



# Spectroscopie atomică

Note de curs

Anul III

Conf. dr. Bejan Doina

**20/14/2019**

## Contents

1. Scurtă istorie a spectroscopiei.....	3
2. Caracteristicile aparatelor spectrale.....	6
2.1 Aparate spectrale cu prismă.....	6
2.1.1 Elementele constitutive ale aparatelor spectrale cu prismă.....	6
2.1.2 Mărimi caracteristice aparatelor spectrale cu prismă.....	13
2.2 Aparate spectrale cu rețea.....	15
2.2.1 Rețeaua de difracție.....	15
2.2.2 Caracteristicile aparatelor spectrale cu rețea.....	18
3. Ecuația Schrödinger aplicată la atomii hidrogenoizi.....	19
3.1 Principiul Pauli. Spinul electronului.....	25
3.2 Termenul spectral al stării fundamentale a atomilor.....	26
3.3 Termeni spectrali ai atomilor cu un singur electron de valență.....	31
4. Structura fină a liniilor spectrale.....	32
4.1 Corecția relativistă.....	32
4.2 Interacțiunea spin-orbită.....	35
4.3 Corecția totală.....	39
4.4 Despicarea Lamb.....	41
5. Interacția atomului cu radiația electromagnetică.....	43
5.1 Aproximația dipolară.....	43
5.2 Rata de tranziție pentru absorbție.....	46
5.3 Coeficienții Einstein. Intensitatea liniilor spectrale.....	50
5.4 Reguli de selecție în aproximația dipolară.....	53
5.5 Structura fină a liniei $H_{\alpha}$ din seria Balmer a hidrogenului.....	55
6. Seriile spectrale ale metalelor alcaline.....	58
6.1 Modelul electronului de valență.....	58
6.2 Seria principală.....	61
6.3 Seria fină (sharp).....	63
6.4 Seria difuză.....	63
6.5 Seria fundamentală.....	64
6.6 Structura fină a seriilor metalelor alcaline.....	64

## 1. Scurtă istorie a spectroscopiei

Spectroscopia atomică se ocupă cu studiul spectrelor de emisie sau de absorbție ale atomilor așa cum se observă în laborator sau în sursele stelare. Spectroscopia a contribuit mult la cunoașterea noastră despre alcătuirea pământului, a sistemului solar și a stelelor. Multe informații despre diversele elemente chimice au fost găsite studiind spectrele stelelor.

Putem afirma că spectroscopia își are începutul în anul 1666, an în care Sir Isaac Newton a descoperit că lumina soarelui trece printr-o diafragmă și apoi printr-o prismă de cristal se transformă la ieșire într-un set de benzi colorate ca la curcubeu (despre care știm în prezent că se formează prin refracția luminii solare pe picăturile de apă). ***Benzile colorate de la ieșirea din prismă au fost numite de Newton "spectru"***.

Dacă Newton ar fi folosit o fantă îngustă ca sursă secundară de lumină (ca în laborator) ar fi descoperit, așa cum au făcut W.H. Wollaston (1802) și J. Fraunhofer (1817), și liniile întunecate din spectrul soarelui care sunt de fapt ***linii de absorbție atomică***.

Joseph von Fraunhofer a realizat o hartă a liniilor solare de absorbție și a denumit pe cele mai intense cu primele 8 litere ale alfabetului (de la A la H), notații care s-au perpetuat mult timp după aceea. De exemplu, notația pentru linia D galbenă a sodiului și linia D galbenă a heliului provine de la linia D galbenă a lui Fraunhofer. Mult timp nu s-a știut care este originea liniilor Fraunhofer. De-abia în 1860, Leon Foucault a arătat că lumina de la un arc puternic, care trece printr-o flacără de sodiu aflată în fața fantei unui spectroscop, determină apariția unui spectru care prezintă două linii negre exact în aceeași poziție ca cele două linii D din spectrul soarelui. La scurt timp după aceea, Gustav Kirchhoff a formulat ipoteza că soarele este înconjurat de straturi de gaze care acționează ca absorbanți pentru radiațiile emise de suprafața încălzită a soarelui. În următorii câțiva ani, s-a demonstrat că multe dintre elementele care se găsesc pe pământ se află și în soare. Astăzi se știe că liniile C, F aparțin hidrogenului, linia D sodiului, linia H calciului etc.

Kirchhoff împreună cu Bunsen au pus bazele unei noi metode de investigare în 1859 și anume spectroscopia analitică. Chimistul german Robert Bunsen inventase un gaz de ardere special care producea o flacără incoloră, astfel încât orice substanță arsă în flacără își producea propria culoare. Spectroscopul lor avea tot ce era necesar: fantă reglabilă, lentile, prismă, scală de referință și lunetă de observare așa cum avem și noi în laborator. După ce Bunsen și Kirchhoff au înregistrat liniile spectrale cele mai puternice ale elementelor cunoscute, au început să descopere alte linii spectrale ale mostrelor minerale. Astfel în 1860, au descoperit o nouă linie în regiunea albastră a spectrului apei minerale. După ce au izolat chimic elementul necunoscut responsabil pentru linie l-au numit cesiu (din latină *caesium* adică gri-bleu). Anul următor au descoperit o nouă linie spectrală

în regiunea roșie a spectrului și au atribuit-o unui nou element numit rubidiu de la latinescul *rubidium* adică roșu.

În 1861 Anders Jonas Ångström a demonstrat că în atmosfera solară se află hidrogen printre alte elemente. Combinând un spectroscop cu un sistem de fotografiere a făcut măsurători destul de exacte ale liniilor solare pe care le-a publicat într-o hartă a spectrului solar care includea peste 1000 de linii în regiunea vizibilă în anul 1868 în lucrarea "*Recherches sur le spectre solaire*". Aceste linii au fost mulți ani o sursă standard pentru lungimile de undă deși metrul pe care îl utilizase era un pic mai mic decât metrul standard de acum. Lungimile de undă au fost măsurate cu precizie de  $10^{-7}$  mm= $10^{-10}$  m, unitate care a fost numită în onoarea lui, angstrom  $1\text{Å}=10^{-10}$  m.

În timpul eclipsei solare din 1868 astronomii au descoperit o nouă linie spectrală în lumina care venea de la suprafața soarelui în timp ce luna acoperea majoritatea soarelui. Această linie a fost atribuită unui nou element numit heliu de la grecescul *helios* adică Soare. Heliul nu a fost descoperit pe pământ până în 1895 când a fost identificat în gazele obținute din uraniul mineral.

Anul 1882 a marcat începutul unei noi ere în analiza spectrelor. Rowland a construit primul aparat de trasare a unei rețele de difracție și a făcut fotografii după spectrul soarelui. A pus astfel bazele construirii rețelelor de difracție și a aparatelor spectrale cu rețele de difracție. Rețeaua de difracție este și acum un element important în construcția spectroscopelor.

În 1885, Johann Jacob Balmer, un profesor de școală elvețian, pornind de la măsurătorile lui Ångström, a descoperit că cele 4 linii ale spectrului hidrogenului din domeniul vizibil pot fi descrise exact de formula empirică:

$$\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - n^2} \quad (1.1)$$

unde  $\lambda$  este lungimea de undă,  $h$  este o constantă empirică egală cu 3645,6 Å,  $n=2$ , iar  $m$  ia valorile 3,4,5,6. În nota sa din 1885, Balmer s-a referit la constanta  $h$  (numită în prezent *constantă Balmer*) ca la numărul fundamental al hidrogenului. În spectrul hidrogenului, în afară de cele patru raze din vizibil s-au mai înregistrat la acea epocă încă cinci raze ultraviolete în surse terestre și 10 în spectrele stelelor albe ( $\chi$  Pegasi,  $\alpha$  Lira). Înlocuind în formula lui Balmer (1.1)  $n=7,8,9\dots$  s-au putut verifica și lungimile de undă ale acestor raze ultraviolete.

O contribuție importantă în interpretarea seriilor spectrale, ***care înseamnă un ansamblu de raze spectrale cu o succesiune regulată și repartiție regulată de intensitate***, a avut-o J.R. Rydberg în 1890. Căutând o formulă generală care să descrie o serie spectrală, el a reprezentat ***numărul de undă***  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  în funcție de numere naturale consecutive și a obținut o curbă asemănătoare unei hiperbole pe care a interpretat-o mai întâi ca:

$$\tilde{\nu}_n = \tilde{\nu}_\infty - \frac{C}{n + \mu}, \quad n=2,3,4,5, \dots \infty \quad (1.2)$$

unde  $\nu_\infty$ ,  $C$ ,  $\mu$  sunt constante. Deoarece nu dădea rezultate convenabile pentru întreaga serie, Rydberg, a încercat apoi:

$$\tilde{\nu}_n = \tilde{\nu}_\infty - \frac{R}{(n + \sigma)^2} \quad (1.3)$$

care dădea rezultate mult mai bune. Constanta  $\sigma$  varia de la o serie la alta, dar constanta  $R$  era aceeași în toate seriile pentru orice element și este numită astăzi **constanta lui Rydberg**,  $R=109677,581 \text{ cm}^{-1}$ . Dacă pentru hidrogen formula (1.3) era exactă, pentru alte elemente ea era doar aproximativă (deoarece constanta lui Rydberg variază de la un element la altul). Totuși existau anumite relații între constantele relative ale diverselor serii ale spectrului pentru un singur element. Mai târziu (în 1908) relațiile au fost generalizate de Walther Ritz în **principiul său de combinare**. Conform acestui principiu, lungimile de undă ale diverselor raze dintr-un spectru pot fi exprimate de formula:

$$\tilde{\nu} = F_r(n_1) - F_s(n_2) = \frac{R}{(n_1 + \sigma_r)^2} - \frac{R}{(n_2 + \sigma_s)^2}. \quad (1.4)$$

Un spectru de raze trebuia să corespundă oricărei combinații de  $n_1$ ,  $n_2$  și funcțiilor  $F_r$ ,  $F_s$ . Constantele  $\sigma_r$ ,  $\sigma_s$  variază de la o serie la alta și nu sunt numere întregi.

Stabilirea principiului Ritz a condus la prezicerea unui număr foarte mare de raze, care nu erau incluse în formulele spectrale considerate anterior, și într-un număr mare de cazuri calculele au fost în acord cu observațiile experimentale. Pentru hidrogen, Ritz admitea că formula (1.1) nu este decât un caz particular al formulei (1.4) care se poate scrie sub forma:

$$\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.5)$$

De aceea, el a putut prezice existența în infraroșu a unei serii de raze dată de formula:

$$\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.6)$$

serie care a fost observată experimental în 1909 de Paschen (de fapt doar primele două raze în infraroșu). Înainte de asta, în 1906 Lyman descoperise o altă serie a hidrogenului în ultraviolet.

Simplitatea legilor spectrale și exactitatea cu care se aplică promiteau o explicație corectă foarte simplă. Cu toate acestea, toate modelele teoretice bazate pe fizica clasică au dat greș. Nu era singurul domeniu. Teoria radiației termice era și ea în impas așa cum erau și noțiunile despre atom dobândite prin studiul elementelor radioactive. În acest context a apărut teoria lui Bohr care a fost deschizătoarea fizicii atomice și o etapă intermediară pe calea constituirii unei teorii consecvente a fenomenelor atomice care este fizica cuantică.

## 2. Caracteristicile aparatelor spectrale

Aparatele spectrale dispersive, destinate analizei prin emisie, utilizează ca element principal o prismă sau o rețea plană sau concavă care descompun o radiație incidentă complexă (compusă dintr-o serie discretă sau continuă de radiații monocromatice) în componentele sale și se obține astfel spectrul acelei radiații. În infraroșu se mai folosesc și aparate spectrale interferențiale ca de exemplu FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) pentru decelarea energiilor foarte mici.

Domeniul optic al radiațiilor electromagnetice cuprinde toate undele care pot fi manipulate cu mijloace optice: lentile, oglinzi, prisme, rețele, lame transparente. El se extinde de la razele X moi la microunde (de la 10 nm la 1 mm) și se împarte în următoarele subdomenii în funcție de lungimea de undă: VUV (ultravioletul de vid) cu  $\lambda \in (10 \text{ nm}-200 \text{ nm})$ , numit așa deoarece este puternic absorbit de oxigenul molecular din aer, astfel încât pentru a putea măsura această radiație trebuie să fie utilizate incinte vidate; UV (ultravioletul uzual în aer) cu  $\lambda \in (200 \text{ nm}-380 \text{ nm})$ ; domeniul vizibil, VIZ, cu  $\lambda \in (380 \text{ nm}-750 \text{ nm})$ ; IR (infraroșu) apropiat  $\lambda \in (750 \text{ nm}-2500 \text{ nm})$ ; IR (infraroșu) obișnuit  $\lambda \in (2500 \text{ nm}-5000 \text{ nm})$ ; IR (infraroșu) îndepărtat, de vid,  $\lambda \in (5000 \text{ nm}-1 \text{ mm})$ .

### 2.1 Aparate spectrale cu prismă

Obținerea spectrului cu ajutorul unui aparat spectral cu prismă se bazează pe fenomenul de dispersie. El constă în variația indicelui de refracție al mediului (în cazul acesta al prisme de sticlă, de cuarț, halogenuri alcaline etc.) cu lungimea de undă a radiației care îl străbate, adică  $n=f(\lambda)$ . Spectrul este constituit dintr-o serie de imagini monocromatice ale fantei de intrare.

#### 2.1.1 Elementele constituente ale aparatelor spectrale cu prismă

Un aparat spectral cu prismă este format din: colimator, prismă, și sistemul optic de emergență (Fig. 1).

**Colimatorul** este alcătuit dintr-o lentilă acromată<sup>1</sup> sau o oglindă concavă (pentru a evita aberația cromatică și o posibilă absorbție a radiației) în focarul căreia se găsește fanta de intrare,

---

<sup>1</sup> O lentilă acromată este în general compusă dintr-o lentilă convergentă și una divergentă alipite. Ea apare datorită dispersiei care produce o variație a distanței focale cu lungimea de undă. Diferența  $\Delta f = f_R - f_A$ , pentru două linii spectrale cunoscute cu mare precizie ( $\lambda_R = 6563 \text{ \AA}$  corespunzătoare liniei C ( $H_\alpha$ ) și  $\lambda_A = 4861 \text{ \AA}$  corespunzătoare liniei F ( $H_\beta$ ) din spectrul hidrogenului, seria Balmer) se numește **aberație cromatică principală** care este pozitivă pentru lentila convergentă și negativă pentru cea divergentă astfel încât se poate anula pentru un ansamblu de lentile convergente și divergente.

așezată paralel cu muchia prismei optice care o urmează. Deschiderea fantei se realizează gradat între 0 și 1mm. **Colimatorul are rolul de a produce un fascicul paralel.**

**Obiectivul de urgență** (de formare și preluare a imaginii fantei) are ca primă componentă o lentilă convergentă (neacromată, cu raportul razelor  $R_2/R_1 \approx 6$  pentru a reduce aberația de sfericitate). Această lentilă poartă numele de **lentilă obiectiv**. Ea poate fi înlocuită de o oglindă concavă. **Lentila obiectiv are rolul de a focaliza razele de lumină paralele în planul fantei de ieșire sau al detectorului (în lipsa fantei de ieșire).** După lentila obiectiv urmează fie un ocular (lupă), o cameră CCD sau o fantă de ieșire. În funcție de tipul acestui ultim element folosit avem de-a face cu un **spectroscop** (ocular), **spectrograf** (cameră CCD) sau **monocromator** (fantă). Ele se utilizează pentru observarea vizuală a spectrelor (spectroscop), înregistrarea simultană a spectrului pe un calculator sau la înregistrarea consecutivă a componentelor unui spectru de benzi mai ales în cazul absorbției optice a substanțelor condensate (spectrograf), sau pentru a furniza la ieșire o lumină practic monocromatică (monocromator). Selectarea lungimii de undă a radiației care iese din monocromator se face prin rotirea prisme. Detecția radiației se face cu dispozitive fotoelectrice de tip diodă semiconductoare sau fotomultiplicator.

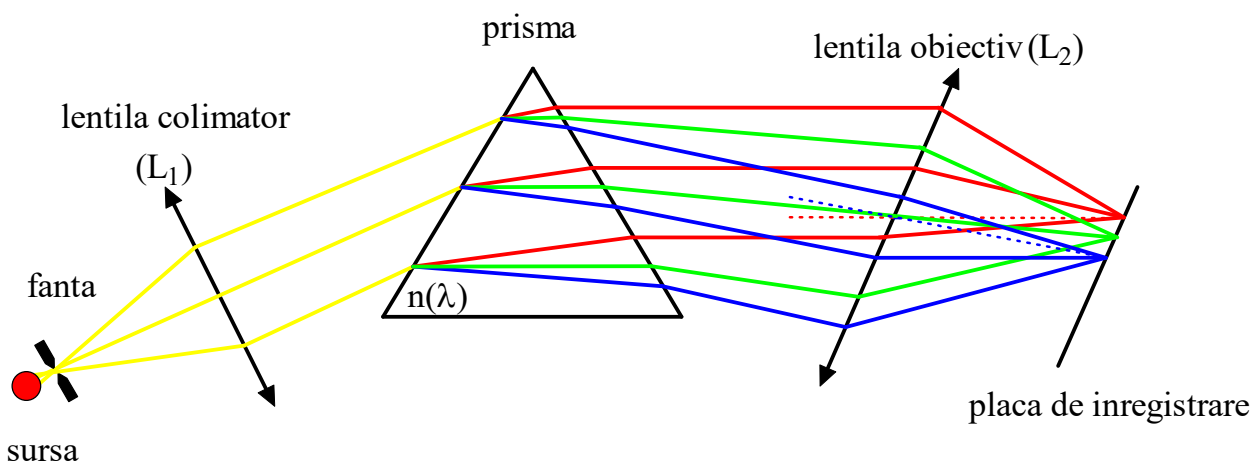


Fig.2.1 Mersul razelor printr-un spectrograf cu prismă

Fanta de intrare are lamele teșite pe una din fețe și se orientează cu fețele ne-teșite spre sursa spectrală pentru a evita reflexiile radiațiilor incidente care ar produce radiație difuză în aparat și ar strica liniile spectrale deoarece ele sunt imagini ale fantei care vor apărea difuz ca în figura 2.2.

**Imaginile policromatice ale fantei de intrare** formate de un aparat spectral când este iluminat de o sursă de radiații discrete, monocromatice (ca de exemplu lămpile cu vapori de Hg, Na, sau gaze nobile He, Ne etc. ) **sunt linii drepte, paralele cu fanta de intrare și se numesc linii spectrale. Din acest motiv o radiație monocromatică se mai numește și linie spectrală.** Prin urmare, la ieșirea din aparatul spectral obținem o succesiune de linii colorate, de lungimi de undă diferite care alcătuiesc un spectru de linii.

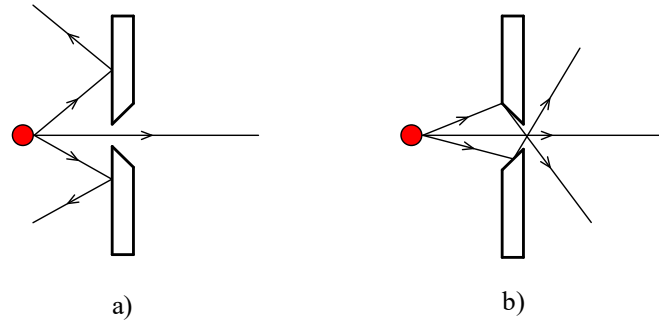


Fig.2.2 Mersul razelor printr-o fantă: a) corect orientată; b) incorect orientată

**Prisma optică** este alcătuită din doi dioptri plani care separă două medii distincte (aerul și sticla). Unghiul dintre cei doi dioptri se numește **unghiul refringent**,  $A$ , dreapta de intersecție se numește **muchia prisme**, și orice plan perpendicular pe muchie se numește **plan al secțiunii principale** (figura 2.3).

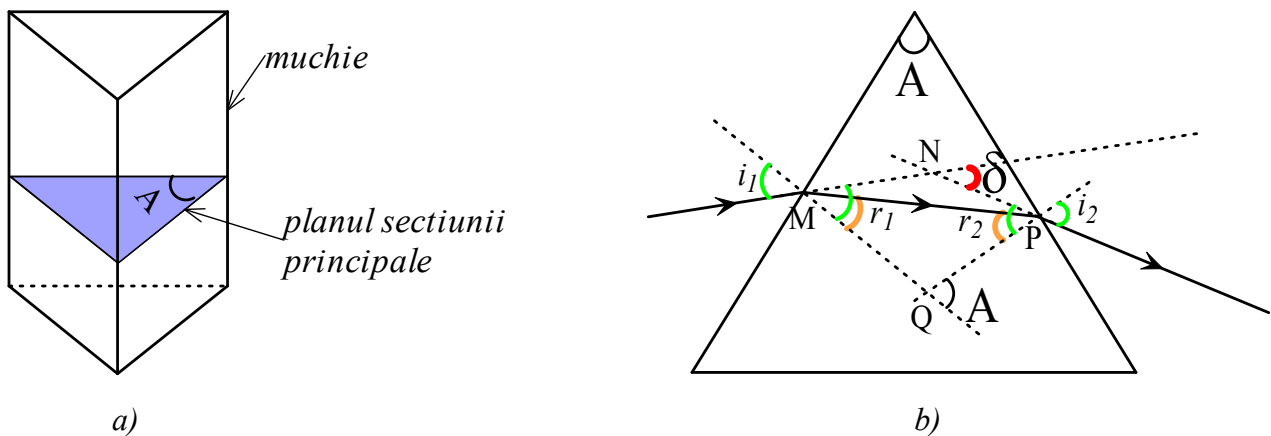


Fig. 2.3 a) Prisma optică; b) Mersul razelor prin planul secțiunii principale

Prisma trebuie străbătută de razele care urmează a fi dispersate în planul secțiunii principale. Într-un astfel de plan raza emergentă face cu raza incidentă un unghi  $\delta$  numit **unghi de deviație**. Prisma unui aparat spectral se așează întotdeauna astfel încât **unghiul de deviație să fie minim**. Această orientare a prisme este importantă pentru că în acest caz aberațiile (mai ales cea de astigmatism) sunt minime, astfel încât spectrul observat este cel mai clar în această poziție. Se poate demonstra că **deviația minimă se obține pentru mersul simetric al razelor prin prismă**.

Pentru a deduce dependența unghiului de deviație minimă  $\delta$  de caracteristicile prisme, observăm că  $r_1 + r_2 = A$  și că  $\delta = (i_1 - r_1) + (i_2 - r_2)$  (unde  $A$  este unghiul prisme iar  $\delta$  unghiul exterior triunghiului  $MNP$ , egal cu suma unghiurilor din  $M$  și  $P$  ale triunghiului  $MNP$ ), prin urmare:

$$\delta = i_1 + i_2 - A. \quad (2.1)$$

Legile refracției în punctele M și P sunt:

$$\sin i_1 = n \sin r_1 \text{ și } n \sin r_2 = \sin i_2, \quad (2.2)$$

unde am ținut seama că prisma se găsește în aer care are indicele de refracție  $n_{\text{aer}}=1.00029 \approx 1$ . La deviație minimă, condiția de trecere simetrică:  $i_1 = i_2, r_1 = r_2$ , se exprimă ca:

$$\delta_m = 2i_1 - A = 2i_2 - A, \quad r_2 = \frac{A}{2}, \quad (2.3)$$

unde  $\delta_m$  este unghiul de deviație minimă.

Introducând relațiile (2.3) în (2.2), se obține dependența indicelui de refracție al prismei de unghiul refringent și de unghiul de deviație minimă:

$$n(\lambda) = \frac{\sin \frac{A + \delta_m(\lambda)}{2}}{\sin \frac{A}{2}} \quad (2.4)$$

Se observă că unghiul de deviație minimă depinde ca și indicele de refracție de lungimea de undă ceea ce face ca radiațiile de diferite lungimi de undă să fie deviate diferit.

