

Beata Mycek, Maria Wójcik-Jawień, Sebastian Bożek, Wojciech Jawień

Ćwiczenia laboratoryjne z biofizyki

Skrypt dla studentów Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Kraków 2018

Spis treści.

Ćwiczenie 1: Przetwarzanie sygnałów.....	1
Przygotowanie teoretyczne	1
1.1 Ruch harmoniczny	1
1.2 Fale akustyczne.....	5
1.3 Wysokość dźwięku	6
1.4 Natężenie dźwięku i wrażenie głośności	7
1.5 Dźwięki złożone	9
1.6 Sygnały elektryczne.....	10
1.7 Twierdzenie Fouriera.....	10
1.7.1 Graficzna interpretacja twierdzenia Fouriera	12
1.8 Zjawisko Dopplera.....	13
1.9 Literatura.....	14
Zagadnienia do kolokwium.	14
Czynności i umiejętności eksperymentalne.....	15
Ćwiczenie 2: Rentgenografia.....	16
Przygotowanie teoretyczne.....	16
2.1 Lampa rentgenowska.....	16
2.1.1 Budowa i działanie lampy rentgenowskiej	16
2.1.2 Widmo promieniowania lampy rentgenowskiej	18
2.1.3 Krótkofalowa granica widma promieniowania.....	19
2.2 Oddziaływanie kwantów promieniowania z materią.....	20
2.2.1 Zjawisko fotoelektryczne.....	20
2.2.2 Zjawisko Comptona.....	21
2.2.3 Zjawisko Rayleigha	22
2.3 Przechodzenie promieniowania przez materię.....	22
2.3.1 Przekrój czynny i przenikliwość promieniowania.....	22
2.4 Krystalografia rentgenowska.....	23
2.4.1 Budowa kryształów.....	23
2.4.2 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w sieci krystalicznej	26
2.4.2.1 Obrazy Lauego.....	26
2.4.2.2 Równanie Bragga.....	26
2.5 Literatura.....	28
Przygotowanie teoretyczne.....	28
Czynności i umiejętności eksperymentalne.....	28
Ćwiczenie 3: Falowe własności światła.....	29
Przygotowanie teoretyczne.....	29
3.1 Podstawowe pojęcia.....	29
3.2 Zasada Huygensa.....	31
3.3 Interferencja	32
3.4 Dyfrakcja.....	33
3.4.1 Długa szczelina o szerokości d	33
3.4.2 Wiele szczelin odległych o d - siatka dyfrakcyjna.....	34
3.4.3 Mały otwór kołowy o średnicy d	35
3.4.4 Twierdzenie Babinet.....	36
3.4.5 Dyfrakcja a zdolność rozdzielcza mikroskopu.....	36
3.5 Właściwości światła laserowego.....	36
3.5.1 Kolimacja.....	36
3.5.2 Spójność.....	36
3.5.3 Natężenie	36

3.5.4	Jednobarwność.....	37
3.5.5	Polaryzacja.....	37
3.6	Literatura uzupełniająca.....	37
	Zagadnienia do kolokwium.	37
	Bezpieczeństwo pracy z laserem.	37
	Czynności i umiejętności eksperymentalne.	37
Ćwiczenie 4:	Formy przewodnictwa elektrycznego. Podzespoły elektroniczne.	39
	Przygotowanie teoretyczne.....	39
4.1	Pole elektromagnetyczne.....	39
4.2	Prąd elektryczny.....	39
4.3	Przewodnictwo elektronowe. Metale, półprzewodniki, izolatory, nadprzewodniki. 40	
4.4	Nadprzewodnictwo.....	45
4.5	Przewodnictwo jonowe.....	47
4.5.1	Przewodnictwo roztworów elektrolitów.....	47
4.5.2	Stałe przewodniki jonowe.....	48
4.6	Prawa przepływu prądu. Opory i ich łączenie.....	48
4.7	Pojemność elektryczna. Kondensatory.....	49
4.8	Prawo indukcji Faraday'a. Indukcyjność.....	50
4.9	Ogniwa i potencjał błonowy.....	51
4.10	Elektryczne przewodnictwo jonowe a przewodnictwo nerwowe.....	52
4.11	Zasada pomiarów napięcia i natężenia.....	53
4.12	Literatura.....	54
	Zagadnienia do kolokwium.	54
	Czynności i umiejętności eksperymentalne.....	55
Ćwiczenie 5:	Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią	56
	Przygotowanie teoretyczne.....	56
5.1	Biologiczne skutki napromienienia.....	56
5.2	Skutki stochastyczne.....	57
5.3	Skutki deterministyczne.....	58
5.3.1	Zespół jelitowy.....	59
5.3.2	Zespół szpiku kostnego.....	59
5.4	Radiofobia i radioentuzjazm, czyli hipoteza liniowa i hormeza radiacyjna.....	60
5.5	Ochrona radiologiczna.....	62
5.5.1	Dozymetria.....	62
5.5.2	Dawka promieniowania.....	62
5.5.3	Detektory promieniowania.....	64
5.5.4	Detektory termoluminescencyjne (TLD).....	65
5.6	Przesłony i filtry.....	66
5.6.1	Prawo osłabienia wiązki.....	67
5.7	Krawędź absorpcji.....	69
5.8	Podsumowanie.....	70
	Przygotowanie teoretyczne – zagadnienia do kolokwium.....	71
	Literatura.....	71
Ćwiczenie 6:	Spektroskopia optyczna.	73
	Przygotowanie teoretyczne.....	73
6.1	Atomowa spektroskopia emisyjna.....	73
6.1.1	Wzbudzenie atomów:.....	73
6.1.2	Emisja promieniowania.....	74
6.1.2.1	Emisja spontaniczna.....	74

6.1.2.2	Emisja wymuszona	75
6.1.3	Rozszczepienie promieniowania.....	75
6.1.3.1	Pryzmat	75
6.1.3.2	Siatka dyfrakcyjna	75
6.1.4	Obserwacja widma.....	75
6.1.5	Omówienie linii serii Balmera w widmie atomu wodoru.....	77
	Spektroskopia molekularna.....	79
	Widmo absorpcyjne wody	80
	Rola chlorofilu	82
	Widzenie	83
6.2	Literatura.....	83
	Zagadnienia do kolokwium.	83
	Czynności i umiejętności eksperymentalne.	84
	Ćwiczenie 7: Lepkość cieczy.....	85
	Przygotowanie teoretyczne.....	85
7.1	Definicja lepkości.	85
7.1.1	Ciecze niutonowskie i nieniuonowskie.	86
7.1.2	Czynniki wpływające na lepkość cieczy.	88
7.1.3	Rodzaje przepływów cieczy.	89
7.1.4	Wyznaczanie lepkości cieczy.	91
7.1.4.1	Pomiar lepkości w viskozymetrze Höpplera.....	92
7.2	Literatura.....	92
7.2.1	Literatura uzupełniająca.....	93
	Zagadnienia do kolokwium.	93
	Czynności i umiejętności eksperymentalne.	93
	Ćwiczenie 8: Laboratoryjne przyrządy optyczne.....	94
	Przygotowanie teoretyczne.....	94
8.1	Zjawisko, prawo i współczynnik załamania.....	94
8.2	Pomiar współczynnika załamania.....	96
8.3	Refrakcja molowa	98
8.4	Polaryzacja, polaryzatory i polarymetr.....	98
	Zagadnienia do kolokwium.	99
	Czynności i umiejętności eksperymentalne.	100
	Ćwiczenie 9: Magnetyczny rezonans jądrowy.....	101
	Przygotowanie teoretyczne.....	101
9.1	Istota zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego.	101
9.1.1	Sygnał swobodnej precesji.....	103
9.2	Widma NMR związków chemicznych.	103
9.3	MRI – tomografia NMR	104
9.4	Literatura.....	105
	Zagadnienia do kolokwium.	105
	Czynności i umiejętności eksperymentalne.	105
	Dodatki.....	106
	Równania Lauego	106
	Budowa i działanie licznika Geigera-Müllera	111
	O 4 atomach i kilku cząsteczkach, czyli błyskawiczny kurs chemii kwantowej.....	114
	Od autora tego rozdziału.....	114
	Równanie Schrödingera.....	114
	Zasada nieoznaczoności.....	115
	Właściwości krętu.....	115

Atom wodoru	116
Hel – najprostszy atom wieloelektronowy.....	117
Lit - najprostszy atom wielopowłokowy.	122
Atom węgla.....	122
Reguły wyboru.....	122
Najprostsza cząsteczka – H_2^+	123
Metan i diament.	126
Benzen, grafen i grafit.	126

Ćwiczenie 1: Przetwarzanie sygnałów.

Przygotowanie teoretyczne

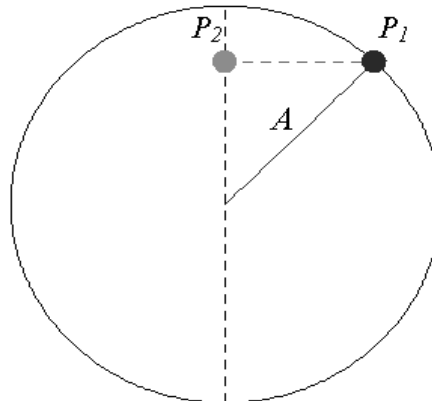
Wahadło zegara, ciężarek drgający na sprężynie, kręcąca się karuzela – wszystkie te ruchy, pomimo iż na pierwszy rzut oka różniące się od siebie, mają ze sobą coś wspólnego – powtarzają się cyklicznie. Po każdym cyklu wszystko zaczyna się od nowa. Taki regularnie powtarzający się w czasie ruch nazywamy **periodycznym**. Ruch periodyczny można przedstawić przy pomocy funkcji okresowej. Funkcja okresowa jest to taka funkcja f , która dla każdego t spełnia warunek

$$f(t + T) = f(t) \quad (1)$$

gdzie $T > 0$ jest okresem tej funkcji. Szczególnym przypadkiem ruchu periodycznego jest ruch harmoniczny, dający się opisać funkcją sinusoidalną.

1.1 Ruch harmoniczny

Wyobraźmy sobie punkt P_1 poruszający się ruchem jednostajnym po okręgu o promieniu A w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara, oraz drugi punkt P_2 będący rzutem pierwszego punktu na średnicę tego okręgu. Sposób poruszania się punktu P_2 nazwano ruchem harmonicznym.



Rys. 1.1. Ruch harmoniczny po średnicy okręgu

Na rysunku ruch jest zatrzymany w czasie (nie ma innego wyboru). Włączmy zatem w naszej wyobraźni czas i zatrzymajmy go ponownie, gdy oba punkty znów znajdą się w tym samym położeniu. Punkty wykonały jeden pełny cykl. Czas, w którym wykonany zostaje jeden pełny cykl nazywamy okresem drgań i oznaczamy literą T . Wyobraźmy sobie teraz, że punkty poruszają się tak szybko, że w ciągu jednej sekundy wykonują N pełnych cykli. Liczba cykli na sekundę to częstotliwość drgań. Punktem, wykonującym N pełnych cykli w ciągu jednej sekundy, jeden pełny cykl zajmie czas równy $1/N$ s. Częstotliwość drgań ν jest więc odwrotnością okresu

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (2)$$

Jednostką częstotliwości jest herc [Hz]

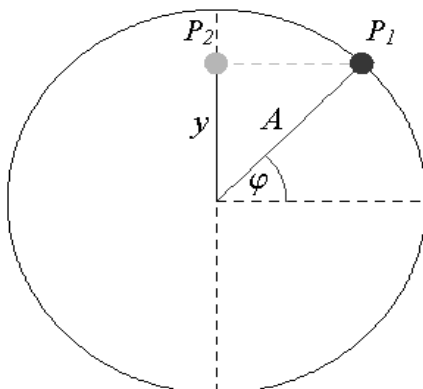
$$[Hz] = \frac{1}{[s]} \quad (3)$$

Ciało drga z częstotliwością 1Hz, jeśli w ciągu jednej sekundy wykonuje jeden pełny cykl.

Skoncentrujmy teraz uwagę na punkcie P_2 . Jeżeli punkt P_1 poruszając się po okręgu znajdzie się w położeniu określonym przez kąt φ (rys. 1.2), to punkt P_2 będący jego rzutem na średnicę okręgu znajdzie się na wysokości

$$y = A \cdot \sin \varphi \quad (4)$$

względem środka okręgu. Środek okręgu jest dla punktu P_2 położeniem równowagi.



