_2$, adică acelea care se găsesc desemnate în coloana k = 2, avem tranziții posibile pe nivelul 1_1 . Seria Lyman cu acest model ne apare simplă (fără structură fină).

Seria Balmer

Nivelul de bază (final) este n = 2. El este dublu $(2_1 \text{ şi } 2_2)$; liniile <u>Balmer</u> apar cu structură fină, fiind compuse fiecare din trei linii foarte apropiate. În adevăr: pe nivelul 2_2 avem toate tranzițiile de la n_1 ($\Delta k = -1$) și toate acelea de pe nivelele n_3 , ($\Delta k = +1$). Pe nivelul 2_1 sunt posibile tranzițiile de pe nivelele n_2 ($\Delta k = +1$). În total trei tranziții. Fiecare
linie din seria <u>Balmer</u> are trei componente. Așa de exemplu, linia H_{α} are componentele corespunzând la tranzițiile $(3_1 \rightarrow 2_2)$; $(3_3 \rightarrow 2_2)$; $(3_2 \rightarrow 2_1)$. Dat fiind că nivelele de bază 2_1 și 2_2 sunt mult mai separate decât subnivelele $n_1, n_2, n_3, \ldots, n_n$, pentru n > 2 componentele lui H_{α} sunt mai separate decât acelea corespunzătoare primei linii din seriile următoare. Apoi, cum subnivelele 3_k sunt mai separate ca $4_k, 5_k, \ldots$, componentele H_{β}, H_{γ} etc. sunt și ele mai puțin separate decât acelea ale lui H_{α} . De aceea verificările de control la hidrogen au fost făcute pe H_{α} .

Aspectul, în primă aproximație, al structurii liniilor seriei <u>Balmer</u> este acela al unui dublet. Aceasta vine din faptul că subnivelele, pentru n = 3, 4, 5, ... sunt foarte puțin separate și că, deci, diferența de frecvență dintre componente vine din separarea nivelelor finale $2_1 - 2_2 = 0,365 \text{ cm}^{-1}$. Astfel, tranziția $(3_2 - 2_1)$ apare ca distinctă de cele două tranziții $(3_3 - 2_2)$ și $(3_1 - 2_2)$, acestea două din urmă fiind separate numai cu $(3_3 - 3_1)$, separație mică; ele apar aproape confundate, formând una dintre componentele dubletului, tranziția $2_1 - 2_2$ fiind cea de a doua componentă.

Ca exercițiu, se pot calcula frecvențele celor trei componente; se va observa, astfel, aspectul aparent de dublet al structurii fine pentru liniile <u>Balmer</u>.



Controale experimentale

Înainte de teoria lui <u>Sommerfeld</u> exista o teorie a lui <u>Michelson</u> (Phil.Mag. <u>24</u>, 466 (1887)), care găsește o separare pentru așa-zisele dublete H_{α} și H_{β} având valorile:

$$\Delta \tilde{v}_{H_{\alpha}} = 0.32 \text{ cm}^{-1} \qquad \text{si} \qquad \Delta \tilde{v}_{H_{\beta}} = 0.33 \text{ cm}^{-1}.$$

<u>Sommerfeld</u> dă pentru separarea dubletelor H_{α} , H_{β} și H_{γ} valorile: 0,328; 0,349; 0,357 dat fiind constantele utilizate de el atunci. Controale experimentale au fost făcute, între alții, de <u>Hansen</u> (Ann.d.Phys. <u>78</u>, 558); <u>W. H. Houston</u> (Astroph.Journ. <u>64</u>, 81, (1926)); <u>N. A. Kent</u>, <u>L. B. Taylor</u>, <u>H. Pearson</u> (Phys.Rev. <u>30</u>, 266 (1926)), care dau valori coincizând destul de bine cu valorile teoretice. Astfel, <u>Taylor</u> dă pentru separările de mai sus valorile: 0,318; 0,353; 0,354.

Controlul experimental al structurii fine prevăzute de Sommerfeld

Diferitele tranziții permise de regulile de selecție și de intensitate dau pentru o linie spectrală o compoziție dată care trebuie confruntată cu experiența. Astfel de lucrări au fost făcute de <u>Hansen</u> (Ann.d.Phys. <u>78</u>,598, (1925)) pentru linia H_{α} a hidrogenului, a cărei structură fină a fost urmărită cu lama lui <u>Lummer</u>. Experiențe delicate atât experimental cât și ca interpretare a rezultatelor. <u>Hansen</u> arată, de la început, că în realitate raza H_{α} are o structură mai complicată decât aceea pe care o prevede teoria lui <u>Sommerfeld</u>; în special apare, fără îndoială, o componentă care nu poate fi prevăzută cu ajutorul modelului lui. Tot așa, spectrul de scânteie al heliului a fost urmărit în detaliu de <u>F. Paschen</u> (Ann.d.Phys. <u>50</u>,901, (1916) și Ann.d.Phys. <u>82</u>,689, (1927)).

Seria lui Fowler ($\tilde{v} = 4R_{He}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; n = 4, 5, 6, ...)

Seria lui <u>Fowler</u> are linii într-un domeniu mai ușor de studiat spectroscopic. În special primul termen al seriei este linia 4685,81 Å, intensă, situată în vizibil, deci accesibilă măsurătorilor interferometrice curente. <u>Paschen</u> a ales-o pentru controlul teoriei lui <u>Sommerfeld</u>. Componentele fiind mai separate decât la hidrogen, măsurătorile pot fi făcute mai ușor. Să urmărim, pentru fixarea ideilor, aceste experiențe. Putem avea imaginea teoretică a structurii liniei $\lambda = 4685,81$ Å; $\tilde{v} = 2^2 R_{\text{He}} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$ făcând un grafic așa cum se utilizează curent în spectroscopie. Desemnăm subnivelele corespunzând la n = 3 și n = 4 la o scară cât mai corectă (fig. 22).

Separarea subnivelelor fiind prea mică față de aceea a nivelelor globale 3 și 4, în desen vom pune nivelul 4 la o înălțime arbitrară față de nivelul 3 (pentru o reprezentare la scară, nivelul 3 ar fi la o distanță prea mare, separarea nivelelor fiind mult superioară celei a subnivelelor). În plus, tranzițiile verticale sunt separate între ele cu distanțe egale diferențelor de frecvență dintre ele, astfel încât să putem avea și o imagine a componentelor așa cum le-am obține cu un spectrograf care le-ar devia proporțional cu frecvențele. Subnivelele, în modul în care sunt dsenate, reprezintă separările teoretice, după <u>Sommerfeld</u>, și anume:

Pentru n = 3 avem:

$$3_{1} - 3_{2} \text{ e dat de: } \Delta \tilde{v}_{1,2} = 2^{4} \frac{R_{H} \alpha^{2}}{3^{3}} \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2}\right) = 16 \Delta \tilde{v}_{H} \frac{8}{27} \text{ cm}^{-1}, \qquad \text{cu } \Delta \tilde{v}_{H} = 0,365$$
$$3_{2} - 3_{3} \text{ are o separare: } \Delta \tilde{v}_{2,3} = 2^{4} \frac{R_{H} \alpha^{2}}{3^{3}} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}\right) = 16 \Delta \tilde{v}_{H} \frac{8}{81} \text{ cm}^{-1},$$

deci:

Tot așa, separarea $4_1 - 4_2$ e dată de:

 $\frac{\Delta \tilde{v}_{1,2}}{\Delta \tilde{v}_{2,3}} = \frac{81}{27} \sim 3.$

$$\Delta \tilde{\nu} = 2^4 \frac{R_{\rm H} \alpha^2}{4^3} \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} \right) = 2^3 \frac{R_{\rm H} \alpha^2}{2^6} = \frac{R_{\rm H} \alpha^2}{2^3} = 2 \frac{R_{\rm H} \alpha^2}{2^4} = 2 \Delta \tilde{\nu}_{\rm H}$$

și așa mai departe. Diferența dintre valorile globale ale nivelelor n = 3 și n = 4 este: $RZ^{2}\left(\frac{1}{3^{2}}-\frac{1}{4^{2}}\right)$, deci de aproximativ 3,7 · 10³ ori mai mare ca aceea a separării 3₁ - 3₂. Trăsăturile pline sunt acelea permise $\Delta l = \pm 1$; cele mai intense, $\Delta l = \pm 1$, sunt desemnate mai gros, iar punctat avem notate tranzitiile interzise. Rezultatul experimental al lui Paschen este în foarte multe detalii extrem de concordant cu teoria. Există unele nepotriviri; astfel, tranziția interzisă $4_1 - 3_1$ apare în componența structurii fine, deși ar fi fost de așteptat ca ea să lipsească; tranziția $4_4 - 3_3$ este ceva mai puțin intensă experimental decât tranziția $4_3 - 3_2$, deși ar fi fost de așteptat contrariul (vezi curba microfotometrică).

Aceste mici nepotriviri, complicate cu unele greutăți suplimentare, cum ar fi explicația și comportarea emisiilor spectrale în câmpurile magnetice, rezultatele din magnetismul atomic etc., au cerut adoptarea de noi puncte de vedere în ceea ce privește modelul atomic.



Spinul electronului

În încercarea de a pune ordine în spectrele, de multe ori foarte complicate, ale diferitelor elemente și în dorința de a da niște norme chiar empirice a modului, la prima vedere capricios, după care se comportă emisiile atomilor în câmpurile magnetice (efectul Zeeman), Sommerfeld și Landé mai întâi, Heisenberg, Pauli, Jordan, Hund, Goudsmit după ei, au introdus noțiunea de structură de multipleți a spectrelor și au dat norme de prevăzut si urmărit asa-zisul *efect Zeeman anomal*. Cu mijloacele de atunci de a privi lucrurile, nu se putea ajunge la o înțelegere clară, în special a multipleților și a efectului Zeeman anomal, văzute prin prisma modelelor de atom adoptate. Se ajunsese să se vadă că spectrele atomilor hidrogenoizi sunt de același tip ca acelea ale alcalinelor, adică sunt spectre de *dubleți*; nu se putea însă găsi o justificare unitară și coerentă a acestor rezultate. Însă de prin anul 1925, <u>W. Pauli</u> (Zts.f.Phys. <u>31</u>, 765 (1925)) arătase că structura de multipleți a spectrelor precum și comportarea atomilor respectivi în câmpurile magnetice duc la necesitatea de a admite pentru electron un grad suplimentar de libertate.

Rezultatele găsite de <u>Goudsmit</u> și <u>Uhlenbeck</u> (Physica <u>5</u>, 266 (1925)) pe de o parte, de <u>Slater</u>, pe de alta (<u>I. C. Slater</u> Proc.Nat.Acad.Amer. <u>11</u>, 732 (1925)) a analogiei fundamentale între spectrele de atomi hidrogenoizi și de alcaline³, i-au făcut pe <u>Goudsmit</u> și <u>Uhlenbeck</u> să vadă că acelui grad de libertate întrevăzut pentru electron de către <u>Pauli</u> îi corespunde un *moment cinetic* propriu acestei particule, care ar putea fi imaginat, spuneau ei, ca fiind datorat rotației electronului în jurul unei axe care ar trece prin centrul său de greutate (<u>S. Goudsmit</u> și <u>G. E. Uhlenbeck</u> Physica <u>6</u>, 273 (1926); Naturw. <u>13</u>, 593 (1925); Nature <u>117</u>, 264 (1926); <u>W. Pauli</u> Zts.f.Phys. <u>43</u>, 601 (1927); <u>C. G. Darwin</u> Proc.Roy.Soc. A <u>115</u>, 1(1927); <u>116</u>,227, (1927)). Cu alte cuvinte, *electronului*, în mișcarea sa în jurul nucleului, îi revine, pe lângă momentul cinetic corespunzător mișcării pe traiectoria sa, un moment cinetic suplimentar, un moment cinetic datorat gradului nou de libertate admis și pe care îl concretizăm prin imaginarea unei rotații în jurul său însuși (ceva analog cu mișcarea Pământului în jurul său și în jurul Soarelui).

Având un nou grad de libertate, trebuie să cuantificăm și impulsul corespunzător, așa cum o cere metoda generală de lucru adoptată în mecanicile cuantice. <u>Goudsmit</u> și <u>Uhlenbeck</u> spun: fie $\vec{S} = \vec{s} \cdot \frac{h}{2\pi}$ valoarea cuantică a momentului cinetic al electronului; el trebuie să fie măsurat cu aceeași unitate de măsură, $\frac{h}{2\pi}$, ca și celelalte momente cinetice.

Această idee s-a arătat extrem de fructuoasă, ea dând posibilitatea unei explicații coerente în comportarea spectrelor de multipleți, în emisiile atomilor în câmpuri magnetice și electrice, a adus explicații și prevederi mai corecte și conforme cu experiența acolo unde modelele precedente erau neputincioase.

A apărut însă un fapt surprinzător atunci: că, pentru a avea o reprezentare corectă a fenomenelor spectrale, trebuie să admitem că vectorul cuantic \vec{S} are un modul $|\vec{s}| = \frac{1}{2}$. Era prima oară când s-a simțit nevoia introducerii unui număr cuantic fracționar. În mecanicile ondulatorii, acest număr cuantic se introduce în mod natural și apare ca un rezultat normal de calcul corect al mișcării generale a electronului, prin metodele mecanicilor cuantice și ținând seama de relativitate (<u>P. A. M. Dirac</u> Proc.Soc.A. <u>117</u>, 610; <u>118</u>, 351 (1928)). Introducerea acestui nou număr cuantic ar fi fost înțeleasă mai sugestiv dacă am fi făcut-o cu ocazia studiului spectrelor alcaline. Facem acest lucru de pe acum numai pentru motive de sistematizare a expunerii.

Consecințe generale ale admiterii spinului electronului

Totul pare să arate până acum că toți electronii, oricare ar fi situația lor, posedă un același moment cinetic de rotație, \vec{S} , $|\vec{S}| = \frac{h}{2\pi}$, invariabil și care apare, deci, ca un atribut propriu electronului, la fel ca sarcina sa electrică, de exemplu. Afirmația e susținută de marele număr de explicații coerente și conforme cu experiența obținute când se ține seama de acest moment cinetic, cu care electronul intervine în diferitele situații în care îl găsim. Momentul cinetic de rotație al electronului a căpătat numele de *spin*. Existența acestui

³ Notă: istoricul acesta va fi mai bine înțeles după ce vom defini *noțiunea de multipleți* și vom cunoaște *efectul <u>Zeeman</u>.*

moment cinetic de rotație atrage după sine existența unui magnetism propriu al electronului. Electronul trebuie să se comporte ca un mic magnet, să posede un moment magnetic.

Experiența ne permite să determinăm acest moment magnetic, după cum vom vedea mai târziu; el are valoarea $\vec{\mu}_e = 2\vec{s} \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2m_0c}$. Necunoscând structura intimă a electronului nu s-a putut prevedea teoretic valoarea acestui moment magnetic, după cum nu s-a putut prevedea teoretic nici valoarea momentului cinetic de rotație propriu; valoarea $\vec{s} \cdot \frac{h}{2\pi}$ e scoasă tot din rezultatele experimentale.

Anticipare asupra unor rezultate din mecanicile ondulatorii

Pentru înțelegerea și evaluarea corectă a fenomenelor care urmează a fi expuse acum, e nevoie să admitem unele rezultate din mecanica ondulatorie, rezultate care își vor găsi explicația lor precisă atunci când vom expune metodele acestei discipline. Am văzut deja că, pentru *motive practice*, vom înlocui numărul cuantic *k* prin *l*, legat de *k* prin relația: l + 1 = k.

De aici înainte, vom exprima momentul cinetic de rotație al electronului pe traiectoria sa prin numărul cuantic *l*. Vom scrie, deci:

$$\vec{p}_{\theta} = \vec{l} \cdot \frac{h}{2\pi}.$$

Mecanica ondulatorie arată că valoarea exactă a modulului lui p_{θ} este:

$$|\vec{p}_{\theta}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}.$$

Pentru moment, admitem acest lucru fără a-l demonstra. Acest rezultat ne spune că trebuie să admitem pentru vectorul \vec{l} , așa cum s-a introdus în mecanicile cuantice clasice, de care ne servim acum, și următoarea proprietate: $\vec{l}^2 = l(l + 1)$. Deci, în calculele noastre vom înlocui pe l^2 cu l(l + 1), adică $l = \sqrt{l(l + 1)}$. Mecanicile ondulatorii arată că acest lucru este general pentru toți vectorii utilizați în cuantificările momentelor cinetice. Vom avea, deci, și în cazul momentului mecanic al electronului, $\vec{s} \cdot \frac{h}{2\pi}$, un modul

$$|\vec{s}| \cdot \frac{h}{2\pi} = \sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{h}{2\pi},$$

căci $s = \frac{1}{2}$. Aceasta pentru că $(\vec{s})^2 = s(s + 1)$, deci s^2 va trebui înlocuit cu s(s + 1) și s cu $\sqrt{s(s + 1)}$.

În definitiv, *electronul* cu care vom lucra de aici înainte are următoarele caracteristici:

sarcina electrică:
$$e_{-} = -4,803 \cdot 10^{-10}$$
 u. e. s. $= 1,602 \cdot 10^{-20}$ u. e. m.

sarcina specifică:
$$\frac{e^{-}}{m_o} = -5,273 \cdot 10^{17} \frac{\text{u.e.s.}}{\text{g}} = 1,759 \cdot 10^7 \frac{\text{u.e.m.}}{\text{g}}$$

masa în repaus: $m_0^e = 0,9108 \cdot 10^{-27}$ g

greutatea atomică: $N \cdot m_0^e = 5,487 \cdot 10^{-10}$ g

momentul cinetic (spinul):
$$\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} = 0.9133 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}$$

momentul magnetic:
$$\mu_e = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{m_0 c} = 0,9133 \cdot 10^{-27} \times 1,759 \cdot 10^7$$

= 1,6065 \cdot 10^{-20} erg \cdot gauss^{-1}.

Urmează acum să examinăm cum se prezintă modelul nostru atomic dat fiind proprietatea nouă, admisă pentru electron, aceea că el posedă un spin.

Model de atom hidrogenoid ținând seama de spinul electronului

(Modelul vectorial)

Trebuie să ajungem la ceea ce ne interesează în primul rând, la energia traiectoriei, adică la acea cantitate care ne pune în contact direct cu experiența prin intermediul postulatului al II-lea al lui <u>Bohr</u>. Există, desigur, o interacție între spinul electronului și mișcarea sa pe orbită, interacție care va aduce un factor nou în evaluarea energiei totale a electronului pe o orbită cuantică dată.

Mai întâi, observăm că în evaluarea momentului cinetic (a momentului unghiular) al electronului pe orbita sa trebuie să ținem seama de momentul cinetic propriu al electronului, de spinul său.

E normal și conform legilor de mecanică să spunem că atomul nostru posedă un moment unghiular total dat de suma vectorială a celor două momente care caracterizează mișcarea electronului. Acest moment unghiular total va fi $\vec{l} + \vec{s}$, unde \vec{l} și \vec{s} au drept module pe $\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$ și $\frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1)}$ (dat fiind rezultatele mecanicii ondulatorii) sau $l \cdot \frac{h}{2\pi}$ și $s \cdot \frac{h}{2\pi}$ (dat fiind mecanicile cuantice de care ne servim acum).