În domeniul vizibil al spectrului, dispersia materialelor optice incolore transparente (sticle anorganice și organice, cuarț, cristale izotrope, lichide incolore) este normală, deoarece ne aflăm în afara unei zone de absorbție (materialele transparente colorate absorb în domeniul de lungimi de undă complementare culorii transmise), iar indicele de refracție scade cu creșterea lungimii de undă. În practică se lucrează cu dependențe  $n(\lambda)$  empirice ca de exemplu **relația lui Cauchy**:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \dots \quad (2.5)$$

unde  $a, b, c$  sunt constante ce caracterizează mediul considerat. În mod obișnuit ne limităm doar la primii doi termeni.

Datorită fenomenului de dispersie, unghiul de refracție pentru diversele radiații care intră în prismă variază și el cu lungimea de undă  $r = f(\lambda)$ . Deoarece  $\lambda_{\text{roșu}}(700\text{nm}) > \lambda_{\text{violet}}(400\text{nm})$ , rezultă  $n_{\text{roșu}} < n_{\text{violet}}$ , iar conform legii refracției (2.2) rezultă că  $r_{\text{roșu}} > r_{\text{violet}}$ , astfel încât la ieșirea din prismă radiația roșie este cea mai apropiată de direcția incidentă, iar cea violetă este cea mai îndepărtată, așa cum se poate observa în figura 2.1.

Parametrii cei mai importanți ai prismei sunt dispersia unghiulară și puterea de rezoluție cromatică.

**Dispersia unghiulară** se definește ca variația unghiului de emergență  $i_2$  cu lungimea de undă și este definită de relația:

$$D_u = \frac{di_2}{d\lambda} \quad (2.6)$$

Dispersia unghiulară arată capacitatea prisme de a separa spațial radițiile monocromatice apropiate ca lungime de undă, deci despre posibilitățile de împrăștiere direcțională a componentelor spectrului fără a spune nimic despre finețea acestora care este determinată de împrăștierea radițiilor în întregul aparat spectral.

Dispersia unghiulară depinde de  $\lambda$  deoarece  $i_2$  depinde de  $\lambda$ . Observăm că putem scrie cu ajutorul relației (2.1):

$$D_u = \frac{di_2}{d\lambda} = \frac{d\delta}{d\lambda} \quad (2.7)$$

astfel încât dispersia unghiulară este minimă la deviație minimă. Chiar și cu acest inconvenient este mai important să se lucreze la deviație minimă pentru că atunci aberațiile geometrice sunt minime.

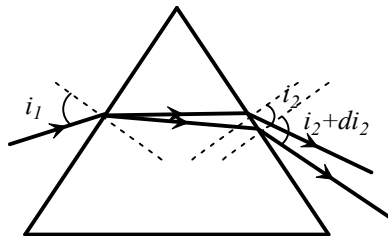


Fig. 2.4 Dispersia unghiulară a unei prisme

**Puterea de rezoluție cromatică** se referă la capacitatea prisme de a forma linii spectrale fine. Ea arată cât de bine sunt separate două radiații cu lungimile de undă  $\lambda$  și  $\lambda+d\lambda$  (un dublet de linii foarte apropiate). Se definește ca:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda}. \quad (2.8)$$

Puterea de rezoluție este limitată de fenomenul de difracție care are loc pe orice deschidere indiferent de mărimea ei.

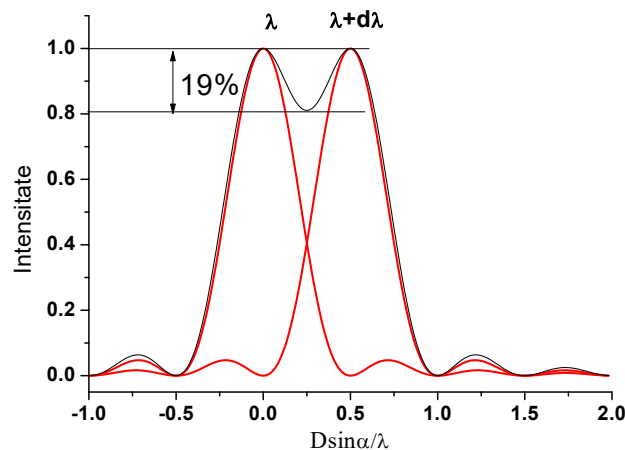


Fig. 2.5 Principiul lui Rayleigh

Pentru a determina puterea de rezoluție vom folosi principiul fiziologic al lui Rayleigh valabil strict pentru ochiul uman: două radiații cu  $\lambda$  și  $\lambda+d\lambda$  mai pot fi separate de ochiul uman dacă maximul difracției de al radiației  $\lambda+d\lambda$  se suprapune peste primul minim de difracție al radiației  $\lambda$ , ca în figura 2.5. În acest caz, înfășurătoarea face un minim cu valoarea de 81% din intensitatea maximă a liniilor, minim care mai poate fi observat de ochiul uman. În cazul în care acest minim e mai mare de 81%, cele două radiații nu se mai văd separate de către ochiul uman.

Aplicând principiul lui Rayleigh la definiția (2.8), puterea de rezoluție a prisme devine:

$$R = B \frac{dn}{d\lambda} \quad (2.9)$$

unde B este lungimea bazei prisme ca în figura 2.6.

**Demonstrație:**

La trecerea unei radiații monocromatice paralele printr-o fantă de deschidere D se obține o distribuție de intensitate (difracție Fraunhofer):

$$I = I_0 \left( \frac{\sin \frac{\pi D \sin \alpha}{\lambda}}{\frac{\pi D \sin \alpha}{\lambda}} \right)^2 \quad (2.10)$$

Primul minim este dat de condiția:

$$\frac{\pi D \sin \alpha}{\lambda} = m\pi \text{ cu } m=1 \Rightarrow D \sin \alpha = \lambda \quad (2.11)$$

Considerând că maximul de difracție se formează pentru unghiul de emergență  $i_2$  pentru radiația cu  $\lambda$ , primul minim al acestei radiații se formează la  $di_2 \cong \alpha$  care este foarte mic la deschideri mari ca cele produse de secțiunea D a unei prisme uzuale. Astfel, putem scrie:

$$\frac{\lambda}{D} = \sin \alpha \cong \alpha = di_2 \Rightarrow D = \frac{\lambda}{di_2} \quad (2.12)$$

Iar puterea de rezoluție devine:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\lambda}{di_2} \cdot \frac{di_2}{d\lambda} = D \cdot \frac{di_2}{d\lambda} = D \cdot D_u \quad (2.13)$$

Prin urmare puterea de rezoluție a prisme depinde de dimensiunile ei și de dispersia unghiulară.

Pornind de la formula (2.4), și derivând-o în funcție de  $\lambda$ , deoarece  $n$  și  $\delta$  depind de  $\lambda$ , rezultă:

$$\frac{d}{d\lambda} \left( n \sin \frac{A}{2} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left( \sin \frac{A + \delta}{2} \right) \Rightarrow \frac{dn}{d\lambda} \sin \frac{A}{2} = \cos \frac{A + \delta}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{d\delta}{d\lambda} \quad (2.14)$$

Folosind  $\frac{d\delta}{d\lambda} = \frac{di_2}{d\lambda}$  și  $A + \delta = i_1 + i_2 \cong 2i_1$ , obținem:

$$\frac{d\delta}{d\lambda} = \frac{di_2}{d\lambda} = 2 \cdot \frac{dn}{d\lambda} \cdot \frac{\sin \frac{A}{2}}{\cos \frac{A+\delta}{2}} \cong 2 \cdot \frac{dn}{d\lambda} \cdot \frac{\sin \frac{A}{2}}{\cos i_1} \quad (2.15)$$

Din figura 2.6 observăm că  $\sin \frac{A}{2} = \frac{B}{2L}$  și  $\cos i_1 = \frac{D}{L}$ , unde L este latura triunghiului, astfel încât

$$\frac{di_2}{d\lambda} \cong 2 \cdot \frac{dn}{d\lambda} \cdot \frac{B \cdot L}{2L \cdot D} = \frac{B}{D} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (2.16)$$

iar puterea de rezoluție devine:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = D \cdot \frac{di_2}{d\lambda} = D \cdot \frac{B}{D} \cdot \frac{dn}{d\lambda} = B \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (2.17)$$

Prin urmare, puterea de rezoluție depinde de baza prisme, de dispersia materialului prisme și de lungimea de undă.

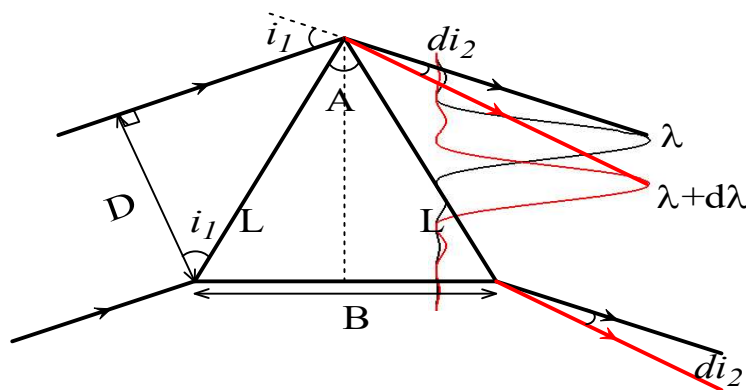


Fig. 2.6 Puterea de rezoluție cromatică la prismă

Pentru un material dat, mărirea bazei prisme se poate face prin mărirea unghiului prisme, dar în acest caz se mărește și unghiul de incidență și poate apărea reflexia totală. Totodată la incidență razantă prea puțină energie pătrunde în prismă din cauza secționii mici a fasciculului incident și a factorului de reflexie mare. O valoare de compromis este  $A=60^\circ$ . Putem confecționa prisme mai mari dar, în acest caz, va trebui să avem o sticlă omogenă care să aibă același indice de refracție până la a șasea zecimală, lucru care cere costuri tehnologice mai mari.

Se poate mări puterea de rezoluție și prin mărirea dispersiei materialului alegând cu grijă o sticlă convenabilă. Puterea de rezoluție a unei sticle obișnuite cu  $B \approx 6-7$  cm este cuprinsă între 1500 și 112500.

O altă modalitate constă în trecerea luminii succesiv prin mai multe prisme. Iluminarea corectă a prisme (iluminarea integrală) este foarte importantă în utilizarea prisme la puterea ei maximă de rezoluție.

## 2.1. 2 Mărimi caracteristice aparatelor spectrale cu prismă

Mărimile caracteristice ale aparatelor spectrale cu prismă sunt **dispersia liniară**, **puterea de rezoluție cromatică** și **luminozitatea**.

**Dispersion liniară** se definește ca:

$$D_l = \frac{dx}{d\lambda} \quad (2.18)$$

unde  $dx$  este distanța măsurată pe placa fotografică între două radiații cu lungimile de undă  $\lambda$  și  $\lambda+d\lambda$  care se mai pot vedea separat. Deoarece  $dx=f \cdot di_2$  așa cum se poate vedea în figura 2.7, rezultă că:

$$D_l = \frac{dx}{d\lambda} = f \frac{di_2}{d\lambda} = f \cdot D_u \quad (2.19)$$

Dispersion liniară se poate mări folosind o prismă cu dispersie unghiulară mare sau o lentilă obiectiv cu o distanță focală  $f$  mare. În ambele cazuri luminozitatea aparatului va scădea deoarece spectrul se întinde pe o suprafață mai mare (aceiași flux se repartizează pe o suprafață mai mare). O dispersie liniară mare este utilă doar când cele două radiații sunt separate cromatic corespunzător. Trebuie să ținem cont de faptul că liniile spectrale nu au margini nete ci un contur de difracție care depinde de elementul dispersiv și de lărgimea fantei la deschideri exagerat de mici ale fantei.

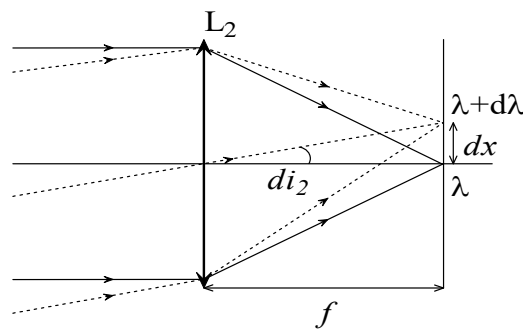


Fig.2.7 Dispersia liniară

În cazul monocromatoarelor se mai folosește deschiderea liniară reciprocă  $\frac{d\lambda}{dx}$  pentru a ști câți nanometri ies din aparat la o anumită deschidere a fantei.

**Puterea de rezoluție cromatică** a aparatului spectral este cea a prisme,  $R = B \frac{dn}{d\lambda}$ .

**Luminozitatea** aparatului spectral,  $\Lambda$ , depinde de deschiderea relativă a pieselor sale optice: lentila colimator, lentila obiectiv și prisma.

Deschiderea relativă a unei lentile se definește ca:

$$\Delta_R = \frac{D_L}{f} \quad (2.20)$$

unde  $D_L$  este diametrul lentilei iar  $f$  este distanța ei focală.

Legătura dintre deschiderea relativă și luminozitate este evidentă deoarece fluxul captat ( $\Phi$ ) este proporțional cu aria lentilei deci cu  $D_L^2$  și este distribuit pe o suprafață proporțională cu  $f^2$ .

Rezultă:

$$\Lambda = \frac{d\Phi}{dS} \approx \frac{D_L^2}{f^2} = \Delta_R^2 . \quad (2.21)$$

Diametrele lentilelor sunt impuse de dimensiunile elementului dispersiv pentru că el limitează fluxul care pătrunde prin lentila colimatoare deci nu se pot modifica prea mult. De obicei, cele două lentile, colimator și obiectiv, au diametre egale și deseori distanțe focale egale. Prin urmare, distanțele focale sunt cele care variază de la un aparat la altul. Astfel, dacă se operează cu semnale luminoase slabe se aleg lentile cu distanțe focale mici, adică renunțăm la dispersia liniară în favoarea unei luminozități mari. Din contră, dacă avem nevoie de separarea unor linii spectrale foarte apropiate (de exemplu spectrele lantanidelor), vom folosi lentile cu distanțe focale mari pentru a obține o dispersie liniară mare chiar dacă se pierde din luminozitate.

**Iluminarea** unui aparat spectral poate influența calitatea spectrului obținut cu acel aparat. Astfel, introducerea prin fanta de intrare a unui fascicul mai larg decât poate cuprinde unghiul solid antrenează o pierdere de flux și produce radiații difuze care nu mai sunt orientate corect. Ele vor da un fond spectral policromatic supărător. Dacă din contră, fasciculul este mai îngust, atunci diametrul util al lentilei colimator este mai mic și nici prisma nu mai este iluminată în întregime fapt care antrenează o scădere a luminozității aparatului și implicit a spectrului (fig. 2.8).

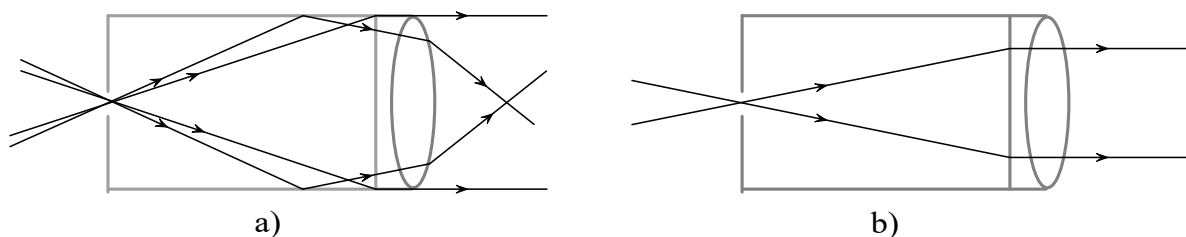


Fig. 2.8 Iluminarea aparatului spectral: a) cu fascicul prea larg; b) cu fascicul prea îngust.

În cazul fantelor lungi se poate observa că liniile spectrale nu sunt drepte ci au o curbură, fiind concave înspre lungimi de undă mai mici, deoarece razele care provin de la extremitățile fantei văd prisma sub un unghi  $A' > A$  astfel încât vor fi mai mult deviate decât razele care parcurg prisma în planul secțiunii principale.

## 2.2 Aparate spectrale cu rețea

Structura aparatelor spectrale cu rețea este analogă cu cea a aparatelor spectrale cu prismă doar elementul dispersiv diferă, prisma fiind înlocuită cu o rețea plană sau sferică concavă. Funcționarea rețelei ca element dispersiv se bazează pe **dependența unghiului de difracție de lungimea de undă a radiației incidente urmată de interferența fasciculelor luminoase difractate sub același unghi și care au aceeași lungime de undă.**

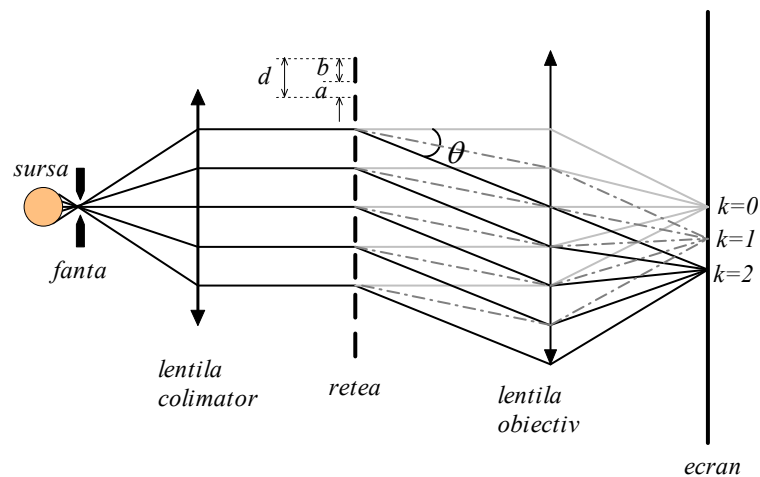


Fig.2.9 Mersul razelor printr-un aparat spectral cu rețea

### 2.2.1 Rețeaua de difracție

**Rețeaua de difracție** este o suprafață optică plană sau curbă, cu multe trăsături liniare, paralele și echidistante. Trăsăturile nu sunt șanțuri sau creștături ci caneluri cu un profil riguros stabilit care se obțin cu ajutorul unei mașini speciale de canelat. Dificultățile legate de menținerea aceluiași profil pentru toate trăsăturile, de păstrare a paralelismului și de realizare a aceleiași distanțe între canelurile paralele fac ca în lume să existe puține ateliere optice specializate în construcția rețelelor de difracție. O metodă mai simplă și mai economică de producere a rețelelor de difracție este duplicarea (prin diverse procedee fotochimice) după o rețea de foarte bună calitate.

O rețea de difracție este caracterizată de constanta  $d = a+b$  dintre centrele a două caneluri consecutive, unde  $a$  este lățimea unei caneluri iar  $b$  este distanța dintre două caneluri, așa cum se poate observa în figura 2.9. Se mai poate caracteriza rețeaua și prin  $n = \frac{1}{d}$  numărul de trăsături pe unitatea de lungime care se mai numește și **frecvența rețelei**. De regulă,  $n$  se măsoară în trăsături/mm. Pentru ca rețeaua să funcționeze corect este necesar ca lungimea de undă a radiației incidente să fie mai mică decât distanța dintre două elemente consecutive.

Distribuția de intensitate obținută la incidență normală cu o rețea de constantă  $d$  și un număr total de fante  $N$  este:

$$I = I_0 \cdot \underbrace{\frac{\sin^2\left(\frac{\pi a \sin \theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{\pi a \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}_{\text{difracție pe fantă}} \cdot \underbrace{\frac{\sin^2\left(N \frac{\pi d \sin \theta}{\lambda}\right)}{N^2 \sin^2\left(\frac{\pi d \sin \theta}{\lambda}\right)}}_{\text{interferență multiplă}} \quad (2.22)$$

*difracție pe fantă      interferență multiplă*

unde  $\theta$  este unghiul de difracție (vezi fig.1) iar  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației difractate. Prima fracție din ec. (2.22) reprezintă factorul de difracție (altfel spus distribuția de intensitate la difracția pe fiecare fantă) iar a doua fracție reprezintă factorul de interferență rezultat prin interferența multiplă a fasciculelor difractate sub același unghi  $\theta$ . Această distribuție de intensitate este reprezentată în figura 2.10. Factorul de difracție doar modulează lent factorul de interferență și este reprezentat ca o înfășurătoare punctată. Deoarece intensitatea scade brusc în maximele laterale de difracție, **în practică se observă doar maximele de interferență situate în maximul central de difracție**. Ele mai sunt denumite maxime de difracție numai pentru o exprimare mai simplă.

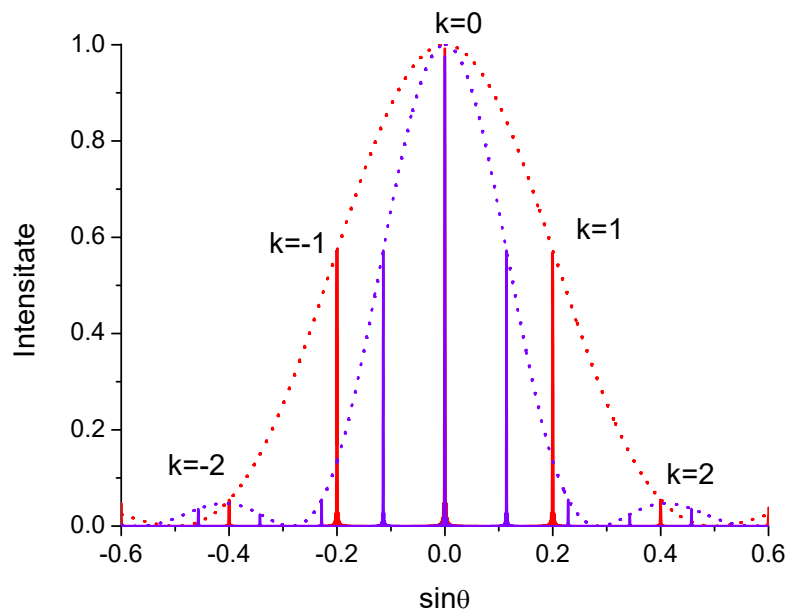


Fig. 2.10 Distribuția de intensitate pe o rețea de difracție pentru două lungimi de undă  $\lambda_{\text{roșu}}(700\text{nm})$  și  $\lambda_{\text{violet}}(400\text{nm})$ . Se observă suprapunerea violetului de ordin 3 peste spectrul de ordin 2.

Din ecuația (2.22) se observă că un maxim de intensitate se obține pentru situația în care

$$\frac{\pi d \sin \theta}{\lambda} = k\pi \quad (2.23)$$

deoarece atunci a doua fracție din ecuația (2.22) are valoarea 1. De aici rezultă **relația fundamentală a rețelei de difracție**, care dă poziția maximelor de interferență pentru o anumită lungime de undă  $\lambda$ :

$$d \sin \theta = k\lambda \quad (2.24)$$

unde  $k$  reprezintă ordinul de interferență și totodată ordinul spectrului. Se observă că:

- $k=0$  implică  $\theta = 0$  (emergență normală), iar relația (2.24) este valabilă pentru toate lungimile de undă astfel încât în maximul central de interferență se suprapun toate radiațiile;
- maximul central are culoarea inițială a sursei și concentrează majoritatea fluxului radiant care pătrunde prin fantă ceea ce constituie o pierdere de luminozitate;
- radiațiile roșii sunt deviate mai mult decât cele violet pentru că  $\lambda_{\text{roșu}}(700\text{nm}) > \lambda_{\text{violet}}(400\text{nm})$  și din formula (2.24) rezultă  $\theta_{\text{roșu}} > \theta_{\text{violet}}$ ;
- maximele de culori diferite vor apărea la unghiuri de emergență  $\theta$  diferite, formând o serie de perechi de spectre simetrice față de maximul central, câte unul pentru fiecare ordin de interferență cuprins în maximul central de difracție;

**Dispersia unghiulară** a unei rețele arată variația unghiului de emergență cu lungimea de undă și este definită de relația:

$$D_u = \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (2.24)$$

Derivând ecuația (2.24), se obține

$$D_u = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{k}{d \cos \theta} = \frac{k \cdot n}{\cos \theta} \quad (2.25)$$

Din această relație rezultă că atât mărirea frecvenței rețelei cât și mărirea ordinului spectrului determină o creștere a dispersiei unghiulare. Dispersia unghiulară este constantă pentru un spectru dat.