Rys. 1.2. Wychylenie y punktu P_2 z położenia równowagi

W ruchu jednostajnym po okręgu położenie punktu P_1 opisane jest równaniem

$$\varphi(t) = \varphi_0 + \omega \cdot t \quad (5)$$

t – czas

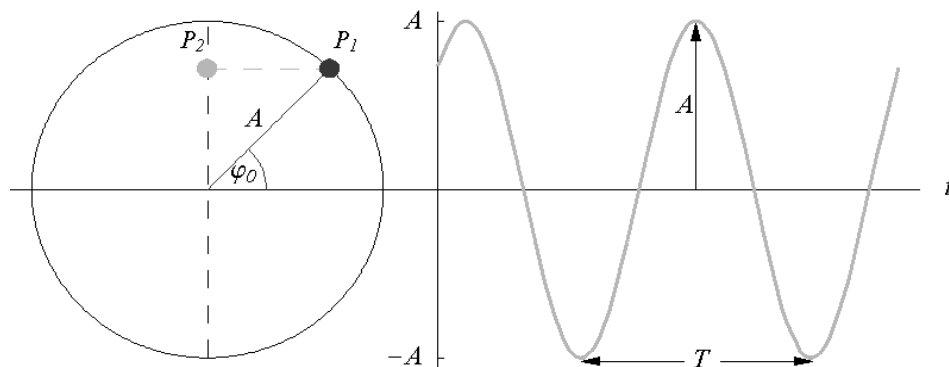
φ_0 - kąt w chwili $t = 0$

ω - prędkość kątowa

Podstawiając wzór (5) do wzoru (4) otrzymujemy funkcję

$$y(t) = A \sin(\omega t + \varphi_0) \quad (6)$$

Wzór (6) to ogólne równanie ruchu harmonicznego. Promień okręgu A , czyli maksymalne wychylenie punktu P_2 z położenia równowagi nazywamy amplitudą drgań, ω częstotliwością kołową lub pulsacją, φ_0 fazą początkową. Ze wzoru (6) widać, że zależność położenia punktu P_2 od czasu ma postać sinusoidy.

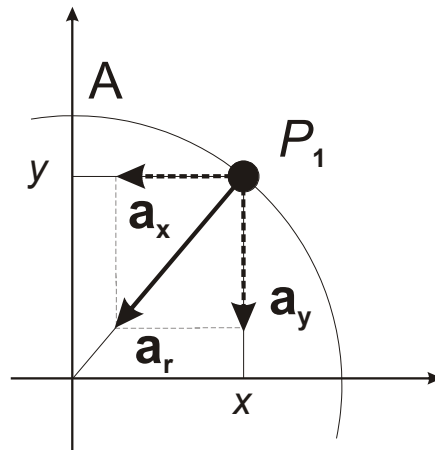


Rys. 1.3. Zależność położenia punktu materialnego poruszającego się ruchem harmonicznym od czasu.

Okres drgań, pulsacja oraz częstotliwość drgań powiązane są ze sobą zależnością

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu \quad (7)$$

Takie samo rozumowanie moglibyśmy przeprowadzić dla rzutu punktu P_1 na oś x . Ruch po okręgu jest więc złożeniem dwóch ruchów harmonicznym wzdluz prostopadlych osi. Chwila zastanowienia prowadzi do wniosku, że fazy początkowe tych ruchów różnią się o 90° , a częstotliwości są jednakowe¹. Jak wiadomo w ruchu po okręgu wektor przyspieszenia jest skierowany do środka i dla okręgu o promieniu A ma wartość $a_r = v_r^2/r = \omega^2 A$. Wektor ten można rozłożyć na składowe równoległe do osi układu współrzędnych (rys. 1.4).



Rys. 1.4. Przyspieszenie w ruchu harmonicznym.

Dla składowej wzdluz osi y mamy (z podobienstwa trójkatów):

$$\frac{-a_y}{y} = \frac{a_r}{A} \quad (8)$$

Minus bierze się stąd, że wektor a_y ma zwrot przeciwny do osi y . Wyliczając stąd a_y dostaniemy:

$$a_y = -y \cdot \frac{a_r}{A} = -y \cdot \frac{\omega^2 A}{A} = -\omega^2 y \quad (9)$$

Widzimy, że w ruchu harmonicznym przyspieszenie jest proporcjonalne do wychylenia (i przeciwnie doń skierowane). Współczynnik proporcjonalności jest przy tym kwadratem częstości kołowej drgań.

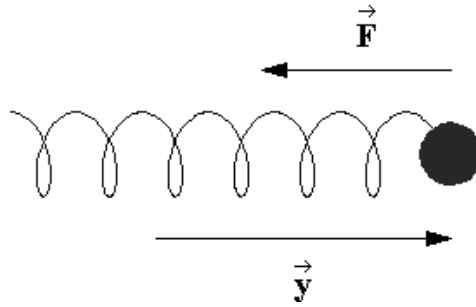
Jeżeli ciało przymocowane do idealnej sprężyny zostanie wychylone z położenia równowagi na odległość y , to siła, z jaką sprężyna będzie działać na to ciało w kierunku położenia równowagi będzie proporcjonalna do wychylenia

$$\vec{F} = -k \vec{y} \quad (10)$$

gdzie k jest stałą sprężystości sprężyny². Znak minus we wzorze (10) wynika z tego, że wektor działającej siły \vec{F} ma zwrot przeciwny do wektora wychylenia ciała \vec{y} (rys.1.5).

¹ Przy innej różnicy faz otrzymalibyśmy elipsę lub odcinek zamiast okręgu, dla różnych częstości mogą powstać skomplikowane krzywe, zwane figurami Lissajous. Poznanie ich właściwości może być przyjemną zabawą, zob. np. <http://phy.hk/wiki/englishhtm/Lissajous.htm>.

² Sprężystość jest parametrem, który posiadają wszystkie układy fizyczne, nie tylko sprężyny.



Rys. 1.5. Ciało na sprężynie wychylone z położenia równowagi.

Korzystając z drugiej zasady dynamiki Newtona otrzymujemy

$$a_y = \frac{F}{m} = -\frac{k}{m} \cdot y \quad (11)$$

gdzie m jest masą ciała na sprężynie (przy zaniedbaniu masy sprężyny). Porównując to równanie z (9) stwierdzamy, że

$$\omega = \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (12)$$

O częstotliwości drgań decydują dwa parametry fizyczne układu: sprężystość i bezwładność. Częstotliwość drgań rośnie ze wzrostem sprężystości, a maleje ze wzrostem bezwładności układu. Wzór (12) wyraża jednak częstość kołową drgań swobodnych, czyli nietłumionych. W rzeczywistości zawsze występują pewne opory, które z czasem powodują zmniejszanie się amplitudy drgań aż do ich całkowitego zaniku. Jeśli siła oporu jest proporcjonalna do prędkości poruszającego się ciała, to częstość kołowa opisująca drgania tłumione dana jest wzorem

$$\omega_t = \sqrt{\omega_0^2 - \beta^2} \quad (13)$$

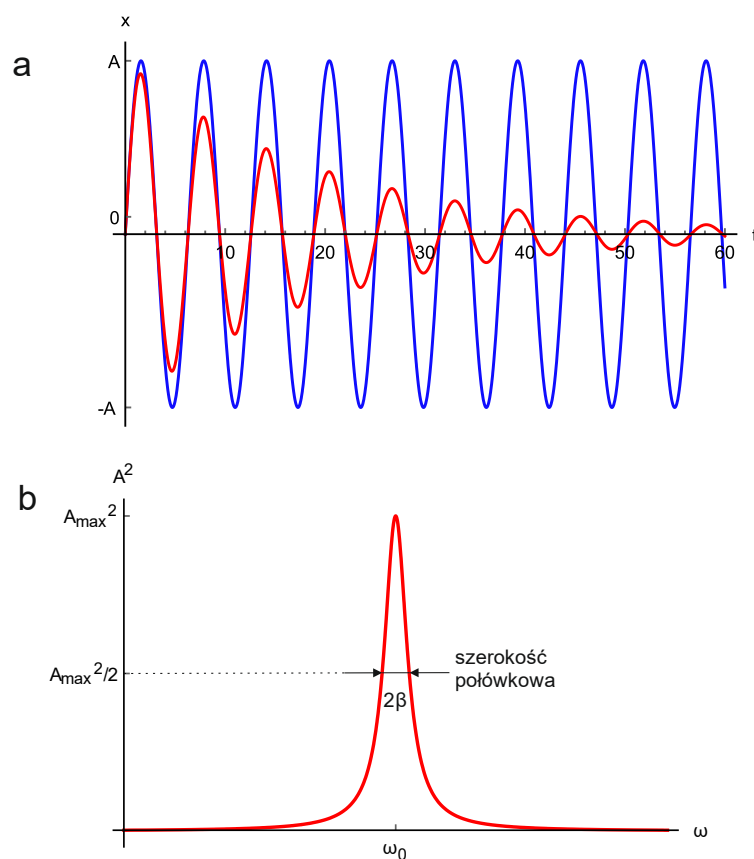
ω_t - częstość kołowa drgań tłumionych

$\beta = \frac{\alpha}{2m}$ - tzw. współczynnik tłumienia (α - współczynnik proporcjonalności między prędkością i siłą oporu, tj. $F_{op} = \alpha v$, v - prędkość)

Gdy $\beta \geq \omega_0$ drgania w ogóle nie występują, a wychylenie maleje wykładniczo w czasie. W ten sposób amortyzatory samochodowe zapobiegają drganiom nadwozia.

Natomiast jeśli zależy nam na uzyskaniu trwałego ruchu drgającego mimo oporów, należy na układ działać siłą wymuszającą. Maksymalną amplitudę (przy sinusoidalnie zmiennej sile wymuszającej) uzyskuje się przy pewnej pulsacji ω_r . Zjawisko to nosi nazwę rezonansu, a ω_r nazywa się częstością rezonansową. Czytelnik zapewne miał w życiu okazję wykorzystać to zjawisko w praktyce np. rozhuśtując huśtawkę. Gdy tłumienie jest słabe³ ($\beta \ll \omega_0$) wszystkie trzy pulsacje: ω_0 , ω_t i ω_r są niemal identyczne. Zależność kwadratu amplitudy drgań wymuszonych od pulsacji siły wymuszającej nazywa się krzywą rezonansową. Ważnym parametrem tej krzywej jest tzw. szerokość połówkowa. Przy słabym tłumieniu jest ona równa 2β (rys. 1.6).

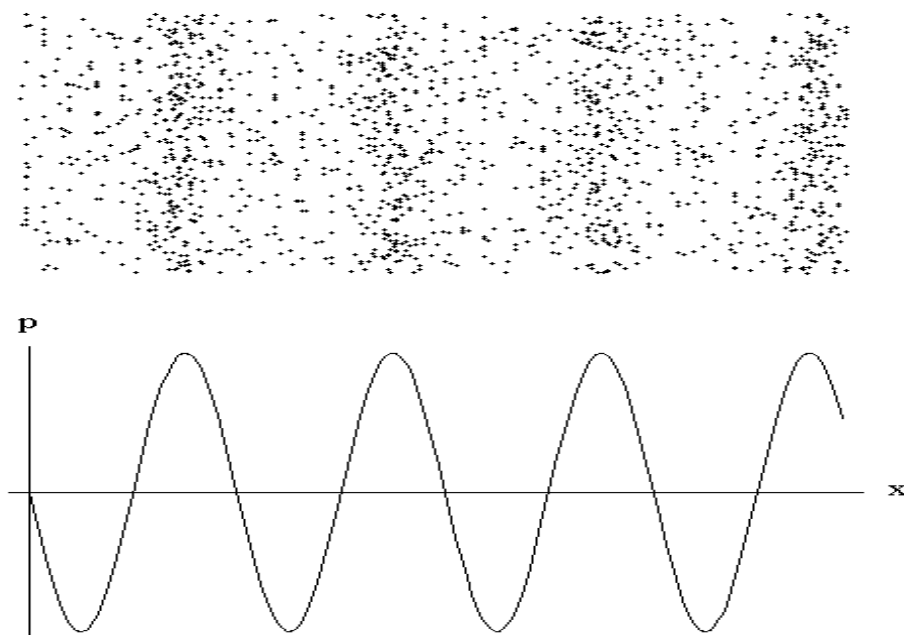
³ symbol \ll czytamy: „znacznie mniejsze”



Rys. 1.6. a) Wykres drgań tłumionych na tle drgań sinusoidalnych. Różnica częstotliwości jest niezauważalna.
b) Krzywa rezonansowa przy słabym tłumieniu. Pomiar szerokości połówkowej pozwala wyznaczyć β .

1.2 Fale akustyczne.

Postać ruchu periodycznego mają także oscylacyjne drgania powietrza, odbierane przez nas jako dźwięk. Struny głosowe, instrumenty muzyczne i inne urządzenia akustyczne drgając wprawiają w drgania o tej samej częstotliwości znajdujące się w ich otoczeniu powietrze, powodując jego zagęszczenia i rozrzedzenia. Amplitudą tych drgań jest maksymalny wzrost lub maksymalny spadek ciśnienia powietrza względem aktualnego ciśnienia atmosferycznego. Te zaburzenia ciśnienia rozchodzą się w powietrzu w postaci fali akustycznej. Prędkość rozchodzenia się fali akustycznej zależy od temperatury. W temperaturze pokojowej wynosi ona ok. 340 m/s.



Rys. 1.7. Fala akustyczna w powietrzu - okresowe zmiany ciśnienia

Fale akustyczne mogą rozchodzić się również w innych ośrodkach stałych lub ciekłych (np. w metalowym pręcie lub w wodzie), wszędzie tam, gdzie częstotliwość drgań swobodnych jest większa od współczynnika tłumienia (wzór (13)). Nie mogą natomiast rozchodzić się w próżni, ponieważ nie ma tam żadnego ośrodka, który mógłby zostać wprowadzony w drgania.