Pentru a evita orice confuzie, precizăm că unitatea de măsură pentru numerele cuantice este $\frac{h}{2\pi}$, deci un vector \vec{l} oarecare reprezintă un vector cu un modul $l\frac{h}{2\pi}$. Atâta vreme cât nu vom avea de făcut considerații care să țină seama, în mod precis, de modulul vectorului cuantic, vom lucra ca și cum modulul lui este $|\vec{l}| = l \cdot \frac{h}{2\pi}$. Vom înlocui l^2 prin l(l + 1), de exemplu, de câte ori vom avea de făcut o evaluare scalară precisă în care intervine modulul.

Se obișnuiește a se nota cu \vec{j} vectorul sumă care reprezintă momentul cinetic total al atomului. Deci: $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Bineînțeles, vectorul \vec{j} are modulul $j \cdot \frac{h}{2\pi}$ (respectiv, $\frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1)}$). Vectorul \vec{j} este funcție de poziția relativă a vectorilor \vec{l} și \vec{s} . O judecată elementară ne arată care ar fi orientarea vectorului \vec{s} față de \vec{l} . Să judecăm mai întâi cu mijloacele mecanicilor cuantice clasice: fie o traiectorie cuantică oarecare a electronului nostru. Neținând seama de spin, traiectoria este astfel încât momentul său cinetic să fie $\vec{p}_{\theta} = \vec{l}$ (adică $p_{\theta} = l \cdot \frac{h}{2\pi}$). Vectorul \vec{l} este un vector normal traiectoriei. Orientarea sa în spațiu și modulul său determină complet traiectoria respectivă. Mai știm că orientarea lui \vec{l} în spațiu nu este oarecare, ci e fixată de regulile cuantificării în spațiu. Vârful vectorului \vec{l} se găsește în orice punct de pe un cerc normal pe Oz cu centrul în M (desemnat punctat pe figura 23) dacă OM este un număr întreg de m_l (Oz este direcția privilegiată față de care se fixează orientarea cuantificată a lui \vec{l}).

Dar, pentru moment, nu ținem seama de poziția relativă a lui \vec{l} față de Oz. Fie, deci, \vec{l} vectorul care reprezintă o traiectorie permisă în atomul nostru. Care este poziția lui \vec{s} față de \vec{l} ?

O judecată elementară ne arată că vectorul \vec{s} nu poate fi așezat în spațiu decât paralel sau antiparalel cu vectorul \vec{l} . Într-adevăr, am admis – și experiența o arată, după cum vom

vedea mai târziu – că, datorită spinului său, electronul posedă un moment magnetic $\vec{\mu}_s$. Orientarea lui $\vec{\mu}_s$ nu poate fi oarecare față de planul traiectoriei. În adevăr, momentul magnetic $\vec{\mu}_s$ al electronului ne face să ne gândim la un alt moment magnetic, pe care să-l numim $\vec{\mu}_l$, care apare prin mișcarea sarcinii electrice în jurul nucleului. Acest moment magnetic datorat mișcării electronului pe orbita sa – și pe care să-l numim *moment magnetic orbital* – se poate prevedea teoretic și este confirmat experimental, după cum vom vedea mai târziu. Acest moment magnetic orbital este caracterizat printr-un vector $\vec{\mu}_l$ paralel cu \vec{l} . Electronul, care este un mic magneti de moment $\vec{\mu}_s$, evolueaza deci în câmpul magnetic creat de însăși mișcarea sa pe orbită. Orientarea sa nu poate fi deci oarecare, ci trebuie să fie astfel încât energia sa în câmpul magnetic orbital să fie minimă. $\vec{\mu}_s$ nu poate fi decât paralel cu \vec{l} . În aceste condiții, vectorul $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ este un vector paralel cu \vec{l} . Aceasta ne mai arată că modulul lui \vec{j} este reprezentat printr-un număr impar de $\frac{1}{2}$.



În figura 24 avem cele două mijloace prin care s-ar cupla vectorii \vec{l} și \vec{s} în cadrul mecanicilor cuantice clasice. j se numește *număr cuantic total*, pentru că reprezintă momentul unghiular total al atomului nostru; el este modulul unui vector \vec{j} normal traiectoriei electronului, ținând seama că unitatea de măsură a vectorilor cuantici este \hbar .

Justețea acestor afirmații este verificată de experiență, după cum vom vedea în cele ce urmează.

Necesitatea de a adapta rezultatele mecanicilor cuantice la acelea ale mecanicilor ondulatorii a făcut să se modifice puțin această primă imagine vectorială a atomilor. Într-adevăr, pentru expresiile \vec{l}^2 , \vec{s}^2 , \vec{j}^2 trebuie să întrebuințăm în calculele noastre $l(l + 1)\hbar^2$, $s(s + 1)\hbar^2$, $j(j + 1)\hbar^2$ în loc de $l^2\hbar^2$, $\vec{s}^2\hbar^2$, $j^2\hbar^2$ dacă vrem să ne punem în acord cu rezultatele din mecanicile cuantice noi. Trebuie să admitem că orientarea relativă a vectorilor este în realitate alta decât cea admisă mai înainte, și anume, aceasta trebuie să fie astfel încât modulele vectorilor să poată avea valorile cerute de mecanicile ondulatorii. Când spunem $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ avem și condiția ca $|\vec{j}|$ să fie un multiplu oarecare impar de 1/2, adică j nu poate fi decât $l + \frac{1}{2}$ sau $l - \frac{1}{2}$, iar în cazul când l = 0, $j = \frac{1}{2}$ (valoarea $-\frac{1}{2}$ o

excludem, ea neavând vreun sens). Aceste două puncte de vedere ar putea părea cel puțin curioase.

Imaginăm un model vectorial (să-l numim clasic) care ne permite să prevedem și să dăm un sens numărului cuantic suplimentar *j*, a cărui necesitate apăruse deja când se proceda complet empiric la sistematizarea de spectre.

Mecanica ondulatorie lucrează și ea tot cu numerele cuantice l, s și j justificate în modelul vectorial clasic. Ele însă arată că necesități de calcul cer ca modulele vectorilor să fie $\sqrt{l(l+1)}$... în loc de l ... Modulele din mecanica ondulatorie se calculează cu valorile l, s, j deduse din modelul vectorial clasic. Aceste module nu permit să mai avem paralelismul între l și s respectiv, j, când j este fracționar. Luăm atunci ca bune rezultatele din mecanica ondulatorie, perfecționăm modelul nostru vectorial introducând între \vec{l} și \vec{s} unghiul cerut de rezultatele noi și căutăm să tragem maximum de profit din acest nou model.

Practica arată că nu greșim procedând astfel. Experiența ne aduce o serie de confirmări strălucite ale interpretărilor pe care le putem obține din acest instrument de lucru care este *atomul vectorial*.

Unele precizări teoretice care urmează și justificările experimentale ce vor fi date vor arăta cum și până unde modelul vectorial ne permite să urmărim manifestări ale atomului (spectrele magnetice, magneto-optice etc.).



Momentul magnetic orbital

Vom urmări mai bine interacția spinului cu mișcarea pe orbită a electronului dacă avem prezentă în minte și noțiunea de magnetism atomic, așa cum apare ea din modelul atomic <u>Bohr-Sommerfeld</u>.

Mai întâi, o precizare în legătură cu cuantificarea în spațiu. Am văzut, cu ocazia studiului mișcării generale pe o elipsă, că sunt permise acele orientări în spațiu ale planelor traiectoriilor pentru care proiecția vectorului \vec{l} după o direcție privilegiată are o lungime reprezentată printr-un număr întreg *m* de unități de măsură $\frac{h}{2\pi}$.

Introducând spinul, momentul unghiular total al electronului pe traiectoria sa e dat de numărul cuantic total sau, cum se mai numește, numărul cuantic interior \vec{j} , dat de $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$.

Care este în cazul acesta regula de cuantificare în spațiu? Teoretic trebuie să admitem că fixăm orientarea traiectoriei în spațiu cu ajutorul momentului cinetic total \vec{j} . Prin analogie, vom spune că sunt posibile acele poziții pentru care proiecțiile lui \vec{j} pe direcția privilegiată sunt caracterizate prin numărul cuantic întreg m. Ar trebui să avem și aici (2j + 1) poziții posibile:

$$-j; (-j+1); \dots; -3; -2; -1; 0; 1; 2;^{j} 3; \dots; j. \qquad -j \le m \le j$$

Experiența confirmă că, într-adevăr, trebuie să urmărim cuantificarea cu ajutorul lui \vec{j} (fie că studiem direct magnetismul atomic, fie că urmărim comportarea unui atom într-un câmp magnetic exterior, așa cum vom vedea în lecțiile următoare). Tot experiența cere însă și o excepție de la regulă și anume: când $|\vec{j}|$ este fracționar (un număr impar de ½), este exclusă orientarea care duce la m = 0. Vectorul \vec{j} nu poate face un unghi de 90° cu direcția privilegiată. Astfel, pentru $j = \frac{1}{2}$, vectorul \vec{j} se așază paralel sau antiparalel cu direcția privilegiată; avem cele două proiecții posibile ale lui j după Oz ($2j + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$). Pentru $j = \frac{3}{2}$, proiecțiile sunt: $\pm \frac{1}{2}$ și $\pm \frac{3}{2}$, deci patru proiecții ($2j + 1 = 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$) (v. fig. 25).



 \vec{j} face cu *Oz* unghiurile α date de:

$$\frac{3}{2}\cos\alpha = \pm \frac{1}{2}; \quad \cos\alpha = \pm \frac{1}{3} \quad \text{si} \quad \frac{3}{2}\cos\alpha = \pm \frac{3}{2}; \quad \cos\alpha = \pm 1.$$

Tot astfel, pentru $j = \frac{5}{2}$ avem şase proiecții: $(2 \cdot \frac{5}{2} + 1 = 6)$: $\pm \frac{1}{2}$; $\pm \frac{3}{2}$; $\frac{5}{2}$. *j* face acum cu *Oz* unghiurile α , astfel încât: $\cos \alpha = \pm \frac{1}{5}$; $\cos \alpha = \pm \frac{3}{5}$; $\cos \alpha = \pm 1$. În definitiv, proiecțiile după *Oz* sunt în așa fel încât diferența dintre două proiecții consecutive să fie întotdeauna o unitate. Magnetismul atomic ne permite să urmărim direct condițiile de cuantificare în spațiu.

Modelul atomic ne sugerează modul cum trebuie privită manifestarea magnetică a unui atom.

Un electron care parcurge traiectoria sa realizează un curent de convecție. Legile electromagnetismului arată că acestui curent îi corespunde un moment magnetic $\vec{\mu}$. Fie deci un electron care parcurge o conică ce se caracterizează prin impulsul:

$$\vec{p} = m \cdot \vec{\rho} \times \dot{\vec{\rho}} = 2m\vec{s},$$

unde $|\vec{s}|$ este suprafața descrisă în unitatea de timp (fig. 26). Dacă τ este timpul în care raza vectoare mătură suprafața *A* închisă de conică, avem $\tau \cdot s = A$.



Ne reamintim de teoria dubleților magnetici ai lui <u>Ampère</u> (foițe magnetice). Prin definiție, puterea unui dublet este:

$$U = \frac{\mu}{A}$$
.

Tot prin definiție, curentul electric care parcurge conturul suprafeței *A* și are valoarea $i_{u.e.s.} = cU$ sau $i_{u.e.m.} = U$ produce, la o distanță mare față de dimensiunile suprafeței, un câmp magnetic echivalent cu acela al unui magnet de moment magnetic μ . Deci:

$$\mu = i_{u.e.s.} \frac{A}{c}$$

Curentul *i* este cantitatea de electricitate care trece în timp de o secundă printr-o secțiune a curentului. Dar sarcina elementară *e* parcurge conturul de suprafață *A* în τ secunde; într-o secundă va executa deci $\frac{1}{\tau}$ parcurgeri complete (tururi); sarcina elementară trece de $\frac{1}{\tau}$ ori printr-o secțiune a curentului; curentul *i*_{u.e.s.} va fi dat de: $i_{u.e.s.} = \frac{e_{u.e.s.}}{\tau}$, deci:

$$\mu = \frac{e_{\text{u.e.s.}}}{c} \cdot \frac{A}{\tau} =$$

Cum avem $s = \frac{|\vec{p}|}{2m} = \frac{p}{2m}$, rezultă: $\vec{\mu} = \frac{1}{c} \cdot \frac{e}{2m} \cdot \vec{p}$.

Dar, în absența spinului, $\vec{p} = \vec{l}\hbar$, deci:

$$\vec{\mu} = \frac{1}{c} \cdot \frac{e_{\text{u.e.s.}}}{2m} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{l} = \frac{1}{c} \cdot \frac{e_{\text{u.e.s.}}}{m} \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot \vec{l} = \frac{e_{\text{u.e.m.}}}{m} \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot \vec{l} = \vec{\mu}_l$$

(am notat $\vec{\mu}_l$ ca să ne reamintim că această cantitate este condiționată de mișcarea electronului pe traiectoria sa, deci de numărul cuantic azimutal; $\vec{\mu}_l$ este versorul lui \vec{l}).

 $\vec{\mu}_l$ ne apare ca o unitate elementară de magnetism, o cuantă elementară de magnetism atomic. Valoarea calculată este:

$$\mu_l = 0.9275 \cdot 10^{-20}$$
 gauss \cdot cm.

Unitatea de magnetism atomic a fost numită *magneton*. Se obișnuiește să se raporteze unitatea de magnetism la un atom-gram; unitatea definită astfel se numește *magnetonul lui* <u>Bohr</u>:

$$M_B = N \cdot 0,9275 \cdot 10^{-20} = 6,024 \cdot 10^{23} \cdot 0,9275 \cdot 10^{-20} = 5587,2 \text{ gauss} \cdot \text{cm/mol.}$$

Dacă raportăm momentul magnetic orbital la momentul cinetic al electronului pe traiectoria sa obținem:

$$\frac{\mu_l}{p_l} = \frac{\frac{h}{2\pi} \frac{e}{2m_0} l}{\frac{h}{2\pi} l} = \frac{e}{2m_0}; \qquad \frac{\mu_l}{p_l} = \frac{e}{2m_0}c$$

unde e este în u.e.s.

În fine, valoarea corectă a momentului magnetic pentru o traiectorie de număr cuantic l este:

$$\vec{\mu}_l = \sqrt{1(l+1)} \cdot \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{u}_l.$$

Intervenția spinului. Momentul magnetic al electronului

În cazul când orbita e caracterizată printr-un moment cinetic de rotație total $\vec{j} \cdot \frac{h}{2\pi} = \vec{p}$, momentul magnetic respectiv va fi:

$$\vec{\mu}_j = \frac{e}{2m_0}\vec{p} = \frac{e}{2m_0}\cdot\frac{h}{2\pi}\cdot\vec{j}.$$

Când consideram numai momentul cinetic de rotație al traiectoriei, $p_{\theta} = p = \text{ct.}$, traiectoria era caracterizată printr-un vector $\vec{l} = l\vec{u}_l$, constant în valoare și direcție. Când ținem seama și de momentul cinetic de rotație propriu al alectonului, în caracterizarea traiectoriei intervine și vectorul cuantic $\vec{s} = s\vec{\sigma} \cdot \frac{h}{2\pi}$ ($\vec{\sigma}$ fiind versorul lui \vec{s} și $s = \frac{1}{2}$; sistematica spectrelor, în special aceea a componentelor <u>Zeeman</u>, cere ca *s* să fie un număr cuantic fracționar de valoare $\frac{1}{2}$).

Traiectoria e reprezentată printr-un vector \vec{j} sumă a vectorilor \vec{l} și \vec{s} ; $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ este constant în modul și direcție și caracterizează traiectoria. $\vec{j} = j\vec{u}_j$, unde \vec{u}_j este versorul lui \vec{j} , iar \vec{j} ia numele de *număr cuantic total* sau *interior* (după denumirea introdusă de <u>Sommerfeld</u>).

Momentului cinetic \vec{s} al electronului trebuie să-i corespundă un moment magnetic $\vec{\mu}_l$ propriu pentru electron. Acest moment magnetic nu poate fi însă prevăzut teoretic deoarece nu știm nimic încă asupra structurii intime a electronului. $\vec{\mu}_l$ poate fi însă măsurat direct prin experiențe gen <u>Stern</u> și <u>Gerlach</u> (vezi capitolul cu partea experimentală respectivă), urmărind deviația într-un câmp magnetic neuniform a unui fascicul filiform de atomi neutri cum ar fi hidrogenul. Într-adevăr, un atom ca hidrogenul (sau ca Ag, de exemplu, cum vom vedea mai târziu) fiind în starea fundamentală are drept număr principal n = 1, deci l = k - 1 = 0; aceasta înseamnă că $\vec{l} = 0$, deci că momentul cinetic total al traiectoriei este:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} = 0 + \vec{s} = \vec{s} = \vec{s} \vec{\sigma} = \frac{1}{2}\vec{\sigma}.$$

Făcându-se determinări de magnetism atomic pentru un astfel de atom se găsește un moment magnetic $\mu \vec{j} = \mu \vec{s} = \mu \frac{1}{2} \vec{\sigma}$, având tocmai valoarea magnetonului. Se determină astfel momentul magnetic al electronului (magnetismul găsit nu poate fi atribuit decât electronului deoarece $\vec{\mu}_l = 0$, căci $\vec{l} = 0$), a cărei valoare este $\frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2m_0}$.

Trebuie deci să avem: $\mu_s \vec{s} = \mu_s \cdot \frac{1}{2} \vec{\sigma} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2m_0} \vec{\sigma}$, deci:

$$\mu_s = 2\frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2m_0} = 2\mu_B.$$

Electronul reprezintă deci un mic magnet, cu un moment magnetic egal cu de două ori magnetonul lui <u>Bohr</u> (unitatea de magnetism atomic datorat mișcării electronului pe traiectorie).

Dacă socotim acum raportul dintre momentul magnetic al electronului și momentul său de rotație (momentul mecanic), avem:

$$\vec{\mu}_s = 2\mu_l \cdot \vec{s} = 2\mu_l \cdot \frac{1}{2}\vec{\sigma}$$
, deci $\mu_s = \mu_l$,

deducem pentru raportul nostru:

$$\frac{\mu_s}{p_s} = \frac{\frac{h}{2\pi} \frac{e}{2m_0}}{\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}} = \frac{e}{m_0}, \text{ deci } \frac{\mu_s}{p_s} = \frac{e_{\text{u.e.s.}}}{m_0 c}.$$

Rezultă faptul important că:

$$2\frac{\mu_l}{p_l} = \frac{\mu_s}{p_s} \text{ si } 2\frac{\mu_l}{l} = \frac{\mu_s}{s},$$

adică: raportul dintre momentul magnetic și cel mecanic pentru electron este de două ori mai mare ca raportul dintre momentul magnetic și cel mecanic corespunzător orbitei.

Aceasta duce la o consecință foarte importantă (care dă cheia, cum vom vedea mai târziu, pentru o explicație excelentă a efectului <u>Zeeman</u> în general), anume că direcția momentului magnetic total nu coincide cu aceea a momentului mecanic total al orbitei (direcție reprezentată prin vectorul \vec{j}). În adevăr, fie *Ox*, *Oy*, direcțiile vectorilor \vec{l} și \vec{s} .

Notă: Nu facem însă nici o supoziție asupra unghiului făcut de aceste direcții, afară de aceea că nu este 0° sau 180°. Sunt motive date de mecanica ondulatorie care cer să admitem că acest unghi este diferit de 0 când \vec{s} este diferit de 0 și este fracționar. În cazul așa-ziselor modele vectoriale ale atomilor posedând mai mulți electroni, se poate prezenta cazul ca \vec{s} să fie 0 sau nefracționar. Vom discuta acest lucru la timpul său. În orice caz, pentru hidrogen și atomii hidrogenoizi pe care îi cunoaștem deja, \vec{s} are un modul fracționar, $|\vec{s}|^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$ și vectorii \vec{l} și \vec{s} fac un unghi între ei.