**Puterea de rezoluție cromatică** arată cât de bine sunt separate două radiații cu lungimile de undă  $\lambda$  și  $\lambda+d\lambda$ . Se definește (ca la prismă) ca fiind

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} \quad (2.26)$$

Deoarece între două maxime date de ecuația (2.23) se formează  $N$  minime nule, primul minim se formează pentru

$$\frac{\pi d \sin \theta_{\min}}{\lambda} = k\pi + \frac{\pi}{N} \quad (2.27)$$

Acest minim trebuie să se suprapună peste maximul radiației cu  $\lambda+d\lambda$  pentru a fi îndeplinit criteriul Rayleigh. Rezultă:

$$d \sin \theta_{\min} = k\lambda + \frac{\lambda}{N} = k(\lambda + d\lambda) \Rightarrow k \cdot d\lambda = \frac{\lambda}{N} \Rightarrow R = \frac{\lambda}{d\lambda} = k \cdot N \quad (2.28)$$

Prin urmare, puterea de rezoluție cromatică a rețelei nu depinde de lungimea de undă, este constantă pentru un spectru dat și crește odată cu ordinul spectrului și cu numărul total de trăsături  $N$ . O rețea cu  $n=650$ trăs/mm și lungimea  $L=60$ mm are  $N=3900$  și  $R=3900$  în primul ordin de interferență.

Spectrele de diverse ordine se suprapun parțial la o rețea, mai ales la ordine de difracție mari. Ne interesează **domeniul spectral liber** adică domeniul de lungimi de undă în care nu se produc suprapuneri între două spectre consecutive  $k$  și  $k+1$ . Considerăm că domeniul spectral liber  $\Delta\lambda$  este delimitat de condiția ca o linie spectrală cu lungimea de undă  $\lambda$  din spectrul de ordin  $k+1$  să se suprapună peste o linie spectrală cu lungimea de undă  $\lambda+\Delta\lambda$  din ordinul  $k$ :

$$d \sin \theta = (k + 1)\lambda = k(\lambda + \Delta\lambda) \Rightarrow \Delta\lambda = \frac{\lambda}{k}. \quad (2.29)$$

Observăm că domeniul spectral liber  $\Delta\lambda$  scade cu ordinul spectrului.

### 2.2.2 Caracteristicile aparatelor spectrale cu rețea

**Dispersia liniară** se definește ca și la aparatele spectrale cu prismă ca fiind

$$D_l = \frac{dx}{d\lambda} = f \frac{d\theta}{d\lambda} = f \cdot D_u = \frac{f \cdot k \cdot n}{\cos \theta} \quad (2.30)$$

unde  $f$  este distanța focală a obiectivului de proiecție. Pentru unghiuri mici, dispersia unghiulară fiind constantă, implică o dispersie liniară constantă, ceea ce ușurează determinarea precisă a lungimilor de undă. Acest fapt este un motiv suplimentar pentru care se preferă aparatele spectrale cu rețea.

**Puterea de rezoluție cromatică** a aparatului spectral cu rețea este dată de puterea de rezoluție a rețelei,  $R = k \cdot N$ . Puterea de rezoluție poate fi mult mai mare decât a aparatelor spectrale cu prismă pentru rețele cu frecvență mare și de lungime mare ( $N$  mare).

**Luminozitatea** aparatelor spectrale cu rețea este maxim 70% din luminozitatea aparatelor cu prismă deoarece cea mai mare parte a radiației difractate este concentrată în ordinul zero, acolo unde lumina nu este descompusă, și nu în spectrele care ne interesează. Pentru a obține o luminozitate mare în ordinul dorit (de regulă ordinul întâi) se fac rețele numite **rețele de blaze** care au trăsături asimetrice și un unghi de strălucire (blaze). Cel mai intens ordin este acela pentru care unghiul de difracție este egal cu unghiul de blaze. Maximul luminozității se obține la o anumită lungime de undă din acel ordin, lungime de undă aleasă de constructor.

Luminozitatea mică a aparatelor spectrale cu rețea este motivul pentru care se preferă aparatele spectrale cu prisme, deși dispersia liniară și puterea de rezoluție a aparatelor spectrale cu rețea este în general mai bună decât a aparatelor spectrale cu prismă.

### 3. Ecuația Schrödinger aplicată la atomii hidrogenoizi

Considerăm un atom hidrogenoid (atomul de hidrogen, izotopii hidrogenului-deuteriu și tritiu, ionii hidrogenoizi  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ , etc.) care este alcătuit dintr-un nucleu de sarcină  $Ze$  și masă  $M_Z$  și un electron.

Ecuația Schrödinger generală:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi + U\Psi = E\Psi \Leftrightarrow \Delta\Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E-U)\Psi = 0 \quad (3.1)$$

în potențialul Coulombian:

$$U = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.2)$$

și în coordonatele sferice  $r, \theta, \varphi$  se scrie astfel:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu_z}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0. \quad (3.3)$$

unde  $\mu_z = \frac{m_e M_Z}{m_e + M_Z} < m_e$  este masa redusă a sistemului electron-nucleu,  $m_e$  fiind masa electronului.

Pentru stările legate ( $E < 0$ ) ale atomului hidrogenoid, se observă că se pot separa coordonata radială de cele unghiulare și se aleg că soluții de forma:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi). \quad (3.4)$$

Înlocuind (3.4) în (3.3) se obține:

$$Y \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2Y}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{R}{r^2} \left( \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\text{tg} \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right) + \frac{2\mu_z}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} \right) RY = 0. \quad (3.5)$$

Înmulțind (3.5) cu  $\frac{r^2}{RY}$  obținem o primă separare a variabilelor:

$$\frac{r^2}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2r}{R} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2\mu_z r^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{Y} \left( \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\text{tg} \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right). \quad (3.6)$$

Deoarece această egalitate trebuie satisfăcută pentru orice valori ale variabilelor independente, cele două părți trebuie să fie egale cu o constantă care se demonstrează că este  $l(l+1)$  cu  $l=0,1,2,\dots$ . Se obțin astfel două ecuații:

$$-\left( \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\text{tg} \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right) = l(l+1)Y, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2\mu_z}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2}{2\mu_z} \cdot \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (3.8)$$

Ecuția (3.7) se mai numește și ecuația Legendre și este ecuația cu funcții și valori proprii ale operatorului  $\hat{L}^2$  (operatorul Legendre). Funcțiile proprii sunt funcțiile sferice:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (3.9)$$

unde  $l$  este numărul cuantic orbital iar  $m$  numărul cuantic magnetic.

Tabelul 3.1 Funcțiile sferice pentru orbitalii s, p, d

orbital	l	m	$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$	L	$L_z$	Expresia $Y_{l,m}$ în coordonate carteziene	$ Y_{l,m} ^2$
<b>s</b>	0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	0	0	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{4\pi}$
<b>p</b>	1	1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{i\varphi}$	$\sqrt{2}\hbar$	$\hbar$	$Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x+iy}{r}$	$\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$
$p_z$		0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$		0	$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$	$\frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$
		-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{-i\varphi}$		$-\hbar$	$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x-iy}{r}$	$\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$
<b>d</b>	2	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$	$\sqrt{6}\hbar$	$2\hbar$	$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x+iy)^2}{r^2}$	$\frac{15}{32\pi} \sin^4 \theta$
		1	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$		$\hbar$	$Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{z(x+iy)}{r^2}$	$\frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$
$d_{z^2}$		0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		0	$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$	$\frac{5}{16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)^2$
		-1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$		$-\hbar$	$Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{z(x-iy)}{r^2}$	$\frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$
		-2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$		$-2\hbar$	$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x-iy)^2}{r^2}$	$\frac{15}{32\pi} \sin^4 \theta$

Expresia primelor funcții sferice  $Y_{l,m}$  este dată în Tabelul 3.1 în coordonate sferice și carteziene, împreună cu valoarea momentului cinetic L și a proiecției momentului cinetic  $L_z$ . orbitalii s, p, d, f sunt descriși de combinații liniare reale de funcțiile sferice având  $l$  corespunzător ( $l=0$  pentru s,  $l=1$  pentru p,  $l=2$  pentru d etc.) așa cum se poate infera din expresia funcțiilor sferice

în coordonate carteziene. În ultima coloană sunt valorile pentru mărimea  $|Y_{l,m}|^2$  care reprezintă probabilitatea de a găsi electronul în orice punct de pe o sferă.

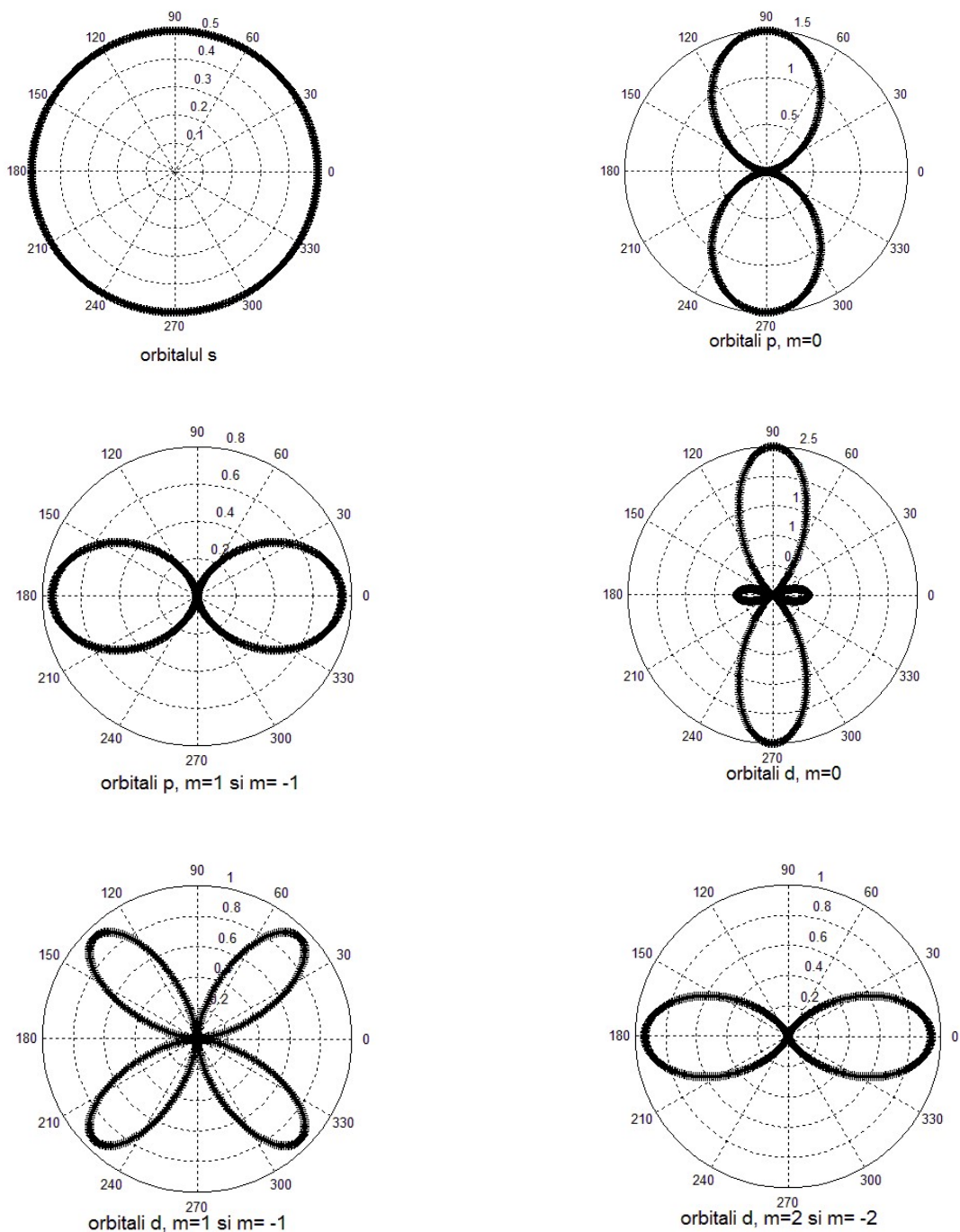


Fig.3.1 Reprezentarea grafică în coordonate polare a  $|Y_{l,m}|^2$  în unități  $1/2\pi$

Observăm din figura 3.1 că pentru electronul în starea s există o probabilitate identică de a găsi particula în orice loc de pe suprafața unei sfere.

Ecuția radială (3.8) are drept soluții finite în origine cât și la infinit funcțiile radiale:

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{2n!(n-l-1)!}} \left(\frac{2Z}{na_\mu}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{na_\mu}} F\left(-n+l+1, 2l+2, \frac{2Zr}{na_\mu}\right), \quad (3.10)$$

unde  $n = n_r + l + 1$  este numărul cuantic principal,  $l$  numărul cuantic orbital,  $n_r$  numărul cuantic radial iar

$$a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu_Z e^2} = a_0 \frac{m_e}{\mu_Z} \quad (3.11)$$

unde  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$  este valoarea primei raze Bohr pentru atomul de hidrogen,  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ .

F este funcția hipergeometrică degenerată definită prin relația:

$$F(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha}{\beta \cdot 1!} x + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1) \cdot 2!} x^2 + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\beta(\beta+1)(\beta+2) \cdot 3!} x^3 + \dots \quad (3.12)$$

care pentru  $\alpha$  întreg și negativ se reduce la un polinom de gradul  $|\alpha|$ .

Cu ajutorul (3.8) se demonstrează că energia stărilor legate ale atomului hidrogenoid este

$$E_n = -\frac{\mu_Z e^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{\mu_Z e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{R_Z Z^2 hc}{n^2}, \quad (3.13)$$

unde

$$R_Z = \frac{\mu_Z e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} = \frac{\mu_Z e^4}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} \quad (3.14)$$

este constanta lui Rydberg pentru atomul cu  $Z$  electroni. Ea are valoarea minimă pentru hidrogen. Valoarea  $E_n$  este chiar valoarea energiei Bohr. Concordanța dintre spectrul de energie descris de (3.13) și valorile experimentale este bună dacă se cere o precizie de maxim  $0.1 \text{ \AA}$ . Dacă se cere o precizie mai bună trebuie să luăm în considerație și structura fină a liniilor spectrale care este dată de efectele relativiste, interacțiunea spin-orbită și desplicarea Lamb, iar la o precizie și mai mare structura hiperfină creată de efectele nucleare.

Observăm că, deoarece  $n = n_r + l + 1$ ,  $n$  ia valori întregi de la 1 la  $+\infty$ . Prin urmare, spectrul energetic corespunzător potențialului Coulombian conține un număr infinit de nivele discrete de la  $-RZ^2 hc$  la zero. Este o consecință a faptului că potențialul Coulombian scade gradat la zero la valori mari ale lui  $r$ , fiind un potențial cu rază lungă de acțiune.

Deoarece valorile energiei depind doar de numărul cuantic  $n$  rezultă că nivelele energetice sunt degenerate după  $l$  și  $m$ , adică există mai multe funcții de undă cu  $l, m$  diferiți care corespund aceluiași nivel energetic:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (3.15)$$

Astfel, pentru fiecare valoare a numărului cuantic principal  $n$ , numărul cuantic orbital  $l$  poate lua valorile  $0, 1, \dots, n-1$ , iar pentru fiecare valoare a lui  $l$ , numărul cuantic magnetic  $m$  ia valorile  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , în total  $2l+1$  valori. Prin urmare, degenerarea totală a nivelului  $E_n$  este

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (3.16)$$

Degenerarea după  $m$  este caracteristică oricărui potențial central  $V(r)$ , dar degenerarea după  $l$  este specific potențialului Coulombian. Ea se ridică dacă se adaugă termeni suplimentari în potențialul Coulombian așa cum se petrece de exemplu la atomii metalelor alcaline. Degenerarea după  $m$  este ridicată de un câmp magnetic extern.

În spectroscopie, fiecare nivel energetic și stările corespunzătoare sunt desemnate de două litere corespunzătoare numărului cuantic principal  $n$  și numărului cuantic orbital  $l$ . În funcție de valoarea lui  $l$ , se obișnuiește să se folosească simbolurile s, p, d, f, g... pentru  $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ . Prezentăm regula mnemonică simplă:

$$l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$$

**orbital s, p, d, f, g, h, i, k, l, m, ...**

(de la  $l=4$  în sus orbitalii sunt notați în ordine alfabetică dar se sare peste litera j). Astfel, pentru starea cu  $n=1$ ,  $l$  poate fi doar 0, iar orbitalul este numit 1s. Pentru  $n=2$ ,  $l$  poate lua valorile 0 și 1 astfel că avem orbitalii 2s și 2p. Pentru  $n=3$ ,  $l$  poate lua valorile 0, 1 și 2 astfel că avem orbitalii 3s, 3p și 3d. Pentru  $n=4$ ,  $l$  poate lua valorile 0, 1, 2 și 3 astfel că avem orbitalii 4s, 4p, 4d și 4f.

Nivelele de energie cu același  $n$  și  $l$  diferit coincid și le putem reprezenta grafic numai în funcție de  $n$  ca în figura 3.2a. Totuși este mai comod să trasăm nivelele cu același  $l$  unele sub altele ca în figura 3.2b, deoarece aplicând ulterior corecțiile de structură fină aceste nivele cu  $l$  diferit vor avea energii diferite. În acest mod se obține **diagrama Grotrian**. Deasupra unui nivel cu  $l$  dat este scris și termenul spectral corespunzător (care va fi dedus în secțiunile 3.2, 3.3). Prin urmare, **unui nivel energetic îi corespunde întotdeauna un termen spectral**. De aceea, în spectroscopie vorbim numai de termeni spectrali, înțelegând implicit și nivelul energetic asociat. În figura 3.2b am trasat și tranzițiile posibile care respectă regula de selecție  $\Delta l = \pm 1$  care va fi dedusă ulterior în secțiunea 5.4 în aproximația dipolară. Se observă că seria Lyman implică tranziții  $np \rightarrow 1s$ . Deoarece nivelelor  $np$  îi corespund doi termeni spectrali ( $n^2P_{1/2}$ ,  $n^2P_{3/2}$ ) această serie este de fapt o serie de dubleți. Analog se demonstrează și că seria Balmer este un ansamblu de două seturi de linii apropiate (vezi Cap. 5.5)

Denumirile de **s, p, d, f** provin de la seriile spectrale ale metalelor alcaline denumite de Rydberg ca „**sharp, principal, diffuse, fundamental**”. Astfel Rydberg a arătat că pentru metalele

alcaline seriile spectrale pot fi descrise de formula (1.3).  $\sigma$  rămâne constant pentru o întreagă serie astfel încât seriile metalelor alcaline pot fi scrise simplu cu formulele:

$$\text{Seria fină (sharp)} \quad \tilde{\nu}_n = \tilde{\nu}_\infty^s - \frac{R}{(n+S)^2} \quad n=3,4,\dots \quad (3.17)$$

$$\text{Seria principală} \quad \tilde{\nu}_n = \tilde{\nu}_\infty^p - \frac{R}{(n+P)^2} \quad n=2,3,\dots \quad (3.18)$$

$$\text{Seria difuză} \quad \tilde{\nu}_n = \tilde{\nu}_\infty^d - \frac{R}{(n+D)^2} \quad n=3,4,\dots \quad (3.19)$$

$$\text{Seria fundamentală} \quad \tilde{\nu}_n = \tilde{\nu}_\infty^f - \frac{R}{(n+F)^2} \quad n=4,5,\dots \quad (3.20)$$

Seriile pornesc în emisie de pe „nivelele inițiale” s, p, d, f de aceea  $\sigma$  a fost notat cu S, P, D, F. Aceste serii sunt în principal serii de dubleți (datorită despicerii spin orbită, vezi capitolul 6), dar seria difuză și cea fundamentală mai prezintă și sateliți, fiind de fapt serii de dubleți plus un satelit de intensitate mai mică.

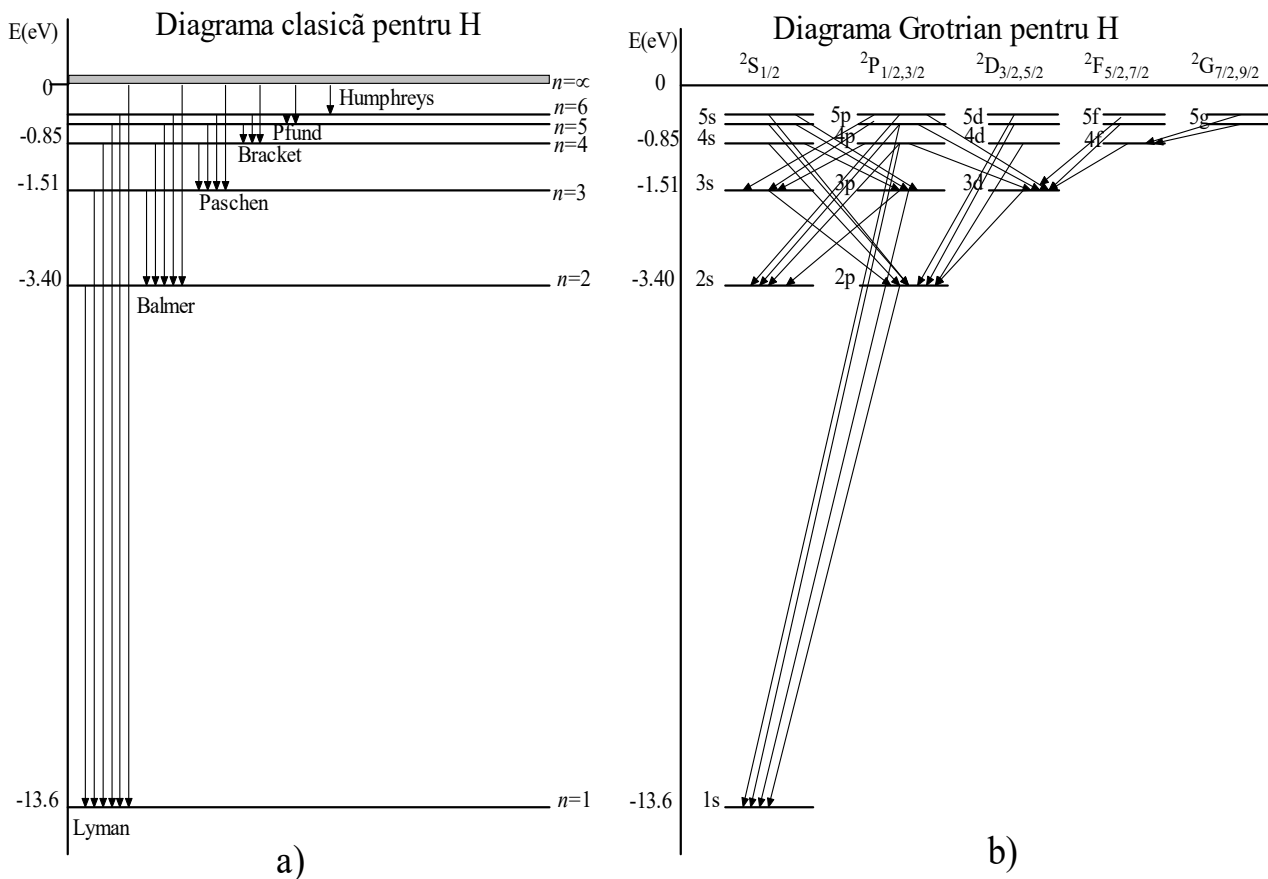


Figura 3.2 a) Diagrama clasică a nivelelor energetice ale hidrogenului în care nivelul energetic este identificat doar de n; b) Diagrama Grotrian a hidrogenului în care sunt indicate nl pentru fiecare nivel și termenii spectrali corespunzători deasupra. Tranzițiile respectă regula de selecție dipolară  $\Delta l = \pm 1$ .

### 3.1 Principiul Pauli. Spinul electronului

Pornind de la structura de dublet a liniilor spectrale ale metalelor alcaline, Pauli enunțase deja ipoteza că „structura de dublet a spectrelor metalelor alcaline este rezultatul naturii duale a proprietăților cuantice ale electronului, care nu se pretează la o interpretare clasică”. Astfel Pauli, atribuia structura de dublet electronului. El a introdus un nou număr cuantic fără explicație și a elaborat atunci *principiul Pauli de excluziune* care spunea că „**Într-un atom nu pot exista doi electroni cu toate cele patru numere cuantice identice (principal  $n$ , orbital  $l$ , număr cuantic magnetic  $m$  și de proiecție a spinului  $m_s$ )**”.