Kiedy fala akustyczna dociera do naszych uszu, drgające powietrze wprawia w drgania o tej samej częstotliwości odpowiednie narządy słuchowe, co po przetworzeniu przez ucho wewnętrzne przekazywane jest dalej w postaci impulsu nerwowego do mózgu, wywołując wrażenie słuchowe. Jeżeli drgania powietrza są okresowe to mamy do czynienia z dźwiękiem. Zaburzenia ciśnienia mające charakter przypadkowy (nieuporządkowany) nazywamy szumem.

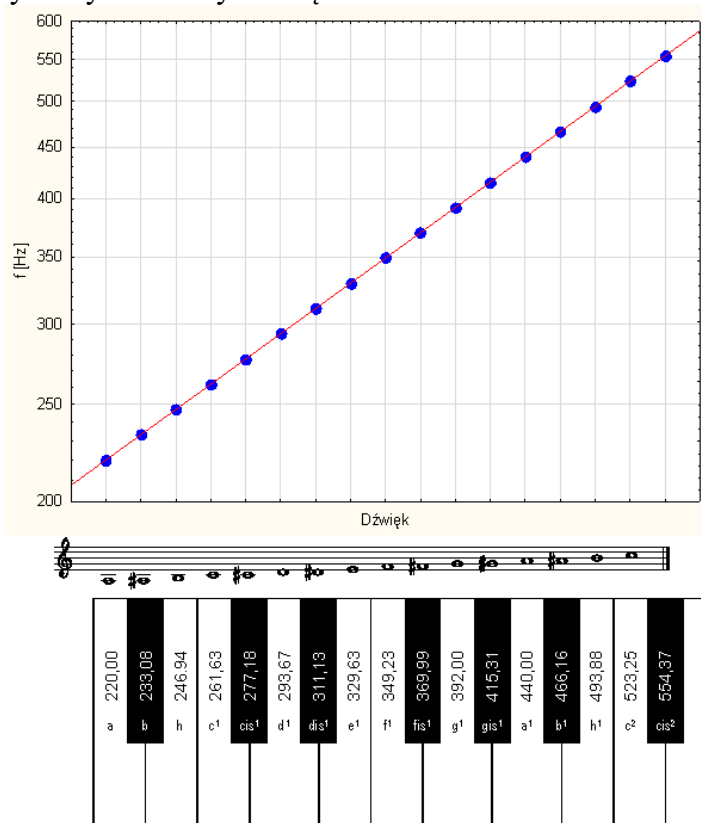
Szczególnym przypadkiem ruchu okresowego jest ruch harmoniczny. Dźwięk powstały w wyniku drgań harmonicznych, który został przedstawiony na rysunku 1.7, także jest dźwiękiem szczególnym i nazywany jest tonem. Wielkości charakteryzujące ruch harmoniczny to częstotliwość i amplituda. W przypadku dźwięku są one interpretowane przez nasze zmysły jako wysokość i głośność.

1.3 Wysokość dźwięku

Człowiek jest w stanie rejestrować dźwięki o częstotliwościach od 16 Hz do ok. 20000 Hz (20 kHz). Dźwięki o częstotliwości powyżej 20 kHz nazywamy ultradźwiękami, a poniżej 16 Hz infradźwiękami⁴. Częstotliwość przekłada się na wrażenie wysokości dźwięku. Przykładowo ton „a¹” ma częstotliwość 440 Hz, a wyższy ton „c²” – 523 Hz. O dźwięku, którego częstotliwość jest dwukrotnie większa mówimy, że jest wyższy o oktawę. W skali muzycznej temperowanej, zgodnie z którą strojone są instrumenty klawiszowe, oktawa dzieli się na 12 równych półtonów. Oznacza to, że iloraz częstotliwości kolejnych półtonów jest stały i wynosi $\sqrt[12]{2}$. Innymi słowy, częstotliwości kolejnych półtonów przedstawione w skali logarytmicznej są równomiernie rozmieszczone (rys. 1.8). Wrażenie wysokości tonu jest więc

⁴ Pies ma górną granicę słyszalności wyższą, co znalazło zastosowanie w konstrukcji specjalnych gwizdków dla psów policyjnych oraz odstraszaczy na agresywne psy. Ich dźwięk jest niesłyszalny dla człowieka. Z kolei niektóre zwierzęta reagują na infradźwięki generowane przez ruchy tektoniczne skorupy ziemskiej.

proporcjonalne do logarytmu częstotliwości. Takie logarytmiczne zależności spotykamy w badaniu wrażeń zmysłowych niezwykle często.



Rys. 1.8. Częstotliwości dźwięków muzycznej skali temperowanej przedstawione w skali logarytmicznej.

1.4 Natężenie dźwięku i wrażenie głośności

Energia drgań harmoniczných jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej i pozostaje stała w czasie ruchu. Najłatwiej wyliczyć ją w chwili, gdy jeden ze składników znika: w punkcie maksymalnego wychylenia jest tylko energia potencjalna, a podczas przechodzenia przez położenie równowagi – tylko kinetyczna. W obu przypadkach otrzymujemy taką samą wartość:

$$E = \frac{1}{2}kA^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \quad (14)$$

W fali biegnącej chwilowa energia poszczególnych cząstek uczestniczących w rozchodzeniu się fali nie musi być stała, gdyż cząstka taka pobiera energię od cząstek poprzedzających ją i przekazuje ją cząstkom następnym – zachodzi przekaz energii drgań na odległość. Ilość energii, jaka w jednostkowym czasie przechodzi przez jednostkową powierzchnię prostopadłą do kierunku rozchodzenia się fali nazywa się natężeniem fali

$$I = \frac{E}{St} \quad (15)$$

I – natężenie fali
 S – powierzchnia

Okazuje się, że dla fal sinusoidalnych dowolnego typu ich średnie natężenie jest, podobnie jak energia oscylatora, proporcjonalne do kwadratu amplitudy oraz do kwadratu częstotliwości drgań.

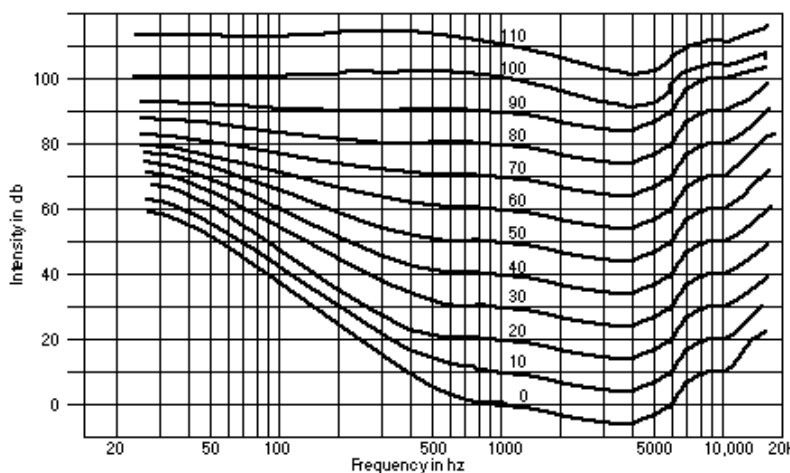
$$I \sim A^2, \quad I \sim v^2 \quad (16)$$

Nie jest to jednak oczywistą konsekwencją wzoru (14), choćby dlatego, że dotyczy on drgań swobodnych, a oscylatory uczestniczące w rozchodzeniu się fali wykonują drgania wymuszone.

Jednostką natężenia fali jest wat na metr kwadratowy [W/m^2]. Najmniejsza wartość natężenia dźwięku wywołującego wrażenie słyszalne, czyli tzw. próg słyszalności, dla częstotliwości 1 kHz wynosi $10^{-12} \text{ W}/\text{m}^2$. Z kolei największa wartość natężenia dźwięku, nie powodująca jeszcze trwałego uszkodzenia słuchu (tzw. próg bólu) dla tej samej częstotliwości wynosi $1 \text{ W}/\text{m}^2$. Iloraz największego i najmniejszego natężenia dźwięku, jaki może zostać zarejestrowany przez narządy słuchowe człowieka wynosi 10^{12} i nazywany jest zakresem dynamicznym ucha. Ponieważ zakres ten jest bardzo duży, w praktyce do określania mocy dźwięku wygodnie jest się posłużyć skalą logarytmiczną. W skali tej wprowadzamy pojęcie poziomu głośności L , który wyznaczamy na podstawie ilorazu natężenia badanego dźwięku I_1 i pewnej ustalonej wartości natężenia I_0 , stanowiącej punkt odniesienia. Za wielkość I_0 przyjmuje się $10^{-12} \text{ W}/\text{m}^2$. Jednostką poziomu natężenia dźwięku jest decybel [dB].

$$L = 10 \log_{10} \frac{I_1}{I_0} \quad [\text{dB}] \quad (17)$$

Poziom głośności jest określony w sposób ścisły, natomiast wrażenie głośności dźwięku jest pojęciem subiektywnym i związane jest z budową narządów słuchowych. Wrażenie głośności zależy od natężenia, ale także od częstotliwości dźwięku. Największa czułość ucha przypada na dźwięki z zakresu częstotliwości od ok. 1 do 5 kHz. Najsłabsza zdolność rejestracji fali akustycznej odpowiada niskim dźwiękom z dolnej granicy słyszalności. Dźwięk o częstotliwości 20 Hz musi mieć poziom głośności kilkakrotnie większy niż dźwięk o częstotliwości 2000 Hz, aby dźwięki te mogły zostać uznane przez przeciętnego słuchacza za jednakowo głośne. Wrażenie głośności podawane jest w fonach. Dźwięk na tyle fonów, ile decybeli ma ton o częstotliwości 1 kHz, który jest jednakowo głośny z analizowanym dźwiękiem. W oparciu o dane doświadczalne, na wykresie zależności poziomu głośności od częstotliwości dźwięku wykreślono krzywe łączące dźwięki dające jednakowe wrażenie głośności (rys. 1.9). Są to tzw. krzywe Fletchera-Munsona.

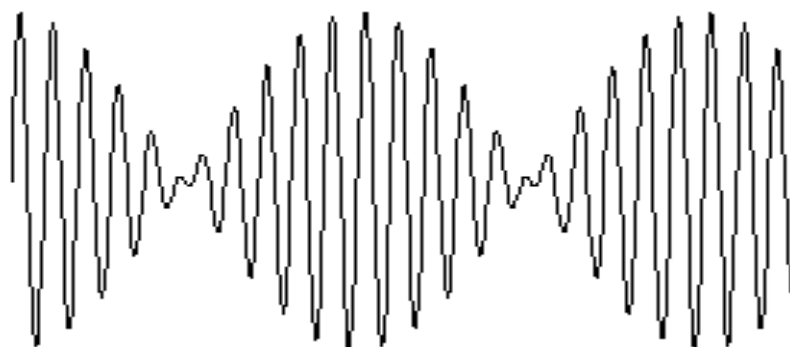


Rys. 1.9. Krzywe Fletchera-Munsona [rysunek ze strony <http://www.webervst.com/fm.htm>]

Obszar zawarty pomiędzy krzywą najniższą (próg słyszalności) a najwyższą (próg bólu) nazywa się obszarem słyszalności.

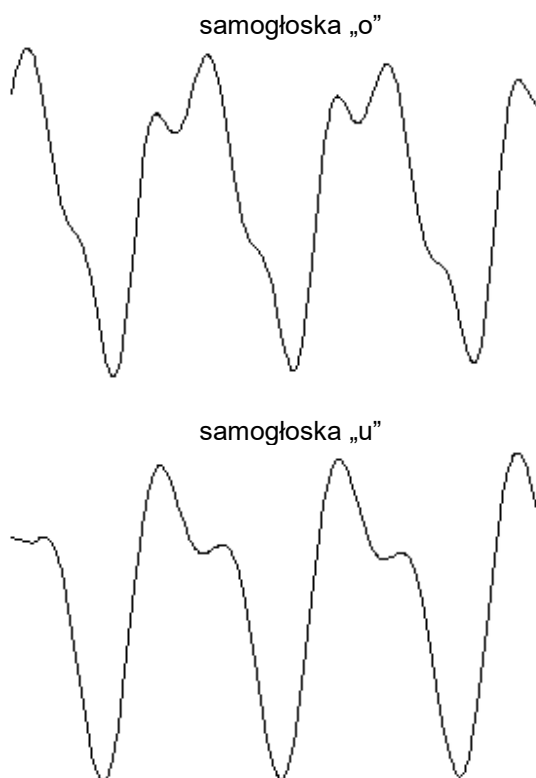
1.5 Dźwięki złożone

Tylko nieliczne dźwięki mają postać „czystej” sinusoidy. Fale akustyczne o przebiegu sinusoidalnym będące wynikiem drgań harmoniczných nazywamy tonami. Poprzez interferencję tonów możemy otrzymywać różnorodne dźwięki złożone. Szczególnym przypadkiem dźwięków złożonych są dudnienia, powstałe w wyniku nałożenia się dwóch tonów o bardzo zbliżonej do siebie częstotliwości. Częstotliwość, z jaką występuje minimalna amplituda dudnień, równa jest różnicy częstotliwości interferujących dźwięków. Na tym zjawisku, a dokładniej na dążeniu do jego eliminacji opiera się proces strojenia instrumentów.



Rys. 1.10. Dudnienia.