Acestea fiind zise, să reprezentăm într-un grafic (fig. 27) vectorii \vec{l} și \vec{s} și momentele magnetice respective $\vec{\mu}_l$ și $\vec{\mu}_s$.



Fie

$$l = 1$$
, deci $\vec{l} = 1 \cdot \vec{u}_l$ și $\vec{\mu}_l = \frac{eh}{4\pi mc} \vec{l} = \frac{eh}{4\pi mc} \vec{u} \cdot l$

$$s = \frac{1}{2}$$
, deci $\vec{s} = \frac{1}{2}\vec{\sigma}$ și $\vec{\mu}_s = 2\frac{eh}{4\pi mc} \cdot \vec{s}$

(așa ca $2\frac{eh}{4\pi mc} \cdot \frac{1}{2}\vec{\sigma}$ să dea, pentru momentul magnetic al electronului, un magneton). Fie Oxși Oy direcțiile pentru \vec{l} și \vec{s} . Marcăm vectorii \vec{l} și \vec{s} la o scară. Desenăm vectorul μ_l la o scară astfel ca lungimea sa să fie de trei ori aceea a lui \vec{l} . La aceeași scară, vectorul $\vec{\mu}_s$ trebuie să aibă o lungime de $2 \cdot 3$ ori aceea a lui \vec{s} (căci $2\frac{\mu_l}{l} = \frac{\mu_s}{s}$). În aceste condiții, vectorul rezultant \vec{M} , care este momentul magnetic total al atomului, nu poate coincide cu

Şİ

vectorul \vec{j} . Relația pe care o scrisesem $\vec{\mu}_j = \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{j}$ nu este corectă. Ea nu ar fi exactă decât în cazul când \vec{l} și \vec{s} ar fi paraleli. Corect scris este, deci:

$$\vec{M} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{l} + 2\frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{s},$$

relație valabilă fie că \vec{l} și \vec{s} sunt paraleli, fie că nu. Faptul că \vec{M} nu coincide cu \vec{j} , în cazul că \vec{l} și \vec{j} nu sunt paraleli, duce la consecințe foarte importante și utile în interpretarea comportării atomului, în special în câmpuri magnetice exterioare, precum și în evaluarea energiilor traiectoriilor.

Rotația Larmor

În cele ce urmează vom avea de calculat energia unui magnet într-un câmp magnetic. Acest lucru se face ușor cu ajutorul unui procedeu de calcul introdus de <u>Larmor</u>.

Dăm mai jos o demonstrație pentru aceia care nu cunosc acest procedeu.

Expunere elementară:

Considerăm un sistem de coordonate x_1 , y_1 , z_1 . Fie, de exemplu, un electron de sarcină specifică $\frac{e}{m_0}$, care se mișcă sub influența unui sistem de forțe, de rezultantă $\vec{F_1}$. Ecuațiile miscării sunt:

$$F_{1_{x_{1}}} = \frac{d}{dt}(m_{0}\dot{x}_{1}) = m_{0}\ddot{x}_{1}$$

$$F_{1_{y_{1}}} = \frac{d}{dt}(m_{0}\dot{y}_{1}) = m_{0}\ddot{y}_{1}$$

$$F_{1_{z_{1}}} = \frac{d}{dt}(m_{0}\dot{z}_{1}) = m_{0}\ddot{z}_{1}$$
(1)

Sistemul (1) ne permite să determinăm mișcarea particulei față de axele sale x_1, y_1, z_1 și sub influența forțelor $\vec{F_1}$. Presupunem acum că aplicăm un câmp magnetic *H*, uniform, în spațiul în care evoluează electronul sau, în general, particula noastră de sarcină specifică $\frac{e}{m_0}$. Câmpul magnetic introduce niște forțe magnetice suplimentare, $\vec{F_2}$, care vor schimba forma traiectoriei.



Este vorba de a găsi un mijloc simplu și general de a calcula traiectoria în câmpul magnetic în funcție de aceea care are loc în absența câmpului. Forțele magnetice sunt de forma: $\vec{F}_2 = -e\vec{v} \times \vec{H}$. Pentru simplificare admitem că \vec{H} este paralel cu axa Oz ($H_x = H_y = 0$; $H_z = H$). Proiecțiile forței magnetice sunt:

$$F_{2_x} = -e(v_y H_z - v_z H_y);$$

$$F_{2y} = -e(v_{z}H_{x} - v_{x}H_{z});$$

$$F_{2z} = -e(v_{x}H_{y} - v_{y}H_{x})$$

şi, cum $H_x = H_y = 0$,

$$F_{2_{x_1}} = -e\dot{y}_1H; \quad F_{2_{y_1}} = +e\dot{x}_1H; \quad F_{2_{z_1}} = 0.$$

Forțele totale care lucrează asupra particulei: $\vec{f} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2$ au drept proiecție:

$$f_{x_{1}} = m_{0}\ddot{x}_{1} - e\dot{y}_{1}H$$

$$f_{y_{1}} = m_{0}\ddot{y}_{1} + e\dot{x}_{1}H$$

$$f_{z_{1}} = m_{0}\ddot{z}_{1}$$
(2)

Ecuațiile (2) ne dau noua traiectorie. Putem însă, printr-un artificiu indicat de <u>Larmor</u>, să explicăm mai bine efectul câmpului magnetic.

Fie încă un sistem de coordonate (x, y, z) având aceeași origine O și aceeași axă z cu sistemul inițial x_1, y_1, z_1 . Presupunem că sistemul xOy se rotește în jurul lui Oz cu o viteză unghiulară constantă $\dot{\psi}$ ($\dot{\psi} =$ ct.).

Ne propunem să găsim expresia accelerației în sistemul x_1, y_1, z_1 în funcție de coordonatele mobilului față de sistemul în rotație (x, y, z). Mai întâi: $z_1 = z$.



Proiectăm conturul *OaA* pe x_1 și y_1 , găsim relația instantanee între coordonatele (x_1, y_1) și (x, y). Avem:

$$x_1 = x\cos\psi - y\sin\psi \tag{3'}$$

$$y_1 = x \sin \psi + y \cos \psi \tag{3"}$$

Să găsim, de exemplu, expresia accelerației după y_1 ; avem deci nevoie de \ddot{y}_1 . Vom deriva de două ori expresia (3''). Obținem, succesiv:

$$\dot{y}_1 = \dot{x}\sin\psi + x\cos\psi\psi + \dot{y}\cos\psi - y\sin\psi\psi \qquad (4)$$

$$\ddot{y}_1 = \ddot{x}\sin\psi + 2\dot{x}\dot{\psi}\cos\psi - x\dot{\psi}^2\sin\psi + \ddot{y}\cos\psi - 2\dot{y}\dot{\psi}\sin\psi - y\dot{\psi}^2\cos\psi \qquad (5)$$

(5) reprezintă accelerația adevărată după *Oy*, în funcție de coordonatele (x, y) și $\dot{\psi}$. Invers, putem cu ajutorul unor valori speciale pentru ψ să găsim expresia accelerației după *Ox* și *Oy*. Astfel, dacă $\psi = 0$, *Oy*₁ se confundă cu *Oy* și deci, în acel moment $\ddot{y}_1 = \ddot{y}$. Făcând $\psi = 0$ în expresia (5), avem accelerația după *Oy*₁ care este egală cu aceea după *Oy*:

$$\ddot{y}_1 = \ddot{y} - y\dot{\psi}^2 + 2\dot{x}\dot{\psi} = \text{accelerația după } Oy.$$
(6)

Apoi, pentru $\psi = \frac{\pi}{2}$, Oy_1 se confundă cu Ox; obținem astfel accelerația după Ox. Atunci:

$$\ddot{y}_1 = \ddot{x} - \dot{\psi}^2 x - 2\dot{y}\dot{\psi} = \text{accelerația după } Ox.$$
(7)

Relațiile (6) și (7) ne dau expresia accelerației pe axele Oy_1 și Ox_1 , în funcție de un sistem rectangular de coordonate (*x*, *y*), în rotație cu o viteză uniformă $\dot{\psi}$, în jurul unei axe *Oz*, normală planului *xOy* și trecând prin *O*.

Accelerația după Ox și Oy, care ar fi fost \ddot{x} și \ddot{y} dacă axele ar fi fost în repaus, devine:

$$\ddot{x} - \dot{\psi}^2 x - 2\dot{y}\dot{\psi}$$
$$\ddot{y} - y\dot{\psi}^2 + 2\dot{y}\dot{\psi}$$

când axele se rotesc.

Acestea fiind, să scriem ecuațiile mișcării particulei sub influența forțelor $\vec{F_1}$, (deci în absența lui *H*), raportate la axele *xOy* în rotație. Avem:

$$F_{1_{x}} = m_{0}(\ddot{x} - \dot{\psi}^{2}x - 2\dot{y}\dot{\psi})$$

$$F_{1_{y}} = m_{0}(\ddot{y} - y\dot{\psi}^{2} + 2\dot{y}\dot{\psi})$$

$$F_{1_{x}} = m_{0}\ddot{z}$$
(8)

Presupunem că axele *xOy* se rotesc cu o viteză unghiulară constantă, $\dot{\psi}$, destul de lentă ca să putem neglija $\dot{\psi}^2$. Ecuațiile (8) devin:

$$F_{1_x} = m_0 \ddot{x} - 2m_0 \dot{y} \dot{\psi}$$

$$F_{1_y} = m_0 \ddot{y} + 2m_0 \dot{x} \dot{\psi}$$

$$F_{1_z} = m_0 \ddot{z}$$
(9)

Să reprezentăm, în fine, ecuațiile mișcării în prezența câmpului *H* față de un sistem de coordonate (x, y, z), considerat fix și confundat cu sistemul x_1 , y_1 , z_1 :

$$f_x = m_0 \ddot{x} - e \dot{y} H$$

$$f_y = m_0 \ddot{y} + e \dot{x} H$$

$$f_z = m_0 \ddot{z}$$
(10)

(10) se obține din (2) înlocuind pretutindeni x_1, y_1, z_1 prin (x, y, z). Comparând acum seturile de ecuații (9) și (10), observăm că membrul al doilea din (9) devine identic cu membrul al doilea din (10) dacă punem:

$$2m_0\dot{\Psi} = eH; \qquad \dot{\Psi} = \frac{eH}{2m_0} \tag{11}$$

Iată ce putem deduce: particula noastră, sub influența unui sistem de forțe $\vec{F_1}$ (altele decât forțele magnetice) execută o mișcare, raportată la un sistem de referință, dată de:

$$F_{1_x} = m_0 \ddot{x}$$

$$F_{1_y} = m_0 \ddot{y}$$

$$F_{1_z} = m_0 \ddot{z}$$
(a)

Dacă ne raportăm la același sistem de axe, însă în rotație, cu mișcare uniformă lentă, în jurul lui Oz, aceleași forțe $\vec{F_1}$ dau mișcarea particulei prin ecuațiile (9). Bineînțeles că forma traiectoriei dată de (a) sau de (9) este aceeași, ea neputând fi funcție de sistemul de coordonate utilizat.

Dacă ne aranjăm ca viteza constantă de rotație a axelor să fie egală cu aceea specificată în (11), ecuația mișcării sub influența forțelor \vec{F}_1 raportată la aceste axe este identică cu aceea care reprezintă mișcarea condiționată de forțele $\vec{f} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2$ față de același sistem de axe, însă în repaus. Aceasta înseamnă că:

Aplicarea câmpului omogen H ne aduce o mișcare pentru particula de sarcină specifică negativă $\left(-\frac{e}{m_o}\right)$ care poate fi obținută lăsând neschimbată traiectoria datorată forțelor inițiale $\vec{F_1}$ dar aplicând întregului sistem o mișcare de rotație uniformă în jurul lui H de viteză unghiulară $\dot{\psi} = \frac{eH}{2m_o}$.

(*Relația* este adevărată dacă *H* nu este prea mare, așa încât să putem neglija $\dot{\psi}^2$).

Introducerea unui câmp omogen H este echivalentă cu apariția unei mișcări de rotație în jurul liniilor sale de forță. Rotația capătă numele de precesia <u>Larmor</u>, după numele autorului care a făcut această remarcă.

La viteza unghiulară $\omega = \dot{\psi}$ corespunde o frecvență O dată de: $\frac{\omega}{2\pi} = \frac{\dot{\psi}}{2\pi}$, deci:

$$O = \left(\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{e}{2m_0}\right) H = \frac{eH}{4\pi m_0} \tag{12}$$

Relația (12) e valabilă dacă e este dat în u.e.m. Ea este

$$O = \frac{eH}{4\pi m_0 c}$$
 dacă *e* este dat în u.e.s.

O capătă numele de *frecvența precesiei* <u>Larmor</u>. Pentru unitatea de câmp magnetic, frecvența precesiei <u>Larmor</u> este: $O = \frac{eH}{4\pi m_0}$; aceasta mai poartă și numele de *constanta lui* <u>Lorenz</u> (<u>H.A. Lorenz</u> a dat peste această expresie dând prima explicație a efectului <u>Zeeman</u>). În definitiv:

$$0 = oH$$
, cu $o = \frac{e_{u.e.m.}}{4\pi m_0}$; $o = 1,3998 \cdot 10^6 \sim 1,4 \cdot 10^6 \text{sec}^{-1}$.

(vezi <u>Larmor</u>: *Aether and Matter* sau Phil.Mag. <u>44</u>, 503 (1897); vezi, de asemenea, <u>I. H. Van</u> <u>Vleck</u>, *Quantum Principles of Line Spectra*, Bull.Nat.Res.Conne. <u>54</u>, 300 (1926)).

Energia cinetică totală a unui sistem de electroni când introducem un câmp magnetic uniform *H* Fie:

$$W_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} m_0 v^2 = \frac{1}{2} m_0 (\dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\theta}^2 + \rho^2 \sin^2 \theta \, \dot{\phi}^2)$$

energia cinetică totală în absența câmpului *H*. În prezența câmpului trebuie să ținem seama de rotația <u>Larmor</u> care intervine cu o viteză suplimentară unghiulară $\dot{\psi} = \frac{eH}{2m_0}$. Viteza unghiulară totală va fi deci: $\omega = \dot{\Phi} + \dot{\psi}$.

Deci în prezența lui *H*, energia cinetică raportată la axele imobile este:

$$W_{H} = \sum \frac{1}{2} m_{0} (\dot{\rho}^{2} + \rho^{2} \dot{\theta}^{2} + \rho^{2} \sin^{2} \theta \, \omega^{2}) = \frac{1}{2} m_{0} \sum [\dot{\rho}^{2} + \rho^{2} \dot{\theta}^{2} + \rho^{2} \sin^{2} \theta \, (\dot{\phi} + \dot{\psi})^{2}]$$
$$= \frac{1}{2} m_{0} \sum [\dot{\rho}^{2} + \rho^{2} \dot{\theta}^{2} + \rho^{2} \sin^{2} \theta \, \dot{\phi}^{2} + \rho^{2} \sin^{2} \theta \cdot 2 \dot{\phi} \dot{\psi}]$$

(am neglijat termenul în $\dot{\psi}^2$). Deci:

$$W_H = W_0 + \sum m_0 \rho^2 \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi} \dot{\psi} = W_o + \sum p_{\phi} \cdot \dot{\psi}$$

căci: $\dot{\phi}m_0\rho^2 \sin^2 \theta \cdot \dot{\phi} = p_{\phi}$ = momentul cinetic de rotație în jurul lui *Oz*, deci al lui *H*. Dar cum: $\dot{\psi} = 2\pi o$, $W_H = W_0 + 2\pi o \sum p_{\phi}$. Dar p_{ϕ} = ct. și egal cu *p* sin θ , egal deci cu proiecția momentului cinetic al traiectoriei pe *Oz*, deci pe *H*; fie:

$$p\sin\theta = p_H = p\cos(p,H) = \vec{p}\cdot\frac{\vec{H}}{H};$$

deci:

$$W_H - W_0 = 2\pi o \sum \vec{p} \cdot \frac{\vec{H}}{H}.$$

Fie acum un atom dintre cei studiați de noi, un atom hidrogenoid, unde luăm în considerare un singur electron. Atunci:

$$\Delta W = 2\pi O(\vec{p} \cdot \frac{\vec{H}}{H}) = 2\pi O \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{J} \cdot \frac{\vec{H}}{H}$$
$$\Delta W = m \cdot O \cdot h.$$

Rezumăm rezultatele obținute până acum.

Mișcarea electronului pe o traiectorie cu un moment cinetic $\vec{p}_{\phi} = \vec{l} \cdot \frac{\hbar}{2\pi}$ are drept efect apariția unui *moment magnetic orbital* $\vec{\mu}_l$ (numit așa ca să amintim că $\vec{\mu}_l$ este datorat mișcării unui electron pe orbita sa). Avem pentru $\vec{\mu}_l$:

$$\vec{\mu}_l = \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{l} = \frac{e}{2m_0} \cdot \vec{p}_l \text{ sau } \qquad \vec{\mu}_l = \frac{e}{2m_0c} \cdot \vec{p}_l \text{ (dacă e dat în u.e.s.)}$$

(notând cu \vec{p}_l valoarea constantă a momentului orbital al traiectoriei de număr cuantic azimutal \vec{l}). Observăm încă o dată:

Momentul magnetic orbital este dat de produsul dintre momentul mecanic al orbitei și factorul $\frac{e}{2m_0}$. Momentul magnetic orbital este îndreptat după \vec{l} , deci este normal traiectoriei.

Spinul electronului

Admiţând, cu <u>Pauli</u>, un nou grad de libertate în mişcarea electronului, ne apare un moment cinetic al electronului, care este $\vec{s} \cdot \frac{h}{2\pi}$. <u>Goudsmit</u> și <u>Uhlenbeck</u> au arătat că trebuie să admitem că $\vec{p}_s = \vec{s} \cdot \frac{h}{2\pi}$ dacă vrem să avem o corespondență între imaginea noastră despre comportarea electronului în atom și experiență.