O contribuție importantă în dezvoltarea acestei teorii l-au avut fizicienii olandezi George Uhlenbeck și Samuel Goudsmit. Ei au înlocuit formularea confuză a lui Pauli de „natură duală” cu o reprezentare mult mai concretă, de rotație a electronului în jurul propriei sale axe care în engleză a dat ”spin” și s-a notat cu  $S$ . Pentru a explica observațiile experimentale, au fost nevoiți să atribuie spinului proprietăți surprinzătoare. Fiind asociat unei mișcări de rotație, spinul are un moment cinetic  $S$  care trebuia să ia valorile  $\sqrt{s(s+1)}\hbar$  iar proiecțiile pe axa  $z$  pot lua  $2s+1$  valori distincte. Dar nu se observase în experiența Stern-Gerlach<sup>2</sup> decât o structură de dublet ceea ce însemna că  $2s+1=2$ , deci  $s=1/2$ . Era prima dată când un număr cuantic lua valori semi-întregi.

Odată cu introducerea numărului cuantic de spin și a principiului Pauli, se poate explica ușor structura în pături a atomilor așa cum se poate vedea și în Tabelul 3.2. Bohr explicase deja, cu ajutorul unor considerații statistice împărțirea electronilor în pături, fără să explice și de ce.

Tabelul 3.2 Repartizarea electronilor în pături și subpături atomice pentru  $n=1,2,3$

pătura	K		L			M								
$n$	1		2			3								
$l$	0	0	0	1	1	0	1	1	2					
notație	1s	2s	2p			3s	3p			3d				
$m$	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
$m_s$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
subpătura	K(2e <sup>-</sup> )		L <sub>1</sub> (2e <sup>-</sup> )			L <sub>2</sub> (6e <sup>-</sup> )			M <sub>1</sub> (2e <sup>-</sup> )	M <sub>2</sub> (6e <sup>-</sup> )			M <sub>3</sub> (10e <sup>-</sup> )	

<sup>2</sup> Experiența realizată în 1922 de Otto Stern și Walther Gerlach cu argint (apoi cu hidrogen și litiu) constă din trecerea unui fascicul de atomi printre polii unui magnet cu câmp magnetic variabil. Ei au observat pe o placă două benzi înguste dispuse simetric față de banda obținută în absența câmpului magnetic ceea ce însemna că fasciculul de atomi s-a despărțit în două alte fascicule.

Observăm că fiecare pătură corespunde unui  $n$  dat și cuprinde  $2n^2$  electroni, iar fiecărui  $l$  îi corespunde o subpătură cu  $2(2l+1)$  electroni. Se poate explica acum ușor structura electronică a fiecărui element din tabelul periodic. Electronii se grupează astfel încât păturile să fie complete. Totuși pentru K și Ca pătura 3d nu se completează, electronii de valență se plasează pe 4s pentru că este o structură energetică mai stabilă. Alte salturi mai apar și pentru Rb, Sr unde se completează mai întâi 5s decât 4f, etc.

### 3.2 Termenul spectral al stării fundamentale a atomilor

Ocuparea cu electroni a orbitalilor unui atom în starea fundamentală se face respectând următoarele principii:

a) Nivelurile energetice dintr-un atom se ocupă cu electroni în ordinea crescândă a energiei lor. Astfel se ocupă mai întâi orbitalii în ordinea:

**1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p,**

așa cum se poate vedea urmărind săgețile în figura 3.3 unde este prezentată regula lui Madelung de completare a orbitalilor moleculari. Observăm că orbitalii 3d se ocupă după 4s, 4d după 5s, 4f după 6s, etc. Deși la atomii hidrogenoizi 3d este mai jos decât 4s, trebuie să ținem cont că acum vorbim de atomii cu mai mulți electroni unde intervine și repulsia coulombiană între electroni și interacțiunea de schimb între electroni care apare deoarece electronii sunt indiscernabili, astfel încât este mai avantajos energetic de completat orbitalul 4s cu 2 electroni decât orbitalul 3d cu 10 electroni, etc.

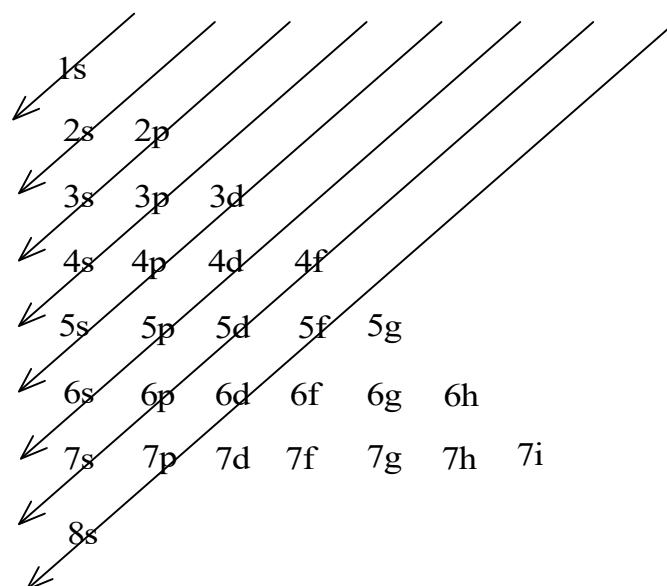


Fig. 3.3 Regula lui Madelung pentru completarea orbitalilor moleculari

Orbitalii s se pot ocupa cu maxim 2 electroni ( $l=0, m=0$ , 2 electroni cu proiecțiile spinului ( $m_s$ )  $-1/2$  și  $+1/2$ ), orbitalii p cu maxim 6 electroni ( $l=1, m= -1, 0, 1$  pe care sunt plasați  $2(2\cdot 1+1)=6$  electroni, câte 2 electroni cu proiecțiile spinului ( $m_s$ )  $-1/2$  și  $+1/2$  pentru fiecare valoare a lui  $m$ ), orbitalii d cu maxim 10 electroni ( $l=2, m= -2, -1, 0, 1, 2$  pe care sunt plasați  $2(2\cdot 2+1)=10$  electroni, câte 2 electroni cu proiecțiile spinului ( $m_s$ )  $-1/2$  și  $+1/2$  pentru fiecare valoare a lui  $m$ ), orbitalii f cu maxim 14 electroni ( $l=3, m= -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$  pe care sunt plasați  $2(2\cdot 3+1)=14$  electroni, câte 2 electroni cu proiecțiile spinului ( $m_s$ )  $-1/2$  și  $+1/2$  pentru fiecare valoare a lui  $m$ ), etc.

b) Principiul Pauli (enunțat anterior) care indică în esență că un orbital poate fi ocupat de maxim doi electroni cu spini opuși;

c) Regula lui Hund (descoperită empiric în 1925) care se referă la ocuparea nivelelor electronice degenerate adică a subpăturilor cu mai mulți orbitali identici. Regula lui Hund stabilește că energia minimă pentru o configurație electronică dată o are configurația electronică cu S maxim posibil și L maxim posibil pentru acest S. Acest lucru înseamnă că o subpătură se completează mai întâi cu câte un electron cu proiecția spinului  $m_s=1/2$  în ordinea descrescătoare a lui  $m$  până se ajunge la o multiplicitate maximă (maxim posibil de electroni necuplați) și apoi se completează cu electroni cu proiecția spinului  $m_s=-1/2$  tot în ordinea descrescătoare a lui  $m$ .

Tabelul 3.3 Denumirea multipleților

Spinul	Multiplicitatea $2S+1$	Denumire
S=0	1	singlet
S=1/2	2	dublet
S=1	3	triplet
S=3/2	4	cvartet
S=2	5	cvintet

Descrierea completă a unei stări a atomului necesită **specificarea configurației electronice** adică enumerarea orbitalilor ocupați de toți electronii după care se va face și indicarea valorilor totale L, S pentru momentul cinetic orbital și de spin. Totodată, deoarece există o interacțiune între cele două momente (interacțiunea spin-orbită), iar energia atomului va depinde și de momentul cinetic total J, definit de  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Stabilirea valorilor S și L pentru starea fundamentală a atomilor se face astfel: se calculează sumele  $M_L = \sum m, M_s = \sum m_s$  apoi se alege  $L=M_L$  și  $S=M_s$  maximi conform regulii lui Hund. În final se calculează J și se alege valoarea  $J=|L-S|$  dacă pătura este completată mai puțin de jumătate

sau  $J=L+S$  dacă pătura este completată pe jumătate sau mai mult de jumătate, pentru că acestui  $J$  îi corespunde energia minimă. **Un termen spectral electronic se notează cu**

$$^{2S+1}L_J,$$

unde  $2S+1$  se numește multiplicitatea termenului. Aceste multiplicități au primit numele date în Tabelul 3.3.

Pentru desemnarea termenilor atomici folosim literele S, P, D, F (prin analogie cu stările electronice) atribuite după regula mnemonică analoagă celei pentru un electron:

$$L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\dots$$

$$\text{Stare atomică } S, P, D, F, G, H, I, K\dots$$

În exemplele următoare vom folosi notația  ${}_Z X$  unde  $X$  este simbolul elementului chimic,  $Z$  numărul atomic care indică numărul de electroni; reamintim că  $\uparrow$  arată proiecția spinului  $m_s=+1/2$ , iar  $\downarrow$  arată  $m_s=-1/2$ .

**${}_1\text{H}$  (hidrogen)**  $1s^1 \rightarrow M_L=0, M_S=1/2 \rightarrow L=0, S=1/2, J=1/2 \rightarrow {}^2S_{1/2}$

**${}_2\text{He}$  (heliu)**  $1s^2 \rightarrow M_L=0, M_S=0 \rightarrow L=0, S=0, J=0 \rightarrow {}^1S_0$  ceea ce era de așteptat pentru o pătură închisă pentru care  $L=0, S=0, J=0$  întotdeauna

**${}_3\text{Li}$  (litiu)**  $1s^2 2s^1 \rightarrow$  ne ocupăm numai de electronul  $2s$  aflat în afara păturii complete  $1s^2$ . Ca și la hidrogen  $M_L=0, M_S=1/2 \rightarrow L=0, S=1/2, J=1/2 \rightarrow {}^2S_{1/2}$

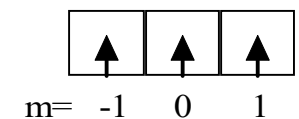
**${}_4\text{Be}$  (beriliu)**  $1s^2 2s^2 \rightarrow$  ne ocupăm numai de electronii  $2s^2$ .  $M_L=0, M_S=0 \rightarrow L=0, S=0, J=0 \rightarrow {}^1S_0$

**${}_5\text{B}$  (bor)**  $1s^2 2s^2 2p^1 \rightarrow$  ne ocupăm numai de electronul  $2p$  pentru că electronii  $s$  alcătuiesc pături închise cu  $S=L=0$ .  $M_L^{\max}=1, M_S^{\max}=1/2 \rightarrow L=1, S=1/2, J=L-S=1/2 \rightarrow {}^2P_{1/2}$

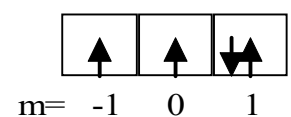
**${}_6\text{C}$  (carbon)**  $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow$  ne ocupăm numai de electronii  $2p$ . Conform regulii lui Hund, starea cu spin maxim se poate realiza dacă cei doi electroni  $p$  nu sunt pe același orbital. Cum există 3 orbitali  $p$  cu  $m=1,0,-1$ , proiecția maximă posibilă este  $M_L^{\max}=1+0, M_S^{\max}=1/2+1/2 \rightarrow L=1, S=1, J=L-S=0 \rightarrow {}^3P_0$



**${}_7\text{N}$  (azot)**  $1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow$  ne ocupăm numai de electronii  $2p$ . Conform regulii lui Hund, starea cu spin maxim se poate realiza dacă cei trei electroni  $p$  nu sunt pe același orbital. Cum există 3 orbitali  $p$  cu  $m=1, 0, -1$ , proiecția maximă posibilă a spinului este  $M_S^{\max}=1/2+1/2+1/2$ . Acestei proiecții maxime îi corespunde  $M_L^{\max}=1+0-1 \rightarrow L=0, S=3/2, J=3/2 \rightarrow {}^4S_{3/2}$



**${}_8\text{O}$  (oxigen)**  $1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow$  ne ocupăm numai de electronii  $2p$ . Conform regulii lui Hund, starea cu spin maxim se poate realiza dacă cei patru electroni  $p$  nu sunt pe același orbital (în acest caz totuși 2 electroni trebuie împerecheați). Cum există 3 orbitali  $p$  cu  $m=1,0,-1$ , doi electroni trebuie să fie pe orbitalul  $m=1$



pentru a obține  $M_L$  maxim. Proiecția maximă posibilă a spinului este  $M_S^{\max}=1/2+1/2+1/2-1/2$ .

Acestei proiecții maxime îi corespunde  $M_L^{\max}=1+1+0-1 \rightarrow L=1, S=1, J=L+S=2 \rightarrow {}^3P_2$

**9F (fluor)**  $1s^2 2s^2 2p^5 \rightarrow$  ne ocupăm numai de electronii 2p. Conform principiului



lui Pauli, cei cinci electroni p se împerechează doi câte doi, iar unul rămâne

singur. Cum există trei orbitali p cu  $m=1,0,-1$ , pentru a realiza starea cu  $M_L$   $m= -1 \quad 0 \quad 1$

maxim, doi electroni trebuie să fie pe orbitalul cu  $m=1$ , alți doi electroni pe orbitalul  $m=0$ , iar

ultimul pe orbitalul cu  $m= -1$ . Proiecția maximă posibilă a spinului este  $M_S^{\max}=1/2+1/2+1/2-1/2-$

$1/2$ . Acestei proiecții maxime îi corespunde  $M_L^{\max}=1+1+0+0-1 \rightarrow L=1, S=1/2, J=L+S=3/2 \rightarrow {}^2P_{3/2}$

Tabelul 3.4 Configurația electronică a primelor zece elemente chimice

Elementul	Z	Pătura K n=1, 1s	Pătura L, n=2				Configurația electronică
			2s	2p <sub>z</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>x</sub>	
H	1						$1s^1$
He	2						$1s^2$
Li	3						$1s^2 2s^1$
Be	4						$1s^2 2s^2$
B	5						$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6						$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7						$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8						$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9						$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10						$1s^2 2s^2 2p^6$

In Tabelul 3.4 este prezentată configurația electronică a primelor 10 elemente, iar în Tabelul 3.5 sunt date atât configurația cât și termenul spectral asociat stării fundamentale pentru primele 25 de elemente chimice.

*Tabelul 3.5 Configurația electronică a elementelor și termenul spectral al stării fundamentale*

Z	Element	K			L			M			N			Termenul spectral al stării fundamentale $2S^{+1}L_J$
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f			
1	H	1											$^2S_{1/2}$	
2	He	2											$^1S_0$	
3	Li	2	1										$^2S_{1/2}$	
4	Be	2	2										$^1S_0$	
5	B	2	2	1									$^2P_{1/2}$	
6	C	2	2	2									$^3P_0$	
7	N	2	2	3									$^4S_{3/2}$	
8	O	2	2	4									$^3P_2$	
9	F	2	2	5									$^2P_{3/2}$	
10	Ne	2	2	6									$^1S_0$	
11	Na	2	2	6	1								$^2S_{1/2}$	
12	Mg	2	2	6	2								$^1S_0$	
13	Al	2	2	6	2	1							$^2P_{1/2}$	
14	Si	2	2	6	2	2							$^3P_0$	
15	P	2	2	6	2	3							$^4S_{3/2}$	
16	S	2	2	6	2	4							$^3P_2$	
17	Cl	2	2	6	2	5							$^2P_{3/2}$	
18	Ar	2	2	6	2	6							$^1S_0$	
19	K	2	2	6	2	6		1					$^2S_{1/2}$	
20	Ca	2	2	6	2	6		2					$^1S_0$	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2					$^2D_{3/2}$	
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2					$^3F_2$	
23	V	2	2	6	2	6	3	2					$^4F_{3/2}$	
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1					$^7S_3$	
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2					$^6S_{5/2}$	

Până acum am vorbit de termenul spectral asociat stării fundamentale, care corespunde atomului cu electronii plasați pe orbitalii cei mai apropiați de nucleu și respectiv pe nivelele energetice inferioare. Stările excitate sunt toate celelalte stări.

### 3.3 Termeni spectrali ai atomilor cu un singur electron de valență

Atomii hidrogenoizi și metalele alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs) din prima coloană a tabelului periodic au doar un singur electron plasat pe un orbital s pe pătura exterioară (un singur electron de valență pe nivelul  $ns$ ). Starea lor fundamentală este întotdeauna un dublet  $^2S_{1/2}$  deoarece păturile închise au întotdeauna  $L=S=J=0$ , iar electronul de pe  $ns$  contribuie cu  $M_L=0$ ,  $M_S=1/2 \rightarrow L=0$ ,  $S=1/2$ ,  $J=1/2$ . Stările excitate generate de excitarea electronului de valență vor fi tot dubleți. Astfel:

- dacă electronul exterior este excitat pe orbitalul  $np$  el generează 2 termeni  $^2P_{1/2}$  și  $^2P_{3/2}$  deoarece  $M_L^{\max}=1$ ,  $M_S^{\max}=1/2 \rightarrow L=1$ ,  $S=1/2$ ,  $J_{\min}=1/2 \rightarrow ^2P_{1/2}$ ,  $J_{\max}=3/2 \rightarrow ^2P_{3/2}$ , iar termenul  $^2P_{1/2}$  este plasat mai jos energetic decât termenul  $^2P_{3/2}$ .
- dacă electronul exterior este excitat pe orbitalul  $nd$  generează el generează 2 termeni  $^2D_{3/2}$  și  $^2D_{5/2}$  deoarece  $M_L^{\max}=2$ ,  $M_S^{\max}=1/2 \rightarrow L=2$ ,  $S=1/2$ ,  $J_{\min}=3/2 \rightarrow ^2D_{3/2}$ ,  $J_{\max}=5/2 \rightarrow ^2D_{5/2}$ , iar termenul  $^2D_{3/2}$  este plasat mai jos energetic decât termenul  $^2D_{5/2}$ .
- dacă electronul exterior este excitat pe orbitalul  $nf$  generează el generează 2 termeni  $^2F_{5/2}$  și  $^2F_{7/2}$  deoarece  $M_L^{\max}=3$ ,  $M_S^{\max}=1/2 \rightarrow L=3$ ,  $S=1/2$ ,  $J_{\min}=5/2 \rightarrow ^2F_{5/2}$ ,  $J_{\max}=7/2 \rightarrow ^2F_{7/2}$ , iar termenul  $^2F_{5/2}$  este plasat mai jos energetic decât termenul  $^2F_{7/2}$ .

Observăm că termenul cu energia cea mai joasă respectă regula lui Hund și anume  $J=L-S$  pentru starea cu energia cea mai joasă dacă nivelul este completat mai puțin de jumătate. Separarea celor doi termeni  $^2P$ ,  $^2D$ ,  $^2F$  se datorează interacțiunii spin-orbită cât și vitezei destul de mari a electronului care duce la variația relativistă a masei cu viteza. Corecția relativistă are același ordin de mărime ca și interacțiunea spin-orbită și împreună creează structura fină a liniilor spectrale.

## 4. Structura fină a liniilor spectrale

Până acum am calculat nivelele energetice ale atomilor hidrogenoizi fără a lua în considerație variația masei cu viteza electronului pe orbită care este de ordinul  $10^5$  m/s și nici interacțiunea momentelor cinetice orbital și de spin, efecte care duc la deplasarea și despicierea nivelelor energetice producând o structură fină a liniilor spectrale. Ambele efecte sunt descrise de ecuația Dirac care este o ecuație de undă relativistă. Soluția obținută ține cont de variația relativistă a masei cu viteza și implică și interacțiunea spinului electronic cu momentul cinetic orbital. Ecuația Dirac poate fi rezolvată exact pentru potențialul Coulombian dacă se presupune că nucleul are masă infinită și este fix, situat în originea axelor de coordonate. Deoarece aceste calcule sunt lungi preferăm o abordare mai intuitivă folosind teoria perturbațiilor.

### 4.1 Corecția relativistă

Energia relativistă totală a electronului este:

$$E = U(r) + mc^2 - m_e c^2 = U(r) + \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 = U(r) + m_e c^2 \left( \sqrt{1 + \frac{p^2 c^2}{m_e^2 c^4}} - 1 \right). \quad (4.1)$$

Deoarece  $p^2 c^2 \ll m_e^2 c^4$  putem dezvolta în serie radicalul după formula

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{16} \dots \quad (4.2)$$

și oprindu-ne la primii trei termeni obținem:

$$E = U(r) + m_e c^2 \left( \sqrt{1 + \frac{p^2 c^2}{m_e^2 c^4}} - 1 \right) = U(r) + m_e c^2 \left( \frac{p^2 c^2}{2m_e^2 c^4} - \frac{p^4 c^4}{8m_e^4 c^8} \right) = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2}. \quad (4.3)$$

Operatorul energie corespunzător este Hamiltonianul relativist al atomului hidrogenoid:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} = \hat{H}_0 - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{rel}. \quad (4.4)$$

Primul termen  $\hat{H}_0$  este Hamiltonianul nerelativist al sistemului electron-nucleu, iar al doilea termen  $\hat{V}_{rel}$  este potențialul relativist care este mic și poate fi tratat ca o perturbație.

Ecuația cu funcții și valori proprii (ecuația Schrödinger) asociată Hamiltonianului relativist (4.4) este:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4.5)$$

iar cea asociată Hamiltonianului nerelativist este:

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0. \quad (4.6)$$

Considerăm că  $\Psi$  diferă puțin de  $\Psi_0$  astfel încât

$$\hat{V}_{rel} \Psi = \hat{V}_{rel} \Psi_0. \quad (4.7)$$

Putem rescrie (4.6) ca:

$$\frac{\hat{p}^2}{2m_e} \Psi_0 = (E_0 - U) \Psi_0. \quad (4.8)$$

Aplicând încă o dată operatorul  $\frac{\hat{p}^2}{2m_e}$  se obține:

$$\frac{\hat{p}^4}{4m_e^2} \Psi_0 = (E_0 - U)^2 \Psi_0 \Leftrightarrow -\frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} \Psi_0 = -\frac{1}{2m_e c^2} (E_0 - U)^2 \Psi_0 \quad (4.9)$$

sau echivalent:

$$\hat{V}_{rel} \Psi_0 = -\frac{1}{2m_e c^2} (E_0 - U)^2 \Psi_0. \quad (4.10)$$

Variația energiei datorită potențialului relativist este egală cu media  $\hat{V}_{rel}$  calculată cu funcțiile de undă neperturbate  $\Psi_0 = \Psi_{nlm}$ :

$$\begin{aligned} \Delta E_{rel} &= \langle \Psi_{nlm} | \hat{V}_{rel} | \Psi_{nlm} \rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \langle \Psi_{nlm} | (E_n - U)^2 | \Psi_{nlm} \rangle = \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \langle \Psi_{nlm} | (E_n^2 - 2E_n U + U^2) | \Psi_{nlm} \rangle = \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left( \langle \Psi_{nlm} | E_n^2 | \Psi_{nlm} \rangle - 2E_n \langle \Psi_{nlm} | U | \Psi_{nlm} \rangle + \langle \Psi_{nlm} | U^2 | \Psi_{nlm} \rangle \right) = \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left( E_n^2 + 2E_n \langle \Psi_{nlm} | \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} | \Psi_{nlm} \rangle + \langle \Psi_{nlm} | \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^2} | \Psi_{nlm} \rangle \right) = \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left( E_n^2 + 2E_n \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-1} \rangle_{nl} + \frac{Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Valorile medii care apar în (4.11) sunt de forma:

$$\langle r^k \rangle_{nl} = \int R_{nl}^2(r) r^k r^2 dr \int Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \int R_{nl}^2(r) r^{k+2} dr. \quad (4.12)$$

Particularizând, se obține:

$$\langle r^{-1} \rangle_{nl} = \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0}, \quad (4.13)$$

$$\langle r^{-2} \rangle_{nl} = \frac{1}{n^3} \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2, \quad (4.14)$$

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \frac{1}{n^3 l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3. \quad (4.15)$$

În (4.13)-(4.15) am folosit  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ , valoarea primei raze Bohr pentru atomul de hidrogen.