Złożone przebiegi mają także samogłoski powstające w wyniku drgań strun głosowych. Na rysunku 1.11 przedstawione zostały rzeczywiste przebiegi odpowiadające samogłoskom „o” oraz „u” zarejestrowane podczas zajęć w naszej pracowni. Przyglądając się im uważnie można dostrzec pewne niewielkie różnice w kształcie kolejnych grzbietów. Przebiegi fal akustycznych spełniają warunek (1) z pewną niedokładnością, ponieważ drgania większości źródeł dźwięku oraz powietrza nie są ściśle periodyczne.



Rys. 1.11. Przebiegi odpowiadające samogłoskom „o” i „u”

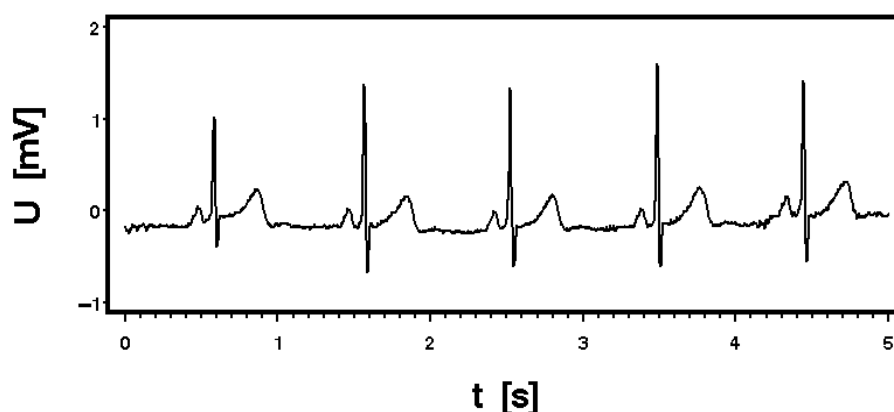
Próbki głosu na rysunku 1.11 pochodzą od tej samej osoby. Przebiegi mają bardzo zbliżony okres (ta sama wysokość głosu, czyli ta sama częstotliwość) i amplitudę (jednakowo głośno). Jednak przebiegi odpowiadające poszczególnym samogłoskom mają inny kształt i dzięki temu możemy je rozróżnić. Do częstotliwości oraz amplitudy fali akustycznej, odbieranych przez nasze zmysły jako wysokość i natężenie dźwięku, dochodzi jeszcze jedna cecha wielowymiarowa – kształt przebiegu, interpretowany przez percepcję jako barwa dźwięku. Według Amerykańskiej Organizacji Normalizacyjnej „barwa dźwięku jest atrybutem wrażenia słuchowego, względem którego słuchacz może ocenić dwa stałe w czasie dźwięki złożone o tej samej głośności, wysokości i czasie trwania jako niepodobne”. Wielowymiarowość barwy dźwięku ujawni się w rozdziale poświęconym transformacji Fouriera.

1.6 Sygnały elektryczne.

Aby dokonać analizy dźwięku należy go wcześniej w jakiś sposób zarejestrować. Najczęściej używanym układem do rejestracji fal akustycznych są nasze narządy słuchu i mózg. Zarejestrowany przebieg możemy „zapisać” w naszej pamięci, a następnie próbować odtworzyć, np. nucąc zasłyszaną melodię. Obecnie stosowane są jednak bardziej precyzyjne sposoby zapisu i odtwarzania dźwięku, jak również innych zmian wielkości fizycznych w czasie. Przebieg zmian dowolnej wielkości fizycznej w czasie (dźwięk, zmiany temperatury, ciśnienia itd.) nazywamy sygnałem.

Pomiary wielkości fizycznych wykonywane przez różne czujniki najczęściej przetwarzane są na sygnały elektryczne. Sygnał elektryczny jest to przebieg zmian napięcia lub prądu w czasie. Proces przetwarzania zmian danej wielkości fizycznej na sygnał elektryczny wykonywany jest przez specjalne urządzenia – przetworniki elektryczne. Przetwornikiem głosu na sygnał elektryczny jest mikrofon. Drgania membrany w mikrofonie powodowane przez drgające powietrze przetwarzane są na zmiany napięcia. Im większa jest amplituda drgań membrany, tym większa będzie amplituda sygnału elektrycznego.

Zaletą sygnałów elektrycznych jest możliwość ich precyzyjnej analizy i łatwego przetwarzania (wzmocnienie, modulacja). Urządzeniem służącym do rejestracji sygnałów elektrycznych jest oscyloskop, choć obecnie można się również w tym celu posłużyć komputerem.

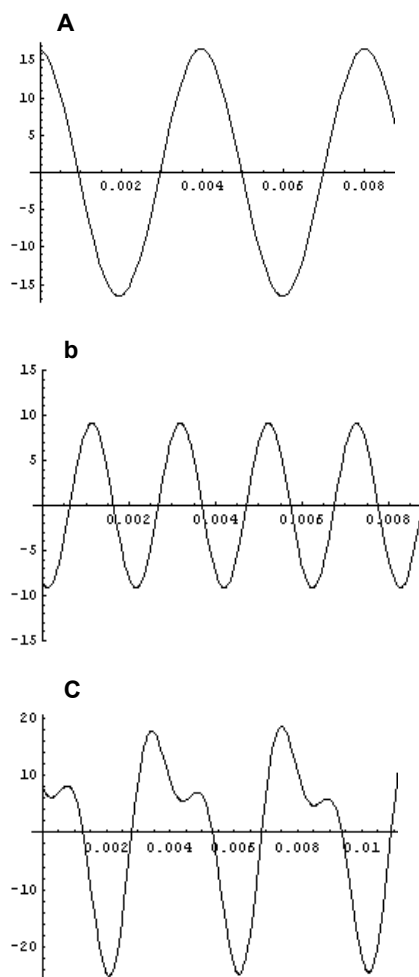


Rys. 1.12. Sygnał EKG (zapis pochodzi z bazy danych PhysioNet [4,5])

1.7 Twierdzenie Fouriera.

W dalszej części zajmiemy się analizą funkcji okresowych. Można przyjąć, że sygnały akustyczne są w przybliżeniu takimi funkcjami. Dowolną złożoną funkcję okresową można otrzymać poprzez sumę prostych przebiegów sinusoidalnych. Można to zrobić na wiele

sposobów, zmieniając kombinacje częstotliwości i amplitud kolejnych składowych sinusoid. Przebieg zbliżony do przebiegu samogłoski „u” przedstawionej na rysunku 1.11 można otrzymać dodając do siebie dwie sinusoidy – jedną o częstotliwości równej częstotliwości przebiegu ν_0 i drugą o częstotliwości dwa razy wyższej $\nu_1 = 2 \cdot \nu_0$ i odpowiednio dobranej amplitudzie (rys 1.13). Częstotliwość ν_0 w tym wypadku nazywamy częstotliwością podstawową sygnału, a ν_1 jest jej całkowitą wielokrotnością.



Rys. 1.13. a) drganie z częstotliwością podstawową b) z częstotliwością dwa razy większą c) nałożenie (superpozycja) obu drgań

W ten sposób można przedstawić każdą funkcję okresową. Mówi o tym twierdzenie Fouriera:

Dowolną funkcję okresową można przedstawić jako sumę sinusoid o częstotliwościach będących wielokrotnością częstotliwości podstawowej.

Wynikający z powyższego twierdzenia wzór Fouriera można zapisać w postaci

$$f(t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(n \omega_0 t + \varphi_n) \quad (18)$$

t – czas

A_n - amplituda n -tej sinusoidy

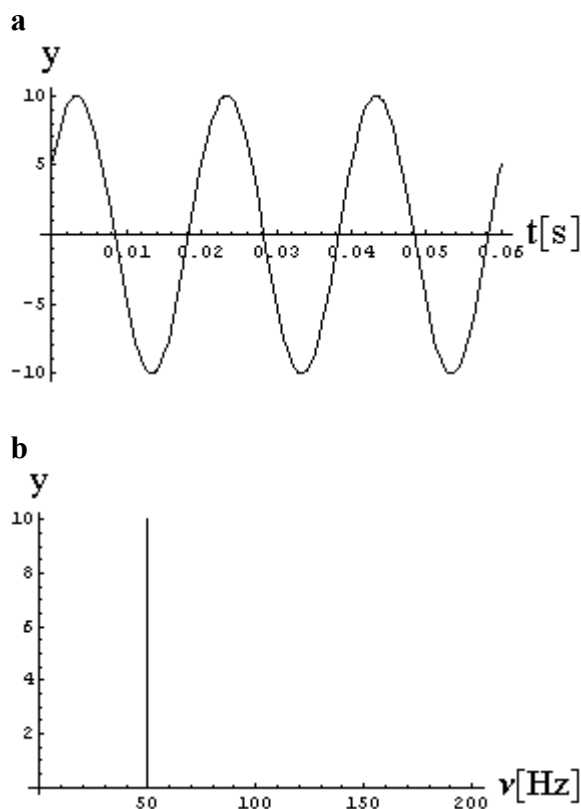
$\omega_0 = 2\pi\nu_0$, ν_0 - częstotliwość podstawowa

φ_n - faza początkowa n -tej sinusoidy

Wykorzystanie twierdzenia Fouriera w praktyce wymaga przeprowadzenia wielu złożonych obliczeń, które najczęściej wykonywane są przy pomocy komputera. Rozkład funkcji okresowej na składowe harmoniczne odpowiada wyznaczeniu tzw. transformaty Fouriera⁵.

1.7.1 Graficzna interpretacja twierdzenia Fouriera

Wygenerowana sztucznie samogłoska „u” na rysunku 1.13 została przedstawiona jako suma dwóch składowych sinusoid. Aby opis składowych harmonicznych uczynić prostszym i równocześnie bardziej czytelnym, wygodnie jest zastąpić zależność sygnału od czasu, zależnością amplitudy (i fazy) od częstotliwości. Mówimy wtedy o przejściu z dziedziny czasu do dziedziny częstotliwości. Przebieg sinusoidalny charakteryzują dwie wielkości - amplituda i częstotliwość. Na wykresie w dziedzinie częstotliwości przebieg taki można przedstawić w postaci linii (rys 1.14). Wykres ten nosi nazwę widma amplitudowego.

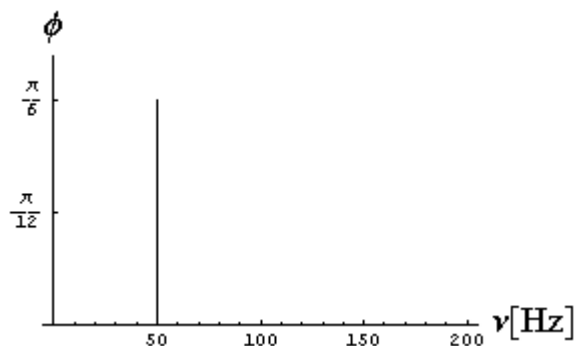


Rys. 1.14. a) Sygnał sinusoidalny o częstotliwości 50 Hz, fazie początkowej $\pi/6$ i amplitudzie 10 (w dziedzinie czasu) b) widmo amplitudowe tego sygnału

Rozpatrując konkretną sinusoidę, lub kilka przebiegów sinusoidalnych tworzących razem jeden sygnał, należy również uwzględnić fazy początkowe poszczególnych przebiegów. Wykres zależności fazy początkowej składowych sinusoid od częstotliwości nazywa się widmem fazowym⁶.

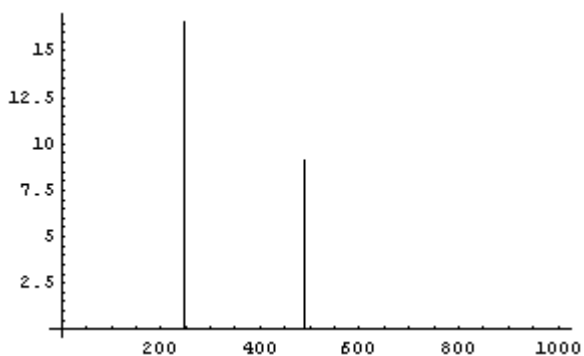
⁵ W literaturze często spotyka się skrót FFT – *Fast Fourier Transform*. Tzw. Szybka Transformata Fouriera jest najczęściej stosowanym algorytmem numerycznym do rozbioru sygnału na składowe harmoniczne.

⁶ Nie należy mylić widma fazowego z wykresami fazowymi, którymi zajmuje się mechanika klasyczna, ani diagramami fazowymi, którymi zajmuje się chemia fizyczna.



Rys. 1.15. Widmo fazowe sygnału z rysunku 1.14.

W ten sposób, zgodnie z twierdzeniem Fouriera, dowolną funkcję okresową można graficznie przedstawić przy pomocy jej widma amplitudowego i fazowego. Rysunek 1.16 przedstawia widmo amplitudowe samogłoski „u” z rysunku 1.13.