Putem să ne facem o imagine (naivă) despre această nouă mișcare admițând că electronul se rotește în jurul unei axe trecând prin centrul său de greutate. Atomul apare ca un fel de titirez care ne permite să explicăm și momentul magnetic $\vec{\mu}_s$ corespunzător impulsului \vec{p}_s . Spectroscopia și rezultatele experimentale directe arată că $\vec{\mu}_s = \vec{\mu}_B, \vec{\mu}_B$ însemnând o unitate de magnetism, numit *magnetonul lui <u>Bohr</u>*. În cazul electronului avem:

$$\vec{\mu}_s = \frac{e}{m_0} \cdot \vec{s}$$

Pentru o traiectorie caracterizată prin numărul cuantic total (interior) \vec{j} , avem deci un moment magnetic total:

$$\vec{\mu}_i = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s.$$

Faptul experimental că $2\frac{\mu_l}{p_l} = \frac{\mu_s}{p_s}$ ne duce la concluzia că $\vec{\mu}_j$ nu este îndreptat după \vec{j} ci că face cu acesta un unghi (pe care-l vom socoti în cele ce urmează). Această observație joacă un rol important în interpretarea comportării magnetice a atomului. În fine, mecanica ondulatorie cere ca modulele pentru $\vec{\mu}_l$ și $\vec{\mu}_s$ să fie

$$\vec{\mu}_l = \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{l(l+1)} \quad \text{ si } \quad \vec{\mu}_s = \frac{e}{m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{s(s+1)}.$$

Variația de energie în câmpuri magnetice

Reamintim din noțiunile elementare de magnetism: energia unui dipol magnetic $d\vec{M}$ într-un câmp magnetic \vec{H} este $dW = -\vec{H} \cdot d\vec{M}$. Pentru un magnet $\vec{M} = \int d\vec{M}$, energia este $W = -\int \vec{H} \cdot d\vec{M}$; iar dacă \vec{H} este constant, $W = -\vec{H} \int d\vec{M} = -\vec{H} \cdot \vec{M}$. Forțele magnetice care lucrează asupra unui magnet într-un câmp \vec{H} sunt date de: $\vec{F}_l = -\frac{\partial W}{\partial l}$, \vec{F}_l fiind forța care se exercită după direcția \vec{l} . Deci:

$$\vec{F}_l = -\frac{\partial \vec{M} \vec{H}}{\partial l} = -\vec{M} \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial l}.$$

Când $\vec{H} = \text{ct.}, \vec{F}_l = 0.$

Pe lângă forțele \vec{F}_l , câmpul mai exercită și un cuplu $\vec{C} = \vec{M} \times \vec{H}$ cu:

$$\left|\vec{C}\right| = -\frac{\partial W}{\partial \theta} = +\frac{\partial \vec{M} \cdot \vec{H}}{\partial \theta} = +\frac{\partial M \cdot H \cos \theta}{\partial \theta} = -M \cdot H \sin \theta.$$

Introducând un atom într-un câmp magnetic exterior \vec{H} , energia care apare este:

$$\Delta W = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = \frac{e}{2m_0} \cdot \vec{p} \cdot \vec{H}$$

(căci $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_0} \cdot \vec{p}$, explicitând semnul sarcinei negative, care face să se vadă că momentul magnetic este îndreptat în sens invers momentului mecanic). Relația aceasta este, cum trebuie să fie, identică cu aceea dedusă din rotația <u>Larmor</u> (căci precesia *O* a sistemului de referință și acțiunea câmpului magnetic sunt echivalente); în adevăr, am găsit că:

$$\Delta W = 2\pi O \cdot \vec{p} \cdot \frac{\vec{H}}{H} = 2\pi O \cdot \vec{p} \cdot \vec{u}_{H}, \, (\vec{u}_{H} \text{ fiind versorul lui } \vec{H})$$

apoi cum:

$$O = \frac{eH}{4\pi m_0} \Delta W = 2\pi \cdot \frac{eH}{4\pi m_0} \cdot \vec{p} \cdot \vec{u}_H = \frac{e}{2m_0} \cdot \vec{p} \cdot \vec{u}_H = \frac{e}{2m_0} \cdot \vec{p} \cdot \vec{H}.$$

În fine, ΔW nu poate avea orice valoare, căci produsul $\vec{p} \cdot \vec{H}$ are numai niște valori discrete corespunzând orientărilor lui \vec{p} față de \vec{H} cerute de cuantificarea în spațiu. În concluzie:

Prezența unui câmp magnetic exterior \vec{H} aduce o precesie a lui μ în jurul lui \vec{H} , adică o precesie a vectorului j în jurul lui \vec{H} drept axă. Precesia se face cu o frecvență O = oH, care corespunde unui surplus de energie datorat stabilirii câmpului exterior \vec{H} , dat de:

$$\Delta W = \frac{e}{2m_0} \cdot \vec{p}\vec{H} = mOh = (moh)H.$$

Precizări asupra unei imagini vectoriale a unui atom hidrogenoid

Reprezentăm atomul nostru prin vectorii care caracterizează traiectoriile electronului. Avem ceea ce se numește un atom vectorial.

Să precizăm această imagine: mișcarea pe o traiectorie e caracterizată prin vectorul \vec{l} normal traiectoriei. Acest vector \vec{l} are o traiectorie cuantificată în spațiu față de o direcție privilegiată care poate fi un câmp \vec{E} sau \vec{H} finiți sau evanescenți. Traiectoria mai e caracterizată și prin vectorul \vec{s} datorat spinului electronului. Întreaga traiectorie e caracterizată prin vectorul cuantic \vec{l} , astfel încât $\vec{l} = \vec{l} + \vec{s}$.

Comportarea relativă a vectorilor $\vec{l}, \vec{s}, \vec{j}$

Vectorilor \vec{l} și \vec{s} le corespund magneții elementari μ_l și μ_s . Datorită mișcării electronului pe traiectoria sa se creează un câmp magnetic orientat după \vec{l} . Cum electronul este un mic magnet cu un moment $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_0} \cdot \vec{s}$ orientat după axa sa, câmpul creat de traiectorie (câmp magnetic interior) va acționa asupra lui $\vec{\mu}_s$, care execută o precesie în jurul lui \vec{l} . Dar cum vectorii \vec{l} și \vec{s} se adună vectorial pentru a da pe \vec{j} , care apare din punct de vedere experimental ca având o valoare fixă, urmează că trebuie să ne imaginăm că acești doi vectori, \vec{l} și \vec{s} , sunt strâns legați între ei (puternic cuplați), adică ei constituie un ansamblu care se rotește în jurul lui \vec{j} ; vectorii \vec{l} și \vec{s} se rotesc deci cu aceeași frecvență în jurul lui \vec{j} . Ei execută ceea ce se numește o *precesie interioară având vectorul cuantic interior (total)* \vec{j} *drept axă*. Cu această imagine, traiectoria normală lui \vec{l} nu mai este plană, ci execută o mișcare de pendulare pentru a se ține mereu normalul lui \vec{l} în timpul precesiei sale în jurul lui \vec{j} .

O primă consecință a unui astfel de atom vectorial este manifestarea magnetică a atomului nostru spre exterior.

Am văzut (fig. 27) cum momentul magnetic total, $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$, nu coincide în direcție cu momentul mecanic total \vec{j} . Am descompus pe μ_j într-o componentă μ_I paralelă cu \vec{j} și alta μ_{II} normală lui \vec{j} ($\vec{\mu} = \vec{\mu}_I + \vec{\mu}_{II}$). Pe de altă parte, consecința precesiei cuplului \vec{l} și \vec{s} în jurul lui \vec{j} aduce și o precesie a lui $\vec{\mu}_j$ în jurul lui \vec{j} . Datorită acestei precesii, componenta μ_{II} normală lui \vec{j} nu este observabilă în afară, efectul ei, datorat rotației, fiind în medie nul. Momentul magnetic total al atomului va fi dat deci numai de componenta μ_I și el va fi un vector paralel cu \vec{j} , având valoarea lui $\vec{\mu}_I$. Să calculăm pe μ_I , proiecția lui $\vec{\mu}$ pe \vec{j} , care este proiecția ($\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$) pe \vec{j} . Deci, dacă \vec{u}_j este versorul lui \vec{j} :

$$\mu_I = \vec{\mu}_l \cdot \vec{u}_j + \vec{\mu}_s \cdot \vec{u}_j$$

deci:

$$\mu_I = \mu_l \cos(l,j) + \mu_s \cos(s,j) = \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot l \cos(l,j) + 2\frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot s \cos(s,j)$$

$$= \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \left[l\cos(l,j) + 2s\cos(s,j)\right] = \mu_B \cdot \left[l\cos(l,j) + 2s\cos(s,j)\right].$$

Cum:

=

$$l^{2} + j^{2} - 2lj\cos(l,j) = s^{2} \qquad \cos(l,j) = \frac{l^{2} + j^{2} - s^{2}}{2lj}$$
$$s^{2} + j^{2} - 2sj\cos(s,j) = l^{2} \qquad \cos(s,j) = \frac{s^{2} + j^{2} - l^{2}}{2sj}$$



$$\mu_{I} = \mu_{B} \left[l \cdot \frac{l^{2} + j^{2} - s^{2}}{2lj} + 2s \frac{s^{2} + j^{2} - l^{2}}{2sj} \right] = \mu_{B} \left[\frac{l^{2} + j^{2} - s^{2}}{2j} + 2 \frac{s^{2} + j^{2} - l^{2}}{2j} \right]$$
$$= \mu_{B} \frac{s^{2} + 3j^{2} - l^{2}}{2j} = \mu_{B} \cdot j \cdot \frac{s^{2} + 3j^{2} - l^{2}}{2j^{2}} = \mu_{B} \cdot j \cdot \left(1 + \frac{s^{2} + j^{2} - l^{2}}{2j^{2}} \right) = \mu_{B} \cdot j \cdot g$$

notând: $g = 1 + \frac{s^2 + j^2 - l^2}{2j^2}$.

Ținând seama de valoarea modulelor lui *j*, *s*, *l* în mecanica ondulatorie, avem:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$
$$\vec{\mu}_{I} = \mu_{B} \cdot \vec{j} \cdot g = g \cdot \vec{\mu}_{j}.$$
 (a)

Existența spinului aduce deci pentru momentul magnetic total al unui atom o valoare:

$$\left(\frac{e}{2m_0}\cdot\frac{h}{2\pi}\cdot g\cdot j\right)\cdot\vec{u}_j,$$

rezultat foarte important care permite o interpretare de detaliu și conformă cu diferitele și complicatele manifestări ale efectului <u>Zeeman</u> precum și a comportării atomilor în câmpurile magnetice exterioare (vom arăta, la momentul potrivit, probele experimentale ale cuantificării în spațiu, măsurători directe ale momentelor magnetice, comportările efectului <u>Zeeman</u> etc.). Factorul de corecție *g* se numește *factorul lui Landé*, după numele celui care l-a obținut cel dintâi pe cale experimentală, acest factor permițând atunci sistematizarea empirică a diferitelor manifestări spectroscopice ale atomilor în câmpuri magnetice exterioare (vezi <u>A. Landé</u> Zts.f.Phys. <u>5</u>, 231 (1921); pentru unele detalii a se consulta monografia: <u>E. Back și A. Landé</u> – "Zeemanseffekt und Multipletstruktur".

Pentru a preciza imaginea vectorială a atomilor noștri, să fixăm unghiul făcut de vectorii cuantici \vec{l} și \vec{s} . Găsim acest unghi observând că: $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}$; $|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}$; $|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)}$. Unghiul dintre \vec{l} și \vec{s} nu poate fi decât acela care duce la vectorul \vec{j} de lungime $\sqrt{j(j+1)}$.

Din: $a^2 + b^2 - 2ab \cos(a, b) = c^2$ scoatem: $\cos(l, s) = \frac{j(j+1)-s(s+1)-l(l+1)}{2\sqrt{s(s+1)} \sqrt{l(l+1)}}$. Valoarea lui $\sqrt{j(j+1)}$ caracterizează (l, s). Trebuie să știm care e valoarea lui *j* de introdus în $\sqrt{j(j+1)}$. Pentru aceasta procedăm astfel: modelul vectorial, pentru care nu ținem seama de cerințele mecanicii ondulatorii, arată ca plauzibilă posibilitatea ca \vec{l} și \vec{s} să fie paraleli, deci ca \vec{j} să fie sumă a vectorilor paraleli \vec{l} și \vec{s} . Cum vectorul \vec{s} se poate așeza fie paralel fie antiparalel cu câmpul *H* creat de traiectorie, avem:

$$\vec{j} = \vec{l} \pm \vec{s}$$
 și $|\vec{j}| = l \pm s$.

Atunci: j = l + s și j = l - s sunt cele două valori pentru j utilizabile pentru a forma expresia $\sqrt{j(j+1)} = c$ și care determină unghiul dintre \vec{l} și \vec{s} – întotdeauna diferit de 0, dacă utilizăm modulele cerute de mecanica ondulatorie. Vom avea astfel încă o posibilitate de cuplaj pe lângă aceea din figura 31 (vezi figura 32(c)).



În fine, în cazul unui singur electron, *j* are întotdeauna o valoare fracționară (un număr impar de ½). Pentru a completa imaginea vectorială a atomului hidrogenoid (cu un singur electron), trebuie să considerăm și vectorul magnetic $\vec{m_j}$, care este proiecția lui \vec{j} pe o direcție privilegiată. Valorile extreme ale proiecției lui \vec{j} pe direcția privilegiată sunt $+\vec{j}$ și $-\vec{j}$. Avem $2\vec{j} + 1$ proiecții posibile, deci $2\vec{j} + 1$ unghiuri posibile între \vec{j} și direcția de proiecție. Unghiul de 90° este exclus, căci așa cere experiența. Când $\vec{l} = 0, \vec{j} = \vec{s}$. Proiecțiile lui \vec{s} sunt $\pm m_s$, numite numere cuantice magnetice ale spinului (vectorul \vec{s} nu se poate așeza decât paralel sau antiparalel cu un câmp H exterior – cu o direcție privilegiată). Rezultatele din mecanica ondulatorie arată că $|\vec{m_s}| = 1/2$ deși \vec{j} are $\sqrt{j(j+1)}$ drept modul. Aceasta ar duce, în reprezentarea noastră vectorială, la unghiuri între \vec{H} și \vec{j} puțin diferite de acelea când $|\vec{j}| = j$.



Energia traiectoriei când se ține seama de spin

Există o interacție între spin și mișcarea pe orbită a electronului. Aceasta ne aduce o energie suplimentară pentru orbita respectivă; apare un termen de corecție la vechea formulă pentru energie.

<u>Heisenberg</u> și <u>Jordan</u>, Zts.f.Phys. <u>37</u>,263 (1926), pe de o parte, și <u>Richter</u>, Phys.Rev. <u>28</u>, 849 (1926); Proc.Nat.Acad.Sci. <u>13</u>,476 (1927), pe de alta, au arătat că termenul spectral este modificat cu expresia:

$$\Delta T = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^4} \left\{ -\frac{3}{4} + \frac{n}{l+1/2} - \frac{n[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]}{2l(l+1/2)(l+1)} \right\}$$

dacă se ține seama de spin. Relația e calculată cu ajutorul mecanicilor noi. Vom urmări demonstrația în partea suplimentară, pur teoretică a acestor lecții sau poate, dacă va fi cazul, în cadrul complementelor acestor lecții.

Energia traiectoriei este acum funcție de (n, l, j). La energia pe traiectoria W_{n_l} se adaugă acum termenul de corecție $\Delta W = ch\Delta T$ datorat relativității și spinului, așa încât:

$$\begin{split} W_{n_{l_j}} &= -E_{n_{l_j}} = \frac{RchZ^2}{n^2} + \frac{Rch\alpha^2 Z^4}{n^4} \left\{ -\frac{3}{4} + \frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{n[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]}{2l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} \right\} = \\ &= \frac{RchZ^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left\{ -\frac{3}{4} + \frac{n}{l+1/2} - \frac{n[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]}{2l(l+1/2)(l+1)} \right\} \right] \\ & W_{n_{l_j}} = \frac{RchZ^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left\{ -\frac{3}{4n} + \frac{1}{l+1/2} - \frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} \right\} \right]. \end{split}$$

Facem în continuare o evaluare a acestei energii.

Fie o traiectorie eliptică din atom, reprezentată în planul *x*, *y*.



E vorba să arătăm că variația de energie datorată spinului este:

$$-\frac{Rch\alpha^2 Z^4}{n^3} \cdot \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)} \cdot ls\cos(l,s),$$

respectiv, dat fiind valoarea lui *ls* cos(*l*, *s*):

$$-\frac{Rch\alpha^{2}Z^{4}}{n^{3}}\cdot\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)}$$

Energia suplimentară a traiectoriei trebuie să apară din interacția dintre spin și mișcarea pe orbită. Axa magnetică a electronului suferă o precesie în jurul câmpului magnetic creat de el prin mișcarea sa orbitală. Din această precesie apare o energie pe care știm să o calculăm. Mai întâi e nevoie să cunoaștem câmpul *H* în locurile pe unde trece electronul. Electronul evoluează sub imperiul câmpului electric creat de nucleu. Acest câmp este:

$$\vec{\varepsilon} = \frac{Ze}{\rho^2} \cdot \vec{u}_{\rho} = \frac{Ze}{\rho^2} \cdot \frac{\rho \cdot \vec{u}_{\rho}}{\rho} = \frac{Ze}{\rho^3} \cdot \vec{\rho},$$

deci câmpul coulombian creat de cele Ze^+ sarcini din nucleu. Electronul are, la un moment dat, o viteză \vec{v} pe traiectoria sa. Legile electromagnetice cer ca el să producă, în punctele pe unde evoluează, un câmp, \vec{H} , dat de $\vec{H} = -\frac{1}{c} \cdot \vec{\epsilon} \times \vec{v}$, relație dedusă simplu din legea <u>Biot-</u> <u>Savart</u>. Legea spune că o sarcină *q* deplasându-se cu o viteză \vec{v} produce într-un punct caracterizat prin $\vec{\rho}$ un câmp

$$\vec{H} = \operatorname{grad} \frac{1}{0} \times q\vec{v}.$$



Considerăm electronul din *A* imobil; nucleul Z*e* se mișcă cu -v față de *A*. Nucleul deplasează o sarcină Ze^+ și produce în *A* un câmp:

$$\vec{H} = \operatorname{grad} \frac{1}{\rho} \times \frac{\operatorname{Ze}(-\vec{v})}{c} = -\operatorname{grad} \frac{1}{\rho} \times \frac{\operatorname{Ze}}{c} \vec{v} = -\operatorname{Z} \frac{e}{c} \operatorname{grad} \frac{1}{\rho} \times \vec{v} = -\frac{1}{c} \vec{\varepsilon} \times \vec{v},$$

căci câmpul electric produs de nucleu în A este

$$\vec{\varepsilon} = \frac{Ze}{c} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{\rho} = \frac{Ze}{c\rho^3} \cdot \vec{\rho} = \frac{Ze}{c\rho^3} \cdot \vec{\rho}.$$

În concluzie, un electron care se deplasează pe curba (C), crează în punctul A – când se găsește în acel punct – un câmp \vec{H} dat de:

$$\vec{H} = -\frac{Ze}{c\rho^3} \cdot \vec{\rho} \times \vec{v} = -\frac{Ze}{c\rho^3 m_0} \cdot m\vec{\rho} \times \vec{v}.$$

Dar cum $-m\vec{\rho} \times \vec{v} = \vec{p}_k$ = impulsul electronului pe traiectoria sa (semnul "-" pentru că \vec{v} considerat e acela al nucleului), avem:

$$\vec{H} = \frac{Ze}{m_0 c \rho^3} \cdot \vec{k} \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{Ze}{m_0 c \rho^3} \cdot \vec{p}_k.$$

Putem calcula energia electronului magnet în câmpul \vec{H} – câmp creat de mișcarea pe traiectoria sa – fie cu ajutorul precesiei, fie cu ajutorul momentului său magnetic $\vec{\mu}_s$. Electronul are un moment mecanic $\vec{p}_s = \vec{s} \cdot \frac{h}{2\pi}$ și un moment magnetic

$$-\vec{\mu}_s = 2 \cdot \frac{e}{2m_0 c} \cdot \vec{p}_s = \frac{e}{m_0 c} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{s}$$

(din cauza sarcinii e^- , $\vec{\mu}_s$ este opus lui \vec{s}). Energia sa va fi:

$$\Delta W = -\left(\vec{\mu}_{S} \cdot \vec{H}\right) = \frac{e}{m_{0}c} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{S} \cdot \vec{H} = \left(\frac{e}{m_{0}c} \cdot \frac{h}{2\pi}\right) \left(\frac{Ze}{m_{0}c\rho^{3}} \cdot \frac{h}{2\pi}\right) \vec{S} \cdot \vec{k};$$
$$\Delta W = \frac{Ze^{2}h^{2}}{4\pi^{2}m_{0}^{2}c^{2}} \cdot \frac{1}{\rho^{3}} \cdot \vec{S} \cdot \vec{k}.$$

Dacă vrem să ne servim de viteza unghiulară, ω_s , a rotației <u>Larmor</u>, ne reamintim că ω_s este dată de produsul $\frac{e}{m_0 c}$ cu câmpul magnetic care o condiționează, $\frac{e}{m_0 c}$ fiind raportul dintre momentul magnetic și cel mecanic. Deci:

$$\omega_s = \frac{e}{m_0 c} \cdot \frac{Ze}{m_0 c \rho^3} \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{e^2 h}{2\pi m_0^2 c^2} \cdot \frac{Z}{\rho^3} \cdot k.$$

Cum energia este dată de produsul dintre viteza unghiulară și proiecția impulsului mecanic pe direcția axei de precesie, avem:

$$\Delta W = \omega_s \cdot \vec{p}_s \cdot \vec{u}_H = \left(\frac{e^2 h}{2\pi m_0^2 c^2} \cdot \frac{Z}{\rho^3} \cdot k\right) \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{s} \cdot \vec{u}_k; \quad (\vec{u}_k \text{ fiind versorul lui } \vec{k})$$
$$\Delta W = \frac{e^2 h^2}{4\pi^2 m_0^2 c^2} \cdot \frac{Z}{\rho^3} \cdot \vec{s} \cdot k,$$

rezultat obținut și mai înainte.