Pentru ușurința calculelor putem exprima și  $E_n$  în funcție de  $\frac{Z}{a_0} = \frac{m_e e^2 Z}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}$ :

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{m_e^2 e^4 Z^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^4} \cdot \frac{\hbar^2}{2m_e n^2} = -\left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{\hbar^2}{2m_e n^2}. \quad (4.16)$$

Cu ajutorul (4.13)-(4.14) putem calcula corecția energetică relativistă:

$$\begin{aligned} \Delta E_{rel} &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left( E_n^2 + 2E_n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-1} \rangle_{nl} + \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right) = \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left( \left( \frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{\hbar^4}{4m_e^2 n^4} - 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{\hbar^2}{2m_e n^2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0} + \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^3 \left( l + \frac{1}{2} \right)} \right) = \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left( \left( \frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{\hbar^4}{4m_e^2 n^4} - \left( \frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{\hbar^4}{m_e^2 n^4} + \left( \frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{\hbar^4}{m_e^2 n^3 \left( l + \frac{1}{2} \right)} \right) = \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{\hbar^4}{m_e^2 n^3} \left( \frac{1}{4n} - \frac{1}{4n} + \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right) = -\left( \frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{\hbar^4}{2m_e^3 n^3 c^2} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Introducem în continuare constanta adimensională de structură fină

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \cong \frac{1}{137} \quad (4.18)$$

și exprimăm corecția relativistă în funcție de ea ținând cont că:

$$\begin{aligned} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{\hbar^4}{2m_e^3 c^2} &= \left( \frac{m_e e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right)^4 \frac{\hbar^4}{2m_e^3 c^2} = \frac{m_e e^8 Z^4}{2 \cdot 4^4 \pi^4 \epsilon_0^4 \hbar^4 c^2} = \frac{m_e e^4}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} \cdot \frac{e^4}{8\pi\epsilon_0^2 \hbar c} \cdot Z^4 = \\ R \frac{e^4 \hbar c}{8\pi\epsilon_0^2 \hbar h c^2} Z^4 &= R \frac{e^4 \hbar c}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 c^2} Z^4 = R \alpha^2 \hbar c Z^4 \end{aligned} \quad (4.19)$$

Prin urmare:

$$\Delta E_{rel} = -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) < 0. \quad (4.20)$$

Corecția relativistă este negativă (coboară energia nivelelor energetice) și ia valori diferite pentru  $l$  diferit astfel încât degenerescența după numărul cuantic orbital este ridicată: energiile termenilor spectrali  $^2S$ ,  $^2P$ ,  $^2D$ ,  $^2F$  ... iau valori diferite pentru aceeași valoare a numărului cuantic principal  $n$ .

## 4.2 Interacțiunea spin-orbită

Între momentul cinetic orbital și cel de spin apare o interacțiune numită interacțiunea spin-orbită sau cuplajul Russell-Saunders după numele celor doi fizicieni care au investigat primii această problemă. Din punct de vedere cuantic, vectorii moment cinetic  $\vec{L}$  și  $\vec{S}$  au o mișcare de precesie în jurul vectorului  $\vec{J}$  și formează un unghi între ei ca în figura 4.1. Unghiul ( $\hat{S}\vec{L}$ ) este limitat de valorile posibile pentru  $J$  și anume  $J=|L-S|, \dots, L+S$  (***J ia doar valori pozitive***) așa cum s-a văzut la regula lui Hund. Totuși aici nu ne interesează ca atomul să fie în starea fundamentală, prin urmare aici nu intervine regula lui Hund, adică limitarea lui  $J$  la valorile extreme  $|L-S|$  sau  $L+S$ . Pentru atomul cu un singur electron pe pătura exterioară modulele vectorilor  $\vec{J}$ ,  $\vec{L}$  și  $\vec{S}$  din figura 4.1 sunt  $j^* \hbar = \sqrt{j(j+1)} \hbar$ ,  $l^* \hbar = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ ,  $s^* \hbar = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ , iar  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Vom da în continuare o explicație simplă, semi-clasică, a interacțiunii spin-orbită pentru acest caz particular al atomului cu un singur electron pe pătura exterioară. Considerăm un electron care se rotește cu viteza  $v$  pe o orbită circulară de rază  $r$  în jurul nucleului. Trecând în sistemul de referință legat de electron, electronul se află în repaus, iar nucleul se rotește în jurul lui tot cu viteza  $v$ , dar orientată în sens opus. Mișcarea de rotație a nucleului generează un curent electric:

$$I = \frac{Ze}{T} = \frac{Zev}{2\pi \cdot r}, \quad (4.21)$$

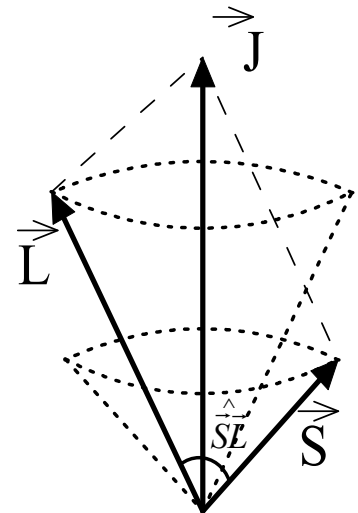


Fig.4.1 Modelul vectorial al atomului

unde  $Ze$  este sarcina nucleului,  $T$  perioada de rotație. Acest curent electric generează un câmp magnetic în centrul spirei, adică în locul în care se află electronul, care este orientat perpendicular pe planul spirei și are inducția (conform legii Biot-Savart):

$$B = \mu_0 \frac{I}{2r} = \mu_0 \frac{1}{2r} \cdot \frac{Zev}{2r\pi} = \mu_0 \frac{Zev}{4r^2\pi} \quad (4.22)$$

Ținând cont că momentul cinetic este  $L = mvr$  (unde  $m$  este masa redusă electron-nucleu  $=m_e$ , masa electronului, considerând nucleul de masă infinită fixat în originea axelor de coordonate), iar vectorul moment cinetic  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  este perpendicular pe planul spirei înseamnă că  $\vec{B}$  este paralel cu momentul cinetic  $\vec{L}$ :

$$\vec{B} = \mu_0 \frac{Ze\vec{L}}{4r^3 m_e \pi} \quad (4.23)$$

Acest câmp magnetic interacționează cu momentul magnetic de spin al electronului:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_0} \vec{S} \quad (4.24)$$

și generează o energie suplimentară numită **energia de interacțiune spin-orbită**. Această energie se scrie în mecanica cuantică ca o energie suplimentară de perturbație, egală cu valoarea medie a factorului perturbator calculată pentru o stare neperturbată:

$$\Delta E_{ls} = \left\langle -\vec{\mu}_s \vec{B} \right\rangle \quad (4.25)$$

Făcând transformarea inversă la referențialul legat de nucleu mai apare un factor 1/2:

$$\Delta E_{sl} = \left\langle \frac{-\vec{\mu}_s \vec{B}}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{e}{m_e} \vec{S} \cdot \mu_0 \frac{Ze\vec{L}}{8r^3 m_e \pi} \right\rangle = \frac{\mu_0 e^2 Z}{8\pi m_e^2} \left\langle \frac{\vec{S}\vec{L}}{r^3} \right\rangle \quad (4.26)$$

În expresia energiei de interacțiune spin-orbită (4.26) intervine media operatorului  $\frac{\vec{S}\vec{L}}{r^3}$

calculată cu funcțiile de undă ale sistemului care rezultă din completarea funcțiilor de undă spațiale cu cele de spin pe care le notăm cu  $\alpha$  (pentru proiecția spinului  $m_s=+1/2$ ) și  $\beta$  (pentru proiecția spinului  $m_s=-1/2$ ). Cât timp interacțiunea dintre mișcarea orbitală și cea de spin este neglijabilă funcțiile spațiale și cele de spin sunt scrise în spații diferite, astfel încât funcția de undă totală poate fi scrisă ca un produs:

$$\Psi_{nlm m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \cdot \alpha \text{ sau } \Psi_{nlm m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \cdot \beta \quad (4.27)$$

sau în notația Dirac :

$$\Psi_{nlm m_s} = |nlm m_s\rangle \quad (4.28)$$

Aceste funcții sunt simultan funcții proprii pentru operatorii  $\hat{H}_0$ ,  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $L_z$  și  $S_z$ . Deoarece

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = 1/2(L_+ S_- + L_- S_+) + L_z S_z \quad (4.29)$$

unde  $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ ,  $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ , rezultă că operatorul  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  nu comută cu  $L_z$  și  $S_z$ . Mai mult, din teoria generală a momentului cinetic știm că:

$$L_{\pm} Y_{l,m} = \hbar Y_{l,m\pm 1} \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)}, \quad L_z Y_{l,m} = \hbar m Y_{l,m} \quad (4.30)$$

relații pe care le putem scrie ca:

$$L_{\pm} |lm\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} |lm\pm 1\rangle, \quad L_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle. \quad (4.31)$$

Analog, vom scrie pentru operatorii de spin:

$$S_- \alpha = \hbar \beta, S_+ \alpha = 0, S_- \beta = 0, S_+ \beta = \hbar \alpha \quad (4.32)$$

sau în notația Dirac:

$$S_{\pm} |m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |m_s \pm 1\rangle, \quad S_z |m_s\rangle = \hbar / 2 |m_s\rangle. \quad (4.33)$$

Prin urmare:

$$L_{\pm} S_{\mp} |nlmm_s\rangle = \hbar^2 \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |nlm \pm 1 m_s \mp 1\rangle. \quad (4.34)$$

Observăm că  $n$ ,  $l$  sunt numere cuantice bune (nu au suferit modificări) pe când  $m$  și  $m_s$  nu mai sunt. Numai suma lor  $m_j = m + m_s$  se conservă ceea ce sugerează că  $m_j$  și în consecință  $j$  sunt numere cuantice bune. În acest caz particular în care  $s=1/2$ , numărul cuantic  $j$  ia valorile  $j=l\pm 1/2$  iar  $m_j = -j, -j+1, \dots, +j$ . Această situație sugerează să utilizăm în locul funcțiilor  $|nlmm_s\rangle$  noi funcții  $|nljm_j\rangle$  care să fie combinații liniare de  $|nlmm_s\rangle$  de forma:

$$|nljm_j\rangle = \sum_{m, m_s} \langle nlmm_s | nljm_j \rangle |nlmm_s\rangle. \quad (4.35)$$

Deoarece  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  comută cu  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$  și  $J_z$  noile funcții de undă formează o bază în care operatorul  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  este diagonal. Prin urmare, în noua bază  $|nljm_j\rangle$ :

$$\Delta E_{sl} = \frac{\mu_0 e^2 Z}{8\pi m_e^2} \langle nljm_j | \frac{\vec{S}\vec{L}}{r^3} | nljm_j \rangle = \frac{\mu_0 e^2 Z}{8\pi m_e^2} \langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle \langle jm_j | \vec{S}\vec{L} | jm_j \rangle. \quad (4.36)$$

Deoarece  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  rezultă  $\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + 2\vec{S}\vec{L} + \vec{S}^2$ , iar

$$\langle jm_j | \vec{S}\vec{L} | jm_j \rangle = \langle jm_j | \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} | jm_j \rangle = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \hbar^2. \quad (4.37)$$

Rezultă:

$$\Delta E_{sl} = \frac{\mu_0 e^2 Z}{8\pi m_e^2} \langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \hbar^2 = a_{n,l} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \quad (4.38)$$

unde  $a_{n,l}$  este constanta de despicare spin-orbită care depinde de numărul cuantic total  $n$  și de numărul cuantic orbital  $l$ :

$$a_{n,l} = \frac{\mu_0 e^2 Z}{8\pi m_e^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \hbar^2 = \frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}. \quad (4.39)$$

În deducerea (4.39) am ținut cont de (4.15).

Prin urmare, energia de interacțiune spin-orbită depinde de numerele cuantice  $l, s, j$ :

$$\Delta E_{sl} = \frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}. \quad (4.40)$$

Particularizăm acum valorile acestei energii pentru atomii hidrogenoizi (sau atomii care au un singur electron de valență). În acest caz,  $s=1/2$  peste tot,  $j=l+1/2$ . Obținem pentru  $j=l+1/2$ :

$$\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} = \frac{(l+1/2)(l+3/2) - l(l+1) - 3/4}{2} = \frac{l^2 + 2l + 3/4 - l^2 - l - 3/4}{2} = \frac{l}{2} \quad (4.41)$$

$$\Delta E_{sl} = a_{n,l} \cdot \frac{l}{2} = \frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} \cdot \frac{l}{2} = \frac{R\alpha^2 hcZ^4}{2n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} > 0. \quad (4.42)$$

Iar pentru  $j=l-1/2$ :

$$\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} = \frac{(l-1/2)(l+1/2) - l(l+1) - 3/4}{2} = \frac{l^2 - 1/4 - l^2 - l - 3/4}{2} = -\frac{l+1}{2} \quad (4.43)$$

$$\Delta E_{sl} = -a_{n,l} \cdot \frac{l+1}{2} = -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} \cdot \frac{l+1}{2} = -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{2n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right)} < 0. \quad (4.44)$$

Energia unui termen spectral depinde acum de numerele cuantice  $n$  și  $l$

$$E_{n,l} = E_n + \Delta E_{sl} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} + \Delta E_{sl} \quad (4.45)$$

astfel încât cei doi termeni spectrali  ${}^2P_{1/2,3/2}$  (și analog  ${}^2D_{3/2,5/2}$ ,  ${}^2F_{5/2,7/2}$  etc.) au acum energii diferite, iar nivelul cu  $j=l+1/2$  este plasat mai sus decât nivelul cu  $j=l-1/2$  ca în figura 4.2.

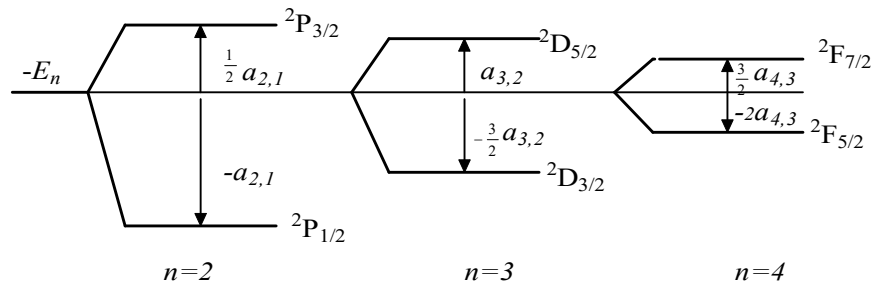


Fig.4.2 Despicarea spin orbită pentru  $2p, 3d, 4f$

Observăm că nivelul  $^2S$  nu se despică dar pentru celelalte nivele:

- $\Delta E_{sl}$  crește cu  $Z^4$ , astfel încât valoarea sa cea mai mică este pentru hidrogen, având valoarea  $0,365 \text{ cm}^{-1}$  pentru despicarea dintre  $2^2P_{1/2}$  și  $2^2P_{3/2}$ ;
- $\Delta E_{sl}$  scade cu  $n^3$  astfel încât pentru nivelele superioare tinde la 0.
- $\Delta E_{sl}$  variază pentru metalele alcaline ca în *Tabelul 4.1* ajungând la o despicare de  $554 \text{ cm}^{-1}$  la Cs;
- 

*Tabelul 4.1*

*Despicarea dubletului  $n^2P_{1/2,3/2}$  la metalele alcaline extrasă din primele linii din seria principală care corespund tranzițiilor  $n^2S_{1/2} \rightarrow n^2P_{3/2}$ ,  $n^2S_{1/2} \rightarrow n^2P_{1/2}$*

	${}_3Li$	${}_{11}Na$	${}_{19}K$	${}_{37}Rb$	${}_{55}Cs$
$n$	2	3	4	5	6
$(\lambda_1, \lambda_2) (\text{Å})$	6709,60 6709,45	5896 5890	7699 7665	7946 7800	8943 8521
$(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2) (\text{cm}^{-1})$	14904 14904,338	16960.65 16977.92	12988,70 13046,31	12584,94 12820,51	11181,93 11735,71
$\Delta \tilde{\nu}_{sl} (\text{cm}^{-1})$	0,338	17,27	57,61	235,56	553,78
$\Delta E_{sl} (10^{-4} \text{ eV})$	0,42	21,46	71,56	292,61	687,90

În cazul atomilor cu mai mulți electroni de valență, formula (4.40) se păstrează.

### 4.3 Corecția totală

Am obținut două corecții: cea relativistă coboară energiile termenilor spectrali și îi separă după valorile lui  $l$ , iar cea spin-orbită separă doi termeni spectrali cu același  $l$  după valorile lui  $j=l\pm 1/2$ . Cele două corecții  $\Delta E_{rel}$  și  $\Delta E_{sl}$  sunt ambele de proveniență relativistă și au același ordin de mărime astfel încât se însumează. În cazul atomilor hidrogenoizi observăm că pentru termenii spectrali cu  $j=l+1/2$ :

$$\begin{aligned}
\Delta E_{tot} = \Delta E_{rel} + \Delta E_{sl} &= -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) + \frac{R\alpha^2 hcZ^4}{2n^3 \left( l+\frac{1}{2} \right) (l+1)} = \\
&= -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} - \frac{1}{2 \left( l+\frac{1}{2} \right) (l+1)} \right) = -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{2l+2-1}{2 \left( l+\frac{1}{2} \right) (l+1)} - \frac{3}{4n} \right) = \\
&= -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right) = -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)
\end{aligned} \tag{4.46}$$

iar pentru  $j=l-1/2$ :

$$\begin{aligned}
\Delta E_{tot} &= -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \frac{R\alpha^2 hcZ^4}{2n^3 l \left( l+\frac{1}{2} \right)} = \\
&= -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} + \frac{1}{2l \left( l+\frac{1}{2} \right)} \right) = -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{2l+1}{2l \left( l+\frac{1}{2} \right)} - \frac{3}{4n} \right) \\
&= -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{l} - \frac{3}{4n} \right) = -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)
\end{aligned} \tag{4.47}$$

Astfel, energia structurii fine depinde numai de  $j$  pentru atomii hidrogenoizi și este negativă:

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{rel} + \Delta E_{sl} = -\frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) < 0 \tag{4.48}$$

Energia unui termen spectral depinde acum de numerele cuantice  $n$  și  $j$ :

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{tot} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{R\alpha^2 hcZ^4}{n^3} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right). \tag{4.49}$$

Deoarece energia totală nu depinde de  $l$  ci doar de  $j$ , nivelele despicate care au același  $j$  au aceeași energie chiar dacă provin din termeni cu  $l$  diferit (cu condiția ca  $n$  sa fie identic). De aceea, termenii spectrali se mai indexează și cu  $n$  și scriem  $n^{2S+1}L_J$ . Astfel, termenii  $3^2S_{1/2}$  și  $3^2P_{1/2}$  sau  $3^2P_{3/2}$  și  $3^2D_{3/2}$  au aceeași energie, așa cum se poate observa și în *Tabelul 4.2*.

Tabelul 4.2

$n$	$l$	$j$	Termen spectral	$\Delta E_{rel} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_{sl} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_{tot} (\text{cm}^{-1})$
1	0	1/2	$1^2S_{1/2}$	-7,300	+5,840	-1,460
2	0	1/2	$2^2S_{1/2}$	-1,186	+0,730	-0,456
		3/2	$2^2P_{3/2}$	-0,213	+0,122	-0,091
	1	1/2	$2^2P_{1/2}$		-0,243	-0,456
3	0	1/2	$3^2S_{1/2}$	-0,379	+0,216	-0,162
		3/2	$3^2P_{3/2}$	-0,090	+0,036	-0,054
	1	1/2	$3^2P_{1/2}$		-0,072	-0,162
		3/2	$3^2D_{3/2}$		-0,022	-0,054
		5/2	$3^2D_{5/2}$	-0,032	+0,014	-0,018

#### 4.4 Despicierea Lamb

În realitate, s-a constatat experimental că există o despiciere foarte mică a nivelelor cu același  $j$  provenind din termeni spectrali diferiți. Cea mai mare despiciere s-a observat la hidrogen pentru nivelul  $n=2$ , unde s-a constatat că nivelul  $2^2S_{1/2}$  este situat cu  $0,035 \text{ cm}^{-1}$  mai sus decât nivelul  $2^2P_{1/2}$ . Nivelele provenite din stări  $p$  se deplasează mai puțin. Despicierea scade cu numărul cuantic  $n$ .

Fiind foarte mică, despicierea Lamb nu poate fi măsurată prin mijloace optice totuși în acest mod s-au pus în evidență mici diferențe care apar în structura fină a unor raze spectrale. Despicierea Lamb poate fi măsurată prin spectroscopia de radio-frecvență. Astfel, Lamb și studentul său R.C. Retherford au trecut un fascicul de atomi de H aflați în starea metastabilă  $2s$  printr-o regiune unde se afla un câmp electric de radio-frecvență. Cu ajutorul unui câmp magnetic variabil, ei au variat frecvența câmpului electric și au determinat frecvențele la care apăreau tranzițiile  $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$ , respectiv  $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$ . Au arătat că frecvența tranziției  $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$  este de  $1057,77 \text{ MHz} = 0,035 \text{ cm}^{-1}$ . Pentru punerea în evidență a acestei despicieri pentru hidrogen în 1947, Lamb a luat premiul Nobel în 1955.

Explicația despicierii Lamb poate fi făcută doar în electrodinamica cuantică. În esență, ea se datorează vibrației de zero a vidului care duce la fluctuații ale poziției electronului și a interacțiunii

lui cu nucleul. Starea 2s este mai afectată pentru că funcția sa de undă nu se anulează în poziția nucleului, iar energia sa crește în raport cu alte stări pentru care influențele sunt mai mici.

## 5. Interacția atomului cu radiația electromagnetică

Vom studia în acest capitol interacția unui atom hidrogenoid cu radiația electromagnetică pentru a deduce intensitatea liniilor spectrale precum și regulile de selecție asociate unei tranziții. Vom utiliza un model semi-clasic în care câmpul electromagnetic este tratat clasic iar sistemul atomic este tratat cuantic.

### 5.1 Aproximația dipolară

Considerăm o sarcină electrică  $q$  aflată în mișcare cu viteza  $v$  într-un câmp electromagnetic asociat unei unde electromagnetice, descris de vectorul intensitate a câmpului electric  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  și inducția câmpului magnetic  $\vec{B}(\vec{r}, t)$ . Asupra sarcinii  $q$  se va exercita forța Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (5.1)$$

Din legea inducției a lui Faraday și din legea Gauss pentru câmpul magnetic obținem:

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &\Rightarrow \nabla \times \left( \vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0 \Rightarrow \vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\nabla \phi \Rightarrow \vec{E} = -\nabla \phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{B} = 0 \Leftrightarrow \vec{B} = \nabla \times \vec{A} \end{aligned} \quad (5.2)$$

deoarece  $\nabla \times \nabla \phi = 0$  și se poate adăuga în ecuația rotorului. În (5.2),  $\phi(\vec{r}, t)$  și  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  sunt potențialul scalar, respectiv, potențialul vector.