Rys. 1.16. Widmo amplitudowe samogłoski „u”

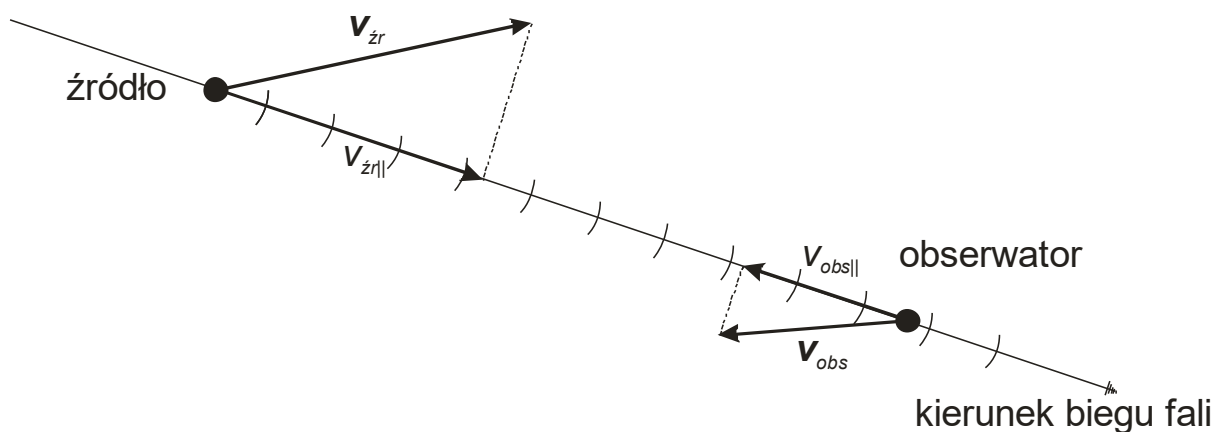
Powyższe widmo nie jest oczywiście wzorcem samogłoski „u”. Częstotliwość podstawowa oraz wzajemny stosunek amplitud składowych harmonicznych zazwyczaj różnią się od siebie, gdy „u” wypowiedzane jest przez różne osoby. Składowe harmoniczne zależą także od stanów emocjonalnych (głos podniesiony, zachrypnięty itp.). Wszystkie te parametry związane z kształtem przebiegu fali głosowej opisują jedną wielowymiarową cechę głosu - barwę.

1.8 Zjawisko Dopplera

Rozważmy źródło fali sinusoidalnej o częstotliwości ν_0 . Przypuśćmy, że zarówno źródło, jak i odbiornik (obserwator) poruszają się względem ośrodka, w którym rozchodzi się fala. Wtedy obserwator stwierdzi, że docierają do niego drgania o częstotliwości danej wzorem:

$$\nu = \nu_0 \frac{c - v_{obs||}}{c - v_{zr||}} \quad (19)$$

We wzorze tym c oznacza prędkość fali mechanicznej, a nie światła! Dla fal elektromagnetycznych zjawisko Dopplera też występuje, ale wzory są inne. $v_{zr||}$ i $v_{obs||}$ są składowymi wektorów prędkości źródła i obserwatora wzdłuż kierunku ruchu fali (rys. 1.17).



Rys. 1.17. Zjawisko Dopplera. W przedstawionym przykładzie wartość $v_{zr||}$ wstawiana do wzoru (19) będzie dodatnia (zwrot składowej zgodny z kierunkiem rozchodzenia się fali), natomiast wartość $v_{obs||}$ jest ujemna bo zwrócona jest przeciwnie do kierunku biegu fali.

Jednym z zastosowań tego zjawiska jest nieinwazyjny pomiar szybkości przepływu krwi w naczyniach lub pomiar szybkości ruchu struktur organizmu. Obiekty, których ruch badamy poruszają się dużo wolniej niż dźwięk, więc zmiana częstotliwości jest niewielka. Jednym ze sposobów jej precyzyjnego pomiaru jest nałożenie drgań o pierwotnej częstotliwości ν_0 na drgania fali odbitej od badanego obiektu. Pojawiają się wtedy dudnienia o częstotliwości $\Delta\nu = |\nu - \nu_0|$, którą łatwo precyzyjnie zmierzyć i na jej podstawie obliczyć poszukiwaną

szybkość, przy pomocy przybliżonego wzoru:
$$\nu = \frac{\Delta\nu}{2\nu_0} c .$$

1.9 Literatura.

1. D. Halliday, R. Resnick, J. Walker: *Podstawy fizyki*, PWN, Warszawa 2003.
2. Praca zbiorowa pod red. F. Jaroszyka: *Biofizyka – podręcznik dla studentów*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2013.
3. G.M. Fichtenholz: *Rachunek różniczkowy i całkowy*, t. III, PWN, Warszawa 2004.
4. A.L. Goldberger i wsp.: PhysioBank, PhysioToolkit, and PhysioNet: Components of a New Research Resource for Complex Physiologic Signals. *Circulation* **101**(23):e215-e220
5. <http://www.physionet.org/physiobank>.

Zagadnienia do kolokwium.

- Zależności łączące ze sobą okres drgań, pulsację i częstotliwość. Jednostka częstotliwości
- Równanie ruchu harmonicznego, wykres zależności położenia punktu poruszającego się ruchem harmonicznym od czasu z zaznaczeniem okresu drgań i amplitudy.
- Częstotliwość drgań swobodnych i częstotliwość rezonansowa
- Co to jest fala akustyczna?
- Co to jest natężenie fali? W jaki sposób zależy ono od amplitudy i częstotliwości?
- Poziom głośności
- [wzór i jednostka]
- Zdefiniuj następujące pojęcia: krzywe Fletchera-Munsona, próg słyszalności, próg bólu. Jaki jest zakres częstotliwości dźwięków słyszalnych dla człowieka?

- Z jakim wrażeniami słuchowymi związane są amplituda, częstotliwość i kształt przebiegu fali dźwiękowej?
- Definicja funkcji okresowej, twierdzenie i wzór Fouriera. Co to jest widmo amplitudowe?
- Co to jest sygnał? Jaką funkcję w procesie rejestracji fali dźwiękowej pełni mikrofon?
- Zjawisko Dopplera.

Czynności i umiejętności eksperymentalne.

Obsługa oscyloskopu. Obserwacja i wyznaczanie okresu oraz częstotliwości przebiegów okresowych: dźwięków instrumentów muzycznych, mowy oraz sygnału EKG. Obserwacja dudnień. Rejestracja sygnałów przy pomocy komputera. Analiza fourierowska sygnałów poprzednio obserwowanych na oscyloskopie. Badanie zależności wrażenia głośności od częstotliwości – wykres Fletchera-Munsona. Pomiar szybkości ruchu metodą dopplerowską. Pokaz zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego w różnych substancjach: wodzie, związkach organicznych, związkach fluoru, odczynnikach deuterowanych i w roślinach. Porównywanie przebiegów w fazie ciekłej i stałej.

Ćwiczenie 2: Rentgenografia.

Przygotowanie teoretyczne.

W 1895 roku niemiecki fizyk Wilhelm Röntgen odkrył promieniowanie X. Niewidzialne promienie, zdolne do przenikania przez ludzkie ciało i pozostawiające swój ślad na kliszy fotograficznej bardzo szybko znalazły praktyczne zastosowanie. Obecnie prawie każda przychodnia lekarska wyposażona jest w aparat rentgenowski, codziennie wykonując przy jego pomocy dziesiątki prześwietleń, co w większości wypadków umożliwia lekarzom prawidłowe postawienie diagnoz. Promienie Röntgena znalazły także liczne zastosowania w badaniu struktury ciał stałych, głównie kryształów.

Promieniowanie rentgenowskie to fale elektromagnetyczne o długości $10^{-12} - 10^{-8}$ m. W widmie fal elektromagnetycznych zajmują miejsce pomiędzy promieniowaniem UV i gamma. W laboratorium promieniowanie X możemy wytwarzać za pomocą lampy rentgenowskiej lub synchrotronu.

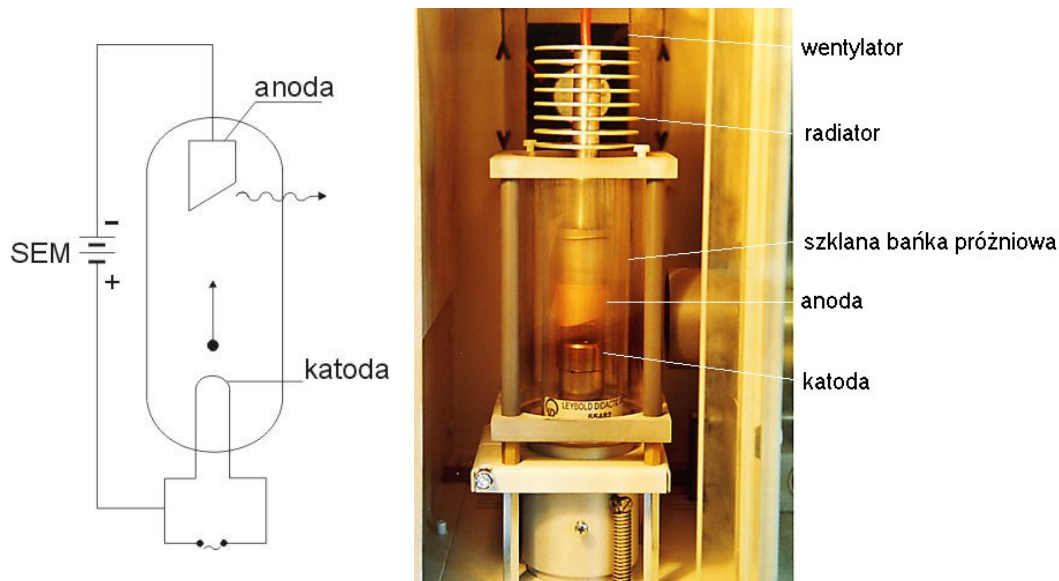
2.1 Lampa rentgenowska.

2.1.1 Budowa i działanie lampy rentgenowskiej

Najbardziej istotnymi elementami lampy rentgenowskiej są dwie elektrody - katoda i anoda. Napięcie pomiędzy nimi jest rzędu kilkudziesięciu kilowoltów. Katoda dodatkowo wchodzi w skład drugiego obwodu, zwanego obwodem żarzenia (rys 2.1). Płynący przez katodę prąd ma stosunkowo duże natężenie (nawet rzędu kilku A), przez co katoda rozgrzana jest do wysokiej temperatury. Energia drgań termicznych atomów katody jest tak duża, że swobodne elektrony (z pasma przewodnictwa – por. ćw. 4) mogą wydostać się poza materiał katody. *Quasi*-swobodne elektrony poruszają się w materiale w pasmie przewodzenia. Nie są one przypisane do jednego atomu lecz do grupy wielu atomów w danym materiale⁷. W wyniku działania pola elektrycznego są one przyspieszane w kierunku anody. Katoda i anoda umieszczone są w szklanej bańce próżniowej, co umożliwia elektronom przemieszczanie się bez strat energii na rozproszenia⁸.

⁷ Pasma przewodzenia to taka „elektronowa strefa Schengen” utworzona przez zewnętrzne powłoki wielu atomów. Dzięki temu elektrony mogą „podróżować” w materiale. Warunkiem przebywania w strefie jest posiadanie przez elektron odpowiednio dużej energii. Elektronów tych nie można jednak nazwać swobodnymi, gdyż nie mogą opuścić materiału, stąd przedrostek *quasi* (prawie).

⁸ Gdyby bańka była wypełniona powietrzem, zderzenia elektronów z atomami spowodowałyby wzrost temperatury, co w szczelnie zamkniętej szklanej bańce spowodowało by wzrost ciśnienia ($p/T = \text{const}$ bo $V = \text{const}$) i w ostateczności prawdopodobnie eksplozję.



Rys. 2.1. Ideowy schemat oraz fotografia lampy rentgenowskiej w naszym aparacie. W naszej lampie możemy uzyskać napięcie anodowe do 35 kV i prąd anodowy do 1mA.

Na drodze pomiędzy elektrodami elektrony zyskują energię kinetyczną równą pracy pola elektrycznego

$$E_k = \frac{m_e v^2}{2} = eU \quad (20)$$

$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ – ładunek elektronu (ładunek elementarny)

$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ - masa spoczynkowa elektronu

v - prędkość elektronu

U – napięcie pomiędzy katodą i anodą (napięcie anodowe)

Elektron to cząstka o bardzo małej masie, stąd energia kinetyczna pojedynczego elektronu stanowi bardzo mały ułamek dżula. Dlatego w praktyce energię elektronów, jak również innych cząstek, podajemy w elektronowoltach. Elektronowolt to energia, jaką nabywa elektron rozpędzony napięciem 1V. Definicja ta jest konsekwencją wzoru (20). Jeżeli zatem w naszej lampie ustawimy napięcie 35 kV, to elektrony dolatujące do anody będą miały energię 35 keV (35 tysięcy elektronowoltów).