Rezultatul acesta, după un calcul al lui <u>L. H. Thomas</u>, Nature <u>117</u>, 514 (1926) este corect cu aproximația unui factor $\frac{1}{2}$. Autorul a arătat că în loc de ω_s trebuie să luăm $\frac{\omega_s}{2}$ pentru viteza unghiulară a precesiei electronului dacă se ține seama corect de relativitate. Punem deci:

$$\Delta W = \frac{e^2 h^2}{8\pi^2 m_0^2 c^2} \cdot \frac{Z}{\rho^3} \cdot \vec{s} \cdot \vec{k}.$$

Acest ΔW , datorat perturbației mici pe care o aduce spinul electronului, este funcție de ρ , deci nu este o constantă pentru mișcarea pe o elipsă. După un procedeu cunoscut al calculului perturbațiilor, ca să avem o evaluare corectă trebuie să luăm valoarea medie a perturbației pentru o traiectorie întreagă. Media $\overline{\Delta W}$ pentru ΔW se reduce la a găsi media $\frac{1}{\rho^3}$. (trebuie să socotim deci: $\frac{1}{\rho^3} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{1}{\rho^3} d\tau$, unde τ este perioada de parcurgere a traiectoriei. Pentru integrarea expresiei e comod să schimbăm variabila. Observăm că:

$$m_0 \rho^2 \frac{d\theta}{dt} = k \frac{h}{2\pi}$$
 și $dt = \frac{2\pi m_0 \rho^2}{kh} d\theta;$

deci

$$\frac{1}{\rho^{3}} = \frac{1}{\tau} \int_{0}^{2\pi} 2\pi \frac{m_{0}}{\rho} \frac{1}{kh} d\theta = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{2\pi m_{0}}{kh} \int_{0}^{2\pi} \frac{1}{\rho} d\theta.$$

Ţinând seama că ρ este raza vectoare a unei elipse, se obține finalmente: $\frac{\overline{1}}{\rho^3} = \frac{1}{b^3}$, unde *b* este semiaxa mică a elipsei; deci

$$b = \frac{a_0 nk}{Z}$$
, cu $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 c^2}$,

raza traiectoriei fundamentale a atomului de hidrogen.

Se obține, deci, că:

$$\overline{\frac{1}{\rho^3}} = \frac{1}{b^3} = \frac{Z^3}{n^3 k^3} \cdot \frac{(4\pi^2 m_0 c^2)^3}{h^6}$$

şi

$$\Delta W = \frac{e^2 h^2 Z^4}{8\pi^2 m_0^2 c^2} \cdot \frac{1}{n^3 k^3} \cdot \frac{(4\pi^2)^3 (m_0 c^2)^3}{h^6} \cdot s \cdot k \cdot \cos(\vec{s}, \vec{k}) = \frac{1}{2} \frac{e^8 Z^4 m_0 (4\pi^2)^2 s \cos(\vec{s}, \vec{k})}{c^2 n^3 k^2 h^4}.$$

Reamintindu-ne că:

$$R = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 c}$$
 și că $\alpha^2 = \frac{4\pi^2 e^4}{h^2 c^2}$,

avem:

şi

$$\overline{\Delta W} = \frac{2 \cdot 2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 c} \cdot \frac{4\pi^2 e^4}{h^2 c^2} \cdot ch \mathbf{Z}^4 \cdot \frac{s}{n^3 k^2} \cdot \cos(\vec{s}, \vec{k})$$

$$\overline{\Delta W} = R\alpha^2 ch Z^4 \cdot \frac{s}{n^3 k^2} \cdot \cos(\vec{s}, \vec{k}).$$

Pentru evaluarea lui $\cos(\vec{s}, \vec{k})$ ne reamintim că \vec{s} și \vec{k} fac un unghi condiționat de rezultatele mecanicii ondulatorii. Cum:



În definitiv, am găsit că energia unei traiectorii, ținând seama de ralativitate este:

$$E_{\text{rel.}} = -\frac{Rch}{n^2} \cdot Z^2 - \frac{R\alpha^2 ch Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right),$$

adică un factor de corecție

$$\Delta E_{\rm rel.} = -\frac{R\alpha^2 ch Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right)$$

trebuie adăugat energiei traiectoriei socotite neținând seama de relativitate. Spinul cere să adăugăm corecția:

$$\Delta E_{\rm spin} = \frac{R\alpha^2 ch Z^4}{n^3} \cdot \frac{j^2 - k^2 - s^2}{2k^3} = \Delta W.$$

Așa încât, energia totală a traiectoriei devine:

$$E = -\frac{Rch}{n^2} \cdot Z^2 - \frac{R\alpha^2 ch Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right) + \frac{R\alpha^2 ch Z^4}{n^3} \cdot \frac{j^2 - k^2 - s^2}{2k^3},$$

ceea ce duce la o corecție totală:

$$\Delta E_{\text{total}} = -\frac{R\alpha^2 ch Z^4}{n^3} \left[\left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) - \frac{j^2 - k^2 - s^2}{2k^3} \right],$$

deci la o variație a termenului spectral:

$$\Delta T_{\text{total}} = -\frac{\Delta E_{\text{total}}}{ch} = -\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \cdot \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} - \frac{j^2 - k^2 - s^2}{2k^3}\right).$$

Rezultatele obținute au fost căpătate cu ajutorul mecanicilor cuantice clasice. Relația e puțin schimbată prin calcul ondulatoriu. Așa, noi ne-am servit pentru $\frac{1}{\rho^3}$ de: $\frac{1}{\rho^3} = \frac{1}{b^3} = \left(\frac{Z}{a_0nk}\right)^3$, pe când mecanicile ondulatorii dau: $\frac{1}{\rho^3} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}$ (I. Wallor, Zts.f.Phys. 38,635 (1926)); apoi, mai trebuie ținut seama că j^2 , s^2 , l^2 trebuiesc înlocuiți prin j(j+1); s(s+1). Rezultatul corect este cel din relația (a), obținut prin mijloacele mecanicilor noi (după cum vom vedea în partea pur teoretică a acestor lecții.

Rostul expunerii de mai sus este de a reda, cât mai ușor de înțeles posibil, pentru cei care nu au suficiente cunoștințe de mecanică, o demonstrație – acum devenită clasică –, întocmai ca și aceea care privește corecția de relativitate (pentru unele precizări și un raționament mai strâns a se vedea, de exemplu, <u>Sommerfeld</u> Atombau und Spektrallinien).

Clasificarea stărilor energetice cu ajutorul numerelor cuantice n, l, j

Cum $j \ge 0$, fiecărui număr cuantic $l \ne 0$ îi corespund două numere j, $\left(l + \frac{1}{2}\right)$ și (l - 1/2) – afară de cazul lui l = 0, când nu avem decât valoarea unică $j = l + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$.

Unui nivel cuantic n_k , respectiv n_l , i se calculează o energie cu relația lui <u>Sommerfeld</u>. Considerând existența spinului, trebuie să adăugăm la energia calculată pentru grupul cuantic n_l factorul de corecție datorat spinului, factor care e funcție de n, l, j.

În locul nivelului n_l ne apar două nivele n_{lj} de energii diferite, corespunzătoare celor două valori pentru *j* corespunzătoare lui *l*. Fiecare termen din clasificarea n_l apare ca dedublat, cu excepția termenilor cu l = 0. Spectrul care ia naștere prin tranzițiile corespunzătoare acestor nivele se numește *spectru de dubleți*. În această definiție, atomii hidrogenoizi prezintă spectre de dubleți. Vom nota un termen spectral cu n_{lj} . Când spunem un termen n_{lj} , înțelegem un termen a cărui energie se calculează din relația energiei în care se introduc valorile respective pentru n, l, j.

Pentru nivelul n = 3, avem posibile următoarele subnivele: $3_{01/2}$; $3_{11/2}$; $3_{13/2}$; $3_{23/2}$; $3_{25/2}$; adică un total de cinci subnivele. Fiecare din cele trei nivele din clasificarea 3_l este dedublat, afară de unul, acela cu l = 0. Avem un total de (2n - 1) subnivele (pentru un n dat avem n numere l, deci (2n - 1) subnivele, căci unul rămâne nededublat; deci 2(n - 1) + 1 = 2n - 1).

E util să facem o comparație între energiile nivelelor în clasificarea n_l cu acelea din clasificarea n_{lj} . Pentru ușurarea discuției, dăm un tablou care se găsește curent în cărțile de spectroscopie și care ne permite să avem în fața ochilor corespondența dintre diferitele numere cuantice.

Numărul n nu figurează, căci știm că la un n dat avem n valori pentru k, respectiv pentru l:

$$k = 1, 2, 3, ..., n$$

 $l = 0, 1, 2, ..., (n - 1).$

Fie acum două nivele pentru care *l* e diferit cu o unitate de la unul la altul și pentru care *j* este același. Așa ar fi pentru *lj*: $\frac{25}{2}$; 35/2 sau, în general: *lj*, (*l* + 1)*j*, adică două nivele pentru care *j* se găsește pe aceeași orizontală în tabloul de mai jos. În acest caz avem: $l_1 = (j - 1/2)$; $l_2 = (l_1 + 1) = (j - 1/2 + 1) = (j + 1/2)$ (cum ar fi: 2 = 5/2 - 1/2; 3 = 5/2 + 1/2).

k	1	2	3	4	5	6	7
	l = 0	<i>l</i> =1	<i>l</i> =2	<i>l</i> =3	l = 4	<i>l</i> =5	<i>l</i> =6
$j = \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$					
$j = \frac{3}{2}$		$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$				
$j = \frac{5}{2}$			<u>5</u> 2	<u>5</u> 2			
$j = \frac{7}{2}$				$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$		
$j = \frac{9}{2}$					<u>9</u> 2	<u>9</u> 2	
$j = \frac{11}{2}$						$\frac{11}{2}$	$\frac{11}{2}$
$j = \frac{13}{2}$							<u>13</u> 2

Calculând energia acestor nivele, $(n_{lj} \neq n_{(l+1)j})$, cu ajutorul relației energiei, vedem că valoarea lor este aceeași. Într-adevăr, în relația energiei termenul de corecție (singurul funcție de *l* $\neq i j$) este de forma:

$$\Delta W_{n_{lj}} = A \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} - \frac{3}{4n} \right),$$

Facem $j = l_1 + \frac{1}{2}$ (dedus din $l = j - \frac{1}{2}$); ținem seama că $s(s + 1) = \frac{3}{4}$ și găsim o relație în l, unde, dacă trecem la o relație în j, avem:

$$\Delta W_{nlj} = A\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right).$$

Procedând la fel, punând $j = l_2 - \frac{1}{2}$ (dedus din $l = j + \frac{1}{2}$), găsim aceeași valoare pentru $\Delta W_{n_{lj}}$. Valoarea comună a energiei este:

$$\frac{RchZ^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] = W_{n_{lj}} = W_{n_{(l+1)j}}$$

Acest rezultat important ne arată că nu toate subnivelele apărute prin introducerea spinului sunt diferite între ele.

Să considerăm acum două grupe de numere cuantice corespunzând la două valori consecutive ale lui *j* dispuse pe diagonală – cum ar fi 3/2 și 5/2: grupurile l = 1, j = 3/2, l = 2, j = 5/2. Considerând j = l + 1/2 în ecuația energiei, obținem:

$$W_{n_{l(l+1/2)}} = \frac{RchZ^2}{n^2} \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right) \right],$$

deci de forma:

$$W_{n_{l(l+1/2)}} = \frac{RchZ^2}{n^2} \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$
, căci $l+1 = k$.

Relația este exact ca aceea din clasificarea n_k datorată relativității. Când trecem de la l la (l + 1) căpătăm o diferență de energie:

$$W_{n_{(l+1)(l+3/2)}} - W_{n_{l(l+1/2)}} = \frac{Rch\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{k+1}\right) = W_{n_{k+1}} - W_{n_k}$$

Când $\Delta l = +1$ și $\Delta j = 1$, diferența dintre termeni este exact aceeași obținută în relativitate, în clasificarea n_k , atunci când k varia cu o unitate. Astfel:

$$3_{2_{5/2}} - 3_{\frac{13}{2}} = 3_3 - 3_2, \dots, 4_{\frac{25}{2}} - 4_{\frac{13}{2}} = 4_3 - 4_2, \text{ etc.}$$

Relativitatea dă o aceeași diferență între valoarea termenilor de mai sus cu aceea corespunzătoare corecțiilor de relativitate și spin.

Rezultatul este de o extremă importanță și rămâne încă înconjurat de un oarecare mister.

Un exemplu pentru precizare

Fie nivelul de număr cuantic principal n = 2. Relativitatea aduce o dedublare a acestui nivel; în clasificarea n_k avem 2_1 și 2_2 . Spinul aduce 2n - 1 subnivele provenite din dedublarea fiecăruia dintre nivelele n_k , afară de n_1 care rămâne simplu, căci l = 0. În notația n_{lj} avem aici trei nivele: $2_{0_{1/2}}$, $2_{1_{1/2}}$ și $2_{1_{3/2}}$. Nivelele $2_{0_{1/2}}$ și $2_{1_{1/2}}$ sunt egale în valoare (*j* același), iar separarea dintre $2_{1_{3/2}}$ și celelalte – de exemplu, $2_{1_{3/2}} - 2_{0_{1/2}}$ ($\Delta l = +1$ și $\Delta j = +1$) – este tocmai aceea care corespunde la $2_2 - 2_1$.

E util de văzut cum factorul de corecție datorat relativității singure, pe care să-l însemnăm cu *r*, se compensează cu acela datorat spinului *sp*, așa ca *r* + *sp* = *s*₀, *s*₀ fiind factorul de corecție datorat relativității singure (corecția lui <u>Sommerfeld</u>). Din relația energiei, corecția lui <u>Sommerfeld</u> este: $\frac{Rch\alpha^2 Z^4}{n^3} \cdot (\frac{1}{k} - \frac{3}{4n})$. În unități $\frac{Rch\alpha^2 Z^4}{n^3}$, relativitatea singură dă deci o corecție $s_0 = \frac{1}{k} - \frac{3}{4n}$. La fel, corecția relativității în calculul energiei $W_{n_{lj}}$ este $r = \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n}$; corecția de spin este $sp = -\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)}$.

În tabloul care urmează introducem valorile pentru s_0 , sp și r calculate pentru numerele cuantice respective.

Pentru nivelul 2₁ calculăm $s = \frac{1}{1} - \frac{3}{4 \cdot 2} = \frac{5}{8}$; (n = 2; k = 1); pentru 2₂ avem: $\frac{1}{2} - \frac{3}{4 \cdot 2} = \frac{1}{8}$; (n = 2; k = 2), iar pentru nivelul 2_{01/2} avem: $(n = 2; l = 0; s = +\frac{1}{2}; j = \frac{1}{2})$. Pentru relativitatea r avem: $\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} = \frac{1}{\frac{1}{2}} - \frac{3}{4\cdot 2} = \frac{13}{8}$. Corecția de spin este:

$$\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} = -\frac{(l+1/2)(l+3/2)-l(l+1)-\frac{1}{2}\frac{3}{2}}{2l(l+1/2)(l+1)} = \frac{-1}{2l(l+1/2)(l+1)} = -1$$

pentru l = 0

Nivelul $2_{1_{1/2}}$ $(n = 2, l = 1, s = -\frac{1}{2}, j = \frac{1}{2})$

$$r = \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} = \frac{7}{24}; \ s_p = -\frac{(l-1/2)(l+1/2) - l(l+1) - \frac{3}{4n}}{2l(l+1/2)(l+1)} = \frac{1}{2l(l+1/2)} = \frac{1}{3}$$

Nivelul $2_{1_{3/2}}$ $(n = 2, l = 1, s = +\frac{1}{2}, j = \frac{1}{2})$

$$r = \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} = \frac{7}{24}; \ s_p = -\frac{(l+1/2)(l+1/2) - l(l+1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}}{2l(l+1/2)(l+1)} = -\frac{1}{6}$$

În tabloul de mai jos sunt adunate rezultatele acestea. Se vede direct compensarea de care am vorbit.

Nivele	n	ĸ	1	5	2	٢	Sp	S.	r+Sp
2,1	2	1	-	-	-	-	-	5 8	2
22	2	2	-	-	-	-	-	1 8	ł
20 1/2	2	-	0	+ 1/2	1/2	13 8	-1	-	5 8
211/2	2	-	1	-1/2	1/2	7 24	$+\frac{1}{3}$	-	58
213/2	2	-	1	+ 1/2	3/2	7 24	-1/6	-	1 8

Vedem cum: $2_1 = 2_{0_{1/2}} = 2_{1_{1/2}} = \frac{5}{8};$ $2_2 - 2_1 = 2_{1_{3/2}} - 2_{0_{1/2}} = \frac{5}{8} - \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$ căci: $2_2 = 2_{1_{3/2}} = \frac{1}{8}.$

Este sugestiv să privim un grafic care să arate diferitele corespondențe între nivele și compensările respective. Fie nivelul n = 3, cu subnivelele n_k și cu subnivelele n_{lj} :



Subnivelele legate cu o acoladă sunt egale între ele. Apoi avem:

$$3_2 - 3_1 = 3_{1_{3/2}} - 3_{0_{1/2}};$$
 $3_3 - 3_2 = 3_{2_{5/2}} - 3_{1_{3/2}}.$

Nivelele egale între ele sunt:

$$3_1 = 3_{0_{1/2}} = 3_{1_{1/2}};$$
 $3_2 = 3_{1_{3/2}} = 3_{2_{3/2}};$ $3_3 = 3_{2_{5/2}}.$



Graficul e făcut după cum urmează:

- Linia orizontală întreruptă reprezintă valoarea nivelului de bază, fără corecțiile de relativitate sau relativitate plus spin.
- Energiile cresc în jos, deci factorii de corecție pozitivi tot în jos. Prima linie verticală este o scară în care se măsoară energiile în unități de $\frac{Rch\alpha^2 Z^4}{n^3}$. Prima coloană reprezintă factorii de corecție în clasificarea n_k (relativitate). A doua coloană, corecția parțială de relativitate $\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n}$ care depinde numai de l (n = ct. = 3), astfel încât s-a înscris acolo valoarea respectivă a lui l. A treia coloană dă corecțiile de spin (s_p) date de $\frac{1}{2l(l+1/2)}$, când $s = -\frac{1}{2}$, și de $-\frac{1}{2(l+1/2)(l+1)}$, când $s = +\frac{1}{2}$. În coloana a patra se trece r + sp adunând algebric segmentele care dau pe r și pe sp. Liniile punctate oblice arată care sunt corecțiile care se adună. Atunci când nivelele sunt egale, liniile care le reprezintă nu au fost desenate confundate, cum ar fi trebuit, ci ușor separate pentru a se vedea că sunt acolo două nivele confundate. Egalitatea între variația de energie datorată

relativității și aceea care apare când se introduce spinul a dat loc la discuții lungi. Se spunea că e mai rezonabil să se utilizeze numai relativitatea, evitând o ipoteză nouă și care, de altfel, duce la introducerea unui număr cuantic fracționar. Mecanica ondulatorie pune capăt discuției despre necesitatea introducerii numărului cuantic fracționar și a spinului, care apar ca un rezultat normal de calcul (vezi partea pur teoretică).