Putem scrie forța Lorentz acum ca:

$$\vec{F} = q \left( -\nabla \phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \times (\nabla \times \vec{A}) \right). \quad (5.3)$$

Folosind proprietățile produsului vectorial a trei vectori  $\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c} = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{c}$  rescriem:

$$\vec{v} \times \nabla \times \vec{A} = \nabla(\vec{v} \cdot \vec{A}) - (\vec{v} \cdot \nabla)\vec{A}. \quad (5.4)$$

Din

$$\frac{d\vec{A}(\vec{r}, t)}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla)\vec{A} \quad (5.5)$$

Înlocuind (5.4) și (5.5) în (5.3) obținem:

$$\begin{aligned} \vec{F} &= q \left( -\nabla \phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \times (\nabla \times \vec{A}) \right) = q \left( -\nabla \phi - \frac{d\vec{A}}{dt} + (\vec{v} \cdot \nabla)\vec{A} + \nabla(\vec{v} \cdot \vec{A}) - (\vec{v} \cdot \nabla)\vec{A} \right) \\ &= q \left( -\nabla \phi - \frac{d\vec{A}}{dt} + \nabla(\vec{v} \cdot \vec{A}) \right) = \nabla(-q\phi + q\vec{v} \cdot \vec{A}) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Lagrangianul sarcinii  $q$  în câmpul electromagnetic este:

$$L = \frac{mv^2}{2} - U \quad (5.7)$$

unde  $U$  este energia potențială. Deoarece forța derivă din gradientul potențialului, putem scrie:

$$\vec{F} = -\nabla U \Rightarrow \vec{F} = \nabla(-q\phi + q\vec{v} \cdot \vec{A}) = -\nabla U \Rightarrow U = q\phi - q\vec{v} \cdot \vec{A}. \quad (5.8)$$

Am neglijat  $q \frac{d\vec{A}}{dt}$  deoarece o derivată totală în raport cu timpul nu modifică Lagrangianul. Rezultă:

$$L = \frac{mv^2}{2} - U = \frac{mv^2}{2} - q\phi + q\vec{v} \cdot \vec{A}. \quad (5.9)$$

Din (5.9) putem deduce impulsurile generalizate (ținem cont că  $v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2$  și  $\vec{v} \cdot \vec{A} = \dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z$ , unde mărimile cu punct indică derivatele temporale):

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + qA_x, \quad p_y = \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} + qA_y, \quad p_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = m\dot{z} + qA_z \quad (5.10)$$

pe care le folosim la construirea Hamiltonianului clasic în coordonate carteziene:

$$H = p_x \dot{x} + p_y \dot{y} + p_z \dot{z} - L = mv^2 + q\vec{v} \cdot \vec{A} - \frac{mv^2}{2} + q\phi - q\vec{v} \cdot \vec{A} = \frac{mv^2}{2} + q\phi. \quad (5.11)$$

Deoarece din (5.10) deducem  $\dot{x} = \frac{p_x - qA_x}{m}$ , etc., putem scrie Hamiltonianul clasic ca:

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + q\phi. \quad (5.12)$$

Pentru un electron într-un atom hidrogenoid aflat în câmp electromagnetic ( $q=-e$ ), în etalonarea în care  $\phi(\vec{r}, t) = 0$ , operatorul Hamiltonian se scrie ca:

$$\hat{H} = \frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m} - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + e \frac{\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}}{2m} - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.13)$$

unde  $\vec{p} = m\dot{\vec{r}} - e\vec{A} = -i\hbar\nabla$  este variabila canonic conjugată a operatorului de poziție.

La câmpuri suficient de mici și lungimi de undă mari ale undei electromagnetice,  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  variază puțin pe dimensiunea atomului astfel încât putem considera că  $\nabla\vec{A} = 0$ . În acest caz,  $\vec{A}$  și  $\vec{p}$  comută:

$$[\vec{p}, \vec{A}] \psi = (\vec{p}\vec{A} - \vec{A}\vec{p}) \psi = -i\hbar\nabla(\vec{A}\psi) + i\hbar\vec{A}\nabla\psi = -i\hbar\psi\nabla\vec{A} - i\hbar\vec{A}\nabla\psi + i\hbar\vec{A}\nabla\psi = -i\hbar\psi\nabla\vec{A} \quad (5.14)$$

$$\vec{p}\vec{A} - \vec{A}\vec{p} = -i\hbar\nabla\vec{A} = 0 \Rightarrow \vec{p}\vec{A} = \vec{A}\vec{p}. \quad (5.15)$$

Prin urmare, operatorul Hamiltonian devine:

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e\vec{A} \cdot \vec{p}}{m} - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (5.16)$$

Considerăm o undă plană electromagnetică care avansează paralel cu Oy ca în figura 5.1 astfel încât putem scrie  $\vec{k} \cdot \vec{r} = ky$ . Observăm că  $\vec{E} \parallel Oz, \vec{B} \parallel Ox$ , iar din relațiile (5.2) rezultă că  $\vec{A} \parallel \vec{E}$ . Potențialul vector îl putem scrie ca:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{z} e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \hat{z} e^{-i(ky - \omega t)} \quad (5.17)$$

unde  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  este o mărime reală dar  $A_0$  este în general complex,  $\hat{z}$  este versorul axei Oz, iar  $k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  este modulul vectorului de undă  $\vec{k}$ . Deoarece lucrăm în etalonarea în care  $\phi(\vec{r}, t) = 0$ , câmpul electric este descris de

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = i\omega A_0 \hat{z} e^{i(ky - \omega t)} - i\omega A_0^* \hat{z} e^{-i(ky - \omega t)} \quad (5.18)$$

iar câmpul magnetic de

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = ikA_0 \hat{x} e^{i(ky - \omega t)} - ikA_0^* \hat{x} e^{-i(ky - \omega t)}. \quad (5.19)$$

Dacă alegem  $A_0$  pur imaginar și notăm

$$i\omega A_0 = E_0 / 2, \quad ikA_0 = B_0 / 2 \text{ cu } E_0 / B_0 = \omega / k = c, \quad (5.20)$$

rezultă  $E_0$  și  $B_0$  reale și

$$\begin{aligned} \vec{E} &= E_0 \hat{z} \cos(ky - \omega t) \\ \vec{B} &= B_0 \hat{x} \cos(ky - \omega t) \end{aligned} \quad (5.21)$$

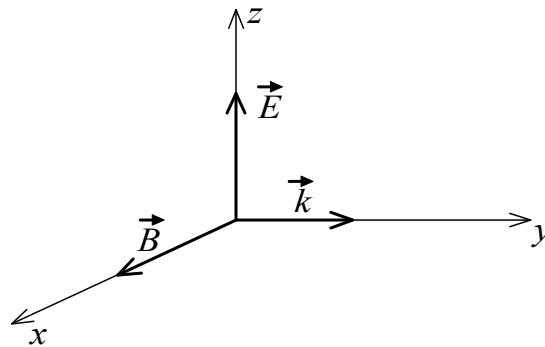


Fig. 5.1 Câmpurile unei unde plane electromagnetice care se propagă paralel cu Oy.

Cu aceste notații Hamiltonianul (5.16) devine

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e(A_0 \hat{z} e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \hat{z} e^{-i(ky - \omega t)}) \vec{p}}{m} = \hat{H}_0 + \frac{e(A_0 e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* e^{-i(ky - \omega t)}) p_z}{m}. \quad (5.22)$$

Dar, în domeniul optic  $k \cdot y \cong 2\pi a_0 / \lambda \ll 1$  astfel încât  $e^{\pm iky} = 1 \pm ky - (ky)^2 / 2 \cong 1$  ceea ce ne arată că potențialul vector poate fi considerat constant pe dimensiunea atomului, iar

$$A_0 e^{-i\omega t} + A_0^* e^{i\omega t} = -i \frac{E_0}{2\omega} e^{-i\omega t} + i \frac{E_0}{2\omega} e^{i\omega t} = i \frac{E_0}{2\omega} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) = i \frac{E_0}{2\omega} \cdot 2i \sin(\omega t) = -\frac{E_0}{\omega} \sin(\omega t) \quad (5.23)$$

astfel încât expresia Hamiltonianului se simplifică la

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{eE_0 p_z}{2\omega} \sin(\omega t). \quad (5.24)$$

Ecuția (5.24) arată că sub influența câmpului electromagnetic electronul oscilează ca și când ar fi supus unui câmp electric uniform.

Până acum am lucrat în etalonarea

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{E_0}{\omega} \hat{z} \sin(ky - \omega t), \quad \phi(\vec{r}, t) = 0. \quad (5.25)$$

Printr-o transformare de etalonare cu funcția scalară

$$\chi = z \frac{E_0}{\omega} \sin(\omega t) \quad (5.26)$$

(transformarea Göppert-Mayer) obținem:

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla \chi = \hat{z} \frac{E_0}{\omega} (\sin(ky - \omega t) + \sin(\omega t)) \xrightarrow{ky \rightarrow 0} \hat{z} \frac{E_0}{\omega} (-\sin(\omega t) + \sin(\omega t)) = 0 \quad (5.27)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial \chi}{\partial t} = -zE_0 \cos(\omega t). \quad (5.28)$$

Hamiltonianul se scrie acum ca:

$$\hat{H}' = \frac{(\vec{p} + e\vec{A}')^2}{2m} - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} - e\phi' = \hat{H}_0 + zeE_0 \cos(\omega t) = \hat{H}_0 + \hat{H}^D \quad (5.29)$$

unde  $\hat{H}^D = zeE_0 \cos(\omega t) \ll \hat{H}_0$  este Hamiltonianul dipolar care poate fi considerat ca o mică perturbație. La modul cel mai general:

$$\hat{H}^D = e\vec{r} \cdot \vec{E}. \quad (5.30)$$

Prin urmare, am demonstrat că în domeniul optic, deoarece  $e^{\pm iky} \cong 1$ , potențialul vector și vectorul intensitate a câmpului electric pot fi considerați constanți pe dimensiunea atomului, ceea ce face posibil ca termenul  $\frac{e\vec{A} \cdot \vec{p}}{m}$  să fie înlocuit în Hamiltonian de termenul  $e\vec{r} \cdot \vec{E}$  care reprezintă interacțiunea unui dipol electric  $e\vec{r}$  cu un câmp electric  $\vec{E}$ . **Aceasta este aproximația dipolară.**

## 5.2 Rata de tranziție pentru absorbție

Aplicăm acum teoria perturbațiilor dependente de timp pentru a determina funcțiile de undă în prezența câmpului electromagnetic. Considerăm ecuația cu funcții și valori proprii (ecuația Schrödinger) asociată Hamiltonianului neperturbat ce descrie mișcarea electronului în atomul hidrogenoid:

$$\hat{H}_0 \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) . \quad (5.31)$$

unde  $\{\psi_i = \langle nlm m_s \rangle\}$  alcătuiesc un set complet de funcții ortonormate pentru  $\hat{H}_0$ .

În prezența câmpului electromagnetic, ecuația Schrödinger dependentă de timp se scrie astfel în aproximația dipolară:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = [H_0 + H^D(t)] \Psi(\vec{r}, t) \quad (5.32)$$

Această perturbație depinde de timp numai prin variația vectorului intensitate a câmpului electric care este considerat constant pe dimensiunea sistemului atomic. Soluția generală a ecuației Schrödinger poate fi scrisă ca o dezvoltare în serie după funcțiile ortonormate  $\{\psi_i\}$ :

$$\Psi(r, t) = \sum_j c_j(t) \psi_j(\vec{r}) e^{-iE_j t / \hbar} \quad (5.33)$$

În primul ordin al teoriei perturbației coeficienții  $c_j(t)$  satisfac ecuațiile cuplate:

$$\dot{c}_k(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_j H_{kj}^D(t) c_j(t) e^{i\omega_{kj} t} , \quad (5.34)$$

unde  $\omega_{kj} = (E_k - E_j) / \hbar$  și

$$H_{kj}^D(t) = \langle \psi_k | H^D(\vec{r}, t) | \psi_j \rangle = eE_0 \cos(\omega t) \langle \psi_k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \psi_j \rangle = eE_0 \cos(\omega t) M_{kj} . \quad (5.35)$$

unde  $\hat{\epsilon}$  este versorul direcției câmpului electric și am notat cu

$$M_{kj} = \langle \psi_k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \psi_j \rangle \quad (5.36)$$

momentul dipolar de tranziție între nivelele  $k$  și  $j$ .

Presupunem că sistemul se află inițial într-o stare staționară de energie  $E_j$  și este descris de funcția de undă inițială  $\psi_j$ , iar pulsul electromagnetic de pulsație  $\omega$  este aplicat la momentul  $t=0$  astfel încât condițiile inițiale pot fi scrise ca

$$c_k(t \leq 0) = \delta_{kj} . \quad (5.37)$$

În primul ordin al teoriei perturbațiilor soluția este:

$$\begin{aligned} c_k(t) &= (i\hbar)^{-1} \int_0^t H_{kj}^D(t') e^{i\omega_{kj} t'} dt' = \\ &= eE_0 M_{kj} (i\hbar)^{-1} \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{kj} t'} dt' = \\ &= eE_0 M_{kj} (2i\hbar)^{-1} \int_0^t (\exp(i(\omega + \omega_{kj}) t') + \exp(i(\omega_{kj} - \omega) t')) dt' = \\ &= eE_0 (2i\hbar)^{-1} M_{kj} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{kj} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{kj} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{kj} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{kj} - \omega)} \right\} \end{aligned} \quad (5.38)$$

În (5.38) primul termen corespunde emisiei luminii iar al doilea corespunde absorbției. Dacă  $\omega_{kj} \cong \omega$ , atunci primul termen va fi neglijabil și ne putem ocupa numai de termenul de absorbție. Astfel, probabilitatea ca sistemul să fie în starea  $k$  la momentul  $t$  este:

$$|c_k(t)|^2 = e^2 E_0^2 (\hbar)^{-2} |M_{kj}^2| \frac{\sin^2((\omega_{kj} - \omega)t/2)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} \quad (5.39)$$

deoarece

$$\begin{aligned} \left| \frac{e^{i(\omega_{kj} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{kj} - \omega)} \right|^2 &= \frac{|\cos((\omega_{kj} - \omega)t) + i \sin((\omega_{kj} - \omega)t) - 1|^2}{(\omega_{kj} - \omega)^2} = \frac{(\cos((\omega_{kj} - \omega)t) - 1)^2 + \sin^2((\omega_{kj} - \omega)t)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} = \\ &= \frac{\cos^2((\omega_{kj} - \omega)t) - 2 \cos((\omega_{kj} - \omega)t) + 1 + \sin^2((\omega_{kj} - \omega)t)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} = \\ &= \frac{2 - 2 \cos((\omega_{kj} - \omega)t)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} = \frac{4 \sin^2((\omega_{kj} - \omega)t/2)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} \end{aligned} \quad (5.40)$$

Am folosit proprietățile funcțiilor trigonometrice  $\cos^2 x + \sin^2 x = 1$ ,  $\cos x = 1 - 2 \sin^2(x/2)$ .

Pentru valori ale timpului suficient de mari, funcția din (5.40) are un maxim pronunțat pentru  $\omega = \omega_{kj}$

$$\lim_{\omega_{kj} \rightarrow \omega} \frac{4 \sin^2((\omega_{kj} - \omega)t/2)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} = t^2 \quad (5.41)$$

ceea ce înseamnă că tranzițiile care conservă energia sunt cele mai probabile.

Deoarece orice linie spectrală are o lărgime naturală, nu se absoarbe o singură pulsație ci un interval de pulsații  $\Delta\omega$  centrat pe  $\omega$ , astfel încât scriem în loc de (5.39) o integrală pe intervalul  $\Delta\omega$ . Totuși, datorită maximului pronunțat de la  $\omega = \omega_{kj}$  putem să extindem integrala de la  $-\infty$  la  $+\infty$ :

$$|c_k^{\Delta\omega}(t)|^2 = e^2 E_0^2 (\hbar)^{-2} M_{kj}^2 \int_{\Delta\omega} \frac{\sin^2((\omega_{kj} - \omega)t/2)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} d\omega \cong e^2 E_0^2 (\hbar)^{-2} |M_{kj}^2| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2((\omega_{kj} - \omega)t/2)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} d\omega \quad (5.42)$$

Pentru calculul integralei facem schimbarea de variabilă  $u = -(\omega_{kj} - \omega)t/2$ . Rezultă  $\omega_{kj} - \omega = -2 \frac{u}{t}$

și  $d\omega = \frac{2du}{t}$ , iar integrala se scrie:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2((\omega_{kj} - \omega)t/2)}{(\omega_{kj} - \omega)^2} d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 u}{4u^2} t^2 \cdot 2 \frac{du}{t} = \frac{t}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} du = \frac{\pi t}{2} \quad (5.42)$$

Prin urmare, probabilitatea ca sistemul să fie în starea  $k$  la momentul  $t$  devine:

$$|c_k^{\Delta\omega}(t)|^2 = e^2 E_0^2 (\hbar)^{-2} |M_{kj}^2| \cdot \frac{\pi t}{2}. \quad (5.43)$$

Rata de tranziție pentru absorbția care determină tranziția sistemului de la  $E_j$  la  $E_k$  o definim ca:

$$W_{kj} = \frac{d|c_k^{\Lambda\omega}(t)|^2}{dt} = \frac{\pi}{2} e^2 E_0^2 (\hbar)^{-2} |M_{kj}^2|. \quad (5.44)$$

Ținem cont acum că în practică nu măsurăm direct  $E_0^2$ . Detecția undelor se face prin măsurarea intensității radiației care depinde de densitatea de energie medie. Intensitatea radiației cu pulsația  $\omega$  este:

$$I(\omega) = |\vec{S}| = \overline{\vec{E} \times \vec{H}} = \frac{\overline{\vec{E} \times \vec{B}}}{\mu_0} = \frac{\overline{E_0 B_0 \cos^2(\omega t)}}{\mu_0} = \frac{E_0 B_0}{2\mu_0} = \frac{\varepsilon_0 E_0 B_0}{2\varepsilon_0 \mu_0} = \frac{\varepsilon_0 E_0 B_0}{2} c^2 = \frac{\varepsilon_0 E_0^2 c}{2} \quad (5.45)$$

unde  $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$  este vectorul Poynting ce reprezintă densitatea de curent de energie și am ținut cont că din relațiile (5.20) rezultă  $B_0 c = E_0$ , în vid (într-un mediu oarecare  $B_0 v = E_0$  unde  $v$  este viteza luminii în acel mediu).

Densitatea de energie electromagnetică dintr-un mediu omogen și izotrop este:

$$\begin{aligned} \rho(\omega, t) &= \frac{1}{2} \left( \varepsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{\vec{B}^2}{\mu_0} \right) = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_0 E_0^2 \cos^2(\omega t) + \frac{B_0^2 \cos^2(\omega t)}{\mu_0} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( \varepsilon_0 E_0^2 \cos^2(\omega t) + \frac{E_0^2 \cos^2(\omega t)}{c^2 \mu_0} \right) = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_0 E_0^2 \cos^2(\omega t) + \varepsilon_0 E_0^2 \cos^2(\omega t) \right) = \\ &= \varepsilon_0 E_0^2 \cos^2(\omega t) \end{aligned} \quad (5.46)$$

Densitatea de energie mediată pe timpul de măsură este:

$$\rho(\omega) = \overline{\rho(\omega, t)} = \overline{\varepsilon_0 E_0^2 \cos^2(\omega t)} = \frac{\varepsilon_0 E_0^2}{2} = \frac{I(\omega)}{c}. \quad (5.47)$$

Prin urmare, putem scrie:

$$E_0^2 = \frac{2\rho(\omega)}{\varepsilon_0} = \frac{2I(\omega)}{\varepsilon_0 c}. \quad (5.48)$$

Astfel, rata de tranziție devine la rezonanță ( $\omega = \omega_{kj}$ ):

$$\begin{aligned} W_{kj} &= \frac{\pi}{2} e^2 E_0^2 (\hbar)^{-2} |M_{kj}^2| = \frac{\pi}{2} e^2 \frac{2I(\omega)}{\varepsilon_0 c} (\hbar)^{-2} |M_{kj}^2| = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) I(\omega_{kj}) |M_{kj}^2| \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \rho(\omega_{kj}) |M_{kj}^2| \end{aligned} \quad (5.49)$$

Pentru o radiație izotropă (complet nepolarizată):

$$|M_{kj}^2| = \left| \langle \psi_k | \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} | \psi_j \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi_k | r \cos \alpha | \psi_j \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi_k | r | \psi_j \rangle \right|^2 \cos^2 \alpha = |r_{kj}|^2 \cos^2 \alpha = \frac{|r_{kj}|^2}{3} \quad (5.50)$$

deoarece există o probabilitate egală ca vectorul electric să fie orientat în orice direcție. Astfel, **rata tranziției pentru absorbție este:**

$$W_{kj} = \frac{4\pi^2}{3c\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) I(\omega_{kj}) |r_{kj}|^2 = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \rho(\omega_{kj}) |r_{kj}|^2. \quad (5.51)$$

### 5.3 Coeficienții Einstein. Intensitatea liniilor spectrale

Rata de tranziție pentru emisia spontană se poate determina doar în electrodinamica cuantică. O vom obține însă în această abordare semi-clasică folosind demonstrația dată de Einstein în 1916.

Considerăm o incintă în care se află un singur fel de atomi în echilibru cu radiația electromagnetică la temperatura  $T$  și două nivele energetice nedegenerate  $k, j$  cu  $E_k > E_j$ . Notăm  $\rho(\omega_{kj})$  densitatea de energie a radiației cu pulsația  $\omega_{kj}$ .

Numărul de atomi din unitatea de volum care trec de la  $E_j$  la  $E_k$  în unitatea de timp este:

$$N_{kj} = W_{kj} N_j = B_{kj} \rho(\omega_{kj}) N_j \quad (5.52)$$

unde am introdus coeficientul Einstein pentru absorbție  $B_{kj}$  definit ca:

$$B_{kj} = \frac{W_{kj}}{\rho(\omega_{kj})} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |r_{kj}|^2. \quad (5.53)$$

Numărul de atomi din unitatea de volum care fac tranziția inversă  $E_k \rightarrow E_j$  în unitatea de timp este dat de numărul de atomi care suferă o emisie spontană și cei care suferă o emisie stimulată în unitatea de timp:

$$N_{jk} = W_{jk}^S N_k + W_{jk} N_k = A_{jk} N_k + W_{jk} N_k = A_{jk} N_k + B_{jk} \rho(\omega_{kj}) N_k \quad (5.54)$$

unde am introdus coeficientul Einstein pentru emisie spontană  $A_{jk} \equiv W_{jk}^S$  și coeficientul Einstein pentru emisie stimulată  $B_{jk}$ .

La echilibru termic:

$$\begin{aligned} N_{kj} = N_{jk} &\Leftrightarrow B_{kj} \rho(\omega_{kj}) N_j = A_{jk} N_k + B_{jk} \rho(\omega_{kj}) N_k \\ \Rightarrow \frac{N_j}{N_k} &= \frac{A_{jk} + B_{jk} \rho(\omega_{kj})}{B_{kj} \rho(\omega_{kj})} = \exp\left(-\frac{E_j - E_k}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\hbar\omega_{kj}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (5.55)$$

unde am ținut cont că numărul de atomi din unitatea de volum aflați pe un nivel  $E_j$  este

$$N_j = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \quad (5.56)$$

unde  $N$  este numărul total de atomi din unitatea de volum,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  este constanta Boltzmann, iar  $Z$  este suma de stare

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (5.57)$$

Ultima relație (5.55) se poate deduce din condiția

$$N = \sum_n N_n = \sum_n aN \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = aN \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \Rightarrow a = \left(\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)\right)^{-1} = Z^{-1}. \quad (5.58)$$

Din (5.55) deducem:

$$\rho(\omega_{kj}) = \frac{A_{jk}}{B_{kj} \exp\left(\frac{\hbar\omega_{kj}}{k_B T}\right) - B_{jk}} = \frac{A_{jk}}{B_{jk}} \cdot \frac{1}{\frac{B_{kj}}{B_{jk}} \exp\left(\frac{\hbar\omega_{kj}}{k_B T}\right) - 1}. \quad (5.59)$$

Deoarece atomii sunt în echilibru cu radiația,  $\rho(\omega_{kj})$  este dată de legea lui Planck:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (5.60)$$

unde  $\nu = \omega/2\pi$ . Ținând cont că  $\rho(\nu)d\nu = \rho(\omega)d\omega = 2\pi\rho(\omega)d\nu$  obținem:

$$\rho(\omega) = \frac{\rho(\nu)}{2\pi} = \frac{4h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} = \frac{4h\omega^3}{(2\pi)^3 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (5.61)$$

Din (5.59), (5.61) rezultă:

$$\rho(\omega_{kj}) = \frac{A_{jk}}{B_{jk}} \cdot \frac{1}{\frac{B_{kj}}{B_{jk}} \exp\left(\frac{\hbar\omega_{kj}}{k_B T}\right) - 1} = \frac{\hbar\omega_{kj}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{kj}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (5.62)$$

de unde deducem  $B_{jk} = B_{kj}$ , iar

$$A_{jk} \equiv W_{jk}^S = \frac{\hbar\omega_{kj}^3}{\pi^2 c^3} B_{jk} = \frac{\hbar\omega_{kj}^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) |r_{kj}|^2 = \frac{4\omega_{kj}^3}{3\hbar c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) |r_{kj}|^2. \quad (5.63)$$

Rezultatul se generalizează ușor în cazul nivelelor degenerate cărora le corespund mai mulți termeni spectrali cu aceeași energie. Am văzut că energia unui termen spectral  $n^{2S+1}L_J$  depinde de numerele cuantice  $n$  și  $J$ . Deoarece un moment cinetic caracterizat de numărul cuantic  $J$  are proiecțiile  $m_J = -J, -J+1, \dots, J$  în total  $2J+1$  proiecții pe axa Oz, înseamnă că unui termen spectral  $n^{2S+1}L_J$  îi corespund  $2J+1$  sub-nivele cu aceeași energie (degenerate) care contribuie în mod egal. Prin urmare, degenerarea nivelului  $n^{2S+1}L_J$  este  $g = 2J+1$  și poartă numele de **pondere (greutate) statistică**. Astfel, dacă nivelele  $E_j$  și  $E_k$  sunt degenerate și au ponderea statistică  $g_j$  și  $g_k$  atunci:

$$B_{jk} g_k = B_{kj} g_j, \quad A_{jk} = \frac{\hbar\omega_{kj}^3}{\pi^2 c^3} B_{jk} = \frac{\hbar\omega_{kj}^3}{\pi^2 c^3} \frac{g_j}{g_k} B_{kj} \quad (5.64)$$

*Demonstrație:*

Numărul de atomi din unitatea de volum care sunt pe un anumit nivel  $E_j$  se poate calcula ținând cont că numărul total de atomi din unitatea de volum este:

$$N = \sum_n N_n = \sum_n a N g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = a N \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (5.65)$$

Rezultă:

$$a = \left( \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right)^{-1} = Z^{-1}, \quad (5.66)$$

$$N_j = \frac{N g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}{\sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}. \quad (5.67)$$

Astfel, (5.55) și (5.59) se transformă în

$$\frac{N_j}{N_k} = \frac{A_{jk} + B_{jk} \rho(\omega_{kj})}{B_{kj} \rho(\omega_{kj})} = \frac{g_j}{g_k} \exp\left(\frac{\hbar \omega_{kj}}{k_B T}\right), \quad (5.68)$$

$$\rho(\omega_{kj}) = \frac{A_{jk}}{B_{jk}} \cdot \frac{1}{\frac{B_{kj} g_j}{B_{jk} g_k} \exp\left(\frac{\hbar \omega_{kj}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (5.69)$$

de unde rezultă imediat (5.64).