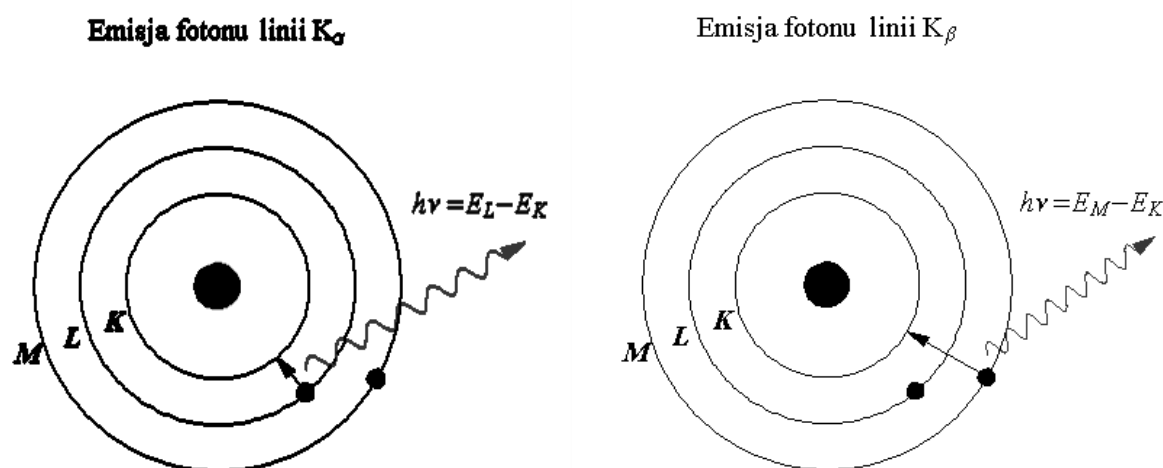
Elektron po dotarciu do anody jest hamowany w jej materiale. Z teorii Maxwella wynika, że ładunek poruszający się ruchem przyspieszonym (hamowanie to przyspieszenie ujemne) staje się źródłem promieniowania elektromagnetycznego. W ten sposób energia kinetyczna elektronu jest po części lub w całości zamieniana na energię powstałego fotonu. W ten sposób w przestrzeni rozchodzi się fala elektromagnetyczna, w tym wypadku promieniowanie X. Wektor elektryczny E tej fali jest równoległy do kierunku hamowania elektronu, zatem promieniowanie hamowania (fala elektromagnetyczna czyli fala poprzeczna) rozchodzi się prostopadle do osi, na której leżą katoda i anoda (rys. 2.1). Elektrony wyhamowane w materiale anody, pod działaniem siły elektromotorycznej (źródła napięcia) płyną obwodem z powrotem do katody. W czasie pracy lampy całość stanowi zamknięty obwód elektryczny.

2.1.2 Widmo promieniowania lampy rentgenowskiej

Widmo promieniowania jest to zależność natężenia promieniowania od długości fali. Widmo promieniowania lampy rentgenowskiej ma dwie składowe: widmo ciągłe oraz widmo liniowe. Widmo ciągłe jest wynikiem hamowania elektronów w materiale anody, natomiast widmo liniowe pochodzi od promieniowania charakterystycznego materiału anody. Mechanizm powstawania promieniowania charakterystycznego jest następujący: Rozpędzony elektron (lub inna cząstka naładowana, jak również foton), jeżeli posiada dostatecznie dużą energię jest zdolny jonizować atomy, tzn. wybijać z ich powłok inne elektrony. Wolne miejsce po wybitym elektronie zajmuje elektron z wyższej powłoki, czemu towarzyszy emisja kwantu promieniowania charakterystycznego o energii równej różnicy energii elektronów na powłokach, pomiędzy którymi nastąpiło przejście. W zależności od tego, z której powłoki został wybit elektron, w widmie charakterystycznym wyróżniamy serie K, L, M itd. W seriach tych występują linie α , β , γ itd., odpowiadające powłokom, z których nastąpił przeskok (rys 2.2). W przypadku wybicia elektronu z powłoki K najbardziej prawdopodobnym jest przeskok elektronu z powłoki L. Na widmie ujawnia się to w postaci pików, który zgodnie z przyjętą powyżej zasadą oznaczamy K_{α} . Powstały w wyniku tego przejścia foton ma energię

$$h\nu = E_L - E_K \quad (21)$$

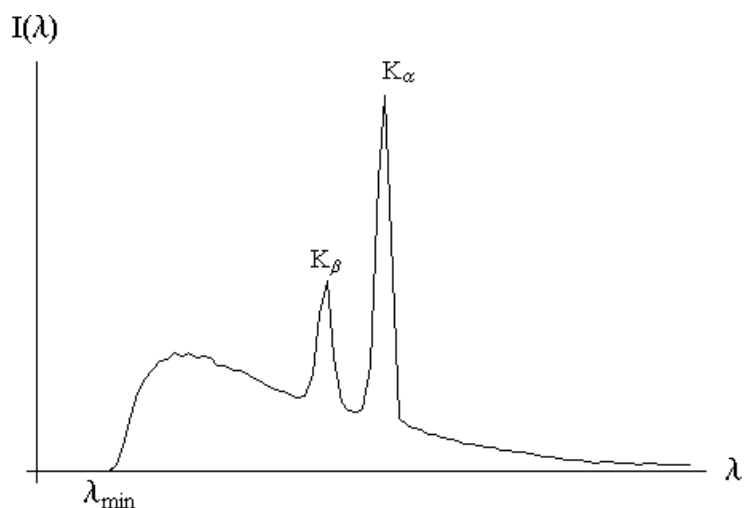
gdzie $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s to stała Plancka, ν częstotliwość promieniowania, a E_K i E_L są to energie elektronu na powłokach K i L.



Rys. 2.2. Powstawanie promieniowania charakterystycznego

Energie wiązania elektronów na powłokach są ściśle określone, zatem energie kwantów promieniowania charakterystycznego także mają pewne ściśle określone wartości i w widmie lampy pojawiają się w postaci wąskich pików. Energie możliwych przejść elektronowych są również charakterystyczne dla danego pierwiastka, stąd promieniowanie powstałe w wyniku tych przejść nazywa się charakterystycznym.

Rysunek 2.3 przedstawia przykładowe widmo lampy rentgenowskiej otrzymane w trakcie zajęć w naszej pracowni. Na tle widma ciągłego widać linie K_{α} oraz K_{β} promieniowania charakterystycznego materiału anody.



Rys. 2.3. Widmo lampy rentgenowskiej

Linia K_α odpowiada promieniowaniu o mniejszej energii (przeskok elektronu tylko o jedną powłokę), czyli o większej długości fali. Z kolei intensywność linii K_α (wysokość piku) jest większa, gdyż prawdopodobieństwo przeskoku elektronu na powłokę K z powłoki L jest większe niż z powłoki M, stąd ilość fotonów powstałych w wyniku przejścia K_α będzie większa.

Natężenie promieniowania zwiększa się wraz ze wzrostem napięcia anodowego oraz ze wzrostem natężenia prądu anodowego. Zależność ta dana jest wzorem

$$I = CZ iU^2 \quad (22)$$

- I – natężenie promieniowania
- C – stała
- Z – liczba atomowa materiału anody
- i – natężenie prądu anodowego
- U – napięcie anodowe

2.1.3 Krótkofalowa granica widma promieniowania.

Widma rentgenowskie charakteryzują się istnieniem pewnego progu długości fal, określanego jako krótkofalowa granica widma λ_{\min} , poniżej którego natężenie promieniowania jest równe zero (rys. 2.3). Oznacza to, że nie powstają żadne fotony o energii większej od pewnej wartości progowej E_{\max}

$$E_{\max} = h \nu_{\max} = h \frac{c}{\lambda_{\min}} \quad (23)$$

$c \approx 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ - prędkość światła w próżni.

Efekt ten można wyjaśnić w oparciu o korpuskularną naturę promieniowania. Elektron rozpędzony w polu elektrycznym nabywa energię kinetyczną zdefiniowaną wzorem (20).

W wyniku hamowania w materiale anody energia ta zamienia się po części na energię $h\nu$ powstałego kwantu promieniowania. Najczęściej jednak, zanim elektron zostanie całkowicie wyhamowany, przebywa w materiale anody pewną drogę, tracąc w wyniku oddziaływań z atomami część swojej energii. Energia ta przekazywana jest atomom wprawiając je w drgania

termiczne i rozchodzi się w materiale anody w postaci ciepła Q . Bilans energetyczny tej reakcji można zapisać w postaci

$$eU = h\nu + Q \quad (24)$$

Największą częstotliwość, czyli najmniejszą długość fali foton zyskuje wtedy, gdy elektron zostaje wyhamowany od razu i cała jego energia kinetyczna zostaje zamieniona na energię fotonu ($Q = 0$). Wtedy

$$eU = h\nu_{\max} = h \frac{c}{\lambda_{\min}} \quad (25)$$

Ze wzoru (25) można wyznaczyć krótkofalową granicę widma promieniowania jako

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{1}{U} \quad (26)$$

Minimalna długość fali jest odwrotnie proporcjonalna do napięcia pomiędzy elektrodami, zatem ze wzrostem napięcia granica krótkofalowa przesuwa się w kierunku fal krótszych.

Należy zaznaczyć, że zaledwie 1% energii elektronów zamienia się na promieniowanie rentgenowskie. Pozostałe 99% zgodnie ze wzorem (24) powoduje jedynie rozgrzanie anody, przez co musi ona być intensywnie chłodzona. W przeciwnym wypadku bardzo szybko nastąpiłoby jej uszkodzenie. Anoda musi być zatem wykonana z materiału charakteryzującego się wysoką temperaturą topnienia oraz dobrym przewodnictwem cieplnym. Oprócz tego w lampach rentgenowskich stosowane są także urządzenia odprowadzające ciepło anody. Mogą to być np. układy złożone z radiatora wykonanego z materiału o dobrym przewodnictwie cieplnym, który przymocowany do anody odprowadza z niej ciepło, oraz wentylatora, chłodzącego radiator. Taki układ chłodzący zastosowano w naszej lampie rentgenowskiej⁹ przedstawionej na fotografii (rys. 2.1)

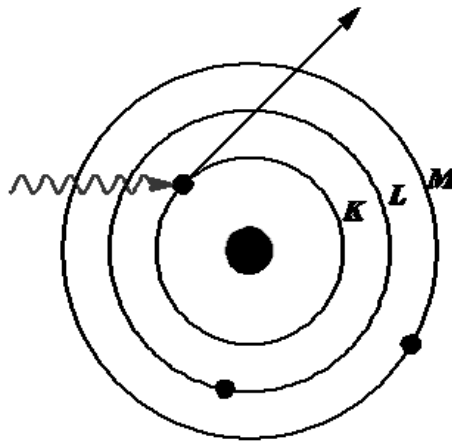
2.2 Oddziaływanie kwantów promieniowania z materią.

Wysokoenergetyczne fotony w trakcie przejścia przez materię (a jest nią także powietrze) mogą powodować w niej szereg zjawisk. Fotony promieniowania X oraz γ mogą również rozpraszać się sprężysto lub niesprężysto na elektronach oraz wybijać inne elektrony z atomów. W ten sposób powstają jony, stąd promieniowanie zdolne do jonizacji atomów nazywamy jonizującym. Promieniowanie γ o bardzo dużej energii (rzędu MeV – megaelektronowoltów) może wywołać także dodatkowe efekty, takie jak np. zjawisko tworzenia par elektron-pozyton lub reakcje fotojądrowe. Spośród wszystkich tych zjawisk omówimy tylko te, których skutki będziemy mogli pośrednio zaobserwować w naszym aparacie rentgenowskim. Są to zjawisko fotoelektryczne oraz zjawiska rozpraszania Comptona oraz Rayleigha.

2.2.1 Zjawisko fotoelektryczne.

Fotony mogą oddziaływać z elektronami znajdującymi się na powłokach atomowych (lub w pasmach energetycznych w kryształach). Jeżeli energia padającego fotonu jest większa od energii wiązania elektronu na danej powłoce, to foton może przekazać całą swoją energię elektronowi, który w wyniku tego zostaje wyrzucony poza atom (jonizacja) lub kryształ. Zjawisko o takim przebiegu nazywa się zjawiskiem fotoelektrycznym. Nadwyżkę energii fotonu elektron zyskuje w formie energii kinetycznej. Wyrzuty elektron, zwany fotoelektronem, najczęściej pochodzi z powłoki K.

⁹ ..i w większości procesorów komputerowych.

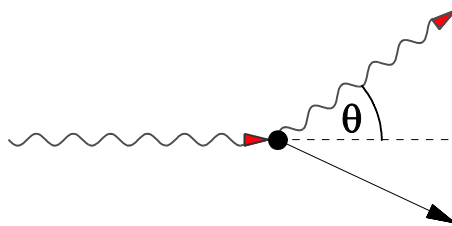


Rys. 2.4. Zjawisko fotoelektryczne

Konsekwencje tego zdarzenia są takie same jak w omówionym wcześniej zjawisku „elektroelektrycznym”, którego przyczyną były rozpędzone elektrony dokonujące jonizacji atomów anody. Wolne miejsce po elektronie wybitym z wewnętrznej powłoki atomu zapelni elektron z powłoki wyższej, czemu towarzyszyć będzie emisja kwantu promieniowania charakterystycznego o energii równej różnicy energii wiązania elektronu na powłokach, pomiędzy którymi nastąpiło przejście.

2.2.2 Zjawisko Comptona.

Zjawisko Comptona może wystąpić w materiale, w którym znajdują się tzw. *quasi*-swobodne elektrony. Materiałem takim są metale, np. ołów, w którym zjawisko Comptona zachodzi szczególnie wydajnie, co jest jednym z powodów stosowania go do ochrony przed promieniowaniem. Foton oddziałując z jednym z takich elektronów przekazuje mu część swojej energii, sam natomiast rozprasza się pod pewnym kątem podążając dalej w innym kierunku.