Notații spectroscopice

Arătăm de pe acum unele notații convenționale, a căror origine o vom vedea mai târziu. Se obișnuiește a se nota, cu literele următoare, termenii care au drept numere cauantice azimutale l = 0, 1, 2, ..., n - 1, corespondența fiind:

$$k = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$$
$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5$$
$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h$$

Astfel, spunem că avem un termen *s* pentru a arăta că termenul are l = 0 (sau k = 1), un termen *d* ca să subînțelegem că l = 2 (sau k = 3) etc.

Introducerea modelului vectorial al atomului, în special aplicabil la atomii complicați, a dus la o notație (<u>Russel</u> și <u>Saunders</u>) unde termenii spectroscopici sunt însemnați cu litere majuscule; *S*, *P*, *D*, ... (cum vom vedea, aceste majuscule reprezintă suma de numere cuantice *l* corespunzând fiecărui electron din compoziția atomului). În cazul atomilor hidrogenoizi, majusculele au același sens ca notațiile *s*, *p*, *d*, *f*, ..., căci avem un singur electron. Pentru a preciza mai bine caracterul termenului spectral se obișnuiește a se adăuga majusculei notații de forma: ${}^{2}S_{1/2}$; ${}^{2}P_{1/2}$; ${}^{2}P_{3/2}$; ...; cifra din dreapta jos notează valoarea lui *j*; cea din stânga sus, caracterul de multiplicitate al termenului. Am văzut că atomii hidrogenoizi, datorită celor două posibilități de cuplare a lui \vec{l} cu \vec{s} , $\vec{j} = \vec{l} \pm \vec{s}$, au termeni cu multiplicitatea doi (problema multiplicității termenilor spectrali se va clarifica mai bine când o vom studia în particular). Când vom vedea, de exemplu, o notație ${}^{2}P_{1/2}$, vom ști că numerele cuantice corespunzătoare termenului sunt: l = 1; $s = -\frac{1}{2}$; $j = \frac{1}{2}$; tot așa, un termen ${}^{2}D_{5/2}$ corespunde la: l = 2; $s = \frac{1}{2}$; $j = \frac{5}{2}$.

Specificarea multiplicității termenului este utilă, căci ea permite să prevedem comportarea acestui termen în diferite situații, cum ar fi separarea lui în câmpuri magnetice etc.

Notațiile spectroscopice pot prezenta unele confuzii. Astfel, litera *s* înseamnă că termenul spectral are l = 0, dar mai înseamnă și modulul numărului cuantic al electronului. În general, contextul permite să evităm confuzia; în plus, numărul cuantic al spinului electronului e notat, în general, sub formă de vector, *s*.

Reguli de selecție

Practica, pe o parte, și justificările teoretice deduse cu metodele mecanicilor cuantice (principiul corespondenței) pe de altă parte, arată care sunt tranzițiile permise între nivele. În tranzițiile dintre două nivele nlj vom ține seama de cele ce știm până acum:

– Nu există nici o regulă de selecție pentru n; nu ne vom preocupa deci de numărul cuantic principal în căutarea tranzițiilor. Chiar $\Delta n = 0$ nu este interzis, deci putem ține seama și de tranzițiile în interiorul unui același nivel n, între subnivelele respective.

- Regula de selecție pentru *l* cere ca $\Delta l = \pm 1$, știind că tranziția +1 este mai intensă decât $\Delta l = -1$.
- Regula de selecție pentru *j* cere ca: $\Delta j = 0$ sau $\Delta j = \pm 1$.

Ţinem seama de ansamblul acestor reguli când căutăm tranzițiile permise între nivele. Astfel, între două nivele, de exemplu, $n'_{3_{7/2}}$ și $n_{2_{5/2}}$, tranziția e permisă oricare ar fi n, căci

aici $\Delta l = +1$ și $\Delta j = +1$. Tot așa $n'_{2_{3/2}} \rightarrow n_{1_{3/2}}$ este permisă căci $\Delta l = +1$ și $\Delta j = 0$ sau $n'_{1_{1/2}} \rightarrow n_{2_{3/2}}$ este permisă ($\Delta l = -1$; $\Delta j = -1$). Dar o tranziție: $n'_{2_{5/2}} \rightarrow n_{1_{1/2}}$ este interzisă, căci dacă e permisă pentru l ($\Delta l = 1$) este interzisă pentru j ($\Delta j = 2$) etc.

Reprezentări grafice

După metoda dată de <u>Bohr</u>, aplicată în amănunt de <u>Grotrian</u> și utilizată curent de spectroscopiști, metodă întrebuințată și în aceste lecții, se reprezintă cu mult folos, cu ajutorul unui grafic, diferitele subnivele care apar la atomii hidrogenoizi. Reprezentarea se face după metodele deja indicate în graficele anterioare. Aici, pentru fiecare nivel n – al cărui termen este $\frac{RZ^2}{n^2}$, deci care se găsește situat în același loc ca în figurile precedente – avem 2n - 1 subnivele. În cazul hidrogenului și al He II aceste subnivele sunt prea apropiate pentru a le desena la scară în ansamblul nivelelor atomului.

Avem coloane diferite pentru *l* diferiți. Aici însă, afară de l = 0 (termeni *s*), care nu sunt dedublați și pentru care avem o singură coloană, tragem două coloane pentru fiecare termen *p*, pentru a distinge intervenția spinului. Tot așa cu termenii *d*, *f*, *g*, ...

Avem astfel coloana unică l = 0, notată *s* sau ${}^{2}S_{1/2}$; coloana dublă l = 1, notată *p* se raportează la termenii ${}^{2}P_{1/2}$, respectiv p_{2} , și ${}^{2}P_{3/2}$, respectiv p_{1} ; atragem atenția asupra acestei notații, întrebuințată câteodată, când termenii dubletului sunt notați cu indicii 1 și 2, indicele 1 corespunzând la termenul cel mai energic (pentru care j = 3/2).

În fine, pentru a specifica încă o notație, aceea utilizată de <u>Paschen</u> și după el de mulți spectroscopiști, găsim în grafice, pentru termenii superiori, de la n = 4 în sus, modul următor de a marca termenii: <u>Paschen</u> introduce și numărul cuantic n în notație. Astfel, un termen cu n = 3, l = 1 și j = 3/2 va fi notat $3p_1$.

E poate util să mai dăm un tablou general pentru corespondența diferitelor notații spectrale. Fie un nivel n oarecare. Subnivelele corespunzând la diferiți l și j sunt:

k	1	2	3	4	5	<i>n</i>
l	0	1	2	3	4	(n-1)
	S	р	d	f	g	
j = l + 1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	
	S	p_1	d_1	f_1	$g_{\scriptscriptstyle 1}$	
	ns	np_1	nd_1	nf ₁	ng ₁	
		$^{2}P_{3/2}$	$^{2}D_{5/2}$	${}^{2}F_{7/2}$	${}^{2}G_{9/2}$	
j = l - 1/2		1/2	3/2	5/2	7/2	
	S	np_2	nd_2	nf ₂	ng_2	
	$^{2}S_{1/2}$	$^{2}P_{1/2}$	$^{2}P_{3/2}$	${}^{2}F_{5/2}$	$^{2}G_{7/2}$	

În marcarea subnivelelor, liniile orizontale care le reprezintă sunt, practic, la aceeași cotă (aceea a termenului $\frac{RZ^2}{n^2}$).

Vom ține seama că, pe aceeași orizontală, termenii cu același *j* au aceeași valoare și că termenii pentru care *j* variază cu 1 diferă cu separarea găsită în cazul relativității singure. Astfel:

$$3d_1 - 3p_2 = {}^{2}D_{\frac{3}{2}} - {}^{2}P_{\frac{1}{2}} = 3_{\frac{2}{3}} - 3_{\frac{1}{2}} = 3_3 - 3_2.$$

De observat că multiplicarea nivelelor duce la mărirea numărului de tranziții, deci la o mai mare complexitate a structurii fine.

Astfel, *seria* <u>Lyman</u> – nivelul de bază, termenul fix, fiind n = 1, deci $1_{0_{1/2}}$ – *apare dublă*, toate tranzițiile $(n_{1/2} \rightarrow 1_{0_{1/2}})$ și $(n_{1_{3/2}} \rightarrow 1_{0_{1/2}})$ fiind permise; în schimb, sunt excluse tranzițiile $(n_{0_{1/2}} \rightarrow 1_{0_{1/2}})$.

Seria <u>Balmer</u> capătă o complicație mai mare ca în cazul relativității simple. Aici nivelul de bază este triplu, având componentele 2s, $2p_2$, $2p_1$. Tranzițiile permise de pe nivelele superioare sunt în număr de șapte pentru fiecare Δn în parte. Cum toate subnivelele nu sunt diferite între ele, numărul componentelor de structură fină se reduce la cinci pentru seria <u>Balmer</u>.

Se concepe ușor că, teoretic vorbind, seriile superioare vor prezenta o complicație și mai mare în structura lor fină. Pentru fixarea ideilor, reproducem un grafic tip <u>Grotrian</u> pentru spectrul de scânteie al heliului (He II), (pentru a avea o scară rezonabilă a frecvențelor se începe graficul de la termenii n = 2; se va remarca faptul că, pentru a reprezenta întregul spectru avem nevoie de aproximativ 440 000 cm⁻¹. În grafic, frecvențele încep cam la 110 000 cm⁻¹, cea corespunzătoare lui n = 2).

Este util să se examineze în paralel și graficul He II în clasificarea n_K pentru a urmări dedublarea nivelelor prin introducerea lui *s*.



În picioare: **W. Grotrian**, W. Westphal, Otto von Baeyer, P. Pringsheim, G. Hertz. Jos: Hertha Sponer, A. Einstein, Ingrid and J. Franck, Lise Meitner, F. Haber, O. Hahn (circa 1920).



Tot pentru precizarea ideilor dăm la o scară mărită tranzițiile pentru H_{α} la Hidrogen. Avem următoarele nivele egale între ele: $3s = 3p_2$; $3p_1 = 3d_2$; $2s = 2p_2$. Avem următoarele tranziții:

$$\begin{array}{l} 3_{0_{1/2}} \rightarrow 2_{1/2} = 3s - 2p_2 \\ 3_{1_{1/2}} \rightarrow 2_{0_{1/2}} = 3p_2 - 2s \quad \text{dau o singură linie spectrală, căci: } 3s = 3p_2; \ 2p_2 = 2s \\ 3_{0_{1/2}} \rightarrow 2_{0_{1/2}} = 3s - 2p_1 \\ 3_{1_{3/2}} \rightarrow 2_{0_{1/2}} = 3p_1 - 2s \\ 3_{2_{3/2}} \rightarrow 2_{1_{1/2}} = 3d_2 - 2p_2 \qquad \text{sunt egale, căci: } 3p_1 = 3d_2; 2s = 2p_2; \\ 3_{2_{3/2}} \rightarrow 2_{1_{3/2}} = 3d_2 - 2p_1 \\ 3_{2_{5/2}} \rightarrow 2_{1_{3/2}} = 3d_1 - 2p_1 \end{array}$$



În total sunt șapte tranziții, dintre care cinci diferite. Structura fină a razei ${\rm H}_{\alpha}$ comportă cinci componente.





Tranziții cu $\Delta n = 0$

Cum $\Delta n = 0$ nu este exclus, pot fi luate în considerare tranzițiile în interiorul unui nivel *n* oarecare. Fie n = 2 cu subnivelele: $2S_{1/2} = 2_{0_{1/2}}$; $2P_{1/2} = 2_{1_{1/2}}$; $2P_{3/2} = 2_{1_{1/2}}$ cu $2S_{1/2} = 2P_{1/2}$. Tranziția permisa este $2P_{3/2} - 2S_{1/2} = 2_2 - 2_1$ dar $2_2 - 2_1 = \Delta \tilde{v}_H = \tilde{v}$. Lungimea de undă emisă este:

$$\lambda_{\rm cm} = \frac{1}{\tilde{v}} = \frac{1}{\Delta \tilde{v}_{\rm H}} = 2,738 \cong 274 \ {\rm cm}$$

Fie acum n = 3 cu subnivelele:

 $2S_{1/2} = 3_{0_{1/2}}; \ 2P_{1/2} = 3_{1_{1/2}} \ ; \ 2P_{3/2} = 3_{1_{3/2}}; \ 2D_{3/2} = 3_{2_{3/2}}; \ 2D_{5/2} = 3_{2_{5/2}}$ cu: $2S_{1/2} = 2P_{1/2}; \ 2P_{3/2} = 2D_{3/2}.$



Avem două tranziții:

$$3_{1_{3/2}} - 3_{0_{1/2}}$$

 $3_{2_{3/2}} - 3_{1_{1/2}}$

sunt egale între ele și $3_{2_{5/2}} - 3_{1_{3/2}}$.

Avem două frecvențe diferite care pot fi emise:

$$\tilde{v}_1 = 3_2 - 3_1 = 3_{1_{3/2}} - 3_{0_{1/2}} = \frac{8}{27} \cdot \Delta \tilde{v}_H$$
, iar $\lambda_{1cm} = \frac{27}{8} \cdot \frac{1}{\Delta \tilde{v}_H} \cong 9,247 \text{ cm}$
 $\tilde{v}_2 = 3_3 - 3_2 = 3_{2_{5/2}} - 3_{1_{3/2}} = \frac{8}{81} \cdot \Delta \tilde{v}_H$, iar $\lambda_{2cm} = \frac{81}{8} \cdot \frac{1}{\Delta \tilde{v}_H} \cong 27,741 \text{ cm}$

Fie acum emisiile cu $\Delta n = 0$ pentru He II. Considerând și aici nivelele n = 2 și n = 3, cum $\Delta \tilde{v}_{\text{He}} = Z^4 \Delta \tilde{v}_{\text{H}}$, frecvențele corespunzătoare tranzițiilor analizate mai sus vor fi de 16 ori mai mari, deci λ respective de 16 ori mai mici. Lungimile de undă respective vor fi:

$\lambda_1 \cong 0,17 \text{ cm}$	tranziția	$2_2 - 2_1$
$\lambda_2 \cong 0,578 \text{ cm}$	tranziția	$3_2 - 3_1$
$\lambda_3 \cong 1,735 \text{ cm}$	tranziția	$3_3 - 3_2$

Dacă ne ridicăm spre *n* superiori, separările dintre nivele sunt din ce în ce mai mici iar undele emise trec repede în domeniul metrilor. Considerând atomi hidrogenoizi cu Z mai mare, undele respective emise pentru n = 2 sau n = 3 trec în domeniul undelor calorice.

Tranzițiile cu $\Delta n = 0$ sunt acum de actualitate, căci metodele tehnice moderne ne permit să formăm și să recepționăm unde cu lungimi de undă ca acelea calculate mai sus. Deci controlul acestor emisii este posibil. De fapt, este pe cale acum să capete consistență o disciplină, *spectroscopia microundelor*. Continuând spre λ mari, domeniul infraroșului, această nouă tehnică spectroscopică este menită să aducă mari foloase în studiul atomilor și moleculelor. Vom reveni cu amănunte la timpul oportun (vezi, de exemplu, <u>J. B. M. Kellog</u>
și <u>S. Millman</u>, Rev.Mod.Phys. <u>18</u>, vol.III, 323 (1946)). Pentru studiul emisiei $\lambda = 2,74$ cm, deci a separării subnivelelor $2_2 - 2_1$, vezi, de exemplu, <u>Willis E. Lamb</u> și <u>Robert Rutherford</u>, *Fine Structure of the Hydrogen Atom by a Microwave Method*, Phys. Rev. <u>72</u>, August 1947.

Controlul experimental al structurii fine prevăzute prin existența spinului

După cum am văzut, separațiile termenilor spectrali la H I și He II sunt foarte mici din cauza valorii mici a factorului α^2 .

Era util de făcut acest control la elementele hidrogenoide unde, în ipotezele făcute, calculul se poate face complet. Față de alte elemente hidrogenoide, H și He⁺ pot fi studiate mai ușor din punctul de vedere al obținerii spectrelor, care trebuie să fie emise în condiții cât mai la adăpostul perturbațiilor exterioare, ca acelea care apar într-un tub de descărcare (ionizarea multiplă se obține numai cu ajutorul excitației puternice, deci perturbatoare, a undelor). Apoi, hidrogenul și heliul oferă linii spectrale într-un domeniu spectroscopic ușor de studiat, în vizibil.

Structura fină a razei H_{α} (care prezintă separările cele mai mari între componentele sale și se găsește în vizibil, este foarte ușor obținută într-un tub de descărcare) a fost studiată în special de <u>G. Hansen</u>, Ann.d.Phys. <u>78</u>, 558 (1925) și <u>N. A. Kent</u>, <u>L. B. Taylor</u>, <u>Hasel Pearson</u>, Phys.Rev. <u>30</u>, 226 (1927).

La He⁺ controlul foarte minuțios a fost făcut de <u>Paschen</u>, Ann.d.Phys. <u>82</u>, 689 (1927) asupra liniei 4685,81, care e primul termen din seria lui <u>Fowler</u> $\left[\tilde{v} = 4R_{\text{He}}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)\right]$; este intensă și bine studiată. <u>Paschen</u> a făcut o excitație îngrijită, în curent continuu, spre a avea o cât mai mică perturbare a emisiilor, așa încât componentele să apară cât mai clar posibil la analiza interferometrică care le-a fost făcută. Cum linia 4685,81 apare ca o tranziție între nivelele n = 4 și n = 3 și cum n = 3 are $2 \times 3 - 1 = 5$ subnivele și n = 4 are 7 subnivele, linia apare ca rezultatul a 13 tranziții. Datorită egalității unora dintre nivele trebuie să avem opt componente distincte în structura fină. Desenul alăturat (care nu e făcut la scară) arată de ce avem 8 componente distincte.



Pentru a urmări compoziția exactă a liniei 4686, citim graficul alăturat. Aici vedem că, deși lucrăm cu nivele cu *n* mai mare ca în cazul H_{α} , faptul că separațiile sunt la He II de $Z^4 = 16$ ori mai mari decât la hidrogen, avem finalmente o distanță mult mai mare decât în cazul hidrogenului.