Intensitatea radiației rezultate prin emisie spontană între nivelele  $E_k$  și  $E_j$  este în cazul general al nivelelor degenerate (neglijând fenomene mai complexe precum auto-absorbția și împrăștierea):

$$\begin{aligned} I_{jk}^S &= A_{jk} N_k \hbar \omega_{jk} = \frac{4\omega_{kj}^4}{3c^3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |r_{kj}|^2 \frac{g_j}{g_k} \cdot \frac{N g_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)}{\sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} = \\ &= \frac{4\omega_{kj}^4}{3c^3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |r_{kj}|^2 \frac{N g_j \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)}{\sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}. \end{aligned} \quad (5.70)$$

Considerăm acum cazul a două linii spectrale care provin de pe același nivel superior  $k$  (ca în figura 5.2), ca de exemplu în cazul tranzițiilor  $n_1^2 S_{1/2} \rightarrow n_2^2 P_{1/2,3/2}$  unde  $n_2 < n_1$ . Vom lua în considerație numai emisia spontană care este în general mai intensă decât cea stimulată. Raportul intensităților acestor linii spectrale este:

$$\frac{I_{jk}^S}{I_{lk}^S} = \frac{A_{jk} \omega_{jk}}{A_{lk} \omega_{lk}} = \left( \frac{\omega_{jk}}{\omega_{lk}} \right)^4 \frac{g_j |r_{kj}|^2}{g_l |r_{kl}|^2}. \quad (5.71)$$

Pentru un dublet îngust,  $\omega_{kl} \approx \omega_{kj}$ ,  $|r_{kj}|^2 \approx |r_{kl}|^2$  iar raportul de intensități devine:

$$\frac{I_{jk}^S}{I_{lk}^S} = \frac{g_j}{g_l}. \quad (5.72)$$

În cazul particular amintit, pentru nivelul  $n_2^2P_{1/2}$  ponderea statistică este  $g_{1/2}=2 \cdot 1/2+1=2$  iar pentru  $n_2^2P_{3/2}$  ponderea statistică este  $g_{3/2}=2 \cdot 3/2+1=4$  astfel încât raportul de intensități este

$$\frac{I(2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2})}{I(2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2})} = \frac{g_{1/2}}{g_{3/2}} = \frac{1}{2}. \quad (5.73)$$

În cazul dubleților largi care apar la elemente grele precum  $81Tl$  unde  $\lambda(2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2})=5350,65 \text{ \AA}$  iar  $\lambda(2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2})=3775,87 \text{ \AA}$  astfel încât  $\Delta\lambda=1574,78 \text{ \AA}$  ( $\Delta\tilde{\nu}=7792,42 \text{ cm}^{-1}$ ), raportul frecvențelor e mult diferit de unitate și afectează raportul intensităților.

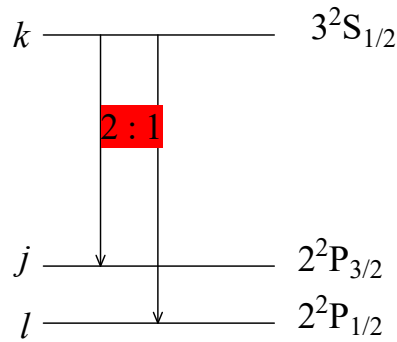


Fig. 5.2 Tranzițiile  $3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2,3/2}$

Legea proporționalității rapoartelor de intensități cu rapoartele ponderilor statistice la multipleți înguști, când tranziția se produce de pe un nivel de singlet pe un nivel de multiplicitate oarecare a fost dedusă de Dorgelo și Burger și verificată experimental de Ornstein și colaboratorii săi. Această regulă a intensităților se generalizează ușor și pentru cazurile când nivelele inferioare și nivelele superioare sunt compuse din mai multe componente. Rezultă următoarele reguli:

- Raportul intensităților celor două linii ale unui dublet care au același nivel inițial/final este egal cu raportul ponderii statistice ale nivelelor finale/inițiale;
- Suma intensităților a două linii spectrale care provin/sfârșesc de pe același nivel inițial/final este proporțională cu ponderea statistică a acelui nivel;

## 5.4 Reguli de selecție în aproximația dipolară

Momentul dipolar de tranziție între nivelele  $k$  și  $j$  este în aproximația dipolară dat de (5.36)

$$M_{kj} = \langle \psi_k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \psi_j \rangle .$$

Considerăm că funcțiile  $\psi_k$  sunt funcții unielectronice ale atomilor hidrogenoizi, produse dintre funcțiile de coordonate și funcțiile de spin:

$$\psi_k = \Psi_{nlm m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \cdot \alpha(\beta) = |nlm m_s\rangle$$

și sunt caracterizate de numerele cuantice:  $n$  (număr cuantic principal),  $l$  (număr cuantic orbital),  $m$  (număr cuantic magnetic) și  $m_s$  (număr cuantic de proiecție a spinului). Notăția  $\alpha(\beta)$  arată că funcțiile de spin sunt  $\alpha$  sau  $\beta$  după cum  $m_s = 1/2$  sau  $-1/2$ .

Momentul dipolar se scrie acum ca:

$$M_{kj} = \langle \psi_k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \psi_j \rangle = \langle nlm m_s | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | n'l'm'_s \rangle = \langle nlm | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | n'l'm' \rangle \langle m_s | m'_s \rangle \quad (5.73)$$

Deoarece operatorul dipolar nu include nimic legat de spinul fotonului (chiar dacă fotonul este o particulă de spin  $S=1$ ) iar funcțiile de spin  $\alpha$  și  $\beta$  sunt ortonormate, obținem prima regulă de tranziție

$$\Delta m_s = 0, \Delta S = 0. \quad (5.74)$$

Momentul dipolar se reduce la:

$$M_{kj} = \langle nlm | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | n'l'm' \rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}^* \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} R_{nl}(r) Y_{lm} \sin \theta d\theta. \quad (5.75)$$

Pentru a evalua (5.75) ținem cont că funcțiile sferice  $Y_{10}(\theta, \varphi)$ ,  $Y_{11}(\theta, \varphi)$ ,  $Y_{1-1}(\theta, \varphi)$  au expresiile:

$$\begin{aligned} Y_{10}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \\ Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r} \end{aligned} \quad (5.76)$$

deoarece în coordonate sferice:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (5.77)$$

Deducem ușor, prin adunarea și scăderea  $Y_{11}(\theta, \varphi)$ ,  $Y_{1-1}(\theta, \varphi)$ , componentele vectorului  $\vec{r} = (x, y, z)$  în funcție de funcțiile sferice  $Y_{10}(\theta, \varphi)$ ,  $Y_{11}(\theta, \varphi)$ ,  $Y_{1-1}(\theta, \varphi)$ :

$$\begin{cases} x = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{1-1} - Y_{11}) \\ y = ir \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{1-1} + Y_{11}), \\ z = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} \end{cases} \quad (5.78)$$

Considerăm acum cazul în care  $\vec{E} \parallel Oz$  astfel încât momentul de tranziție se scrie:

$$M_{kj} = \langle \psi_k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \psi_j \rangle = \langle \psi_k | z | \psi_j \rangle = \int R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r \cdot r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{l'm'}^* Y_{10} Y_{lm} \sin \theta d\theta. \quad (5.79)$$

Relații analoge vom scrie și pentru  $\vec{E} \parallel Ox$  sau  $\vec{E} \parallel Oy$ . În fiecare caz observăm că apar integralele unghiulare de forma:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} Y_{l'm'}^* Y_{1m_1} Y_{lm} \sin \theta d\theta = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{2l+1}{2l'+1} \right)^{1/2} \langle l100 | l'0 \rangle \langle l1m m_1 | l'm' \rangle, \quad (5.80)$$

unde  $m_1 = 0, \pm 1$ . Din proprietățile coeficienților Clebsch-Gordan integralele (5.80) sunt nenule doar pentru  $l' = l \pm 1, m' = m, m \pm 1$ . Am demonstrat astfel regulile de selecție:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1. \quad (5.81)$$

Ținând cont că  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  rezultă din combinarea regulilor de selecție (5.74), (5.81) regula de selecție pentru numărul cuantic  $j$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (5.82)$$

În cazul general al termenilor spectrali ai atomilor hidrogenoizi și ai metalelor alcaline (termeni spectrali proveniți din configurații electronice de pături închise plus un singur electron de valență), indexați cu  $n^{2S+1}L_J$ , regulile de selecție se scriu ca:

$$\Delta L = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1. \quad (5.83)$$

Aceste reguli de selecție se modifică pentru termenii spectrali proveniți din configurații cu mai mulți electroni de valență. De exemplu, pentru configurațiile cu doi electroni de valență, specifice He și metalelor alcalino-pământoase, regulile de selecție (5.83) se completează cu  $\Delta L = 0$  în cazul în care ambii electroni își modifică numărul cuantic orbital cu  $\pm 1$  astfel încât suma lor să rămână constantă. În acest caz, tranziția  $L=0 \rightarrow L'=0$  este interzisă.

## 5.5 Structura fină a liniei $H\alpha$ din seria Balmer a hidrogenului

Cu ajutorul regulilor de selecție și a regulilor rapoartelor de intensități vom discuta acum structura fină a liniei  $H\alpha$  din seria Balmer (în spectroscopie se utilizează des indexul  $\alpha$  pentru prima linie a unei serii,  $\beta$  pentru a doua linie,  $\gamma$  pentru a treia linie etc.).

În figura 5.3 am reprezentat punctat nivelele energetice calculate cu formula (3.13). Cu linie întregă am reprezentat energia termenilor spectrali calculată cu formula (4.49). Am ținut cont și de desplicarea Lamb care aduce nivelul  $2^2S_{1/2}$  mai sus decât  $2^2P_{1/2}$  cu  $0,035 \text{ cm}^{-1}$  deoarece este comparabilă cu diferența de energie dintre nivelele  $3^2D_{3/2}$  și  $3^2D_{5/2}$  ( $0,034 \text{ cm}^{-1}$ ). Am trecut în paranteze rapoartele de intensități așa cum au fost calculate în (5.73). Pentru tranzițiile  $3^2D \rightarrow 3^2P$

am aplicat a doua regulă Burger, Dorgelo și Ornstein. Un calcul detaliat va fi făcut la seria difuză a metalelor alcaline.

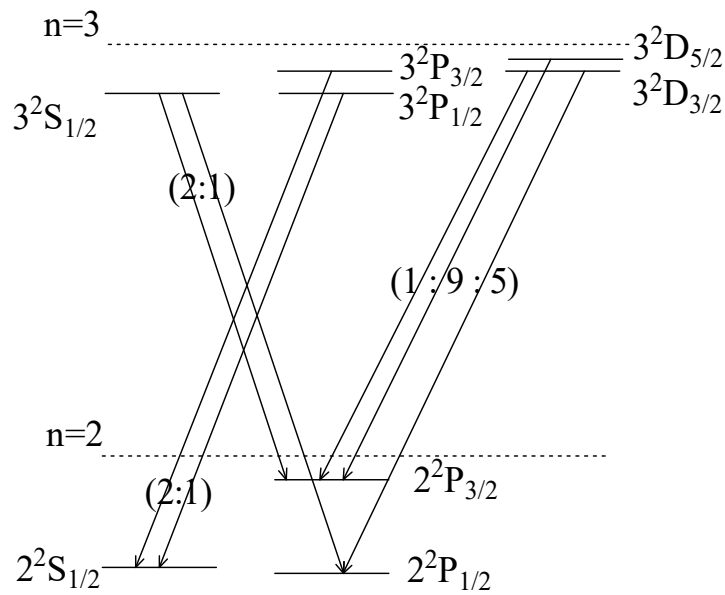


Fig. 5.3 Structura fină liniei  $H\alpha$  din seria Balmer. În paranteze sunt trecute rapoartele de intensități.

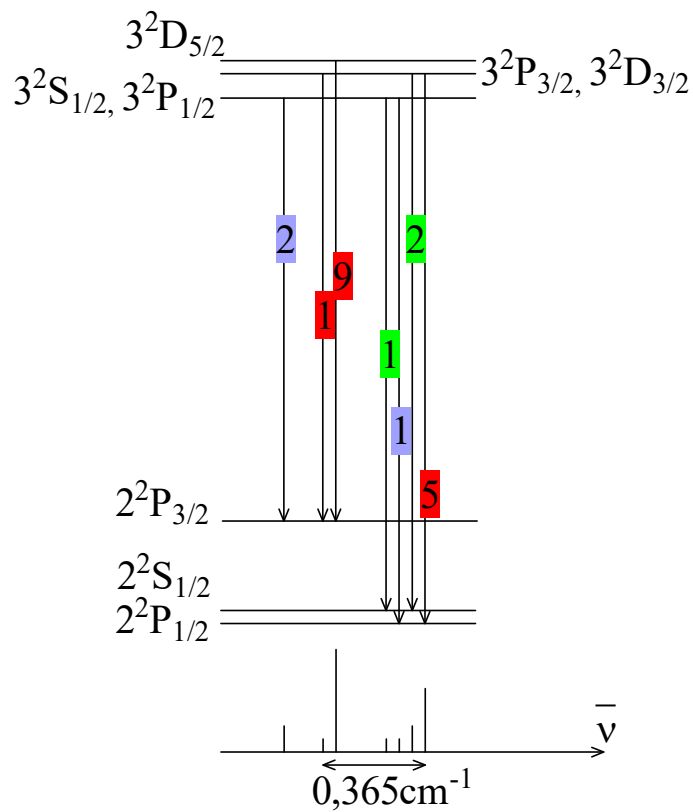


Fig. 5.4 Cele două grupuri de linii corespunzătoare liniei  $H\alpha$  din seria Balmer. Separarea dintre liniile  $3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$  și  $3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$  este egală cu separarea dubletului  $2^2P$  de  $0,365 \text{ cm}^{-1}$ .

Dacă grupăm aceste linii se observă că se obțin practic două grupuri de linii foarte apropiate ca în figura 5.4. Distanța dintre cele două grupuri este aproximativ egală cu separarea dubletului  $2^2P_{3/2}, 2^2P_{1/2}$ . Pe fiecare linie am trecut intensitatea din rapoartele anterioare. Dedesubtul liniilor am trecut și liniile în ordinea crescândă a numărului de undă. Lungimea liniilor mici este proporțională cu intensitatea liniei considerând pentru simplitate că unitatea este aceeași pentru fiecare tranziție deși ea variază de la un set de tranziții la altul.

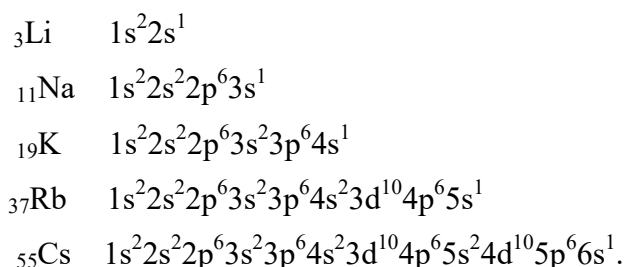
În același mod, se demonstrează că fiecare linie din seria Balmer este alcătuită din două grupuri de linii foarte apropiate. Deoarece separarea nivelelor superioare scade rapid ca  $1/n^3$  pe măsură ce  $n$  crește, separarea celor două grupuri de linii este egală cu separarea dubletului  $2^2P_{3/2}, 2^2P_{1/2}$ .

Analog, seria Lyman, care are ca stare inferioară termenul  $1^2S_{1/2}$ , este strict o serie de dubleți pentru că singurele tranziții permise sunt  $n^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$  și  $n^2P_{3/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$  cu  $n \geq 2$ . În acest caz, separarea celor două linii ale dubleților scade rapid cu creșterea lui  $n$ .

De asemenea, seria Paschen (care se termină pe nivelul  $n=3$ ) constă din trei grupuri de linii foarte apropiate. Separarea celor trei grupuri este aproximativ egală cu separarea dintre termenii  $3^2D_{5/2}, 3^2P_{3/2}, 3^2P_{1/2}$ , deoarece  $3^2D_{3/2}, 3^2P_{3/2}$  coincid iar separarea termenilor superiori tinde la zero pe măsură ce  $n$  crește.

## 6. Seriile spectrale ale metalelor alcaline

Atomii metalelor alcaline au în starea fundamentală un electron pe nivelul  $ns$ , unde  $n$  diferă de la o specie la alta, așa cum se poate stabili cu ajutorul sistemului periodic unde aceste metale sunt plasate în prima coloană. Structura electronică a atomilor metalelor alcaline este:



În spectrele atomilor metalelor alcaline Li, Na, K, Rb, Cs se găsesc serii al căror aspect seamănă cu seriile atomilor (ionilor) hidrogenoizi. Totuși aceste serii nu se pot descrie cu formula

$$\tilde{\nu} = Z^2 R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (6.1)$$

ci cu formula mai generală dedusă de Ritz, bazată pe reprezentarea Rydberg

$$\tilde{\nu} = F_r(n_1) - F_s(n_2) = \frac{R}{(n_1 + \sigma_r)^2} - \frac{R}{(n_2 + \sigma_s)^2} \quad (6.2)$$

unde  $n$  este un număr natural, iar  $\sigma$  este o corecție, care pentru metalele alcaline este aceeași pentru o întreagă suită de termeni, așa cum am precizat anterior.

### 6.1 Modelul electronului de valență

Într-un atom alcalin compus din  $Z$  electroni, putem considera că nucleul și cei  $Z-1$  electroni alcătuiesc o structură stabilă. Cei  $Z-1$  electroni interiori de sarcină totală  $-(Z-1)e$  împreună cu nucleul de sarcină  $+Ze$ , constituie în primă aproximație o carcasă stabilă asemănătoare unui nucleu de sarcină  $+e$ . În acest câmp efectiv se mișcă ultimul electron care este slab legat, motiv pentru care mai este numit *electron optic sau de valență*. Acest nucleu efectiv nu este la fel de rigid și de mic ca un nucleu de hidrogen sau ion hidrogenoid. Dimensiunea medie a unui nucleu este  $10^{-15}$  m, iar electronul se mișcă la distanța medie de  $10^{-10}$  m (de exemplu, raza primei orbite Bohr la hidrogen este 0,529 Å). De aceea, în cazul hidrogenului sau a unui ion hidrogenoid, nucleul poate fi considerat punctiform, dar acest lucru nu mai este valabil pentru nucleul efectiv de sarcină  $+e$ , așa cum se poate vedea din Tabelul 6.1. Pentru  ${}_3\text{Li}$  structura electronică este  $1s^2 2s^1$  astfel încât trebuie să mergem pe linia  $Z=3$  și să vedem diferența dintre razele corespunzătoare lui  $n=2$  și  $n=1$  adică dintre 0,705 Å și 0,176 Å,  $\Delta r = 0,529 \text{ \AA}$  care este mult mai mică decât diferența de 5 ordine de mărime între nucleu și raza primei orbite la hidrogen. Pentru  ${}_{11}\text{Na}$  structura electronică este

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  astfel încât trebuie să mergem pe linia  $Z=11$  și să vedem diferența dintre razele corespunzătoare lui  $n=3$  și  $n=2$  adică  $0,432 \text{ \AA}$  și  $0,192 \text{ \AA}$  cu  $\Delta r=0,240 \text{ \AA}$ . Observăm că diferența dintre raza nucleului efectiv și raza electronului de valență scade pe măsură ce  $Z$  crește ajungând la cesiu la diferența  $\Delta r=0,106 \text{ \AA}$  dintre razele corespunzătoare lui  $n=5$  și  $n=6$ , adică  $0,240 \text{ \AA}$  și  $0,346 \text{ \AA}$ .

Tabelul 6.1

Razele în Ångström în funcție de  $Z$  și  $n$  pentru  $H$  și  $Li, Na, K, Rb, Cs$

$Z \backslash n$	1	2	3	4	5	6
1	0,529	2,116	4,761	8,464	13,225	19,044
3	0,176333	0,705333	1,587	2,821333	4,408333	6,348
11	0,048091	0,192364	0,432818	0,769455	1,202273	1,731273
19	0,027842	0,111368	0,250579	0,445474	0,696053	1,002316
37	0,014297	0,057189	0,128676	0,228757	0,357432	0,514703
55	0,009618	0,038473	0,086564	0,153891	0,240455	0,346255

Din acest motiv, energia potențială se reprezintă sub forma unei serii:

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - c_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \dots \quad (6.3)$$

unde  $c_1$  este pozitiv și are dimensiune de lungime. Primul termen din (6.3) reprezintă energia potențială a electronului într-un câmp generat de o sarcină punctuală, iar al doilea termen reprezintă potențială a electronului într-un câmp generat de un dipol electric. Interacțiunea dipolară apare datorită polarizării norului electronic de către electronul de valență prin deplasarea în sens contrar a nucleului pozitiv și a norului intern de electroni care este negativ. Ne vom opri doar la acești doi termeni deși în aproximații mai bune se pot lua în considerație și contribuția de cuadrupol, de octopol etc. Înlocuind (6.3) în ecuația Schrödinger pentru funcția radială (3.8) se obține:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} - c_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (6.4)$$

Vom rescrie (6.4) ca:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \left( l(l+1) + c_1 \frac{2m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right) \right) R = 0. \quad (6.5)$$

Pentru ca (6.5) să fie formal identică cu (3.8) trebuie să punem:

$$l(l+1) + c_1 \frac{2m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = l'(l'+1). \quad (6.6)$$

Rezolvând ecuația de gradul doi în  $l'$  și luând doar soluția cu semnul plus:

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2 - c_1 \frac{2m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}} \cong -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left( (2l+1) - c_1 \frac{2m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 (2l+1)} \right) = l - \frac{c_1 m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \left( l + \frac{1}{2} \right)} \quad (6.7)$$

expresia energiei devine:

$$E_{n,l} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 (n+\sigma)^2 \hbar^2} = -\frac{R_\infty hc}{(n+\sigma)^2} \quad (6.8)$$

unde

$$\sigma = -\frac{c_1 m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \left( l + \frac{1}{2} \right)}. \quad (6.9)$$

iar  $R_\infty = \frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 109737,315 \text{ cm}^{-1}$ . Se observă că  $\sigma$  depinde de numărul cuantic orbital  $l$ , astfel

încât termenii energetici corespunzători s, p, d, ... ( $l=0, 1, 2, \dots$ ) pentru același  $n$  nu vor mai avea aceeași valoare așa cum aveau la hidrogen în absența corecțiilor relativiste.  $\sigma$  se numește defect cuantic sau corecția Rydberg și este adimensional.  $\sigma$  are o valoare negativă așa cum se poate observa în Tabelul 6.2 astfel încât energia nivelului scade.