Rys. 2.5. Zjawisko Comptona

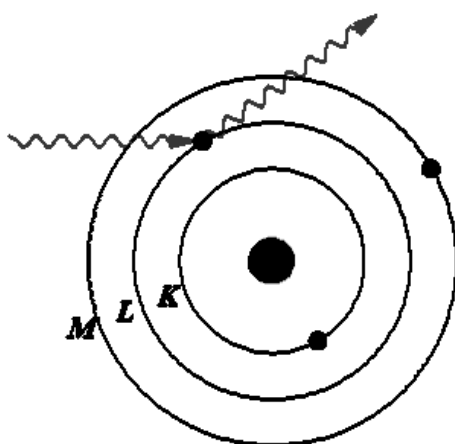
Energia fotonu maleje, zatem długość odpowiadającej mu fali wzrasta. Ubytek energii fotonu i tym samym wydłużenie jego długości fali zależy od kąta pomiędzy kierunkiem promieniowania padającego i rozproszonego. Przyrost $\Delta\lambda$ długości fali fotonu dany jest wzorem

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta) \quad (27)$$

θ - kąt pomiędzy kierunkiem promieniowania padającego i rozproszonego.

2.2.3 Zjawisko Rayleigha

Jeżeli foton nie posiada wystarczającej energii do tego aby wybić elektron, to może rozproszyć się na nim sprężysto. Oznacza to, że foton nie traci swojej energii na koszt elektronu, jednak podobnie jak w zjawisku Comptona zmienia swój kierunek propagacji.



Rys. 2.6. Zjawisko Rayleigha

Zjawisko sprężystego rozpraszania fotonów na atomach odgrywa istotną rolę w badaniu struktury kryształów z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego, o czym będzie mowa w dalszej części.

2.3 Przechodzenie promieniowania przez materię.

2.3.1 Przekrój czynny i przenikliwość promieniowania

Nie każdy foton przechodzący przez warstwę materiału spowoduje wymienione wcześniej efekty oddziaływania. Zależy to od grubości materiału oraz prawdopodobieństwa zajścia danego zjawiska. W fizyce posługujemy się pojęciem przekroju czynnego, którego jednostką jest barn ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$). Definicja sugeruje, że barn jest jednostką powierzchni¹⁰. Jest to konsekwencja zastosowania analogii ze zderzającymi się kulami, np. bilardowymi. Prawdopodobieństwo ich zderzenia się jest proporcjonalne do sumy ich przekrojów poprzecznych. Atomy, jądra atomowe i nukleony na schematycznych rysunkach przedstawiamy jako kulki, jednak nie możemy tej analogii stosować zbyt dosłownie. Prawdopodobieństwo oddziaływania promieniowania i cząstek jonizujących z atomami i jądrami zależy przede wszystkim od liczby atomowej materiału oraz od energii padających cząstek. Dla zjawiska fotoelektrycznego przekrój czynny κ_f jest proporcjonalny do piątej potęgi liczby atomowej Z materiału i odwrotnie proporcjonalny¹¹ do trzeciej potęgi energii E promieniowania

¹⁰ W skali atomowej jest to dość duża jednostka – stąd nazwa (ang. *barn* – stodoła).

¹¹ Symbol \propto we wzorze (28) czytamy: „jest proporcjonalne”.

$$\kappa_f \propto \frac{Z^5}{E^3} \quad (28)$$

W zjawisku Comptona zależność ta przyjmuje postać

$$\kappa_c \propto Z \quad (29)$$

Ze wzorów (28) i (29) wynika, że ze wzrostem liczby atomowej materiału przekrój czynny wzrasta. Zatem im większa jest liczba atomowa materiału, tym bardziej będzie on pochłaniać i rozpraszać promieniowanie. Całkowita absorpcja promieniowania w prześwietlanym obiekcie rośnie również wraz ze wzrostem grubości tego obiektu. Jeżeli zatem na drodze wiązki promieniowania padającej na kliszę fotograficzną znajdzie się ciało zbudowane z materii o różnej gęstości, lub różnej grubości, to na zdjęciu zaobserwujemy kontrasty. Wiązka przechodząca przez lżejszy lub cięższy materiał zostanie w mniejszym stopniu pochłonięta i rozproszona, w wyniku czego zaczerni kliszę bardziej niż wiązka przechodząca przez materiał gęstszy lub grubszy. W ciele ludzkim w skład tkanki miękkiej wchodzi głównie pierwiastki takie jak wodór ($Z=1$), węgiel ($Z=6$), azot ($Z=7$) i tlen ($Z=8$), natomiast tkanka kostna zbudowana jest głównie z wapnia ($Z=20$). Te kontrasty gęstości umożliwiają lekarzom oglądanie szkieletu żywego pacjenta, wykrywanie ciał obcych oraz niektórych zmian nowotworowych, które cechuje odmienna gęstość w stosunku do otaczającej je tkanki. Na zdjęciu rentgenowskim kości będą jaśniejsze, ponieważ z uwagi na większą gęstość absorbenta w tych miejscach na kliszę rentgenowską pada mniej fotonów, powodując jej mniejsze zaczernienie.

Generalnie wraz ze wzrostem energii promieniowania jego absorpcja w materiale maleje¹² (28), zatem przy większej grubości obiektu trzeba zastosować wiązkę promieniowania o większej energii, co w lampie rentgenowskiej uzyskamy przy większym napięciu anodowym. W aparatach rentgenowskich stosowanych do prześwietleń pacjentów można zazwyczaj uzyskać napięcie anodowe do 300 kV. To, ile fotonów przeniknie przez dany obiekt, zależy od natężenia wiązki padającej na ten obiekt, jednak szczególne znaczenie ma w tym wypadku również przenikliwość promieniowania, która rośnie wraz z jego energią.

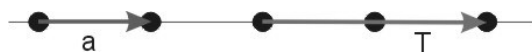
2.4 Krystalografia rentgenowska.

Promienie Röntgena odgrywają obecnie istotną rolę w krystalografii. Przenikliwość promieni X i ich długość fali porównywalna z odległościami międzyatomowymi w ciele stałym sprawiają, że dzięki falowej naturze promieniowania możemy się bardzo wiele dowiedzieć o wewnętrznej budowie ciał krystalicznych.

2.4.1 Budowa kryształów

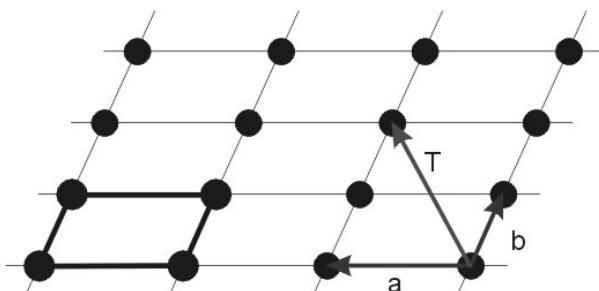
Wszystkie ciała możemy podzielić na krystaliczne i amorficzne. W ciałach amorficznych rozmieszczenie atomów nie jest określone żadną regułą. W kryształach natomiast atomy tworzą uporządkowaną strukturę, tzw. sieć krystaliczną. Model najprostszej, jednowymiarowej sieci krystalicznej możemy stworzyć z koralików nawleczonych na nitkę. Na napiętej nitce umieszczamy koraliki w jednakowych odległościach. Nitka to w tym wypadku tzw. **prosta sieciowa**. Punkty, w których znajdują się środki koralików, to **węzły sieci**. Odległości pomiędzy sąsiednimi węzłami nazywamy **okresem identyczności wzdłuż prostej sieciowej**, a wyimaginowany wektor łączący dwa sąsiednie węzły **wektorem sieciowym**. Kolejne węzły sieci możemy otrzymać poprzez całkowitą translację o wektor sieciowy, budując w ten sposób naszą sieć w nieskończoność (rys. 2.7).

¹² Wyjątek stanowią okolice krawędzi absorpcji. Zainteresowanych odsyłam do ćwiczenia nr 5.



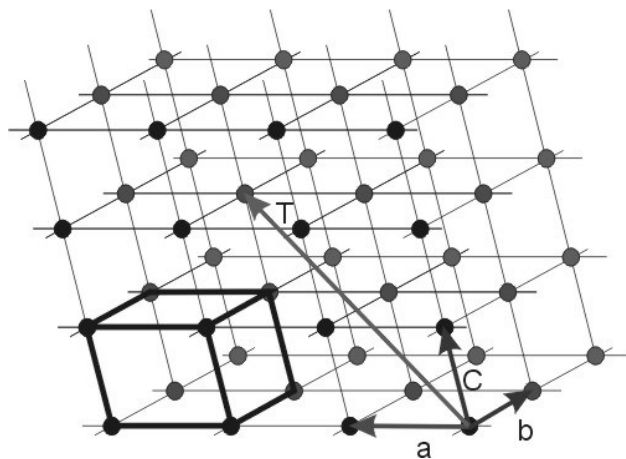
Rys. 2.7. Jednowymiarowa sieć krystaliczna. Wektor translacji $T=2a$, gdzie a jest wektorem sieciowym

Analogiczną sytuację mamy w przypadku sieci dwu lub trójwymiarowej. Przez każdy węzeł przechodzą odpowiednio dwie lub trzy proste sieciowe, a położenie atomów możemy opisać przy pomocy dwóch lub trzech wektorów sieciowych. Wektory sieciowe tworzą **bazę wektorową**. W oparciu o tą bazę możemy określić położenie dowolnego atomu względem przyjętego punktu odniesienia (rys 2.8, 2.9).



Rys. 2.8. Sieć dwuwymiarowa. Wektor translacji przedstawiony na rysunku $T=1a+2b$. Węzeł otrzymany w wyniku tej translacji w bazie wektorów a i b ma współrzędne (1,2). Model takiej sieci badamy laserem w ćwiczeniu nr 3.

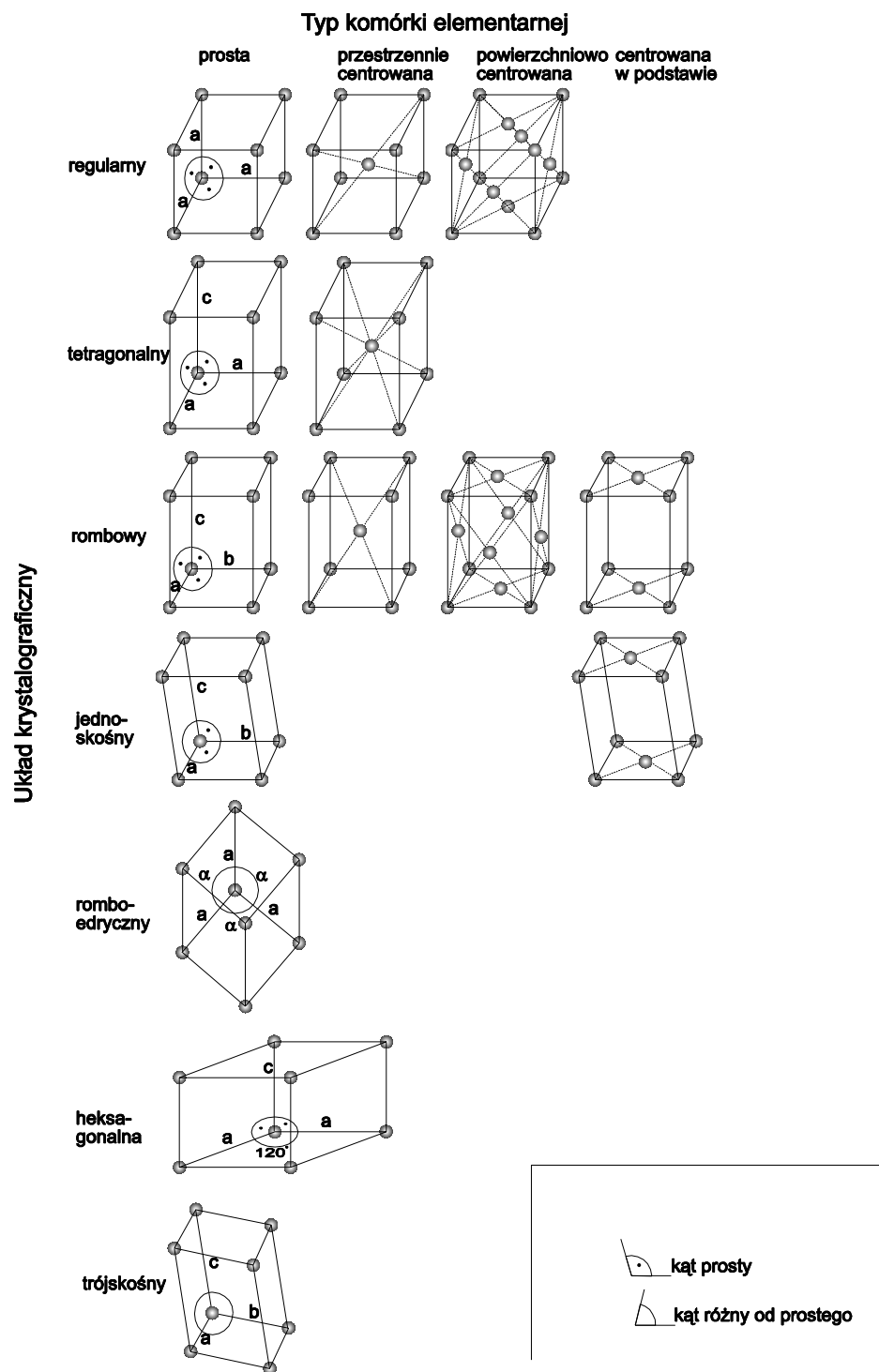
Sieć trójwymiarowa odzwierciedla rzeczywistą strukturę kryształu. Strukturę taką można zbudować łącząc ze sobą identyczne równoległościany. Najmniejszy taki równoległoscian, jaki można wyodrębnić w sieci krystalicznej nazywa się **komórką elementarną**.