Nivelele egale au fost trase prin două linii distincte și neconfundate, cum ar fi trebuit, pentru a urmări mai ușor tranzițiile. Comparând graficul cu cel corespunzător atomului relativist al lui <u>Sommerfeld</u> vedem că, pe lângă componentele permise în atomul <u>Sommerfeld</u>, mai avem încă trei componente care ne apar datorită regulilor de selecție și care erau interzise în cazul precedent. E vorba de tranzițiile:

A – $4_{3_{5/2}} - 3_{2_{6/2}}$ permisă în cazul spinului; tranziția echivalentă din cazul precedent $(4_3 - 3_3)$ era interzisă;

B $-4_{2_{3/2}} - 3_{1_{3/2}}$ dată prin două tranziții permise; tranziția echivalentă din cazul $4_{1_{3/2}} - 3_{2_{3/2}}$ precedent $(4_2 - 3_2)$ era interzisă;

C – $4_{1_{1/2}} - 3_{0_{1/2}}$ dată tot prin două tranziții permise; tranziția echivalentă din cazul $4_{0_{1/2}} - 3_{1_{1/2}}$ precedent $(4_1 - 3_1)$ era interzisă.

Tranzițiile B și C sunt foarte apropiate de tranziția forte, $4_{3_{7/2}} - 3_{2_{5/2}}$, încât sunt, practic, neseparabile spectroscopic. În schimb, linia C, care nu era permisă în schema relativității și care este observată experimental, este acum justificată; concordanța este cu totul satisfăcătoare. Teoria prevede calculul intensității liniilor emise. Și din acest punct de vedere, rezultatele experimentale confirmă teoria. Probe ca acestea au pledat serios pentru ipoteza spinului. Vom vedea, în tot cursul spectroscopiei, cât de inspirați au fost <u>Goudsmit</u> și <u>Uhlenbeck</u> atunci când au introdus acest nou element de lucru în domeniul atomului. Structura de dubleți, datorată spinului, este urmărită cu ușurință la alcaline, a căror emisie spectrală, dat fiind compoziția lor electronică, apare asemănătoare cu aceea a elementelor hidrogenoide.

 $\frac{d(\beta - \beta \cdot) = \lambda h_2}{c(\beta - \beta \cdot) = \lambda h_2}$ $a(\alpha - \alpha_{\bullet}) - \lambda h,$

Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (5 December 1868 – 26 April 1951)

ANEXA A. Istoricul descoperirii heliului

În anul 1868, <u>Pierre Jules César Janssen</u>, studia o eclipsă totală de Soare în India. În fotografia spectrelor cromosferei găsește o linie, pe care o numește D₃, foarte aproape de liniile D₁ și D₂ ale sodiului. Raza era foarte frumoasă și intensă. Un alt astronom, <u>Sir Norman Lookyer</u>, unul dintre cei mai buni spectroscopiști ai timpului, precizează și el că ea nu coincide cu nici una dintre liniile vreunui element cunoscut pe Pământ. A numit helium acest element, care ipotetic exista în Soare. A trecut un sfert de veac până ce acest element a fost găsit și pe Pământ.

Pe la 1888-1890, mineralogul american <u>William Francisc Hillebrand</u> arată că *uranitele*, tratate cu acid clorhidric, degajă un gaz inert pe care l-a crezut azot.

<u>Sir Wiliam Ramsay</u> a repetat experiența cu *cleveite*, minerale de Ra și U. A obținut puțin azot, argon – gaz cunoscut pe atunci – precum și un alt gaz cu linii spectrale necunoscute până atunci. Cum nu avea un spectroscop bun, el a trimis din gazul obținut lui <u>Sir Norman Lookyer</u> și lui <u>Sir William Crookes</u>. Ambii au confirmat că în acest gaz se găsește și unul care emite și raza galbenă D₃ (5874,9).

Se găsește, la Academia Franceză, o telegramă a lui <u>Sir William Ramsay</u>: "Gas obtenu par moi clévéite mélange argon-helium; <u>Crookes</u> identifie spectre. Faites comunications Académie Lundi" <u>Ramsay</u>.

În același timp, în Suedia, <u>Theodor de Cleve</u> punea pe studentul său <u>Langlet</u> să studieze gazele din cleveită.

<u>Langlet</u> și <u>Cleve</u> au publicat rezultatele lor ceva mai târziu decât <u>Sir William</u> <u>Ramsay</u>. Descoperiseră și ei, în mod independent, heliul pe Pământ. Gazul obținut de <u>Langlet</u> era mai pur ca cel obținut de <u>Ramsay</u>, pentru că obținuse o greutate atomică mai corectă.



Sir William Ramsay (1852–1916)

Anexa B. Scurt istoric al încercărilor de clasificare a elementelor

Când materialul informativ asupra elementelor și a proprietăților lor fizico-chimice a devenit mai abundent, spiritul de sinteză al omului de știință trebuia să caute o legătură între diferitele manifestări ale elementelor simple. Găsim astfel în istorie o încercare a lui <u>Iohann Döboreiner</u> (Gilberts Ann. <u>57</u>, 436 (1817); Pegg.Ann. <u>15</u>, 301 (1829)), care găsește grupuri de câte trei elemente, numite de el *triade*, unde elementul cu greutatea atomică cuprinsă între celelalte două din triadă, are proprietăți care apar ca o medie a proprietăților respective a celorlalte două.

Apoi, <u>Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois</u> [1], geolog, face observația că dacă dispune elementele cunoscute pe o spirală [2] la cu axa și unde circumferința este împărțită în 16 părți (16 fiind masa atomică a oxigenului), elementele erau plasate pe ordonată în puncte corespunzând masei atomice – elementele cu proprietăți asemănătoare, cum ar fi alcalinele sau elementele din grupa oxigenului, care se găsesc pe aceeași generatoare. El spunea pe atunci: proprietățile substanțelor sunt proprietăți de numere. (Lucrarea lui <u>de Chancourtois</u> nu a fost publicată complect în Comptes Rendue (CR) decât 35 de ani mai târziu, în 1891, în urma unei intervenții a lui <u>de Boisbaudran</u> și <u>Lapparent</u>).

<u>Nowlands J. A. R.</u> (Chem.News. <u>7</u>, 70, (1863); <u>10</u>, 59, 94 (1864), <u>12</u>, 83, (1865)) a făcut un pas important observând că dacă înșirăm elementele unele după altele după masele atomice crescătoare, apar după unele intervale de 8 elemente, proprietăți fizico-chimice asemănătoare. Probabil că observația lui a fost relatată confuz, căci la English Chemical Society a fost ridiculizat fiind întrebat dacă nu ar fi fost poate mai practic să clasifice elementele după literele inițiale ale numelui lor.

Societatea de Chimie nu i-a publicat memoriul.

În fine, în 1869 apar, concomitent memoriul lui <u>Lothar Meyer</u> în Germania și acela al lui <u>Mendeleev</u> în Rusia. Am văzut, în lecțiile trecute, cum <u>Mendeleev</u> prin clasificarea sa și prin deducerile pe care le-a tras și-a impus punctul său de vedere oferind științei un mijloc de lucru de o importanță covârșitoare.

<u>Dmitri Mendeleev</u> s-a născut la Tobolsk (Siberia) în 1834; a murit în 1907 de o pneumonie. Era fiul cel mai mic din cei 14 copii ai unui director de gimnaziu din Tobolsk. Tatăl său a orbit când <u>Mendeleev</u> era încă foarte mic, încât el a crescut sub îngrijirea mamei sale Maria, femeie destoinică care a făcut totul ca să asigure învățătură bună fiului ei mai mic. <u>Mendeleev</u> avea, de copil, predispoziții mari pentru fizică și matematică. Primul lui profesor de științe a fost un cumnat al său, <u>Basargin</u>. Om cult, expulzat în Siberia, acuzat că a făcut parte din Decembriștii care au încercat să-l răstoarne pe Nicolae I (<u>Tolstoi</u> – Război și Pace) [4]. A absolvit cu succes Institutul Pedagogic din Leningrad, când a fost cinstit cu o medalie de aur. A lucrat cu <u>Regnault</u>* în Franța și cu <u>Denuga</u>* în Germania, iar în 1861 și-a luat doctoratul în științe și a fost numit profesor la Institutul Tehnologic din Leningrad [5]. În martie 1869 apare celebrul memoriu al lui <u>Mendeleev</u>: "Relații între proprietățile și masele atomice ale elementelor."

În același an a fost numit profesor de chimie generală la Universitatea din Leningrad).

Am văzut cum <u>Mendeleev</u> a avut marea inspirație să afirme că locurile goale din clasificarea sa corespund la elemente încă nedescoperite în natură. Prin interpelări, servindu-se de proprietățile elementelor vecine cunoscute, <u>Mendeleev</u> a prezis cam care trebuiau să fie caracteristicile elementelor lipsă.

În timpul vieții sale au fost descoperite în natură eka-siliciul, eka-borul și eka-aluminiul. <u>Clemens Winkler</u> descoperă în 1886 eka-siliciul pe care îl numește germaniu; eka-borul este identificat în 1879 de către <u>Lars Frederik Nilsen</u> care îl numește scandiu, iar <u>Le Coq de</u> <u>Boisbaudran</u> [6] găsește eka-aluminiu în 1875 într-o blendă de Zn din minele de la Pierrefitte (în La Vallée d'Angels din Hautes-Pyrénées); el îl numește gallium.

Descoperirea acestor elemente, ale căror proprietăți s-au arătat extraordinar de apropiate de acelea prevăzute de <u>Mendeleev</u>, a adus o susținere puternică a afirmațiilor sale, iar oamenii de știință capătă o încredere mare în sistemul periodic ca instrument de lucru.

Până în anul 1869 nu exista nici un mijloc de a prezice dacă mai sunt încă elemente necunoscute în natură, iar dacă sunt unde trebuiesc căutate, câte mai trebuiesc descoperite și care sunt proprietățile lor. Până atunci găsirea unui nou element constituia un eveniment neprevizibil. <u>Mendeleev</u> a dat cercetătorului posibilități de neprețuit în acest domeniu, așa cum spunea și el însuși într-o conferință la Faraday Society: "Legea periodicității ne-a permis, pentru prima oară, să percepem elementele, încă nedescoperite, de la o distanță mai înainte inaccesibilă viziunii chimice; iar mult înainte ca ele să fi fost descoperite, elementele noi ne apar, în fața ochilor, cu un număr bine definit de proprietăți" (vezi de ex. <u>Mendeleev</u> J. Chem. Soc. <u>55</u>, 634-56, (1889)).

Cu titlu de curiozitate dăm un scurt istoric al descoperirii unuia dintre elementele prevăzute de <u>Mendeleev</u>, de ex. galiu.

A fost descoperit de <u>Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran</u> (născut la Cognac în aprilie 1838, mort în mai 1912). El făcea parte dintr-o familie de distileri și avea o excelentă pregătire în fizică și chimie. Un unchi al său l-a ajutat să-și facă un mic laborator, unde de altfel în 1875 a descoperit el elementul gallium, prezis de <u>Mendeleev</u> cu numele de eka-aluminiu. <u>de Boisbaudran</u> studiase mult spectroscopia, care l-a ajutat în identificarea galliumului.

El observase deja că elementele unei aceleași familii chimice emit spectre optice analoage. Aceasta i-a fost de folos în identificarea elementului 31. El a observat că pe o bucată de zinc introdusă într-o soluție a unei blende de zinc din minele de la Pierrefitte, se capătă un depozit, care analizat spectroscopic, într-o flacără de hidrogen, dă două linii necunoscute până atunci, una bine precizată la aprox. 4170Å, o alta foarte slabă, la 4040Å. Pentru verificarea supoziției că liniile obținute aparțin unui element nou și pentru o eventuală izolare a acestui element, <u>Lecoq de Boisbaudran</u> se duce în laboratorul lui <u>Adolphe Würtz</u> de la Facultatea de Medicină din Paris, unde tratează câteva sute de kilograme de blendă de zinc, oferite de societățile miniere de la Pierrefitte. Controlează spectroscopic mersul operațiunilor chimice. Reușește să prepare săruri de gallium. Făcând o electroliză de hidrat de galliu în hidrat de potasiu <u>Lecoq de Boisbaudran</u> izolează mai mult decât un gram de galiu metal în noiembrie 1875. În decembrie 1875 prezintă Academiei de Științe Ga, metal solid; trei luni mai târziu el prezintă și Ga lichid (tendință de suprafuziune – rămâne în stare lichidă și la o temperatură mai joasă de 30 de grade, care este punctul de topire: C.R. <u>81</u> 493 (1875), <u>81</u>, 1100 (1875); <u>82</u>, 168 (1876); <u>82</u>, 1036 (1876)).

Mendeleev urmărea lucrările lui Lecoq de Boisbaudran.

El observă într-o notă la Academia de Științe din Paris (C.R. <u>81</u>,969, (1875)) că elementul Ga, descoperit de <u>Lecoq de Boisbaudran</u> este identic cu eka-aluminiul prezis de el. Proprietățile galliumului găsite mai târziu confirmă cele spuse de <u>Mendeleev</u>. În tabloul de mai jos sunt trecute câteva dintre proprietățile elementului 31 așa cum au fost prevăzute de <u>Mendeleev</u> și așa cum au fost găsite experimental. Coincidența este remarcabilă.

Prezicerile lui <u>Mendeleev</u> pentru eka-aluminiu		Proprietățile găsite de <u>de Boisbaudran</u> la galiu
Masa atomică	68	69,9
Densitatea	5,9	5,94
Metal cu punct de topire jos		Metal care se topește la 30,15
Tendințe la săruri bazice		Hidrolizează repede dând săruri bazice de zinc
Sulfații dau alauni		Sulfații dau alauni
etc.		etc.

Confirmări de tipul celor din tabloul de mai sus au fost făcute și cu ocazia descoperirii scandiului și germaniului. (Reamintim că <u>Lecoq de Boisbaudran</u> mai este descoperitorul, tot cu ajutorul spectroscopiei a altor două elemente: Samariu (Sm, Z=62) și Dysprosiu (Dy, Z=66), urmărind minerale de pământuri rare)[7].

Se cunoșteau 64 de elemente chimice când <u>Mendeleev</u> a găsit legile periodicității chimice; restul de elemente până la 97, câte se cunosc astăzi au fost descoperite având ca suport clasificarea lui <u>Mendeleev</u>. Vom vedea în cele ce urmează cum tot timpul, în studiul atomului, sistemul periodic servește ca suport tuturor progreselor realizate în cunoașterea structurii intime a atomului (pentru istoricul descoperirii elementelor vezi de ex.: Discovery of the Elements, de <u>Mary Elvira Weeks</u> (Jour. of Chem.Education)). [8]

Referințe

- [1] Pentru Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, vezi https://fr.wikipedia.org/wiki/Paul-%C3%89mile_Lecoq_de_Boisbaudran
- [2] Pentru "spirala / şurubul lui de Chancourtois" ("vis de de Chancourtois", "vis tellurique"), vezi: https://fr.wikipedia.org/wiki/Alexandre-%C3%89mile_B%C3%A9guyer_de_Chancourtois#/media/Fichier:Telluric_screw_of_De _Chancourtois.gif
- [3] Numele proprii marcate cu un asterisc nu au putut fi regăsite în resursele internet consultate; nu este exclus ca scrierea lor sa nu corespundă formei aflate acum în circulație.
- [4] În legătură cu profesorii elevului Mendeleev, care i-au devenit ulterior cumnați, d-na dr. Maria Bălășoiu (IFIN și IUCN-Dubna) a transmis următoarea precizare: profesorul N. V. Basargin a fost deținut politic la una din ocnele din Siberia, ca "Decabrist" (Decembrist); după ce a fost eliberat de la ocnă, s-a căsătorit cu o soră a lui Mendeleev; interesant că și profesorul de limba rusă, Ershov, i-a devenit mai târziu cumnat.
- [5] Numele orașului era, înainte de revoluția bolșevică, *Sankt-Peterburg*, dar Hulubei folosește numele sovietic din motive politice.
- [6] Pentru Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, vezi https://fr.wikipedia.org/wiki/Paul-%C3%89mile_Lecoq_de_Boisbaudran.
- [7] Samarium-ul este *descoperit spectroscopic* în 1853 de Jean Charles Galissard de Marignac, și izolat, sub forma unui amestec de doi oxizi, de Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran; de-abia în 1901, Eugène Demarçay reuşeşte să separe cei doi oxizi, descoperind prin aceste cercetări un nou pământ rar, Europium, cu Z=63. Informațiile sunt preluate fidel din Wikipedia franceză. Este interesant să observăm că textul

folosește trei termeni: descoperire, izolare, separare. În această terminologie, descoperitorul este spectroscopistul, nu chimistul. De altfel, între descoperirea (spectroscopică) și separarea (chimică) a samariului trec aproape 50 de ani. Așadar, speranțele lui Hulubei de a fi considerat descoperitor al elementelor pe care le studiase spectroscopic erau conforme cu spiritul epocii. Putem presupune că textul din paranteză care apare în finalul paragrafului (...*descoperitorul, tot cu ajutorul spectroscopiei a altor două elemente*...) sugerează, discret, aceeași opinie.

[8] Lucrarea lui M. E. Weeks este disponibilă pe internet: https://archive.org/stream/discoveryoftheel002045mbp/discoveryoftheel002045mbp _djvu.txt. În această lucrare, Hulubei este citat de 4 ori. Întrucât Hulubei o recomandă spre lectură, putem presupune că este de acord cu concluziile ei, inclusiv cu paternitatea descoperirilor eka-elementelor, acceptată atunci, ca şi acum.



Anexa C: Descoperirea elementelor 43 (Technețiu), 85 (Astatiniu), 87 (Franciu), 93 (Neptuniu), 94 (Plutoniu), 95 (Americiu) și 96 (Curium)

Elementul 43: Technețiu

Practic, se poate spune că nu mai există elemente prevăzute de sistemul periodic care să nu fi fost cunoscute măcar sub forma unora dintre izotopii lor cu numărul de ordine respectiv, fie că au fost găsite în natură, fie că au fost fabricate în laborator.

Astfel este cazul elementului 43. (Ca aproape în toate cazurile cu elementele mai rare din lume, găsim o serie de cercetători care s-au ocupat cu identificarea lor. Din ansamblul tuturor eforturilor generoase se prepară terenul, se destelenesc drumurile, ca la urmă să se ajungă la suficiente rezultate concludente pentru identificarea diferiților reprezentanți ai căsuțelor libere din clasificarea lui Mendeleev. Așa, prin 1925 Ida Tacke și W. Neddack (Naturw. 13, 567 (1925)) au anunțat existența în unele colombite și unele minerale de Pt, a elementelor încă necunoscute 43 și 75. (Elementul 75 a putut fi urmărit de autor, dând peste o cantitate suficientă de materie primă care îl conține, ceea ce le-a permis să-l urmărească printr-o serie de proprietăți fizico-chimice. Ei au cerut numele de rheniu pentru 75, nume sub care este cunoscut și astăzi. În literatură mai găsim lucrări ale lui Prandtl (Zts.Angew.Chemie 39, 1049 (1926), Zvjagintsev (Nature 117, 622 (1926), Zts.Angew.Chem. 40, 256 (1927)), în aceeași direcție. Mai înainte de ei Lering* și Dence* (Chem.News.131, 273,337 (1925)) menționaseră că ar fi găsit un element 75 în sărurile brute de manganez (Lering a fost ucis în 1944 de o bombă de avion); cam tot prin acea vreme, cu metode polarografice Hevrovsky și Deleiseck (Nature 116, 782 (1925), 117,16 și 159 (1926) fac afirmații identice cu Lering și Dence, care în 1926 (Chem.News. 133, 276 (1926)) mai spun că elementul 75 trebuie să fie același cu molibdenul.