Tabelul 6.2

Valorile  $n$ ,  $\sigma$  și  $n^*=n+\sigma$  pentru starea fundamentală

Elementul	Z	n(valență)	$\sigma$	$n^*=n+\sigma$
Li	3	2	-0,41	1,59
Na	11	3	-1,37	1,63
K	19	4	-2,23	1,77
Rb	37	5	-3,20	1,80
Cs	55	6	-4,13	1,87

În spectrele metalelor alcaline se întâlnesc 4 serii: *seria principală, fină, difuză, fundamentală* sau Bergman așa cum se pot observa în diagrama Grotrian pentru sodiu reprezentată în figura 6.1. **Aceste serii sunt descrise de relația (6.2).** Experimental s-a stabilit că în formula (6.2) nu pot intra absolut orice termeni, existând anumite reguli de selecție. Astfel combinațiile pot avea loc dacă  $\Delta l = \pm 1$ . Foarte rar se întâlnește și  $\Delta l = \pm 2$ , dar aceste combinații dau raze puțin intense.

Prin urmare combinațiile cele mai frecvente sunt între s și p, p și d, d și f etc., dar niciodată 1s-2s etc. Aceste reguli de selecție au fost demonstrate anterior:  $\Delta l = \pm 1$  provine din regulile de selecție dipolare (5.81) iar  $\Delta l = \pm 2$  provine din regulile de selecție corespunzătoare tranzițiilor de cuadrupol electric.

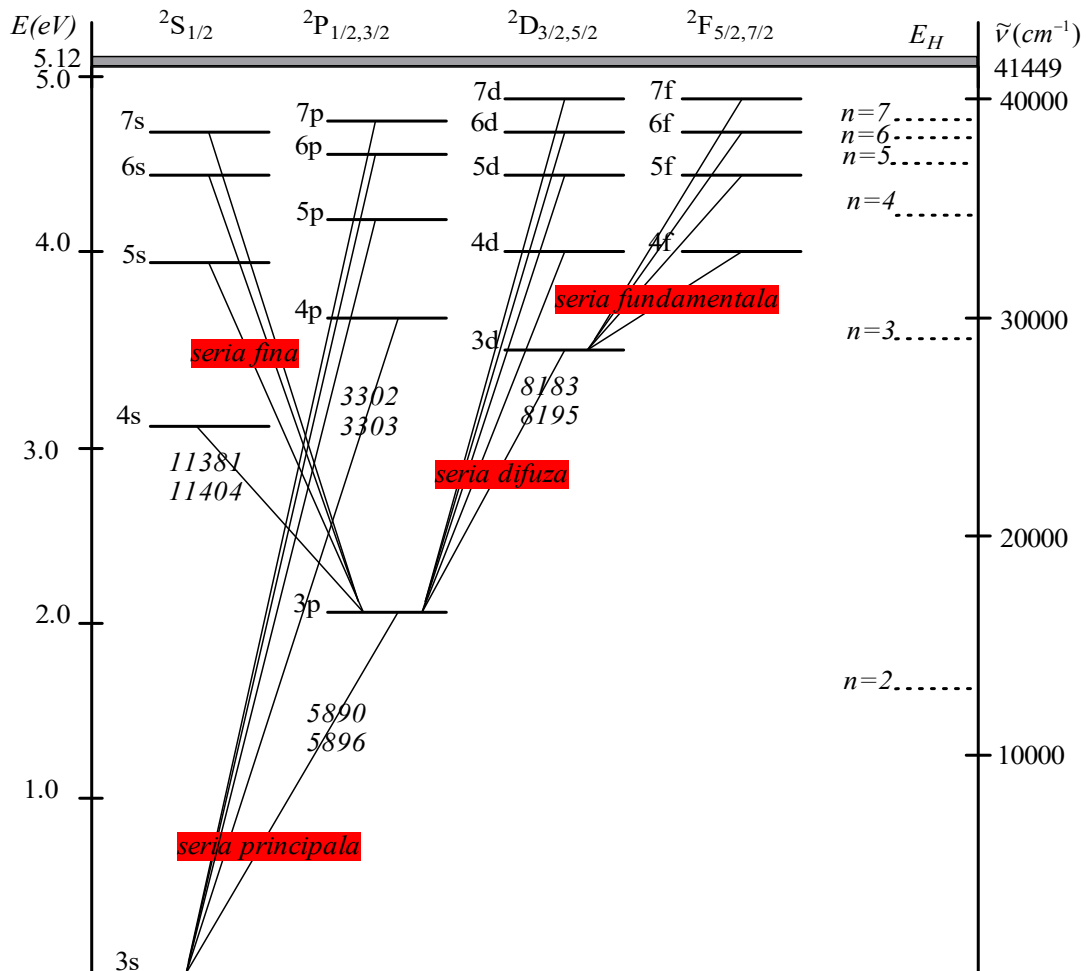


Fig. 6.1 Diagrama Grotrian pentru Na. Pe unele linii sunt trecute lungimile de undă în Å. În stânga sunt trecute energiile în eV atribuind 0 eV pentru starea fundamentală (electronul de valență pe nivelul 3s). Sus este trecută energia de ionizare calculată cu (6.8). În dreapta sunt trecute energiile nivelelor hidrogenului relativ la energia nivelului 3s al sodiului și numerele de undă în  $cm^{-1}$ .

## 6.2 Seria principală

Seria principală poate fi obținută ușor atât în emisie cât și în absorbție, dar seriile celelalte se observă mai ales în absorbție deoarece pentru apariția lor în emisie ar fi necesare temperaturi înalte la care o parte din atomi să fie în stări excitate P, D sau F.

**Seria principală apare în absorbție** ca urmare a tranzițiilor de tipul  $s \rightarrow p$ , de pe nivelul  $s$  pe nivelul  $p$  superior. Această serie se excită cel mai ușor și poate fi obținută în emisie cât și absorbție, dacă se trece lumina unei surse oarecare, prezentând un spectru continuu, printre vaporii reci ai unui metal alcalin (Li, Na etc.). Reprezentantul său caracteristic este linia galbenă (de fapt un dublet) a sodiului cu  $\lambda=5890 \text{ \AA}$ ,  $5896 \text{ \AA}$ . Seria principală a sodiului debutează cu acest dublet de raze, dubletele următoare aflându-se în ultraviolet,  $\lambda=3302 \text{ \AA}$ ,  $3303 \text{ \AA}$ ,  $\lambda=2852 \text{ \AA}$ ,  $2853 \text{ \AA}$  etc. Deoarece această serie se observă ușor în absorbție, înseamnă că unul dintre termenii (6.2) corespunde stării fundamentale, ne-excite a atomului.

Prin urmare, seria principală a metalelor alcaline, ignorând desplicarea spin-orbită, se scrie pentru Li care are structura  $1s^2 2s^1$  ca:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_{\infty}}{(2+S)^2} - \frac{R_{\infty}}{(m+P)^2} \quad m = 2,3,4... \quad (6.10)$$

pentru că litiul are electronul de valență în starea fundamentală pe nivelul  $2s$ .

Pentru sodiu care are structura  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  și electronul de valență în starea fundamentală pe nivelul  $3s$ , seria principală se scrie ca:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_{\infty}}{(3+S)^2} - \frac{R_{\infty}}{(m+P)^2} \quad m = 3,4,5... \quad (6.11)$$

Observăm că forma generală a seriei principale este:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\infty}^p - \frac{R_{\infty}}{(m+P)^2} \quad (6.12)$$

așa cum a scris-o Rydberg, unde  $\tilde{\nu}_{\infty}^p$  este limita seriei care variază de la un atom la altul. Ea se situează în ultraviolet pentru Li și Na. Se poate scrie prescurtat ca  $2s\text{-}mp$  pentru Li,  $3s\text{-}mp$  pentru Na etc.

Razele care apar ca urmare a tranziției între termenul fundamental  $s$  și termenul  $p$  imediat superior ( $2s \rightarrow 2p$  pentru Li,  $3s \rightarrow 3p$  pentru Na, etc.) au un interes particular. Energia cerută este minimă, iar probabilitatea de tranziție este maximă, astfel că aceste raze sunt cele mai intense. Dacă se iluminează vaporii de sodiu cu o radiație cu  $\lambda=3302 \text{ \AA}$ , corespunzătoare tranziției  $3s \rightarrow 4p$ , se observă la dezexcitare, în afară de raza cu aceeași lungime de undă și raza cu  $\lambda=5890 \text{ \AA}$ . Apariția sa se explică prin faptul că atomul excitat în starea  $4p$  poate trece direct în  $3s$  sau poate trece prin  $4p \rightarrow 4s$ ,  $4s \rightarrow 3p$  și în final prin  $3p \rightarrow 3s$ . Ultima tranziție este chiar raza galbenă, în timp ce, cele intermediare sunt în infraroșu.

Seria principală este formată din dubleți, pentru că nivelului  $p$  îi corespund 2 termeni spectrali datorită desplicării spin-orbită  $^2P_{1/2}$  și  $^2P_{3/2}$ , astfel încât în absorbție apar două tranziții  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  și  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ . Acest lucru este valabil pentru toate liniile spectrale ale seriei principale și pentru orice atom de metal alcalin.

### 6.3 Seria fină (sharp)

**Seria fină apare în absorbție** ca urmare a tranzițiilor de tipul  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{s}$ , de pe nivelul  $\mathbf{p}$  pe nivelul  $\mathbf{s}$  superior. Astfel, pentru Li, pentru care primul nivel  $\mathbf{p}$  excitat este  $2p$ , iar tranziția poate avea loc către primul nivel  $\mathbf{s}$  excitat care este  $3s$  sau către următoarele nivele  $\mathbf{s}$  excitate ( $4s, 5s$ , etc.), apare seria:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_{\infty}}{(2+P)^2} - \frac{R_{\infty}}{(m+S)^2} \quad m = 3,4,5\dots \quad (6.13)$$

Pentru Na primul nivel  $\mathbf{p}$  excitat este  $3p$ , iar tranziția poate avea loc către primul nivel  $\mathbf{s}$  excitat care este  $4s$  sau către următoarele nivele  $\mathbf{s}$  excitate ( $5s, 6s$ , etc.). Astfel, pentru sodiu seria fină are formula:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_{\infty}}{(3+P)^2} - \frac{R_{\infty}}{(m+S)^2} \quad m = 4,5,6\dots \quad (6.14)$$

Observăm că forma generală a seriei fine este:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\infty}^s - \frac{R_{\infty}}{(m+S)^2} \quad (6.15)$$

unde  $\tilde{\nu}_{\infty}^s$  este limita seriei care variază de la un atom la altul. Se poate scrie abreviat ca  $2p-ms$  pentru Li,  $3p-ms$  pentru Na etc.

Seria fină este și ea o serie de dubleți deoarece ca urmare a interacțiunii spin-orbită apar două linii spectrale foarte apropiate corespunzătoare tranzițiilor  ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$  și  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ .

### 6.4 Seria difuză

Seria difuză apare în absorbție ca urmare a tranzițiilor de tipul  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{d}$  de pe nivelul  $\mathbf{p}$  pe nivelul  $\mathbf{d}$  superior. Astfel, pentru Li pentru care primul nivel  $\mathbf{p}$  excitat este  $2p$ , iar tranziția poate avea loc către primul nivel  $\mathbf{d}$  excitat care este  $3d$  sau către următoarele nivele  $\mathbf{d}$  excitate ( $4d, 5d$ , etc.) apare seria:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_{\infty}}{(2+P)^2} - \frac{R_{\infty}}{(m+D)^2} \quad m = 3,4,5\dots \quad (6.16)$$

Analog, pentru sodiu, seria difuză are formula:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_{\infty}}{(3+P)^2} - \frac{R_{\infty}}{(m+D)^2} \quad m = 3,4,5\dots \quad (6.17)$$

Observăm că forma generală a seriei difuze este:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\infty}^d - \frac{R_{\infty}}{(m+D)^2} \quad (6.18)$$

unde  $\tilde{\nu}_\infty^d$  este limita seriei care variază de la un atom la altul. Se poate scrie prescurtat ca  $2p-md$ ,  $3p-md$  etc. Observăm că seriile fină și difuză converg către o limită comună care este  $2p$  pentru Li,  $3p$  pentru Na etc. Limita acestor serii este în ultraviolet pentru Li, în vizibil pentru Na și în IR pentru ceilalți atomi.

Seria difuză este de fapt o serie de tripleți (trei linii foarte apropiate, vezi figura 6.2) dintre care două mai intense și una mai slabă. Din acest motiv seria difuză este considerată tot o serie de dubleți, dar cu un satelit. Tranzițiile care apar în absorbție sunt  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ ,  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$  și  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ .

## 6.5 Seria fundamentală

*Seria fundamentală apare în absorbție* ca urmare a tranzițiilor de tipul  $d \rightarrow f$ , de pe nivelul  $d$  pe nivelul  $f$  superior. Astfel pentru Li pentru care primul nivel  $d$  excitat este  $3d$ , iar tranziția poate avea loc către primul nivel  $f$  excitat care este  $4f$  sau către următoarele nivele  $f$  excitate ( $5f$ ,  $6f$ , etc.) apare seria:

$$\tilde{\nu} = \frac{R_\infty}{(3+D)^2} - \frac{R_\infty}{(m+F)^2} \quad m = 4, 5, 6, \dots \quad (6.19)$$

Formula seriei fundamentale pentru Na este aceeași ca la litiu. Ele se situează în infraroșu.

Observăm că forma generală a seriei fundamentale este:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_\infty^f - \frac{R_\infty}{(m+F)^2} \quad (6.20)$$

așa cum a scris-o Rydberg, unde  $\tilde{\nu}_\infty^f$  este limita seriei care variază de la un atom la altul. Se poate scrie prescurtat ca  $3d-mf$  etc. Limita seriei fundamentale este în IR.

Seria fundamentală este ca și seria difuză o serie de tripleți dar care este considerată o serie de dubleți cu un satelit. Tranzițiile care apar în absorbție sunt  $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ,  $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  și  $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ .

## 6.6 Structura fină a seriilor metalelor alcaline

Structura fină a nivelelor metalelor alcaline explică de ce aceste serii sunt în principal serii de dubleți, așa cum se poate observa în figura 6.1, unde aceste serii sunt reprezentate în absorbție (electronul trece de pe un nivel inferior pe unul superior). Ca și la hidrogen, datorită interacțiunii spin-orbită nivelele P se despică în  $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ , nivelele D în  $^2D_{3/2}$ ,  $^2D_{5/2}$ , iar nivelele F în  $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$ .

Regulile de selecție pentru tranzițiile permise sunt date de relațiile (5.83). Numărul cuantic  $n$  nu are nici o restricție.

Combinăția dintre  $^2P$  și  $^2S$  dă naștere unei structuri fine de dublet (două linii - pentru seria principală și cea fină) pe când celelalte combinații dau naștere unui dublet și unui satelit (pentru seria difuză și cea fundamentală).

În figura 6.2 sunt reprezentate, dedesubtul tranzițiilor, intensitățile liniilor spectrale (proporționale cu lungimea liniei) și intervalul energetic dintre liniile spectrale ( $\Delta P$ ,  $\Delta D$ ,  $\Delta F$  egale cu intervalul energetic dintre termenii  $^2P$ ,  $^2D$  respectiv  $^2F$ ).

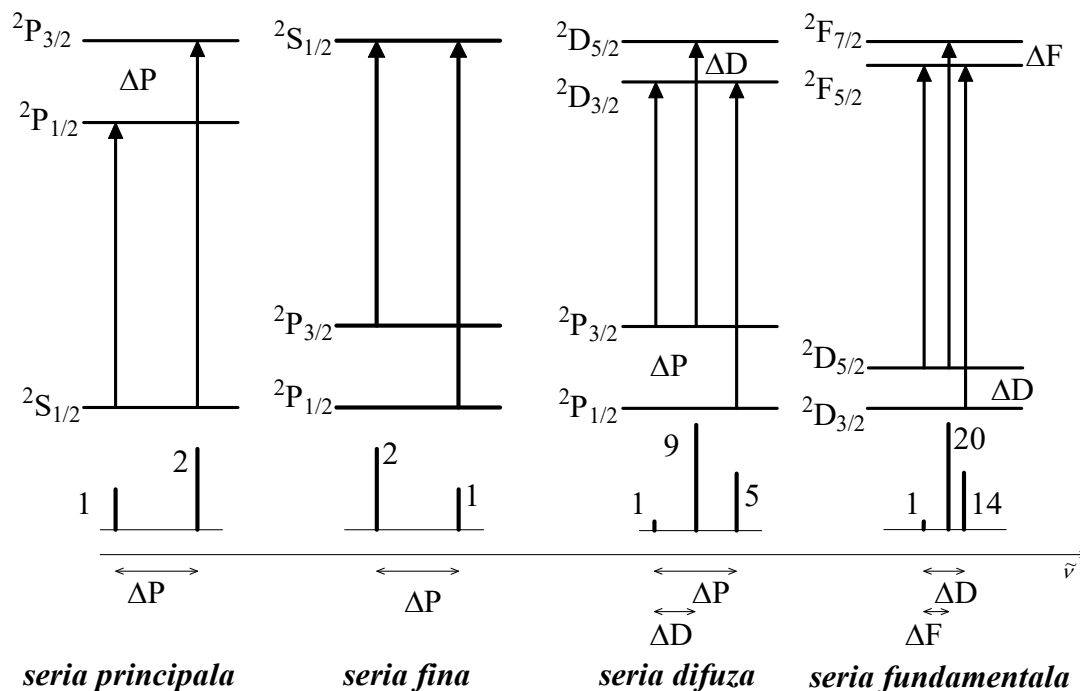


Fig. 6.2 Tranzițiile, intervalul energetic și intensitățile liniilor spectrale ale seriilor metalelor alcaline reprezentate în absorbție

Observarea generală a intensității liniilor seriilor metalelor alcaline a condus la formularea anumitor reguli. Astfel, **liniile cele mai puternice în orice dublet apar pentru tranzițiile pentru care  $J$  și  $L$  se modifică în același mod.** Astfel, tranziția  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  este mai puternică decât tranziția  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  în seria fină (sau în cea principală în emisie) deoarece în primul caz  $\Delta L = L_f - L_i = \Delta J = -1$ , iar în al doilea caz  $\Delta L = -1$ ,  $\Delta J = 0$ . De asemenea, pentru seria difuză liniile cele mai intense sunt  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ ,  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$  pentru care  $\Delta L = \Delta J = 1$ . Cea mai intensă este  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$  deoarece implică  $J$  cel mai mare. Pentru tranziția  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ ,  $\Delta L = 1$ ,  $\Delta J = 0$  și apare ca un satelit. Un raționament similar se aplică și la seria fundamentală, pentru care tranziția  $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  este cea mai intensă, iar  $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  este cea mai slabă.

Vom aplica seriilor metalelor alcaline regulile stabilite de Burger, Dorgelo și Ornstein pentru intensitățile relative ale liniilor unui dublet sau ale unui triplet. În cazul dubletului seriei principale cele două linii pornesc de pe nivelul comun  $^2S_{1/2}$  și se termină pe nivelele  $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ . Ponderea statistică a nivelului  $^2P_{1/2}$  care are  $J=1/2$  este  $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ , iar ponderea statistică a nivelului  $^2P_{3/2}$  care are  $J=3/2$  este  $2 \cdot 3/2 + 1 = 4$ . Prin urmare raportul intensităților celor două linii ale dubletului seriei principale este 2:1. Urmând același raționament pentru dubletul seriei fine unde cele două linii pornesc de pe nivelele  $^2P$  și sfârșesc pe nivelul comun  $^2S_{1/2}$  obținem același raport de intensitate 2:1.

Măsurătorile cantitative a intensității liniilor pentru seria principală a câtorva metale alcaline sunt date în Tabelul 6.3. Se observă că raportul 2:1 este respectat la sodiu, dar pentru potasiu și rubidiu acest raport se depărtează de valoarea teoretică. Această neconcordanță a fost explicată de Fermi<sup>3</sup> pe baza interacțiunii spin-orbită foarte puternice care amestecă termenii  $^2P$ .

*Tabelul 6.3*

*Raportul intensităților pentru seria principală a metalelor alcaline*

Element	Combi-nația	Lungimile de undă în Å	Raportul intensităților
Na	$3^2S-3^2P$	5890, 5896	2:1
	$3^2S-4^2P$	3302, 3303	2:1
	$3^2S-5^2P$	2852, 2853	2:1
K	$4^2S-4^2P$	7665, 7699	2:1
	$4^2S-5^2P$	4044, 4047	2,2:1
	$4^2S-6^2P$	3446, 3447	2,3:1
	$4^2S-7^2P$	3217, 3218	2,5:1
Rb	$5^2S-5^2P$	7800, 7947	2:1
	$5^2S-6^2P$	4201, 4215	2,7:1
	$5^2S-7^2P$	3857, 3591	3,5:1
	$5^2S-8^2P$	3348, 3351	4,3:1
	$5^2S-9^2P$	3228, 3229	5:1
	$5^2S-10^2P$	3157, 3158	3:1

Seria difuză implică trei linii spectrale. Aceste trei linii pot fi scrise conform următoarei scheme:

<sup>3</sup> E. Fermi, Zeits. f Phys. 59 (1930) 680.

	${}^2P_{3/2}$ (4)	${}^2P_{1/2}$ (2)
${}^2D_{5/2}$ (6)	X	0
${}^2D_{3/2}$ (4)	Y	Z

unde numerele din paranteză indică ponderea statistică  $2J+1$  a fiecărui nivel, X, Y, Z reprezintă intensitățile necunoscute ale tranzițiilor permise, iar 0 este intensitatea tranziției interzise. Aplicând regulile enunțate anterior obținem  $(Y+Z)/X=4/6$  deoarece Y și Z sunt intensitățile tranzițiilor care se termină pe nivelul  ${}^2D_{3/2}$ , cu ponderea statistică 4, iar X este intensitatea liniei care se termină pe nivelul  ${}^2D_{5/2}$ , cu ponderea statistică 6. De asemenea,  $(X+Y)/Z=4/2$  deoarece X și Y provin de pe nivelul inițial  ${}^2P_{3/2}$  cu ponderea statistică 4, iar Z provine de pe nivelul inițial  ${}^2P_{1/2}$  cu ponderea statistică 2. Cele mai mici numere naturale care satisfac cele două condiții sunt  $X=9$ ,  $Y=1$  și  $Z=5$ . Dacă  $\Delta D$  este prea mic, astfel încât tranzițiile cu intensitățile X, Y sunt prea apropiate pentru a fi separate, atunci se observă numai două linii spectrale cu intensitățile  $X+Y$  și Z care au raportul  $10:5=2:1$  la fel ca seria principală sau cea fină.

Seria fundamentală poate fi tratată în mod analog cu seria difuză. Scriem intensitățile celor trei linii spectrale ale seriei difuze sub forma următoarei scheme

	${}^2D_{5/2}$ (6)	${}^2D_{3/2}$ (4)
${}^2F_{7/2}$ (8)	X	0
${}^2F_{5/2}$ (6)	Y	Z

Astfel,  $(X+Y)/Z=6/4$ , iar  $(Y+Z)/X=6/8$  obținându-se valorile  $X=20$ ,  $Y=1$  și  $Z=14$ . Aceste valori sunt înscrise în dreptul intensității corespunzătoare fiecărei linii spectrale din figura 6.2. Dacă  $\Delta F$  este prea mic, astfel încât tranzițiile cu intensitățile X, Y sunt prea apropiate pentru a fi separate, atunci se observă numai două linii spectrale cu intensitățile  $X+Y$  și Z care au raportul  $21:14=3:2$ .