Efectiv, un alt cercetător <u>Feit</u> (Zts.f.angew.Chem.<u>43</u>, 459 (1930)) izolează cam o jumătate de kg a unei sări de potasiu a elementului 75 (Perenat de potasiu) din minerale de sulfură de molibden.

Lering chiar cerea pentru elementul 75 numele de Lendinium.

Pentru elementul 43, pentru care soții <u>Neddack</u> ceruseră numele de mazurium (Ma), nume sub care a figurat acest element până în timpul din urmă în toate tratatele de specialitate, problema a fost mai complicată. Ei nu au putut izola acest element. Unele încercări de control spectroscopic a afirmațiilor soților <u>Neddack</u>, cu metode mai perfecționate decât ale lor, au dus la rezultate negative în ceea ce privește existența în natură a lui 43 în mineralele care conțin pe 75. (C.R. <u>209</u>, 476 (1939)). Problema putea avea un început de realizare abea vreo 12 ani mai târziu când <u>Perrier</u> și <u>Segré</u> (J.Chem.Phys. <u>5</u>, 712 (1937), <u>6</u> (1938)) punând în joc o tehnică deja curentă atunci în transformările nucleare, au arătat că se pot forma, în laborator, izotopi radioactivi ai elementului 43 bombardând molibdenul cu neutroni sau cu deuteroni, la ciclotronul Universității din California (Radiation Laboratory).

Fapt interesant, impresionant atunci, devenit comun astăzi, autorii au putut da și o serie de informații asupra chimismului elementului 43 format de ei, urmărind comportările chimice prin metodele extrem de sensibile ale microchimiei radioactive. S-au găsit deci reacțiile chimice ale unui element care nu putea fi izolat din natură, cu ajutorul izotopilor radioactivi artificiali, cu numărul atomic respectiv. După ce s-au cunoscut mai bine diferiții

izotopi radioactivi, cu Z = 43, s-a ajuns cam de pe atunci la convingerea că nu ar exista un izotop stabil al elementului 43, aceasta bazându-se pe o lege asupra izotopilor anunțată de <u>Mattanh</u>* (vezi cap. respectiv) și că deci aceasta ar fi cauza că soții <u>Neddack</u> nu au putut izola din natură un element 43.

În timpul acestui război <u>Segré E</u>. și <u>Wu C. S</u>. (Phys.Rev. <u>57</u>, 552 (1946)) au arătat cum elementul 43 este căpătat ca unul din produsele de fisiune ale uraniului. Stivele atomice pot fi o sursă de fabricare de izotopi radioactivi cu Z = 43 în cantitate acum ponderabilă. <u>E.</u> <u>Segré și C. Perrier (Nature 159, 24 (1947))</u> se pare la o sugestie a lui <u>F. A. Paneth</u> au propus un nume căsuței 43 deși s-a ajuns la cunoașterea ei prin produse artificiale, procedeu adoptat de altfel de cercetători americani și pentru alte cazuri. Numele sugerat este technetium (Tc) de la cuvântul grecesc τεχνητος, care înseamnă "artificial". (Acest rezumat istoric, cu unele detalii, este pentru a da un exemplu de modul cum un rezultat științific se capătă prin muncă comună a oamenilor de pretutindeni). [1]

Elementul 85: Astatiniu [2]

Identificarea și studiul lui s-a făcut într-un timp relativ scurt, în cursul acestui din urmă război. Se arătase încă din 1939 prin analiza spectroscopică a razelor emise de emanația de radiu că elementul 85 ia naștere în transformările radioactive ale radonului (Ra A nu se transformă numai prin particule α ci și prin β , dând naștere la izotopul 85²¹⁸ (C.R. <u>199</u>, 857 (1934); <u>209</u>, 39 (1939); <u>210</u>, 696 (1940); Bull.Soc.Roum.Phys. 45; Bull.Acad.Roum. 17, nr. 3 (1945)) [3].

În 1940 <u>D. R. Cersen, K. R. MacKensie</u> și <u>E. Segré</u> produc prin reacții nucleare izotopul bombardând bismut cu particule energice la un ciclotron puternic, tot de la Universitatea din California. (Phys.Rev. <u>57</u>, 1087 (1940)). Autorii, prin metode de microchimie radioactivă au putut identifica și preciza o serie de comportări chimice ale căsuței 85, controlând migrația izotopului radioactiv în cursul transformărilor chimice respective, așa cum se obișnuiește a se lucra în acest domeniu.

Lucrarea este foarte frumoasă și poate servi ca exemplu de ce se poate căpăta cu metodele de mai sus. Tot în timpul acestui război se confirmă de către <u>Valadares</u> afirmația deja dată că în produsele de transformare ale radonului se formează și elementul 85 (<u>Manuele Valadares</u> Rendi Conti Reale Acad. VII, vol. II, 351 (1940); 12, II, 1049 (1941)) care ajunge la aceste rezultate tot prin metode spectroscopice; apoi <u>Traude Bernert</u> și <u>Berta Karlik</u> pot urmări izotopii cu Z = 85, formați prin transformarea produselor A, cu ajutorul particulelor emise de acești izotopi (Naturw. <u>30</u>, 685 (1942); Zts.f.Phys. <u>123</u>, 51 (1944)). Pentru o vedere de ansamblu vezi Jour.Chim.Phys.

Elementul 87: Franciu

Fiind foarte rar în natură, a cerut și cere încă multe cercetări de precizare (ca vedere de ansamblu: <u>Gmeling</u>, Handbuch d. Anorg.Chem; Anhang über Eka Ca, 1938; Acad.Roum.Seria III Tom.XV Kem.9.(1940)).

A fost căutat atât ca izotop durabil cât și ca izotop radioactiv. Astfel, cercetători ca <u>Gueben</u> (Teză la Liège 1913), <u>Craustori</u> (Phil.Mag. <u>25</u>, 712 (1913)) afirmă existența unei emisii de către Meso Th II, deci care ar duce la un izotop 224 al elementului 87; <u>Valadares</u> (loc. cit.) găsește și emisiile caracteristice ale radonului și pe acelea ale unui element 87; <u>A.</u> <u>Perey</u> (Jour.d.Chim.Physique, <u>43</u>, 153 1946) aduce proba că și actinium emite particule, așa cum se mai arătase și altă dată (dar care se socoteau, din lipsa convergenței de probe, în

mod eronat ca fiind datorate unor impurități). La actiniu se desface deci o ramură radioactivă la seria clasică.

$$Ac_{89}^{227} \xrightarrow{\alpha} AcK_{87}^{223} \xrightarrow{\beta} AcX \rightarrow$$

Izotopul format este cunoscut sub numele de Ac-K și este radioactiv cu o perioadă de 211 minute. După o muncă de câțiva ani, înainte și din timpul acestui război <u>M. Perey</u> precizează radioactivitatea și unele date din chimismul acestui atom cu ajutorul metodelor timpului de măsuri și detectări de radiații și a metodelor clasice de microchimie radioactivă. Ac-K urmează exact chimismul alcalinelor, așa cum se întrevedea din lucrările de concentrare a unor izotopi durabili. <u>M. Perey</u> a cerut, în timpul din urmă, numele de francium pentru căsuța 87 (loc. cit.), unde se situează Ac-K. Tot în timpul acestui război a fost identificat alt izotop radioactiv cu Z = 87 într-o serie radioactivă 4m+1, neidentificabilă în natură, dar studiată pe elemente artificiale. Este seria:

$$Pu_{94}^{241} \xrightarrow{\beta^{-}} Am_{95}^{241} \xrightarrow{\alpha} Np_{93}^{237} \xrightarrow{\alpha} Pa_{91}^{233} \xrightarrow{\beta^{-}} U^{233} \xrightarrow{\alpha} Th_{90}^{229} \xrightarrow{\alpha} Ra_{88}^{225} \xrightarrow{\beta^{-}} Ac_{89}^{225} \rightarrow 87^{221} \xrightarrow{\alpha} 85^{217} \xrightarrow{\alpha} ...$$

Vezi (<u>Hagemann</u>, <u>Kutzin</u>, <u>Studier</u>, <u>Ghiernse</u>, <u>Seaborg</u> (Phys.Rev. <u>72</u>, 252 (1947)); <u>English</u>, <u>Cranshaw</u>, <u>Demers</u>, <u>Harvey</u>, <u>Hincks</u>, <u>Jelley</u>, <u>May</u> (Phys.Rev. <u>72</u>, 253 (1947)).

În ceea ce privește izotopii durabili (masă atomică încă nestudiată), tot în timpul acestui război s-a publicat un articol cu rezultate negative (<u>Hirsh</u>, Phys.Rev. <u>63</u>, 93 (1943)), care mai conține și unele considerații de prioritate relativ la descoperirea izotopilor 87 radioactivi. Lucrarea lui <u>Hirsch</u> a suscitat unele critici (vezi <u>Hulubei</u>, Phys.Rev. <u>71</u>, 740 (1947)). Istoricul căsuței 87 arată sugestiv cum în cazuri grele lămurirea unei probleme cere lucru conjugat a grupuri mari de cercetători. Astfel, nu mai puțin de cinci denumiri au fost propuse pentru Z = 87: russium (<u>Debreserdev</u>, 1925); alcalinium (<u>Lering</u>, 1929); virginium (<u>Allison</u>, <u>Bishey</u>, <u>Sommer</u>, <u>Cristensen</u>, 1932); moldavium (1936); francium (<u>M. Perey</u> 1946). Pentru o vedere de ansamblu asupra elementelor 85 și 87 vezi și <u>E. E. Weinstein</u>, Priroda. <u>35</u>, 7 (1946) (Searches of the New Chemical Elements).

Elementul 93: Neptunium

Întrebarea se pusese mai demult, dacă șirul elementelor se termină la 92. Au fost lucrări de identificare a lui 93 în natură. Astfel, <u>Lering</u> a făcut cercetări în acest sens. Mai în urmă, după ce problema transuranienelor artificiale și puternic radioactive a fost ridicată de <u>Fermi</u>, părea de o oarecare utilitate să se caute dacă nu există urme în natură a unor transuraniene cu o viață suficient de lungă pentru a fi încă detectabile în scoarța pământului. Cam pe atunci apăruse și descoperirea fisiunii uraniului, ceea ce făcuse pe unii radioactiviști încercați să vadă, în acel timp, în fisiune argumentul că sistemul periodic s-ar termina la 92. Erau totuși unele indicații spectroscopice că 93 s-ar găsi în scoarța pământului (în unele magno-tantalite uranifere, în betafite, în unele minereuri de uraniu și platină (<u>Hulubei</u> C.R. <u>207</u>, 333 (1938); <u>209</u>, 476 (1939)). Cercetările asupra transuranienelor au fost întrerupte în 1940 din cauza războiului; în schimb acelea cu transuraniene artificiale au căpătat o extindere extraordinară tocmai din acuza războiului. Astfel, s-a ajuns la cunoașterea unui mare număr de izotopi ai elementelor transuraniene

până la Z = 97 inclusiv. S-a putut astfel vedea că pot exista asamblaje nucleare cu Z = 92, care să nu sufere o fisiune spontană apreciabilă și că pe lângă izotopi cu viață scurtă există unii cu viață mai mare decât două milioane de ani; este vorba de un izotop cu Z = 93, de cunoscutul plutoniu (Z = 94) de o perioadă radioactivă de 24 mii de ani, etc.

Lucrările făcute pentru sintetizarea transuranienelor sunt de mare interes științific, în special acelea premergătoare stivelor atomice (care permit acum sinteze de transuraniene în cantități ponderabile). Și pentru aceste elemente de sinteză Americanii au propus denumiri noi.

Pentru curiozitate dăm un mic istoric al rezultatelor mai importante din cercetarea transuranienelor.

Elementul 93 este al doilea transuranian pur care a putut fi izolat, primul fiind elementul 94.

Elementul 93 ia naștere prin reacții de forma:

$$U_{92}^{238}(n,\gamma)U_{92}^{239}; U_{92}^{239} \xrightarrow{23Mn} 93^{239} \xrightarrow{2,3 \ zile} 94^{239}$$

Se cunoaște și reacția:

$$U_{92}^{238}(n,2n)U_{92}^{237}; U_{92}^{237} \xrightarrow{6\ zile}{\beta^-} \to 93^{237}; 93^{237} \xrightarrow{2,25\cdot 10^6\ ani}{\alpha} \to Pa_{91}^{237}$$

Vezi (<u>Wahl</u> și <u>Seaborg</u>; <u>McMillan</u> Phys.Rev. <u>58</u>, 178 (1940)), apoi (<u>Nishina</u>, <u>Yasaki</u>, <u>Ezee</u>, <u>Kimura</u>, <u>Ikawa</u> Phys Rev. <u>57</u>, 1182 (1940)).

Elementul cu viața de 2.250.000 de ani se îngrămădește ușor în unele stive atomice ca produs secundar. De acolo, în 1944 <u>L. B. Magnusen</u> și <u>T. J. La Chapelle</u> separă primul compus pur chimic al unui element 93 (cam 100 mg.).

Pentru 93 s-a sugerat numele de neptuniu (Np) (93 este primul element după uraniu, planeta Neptun e prima după planeta Uranus în sistemul solar).

Elementul 94: Plutoniu

A fost descoperit la California Institute of Technology în 1940-41, vezi de ex. <u>C. T.</u> <u>Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy</u>, <u>A. C. Wahl</u> (Phys.Rev. <u>69</u>, 366 (1946)) și <u>Seaborg</u>, <u>Wahl</u>, <u>Kennedy</u> (Phys.Rev. <u>69</u>, 367 (1946)).

Izotopul sintetizat în reacția amintită mai sus are o viață foarte lungă (24 mii de ani), încât nu a putut fi identificat din primele momente.

Proprietățile lui 94 au putut fi studiate mai ușor pe un izotop mai activ, format prin reacția:

$$U^{238}(d, 2n)Np_{93}^{238} \xrightarrow{2\ zile}{g^-} \to 94^{238}$$
 iar $94^{238} \xrightarrow{50\ ani}{g} \to U_{92}^{234}$

În vara anului 1942 s-au iradiat câteva luni în șir în mod concomitent la Berkeley, California, Washington, St. Louis sute de kg de uraniu, ceea ce a dus la câteva sute de micrograme de element 94.

Cam cu 1000 μ gr. = 10⁻³gr. de element 94 s-a studiat tot chimismul lui. Astăzi se fabrică în cantitate mare în stivele atomice.

S-a sugerat pentru acest element sintetic numele de plutoniu (Pu), cea de-a doua planetă de după Uranus fiind Pluto.

Elementele 95 (Americiu) și 96 (Curium)

Au fost găsite prin reacții nucleare de <u>Seaborg</u>, <u>R. A. James</u>, <u>L. O. Mergen</u>, <u>A. Ghierse</u>. Bombardând U și Pu cu particule de 40 – 44 MeV la Berkeley au găsit reacțiile:

 $U^{238}(\alpha, n)Pu^{241} \quad \text{iar} \quad Pu^{241}_{\beta^{-}} \to 95^{241}$ Apoi: $Pu^{239}(\alpha, 3n) \ 96^{240} \quad \text{si} \quad Pu^{239}(\alpha, n) \ 96^{242}$

Izotopii formați au următoarele activități:

$$95^{241} \frac{500 \, ani}{\alpha} \to Np^{237}; \ 96^{240} \frac{1 \, lun\check{a}}{\alpha} \to 94^{236}; \ 96^{242} \frac{5 \, luni}{\alpha} \to 94^{238} \frac{50 \, ani}{\alpha} \to 92^{234}$$

Apoi: $92^{234} \xrightarrow[\alpha]{2,7 \cdot 10^5 ani}{\alpha} \to 90^{230} \xrightarrow[\alpha]{8,3 \cdot 10^4 ani}{\alpha} \to 88^{226}$.

Numele sugerate sunt: americiu (Am) pentru elementul 95 (prin analogie cu pământul rar europiu analog cu 95 în structuta păturilor electronice); curium (Cu) pentru elementul 96, prin analogie cu gadolinium, pământ rar denumit după cercetătorul <u>Gadolin</u>, care a adus rezultate esențiale în studiul pământurilor rare. Gadolinium are o structură electronică asemănătoare cu aceea a lui 96, numit curium după soții <u>Curie</u> care au adus rezultatele esențiale în radioactivitate.

Se mai cunoaște și elementul 97, numit berkelium (Bk).

Referințe

- [1] Hulubei subliniază încă o dată faptul că descoperirea [unui element, de pildă] este datorată unei întregi echipe, nu numai celui care face pasul final în obținerea rezultatelor.
- [2] Astatiniul, cu Z=85, este unul din elementele la a căror descoperire au contribuit Horia Hulubei și Yvette Cauchois, celelalte fiind Franciu, cu Z=87, și Neptuniu, cu Z=93. Numele propuse inițial de cei doi erau Dor, Moldaviu și, respectiv, Sequaniu.
- [3] Aceste articole sunt singurele pentru care numele autorilor nu sunt specificate. Opțiunea este caracteristică pentru discreția și modestia lui Hulubei: articolele respective sunt rezultatul colaborării sale cu Yvette Cauchois.

Prezenta lucrare este reeditarea volumului II al *Cursului de structura materiei* predat de Horia Hulubei, apărut în formă litografiată în 1948. Volumul e dedicat, în principal, structurii atomului, mai exact descrierii norului electronic, atât teoretic – prin teoria cuantică – cât și experimental – prin metode spectroscopice. Subiectul a fost abordat de Hulubei în anii săi cei mai productivi științific. Este uimitor că, după trei sferturi de veac, lucrarea prezintă interes, pentru cititorul de astăzi, atât prin ceea ce expune, din fizica trecută, cât și prin ceea ce anticipează, din fizica viitoare.

Din fizica trecută, fascinează povestea descoperirii eka-elementelor – a elementelor lipsă din tabelul lui Mendeleev; o poveste în care Hulubei și Cauchois au jucat roluri semnificative, dar în care șansa succesului ultim i-a ocolit. O poveste pe care Hulubei o spune cu seninătate și detașare, cu farmec și distincție, fără să schițeze cea mai vagă îndoială asupra echității recunoașterii paternității descoperirilor eka-elementelor, omologate de comunitatea internațională.

Din fizica viitoare, fascinează siguranța cu care Hulubei intuiește, în 1948, direcțiile în care se va dezvolta fizica. "Este pe cale acum să capete consistență o disciplină, spectroscopia microundelor ... această nouă tehnică spectroscopică este menită să aducă mari foloase în studiul atomilor și moleculelor", afirma Hulubei în *Cursul...* din 1948, citând articolul lui Lamb și Retherford, publicat în august 1947, și ajuns în Romania – probabil – după cel putin șase luni. Despicarea Lamb (Lamb shift), descoperită atunci, avea să devină punctul de plecare al electrodinamicii cuantice, al dezvoltării maserilor și laserilor. Cu o asemenea intuiție de *spiritus rector*, nu mai surprinde faptul că în IFA lui Hulubei a fost creat primul laser românesc, la circa un an de la sosirea în țară a revistei care raporta realizarea primului laser cu gaz, fără altă documentare specifică decât cele câteva pagini publicate în *PhysRevLetters*-ul respectiv.

Editura Horia Hulubei



ISBN 978-606-94603-5-1 978-606-95557-0-5