Rys. 2.9. Sieć trójwymiarowa odzwierciedla strukturę kryształu. Na rysunku wektor translacji $T=2a+1b+2c$. Współrzędne atomu w bazie wektorowej (a,b,c) to (2,1,2). Najmniejszy równoległoscian, jaki można wyodrębnić w tej strukturze nazywa się komórką elementarną.

Komórka elementarna to inaczej równoległoscian rozpięty na wektorach sieciowych. Dla sieci dwuwymiarowej będzie to równoległobok, dla jednowymiarowej - odcinek. W trójwymiarowej sieci krystalicznej możemy wyróżnić także płaszczyzny krystaliczne, wyznaczone przez węzły sieci leżące w jednej płaszczyźnie. W rzeczywistych kryształach wyróżniamy 14 możliwych rodzajów komórek elementarnych i tym samym 14 różnych rodzajów sieci krystalicznych.

Sieci te nazywane są sieciami Bravais'go (rys. 2.10). Węzłami sieci mogą być również cząsteczki.



Rys. 2.10. Sieci Bravais'go¹³

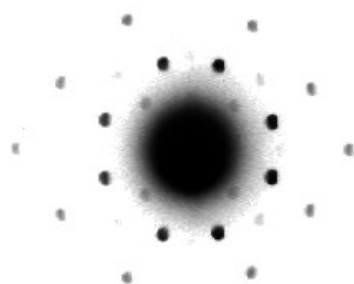
¹³ Typy komórek elementarnych nie obowiązują do kolokwium

2.4.2 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w sieci krystalicznej

Jak już wspomniano wcześniej, kluczową rolę w metodach badań kryształów odgrywa zjawisko Rayleigha, polegające na sprężystym rozproszeniu fotonów na elektronach. Fotony te mogą rozpraszać się we wszystkich kierunkach, dlatego dla ciał izotropowych w rozkładzie natężenia promieniowania rozproszonego nie ma żadnych wyróżnionych kierunków. W kryształach natomiast, ze względu na jego uporządkowaną budowę oraz na falowe własności promieniowania, w rozkładzie promieniowania rozproszonego zaobserwujemy efekty interferencyjne, polegające na wzmacnianiu się promieniowania dla pewnych ściśle określonych kątów rozproszenia.

2.4.2.1 Obrazy Lauego

Odległości międzyatomowe w kryształach są porównywalne z długościami fal promieniowania rentgenowskiego. Biorąc pod uwagę uporządkowaną budowę wewnętrzną kryształu, może on pełnić w tej sytuacji rolę siatki dyfrakcyjnej. Wzmocnienie promieniowania rozproszonego na atomach sieci krystalicznej nastąpi dla pewnych ściśle określonych kątów. Jeżeli za kryształem, na który pada wiązka promieniowania rentgenowskiego, umieścimy kliszę fotograficzną, to po pewnym czasie naświetlania w miejscach, gdzie występuje wzmocnienie promieniowania rozproszonego pojawią się zaczerwienienia – tzw. refleksy dyfrakcyjne. Doświadczenie to po raz pierwszy przeprowadził Max von Laue w 1912 roku, stąd obraz otrzymany w ten sposób nazywa się obrazem Lauego lub lauegramem.



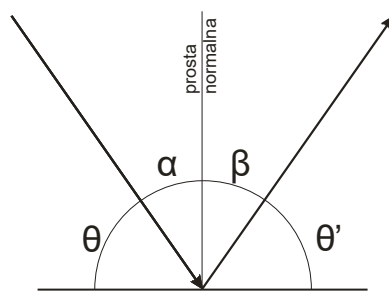
Rys. 2.11. Lauegram kryształu fluorku litu otrzymany w trakcie zajęć laboratoryjnych w naszej pracowni.

Kierunki, przy których fale rozproszone wzmacniają się, zależą od rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej, co uwarunkowane jest budową komórki elementarnej. Na podstawie lauegramu możliwe jest zatem przyporządkowanie komórki elementarnej badanego kryształu do jednego z typów komórek elementarnych sieci Bravais'ego. Rozmieszczenie refleksów w lauegramie opisują równania Lauego, zamieszczone w dodatku na końcu skryptu.¹⁴

2.4.2.2 Równanie Bragga

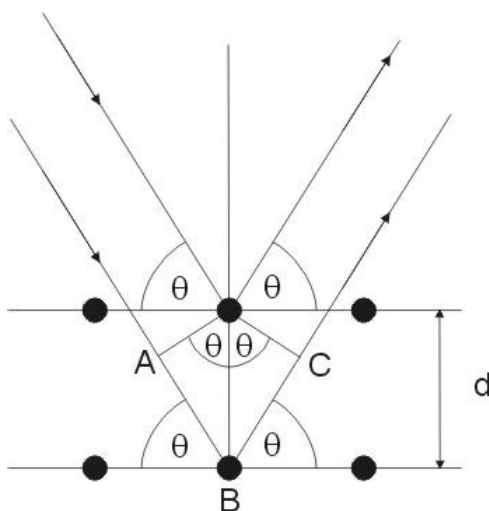
Punktem wyjścia dla rozważań Bragga było odbicie promieni światła widzialnego od powierzchni zwierciadła. Kąt odbicia światła β jest równy kątowi padania α , a promień padający, promień odbity i prostopadła do płaszczyzny prosta przechodząca przez punkt odbicia (tzw. normalna) leżą w jednej płaszczyźnie. W rentgenografii zamiast kątów padania i odbicia rozważa się ich uzupełnienia do kąta prostego, θ i θ' . Skoro $\alpha = \beta$ to i $\theta = \theta'$.

¹⁴ Równania Lauego nie obowiązują do kolokwium. Szczegółowy opis równań Lauego znajduje się w dodatku na końcu skryptu.



Rys. 2.12. Odbicie promieni świetlnych od płaszczyzny.

Promienie rentgenowskie są dużo bardziej przenikliwe od światła widzialnego, przez co mogą one wnikać w głąb kryształu i odbijać się także od wewnętrznych płaszczyzn krystalicznych. Interferencja promieniowania rozproszonego nastąpi wtedy, gdy różnica dróg promieni rozproszonych na poszczególnych płaszczyznach kryształu będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali użytego promieniowania.



Rys. 2.13. Odbicie promieniowania rentgenowskiego od płaszczyzn kryształu

Różnica dróg sąsiednich promieni na rysunku 2.13 wynosi $AB + BC$. Wzmocnienie interferencyjne nastąpi wtedy, gdy różnica ta będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali. Ponieważ $AB = BC = d \sin \theta$, z geometrycznych zależności otrzymujemy warunek Bragga

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (30)$$

d – odległość pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami sieciowymi w kryształach

θ - kąt padania/odbicia

λ - długość fali promieniowania

n – rząd widma (liczba całkowita)

Promieniowanie rentgenowskie nie odbija się w sensie dosłownym. Fotony rozpraszają się na atomach sprężyste we wszystkich kierunkach, jednak przy zadanej długości fali i kącie padania promieniowania wzmocnienie interferencyjne nastąpi tylko dla pewnych ściśle określonych kątów odbicia. Jednym z nich jest kąt padania promieniowania, co zostało pokazane na rysunku 2.13. Równanie Bragga jest szczególnym przypadkiem równań Lauego.

2.5 Literatura.

1. B. Dziunikowski, S. J. Kalita : *Ćwiczenia laboratoryjne z jądrowych metod pomiarowych*, Wydawnictwa AGH, Kraków 1995.
2. Praca zbiorowa p. red. Feliksa Jaroszyka : *Biofizyka – podręcznik dla studentów*, PZWL, Warszawa 2001.
3. Z. Bojarski, M. Gila, K. Stróż, M. Surowiec : *Krystalografia*, PWN, Warszawa 1996.

Przygotowanie teoretyczne.

1. Narysuj schemat lampy rentgenowskiej z zaznaczeniem jej najistotniejszych elementów (katoda, anoda, bańka próżniowa, źródło napięcia, radiator i wentylator). Wyjaśnij jaką funkcję pełni każdy z tych elementów.
2. Narysuj widmo promieniowania lampy rentgenowskiej z zaznaczeniem najistotniejszych fragmentów widma (granica krótkofalowa, linie charakterystyczne K- α i K- β). Wyprowadź wzór na granicę krótkofalową wraz z uzasadnieniem poszczególnych przekształceń oraz wyjaśnij, dlaczego nie powstają fotony o długości fali krótszej od λ_{\min} .
3. Wyjaśnij pojęcie przekroju czynnego oraz podaj zależność przekroju czynnego dla zjawiska fotoelektrycznego oraz zjawiska Comptona. Od czego zależy to, ile fotonów z wiązki padającej na dany obiekt przeniknie przez niego? Wyjaśnij, w jaki sposób dzięki rentgenografii możemy oglądać szkielet żywego człowieka.
4. Wyjaśnij zjawisko Comptona oraz zjawisko Rayleigha.
5. Narysuj (z pamięci) rysunek 2.13 W oparciu o ten rysunek wyprowadź wzór Bragga wraz z uzasadnieniem poszczególnych przekształceń.
6. Narysuj (z pamięci) rysunek 2.8. wyjaśnij pojęcia: węzły sieci, wektory sieciowe, baza wektorowa, komórka elementarna. Oznacz to wszystko na rysunku.

UWAGA: Na ćwiczeniu nr 2. proszę mieć ze sobą fartuch ochronny.

Czynności i umiejętności eksperymentalne.

Wykonanie lauegramu monokryształu otrzymanego od asystenta: zestawienie układu eksperymentalnego, ustawienie parametrów pracy lampy rentgenowskiej, naświetlanie, wywoływanie zdjęcia, obserwacja elementów symetrii uzyskanego obrazu. Porównanie lauegramów kryształów o różnej strukturze. Obserwacja prześwietlenia różnych obiektów na ekranie fluorescencyjnym. Zależność obrazu od parametrów pracy lampy rentgenowskiej. Rejestracja widma promieniowania lampy z wykorzystaniem licznika okienkowego i monokryształu NaCl dla różnych napięć anodowych. Wyznaczanie krótkofalowej granicy widma i obliczanie odległości międzypłaszczyznowych w kryształach. Identyfikacja materiału anody na podstawie położenia linii promieniowania charakterystycznego (wprowadzenie do analizy fluorescencyjnej). Obserwacja widma Debye'a-Scherrera preparatu proszkowego.

Ćwiczenie 3: Falowe własności światła.

Przygotowanie teoretyczne.

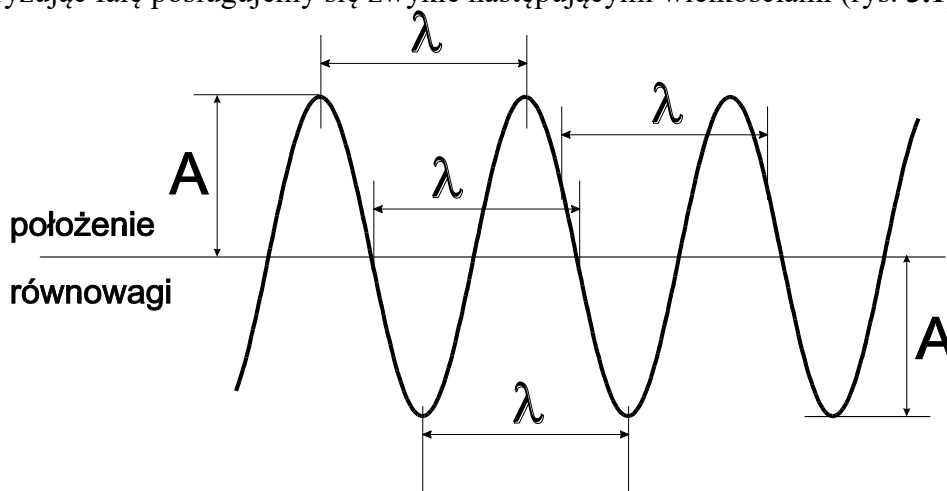
3.1 Podstawowe pojęcia.

Fala to rozchodzenie się zmian wielkości fizycznej w przestrzeni.

Światło i dźwięk są drganiami, które rozchodzą się w postaci fal, ale ich rodzaj jest zupełnie inny. Dźwięk powstaje w wyniku drgań jakiegoś obiektu materialnego (struny, powietrza) i rozchodzi się jedynie w ośrodkach materialnych (w próżni dźwięk nie istnieje).

Źródłem światła może być drgający ładunek elektryczny. Skutkiem jego ruchu jest powstanie wzajemnie indukujących się pól: elektrycznego i magnetycznego. Światło widzialne jest więc falą elektromagnetyczną i stanowi niewielki fragment widma elektromagnetycznego. Światło może przechodzić przez ośrodki materialne, lecz ich obecność nie jest konieczna, może ono także poruszać się w próżni.

Charakteryzując falę posługujemy się zwykle następującymi wielkościami (rys. 3.1):



Rys. 3.1. Niektóre wielkości charakteryzujące falę: długość λ , amplituda A .

Długość fali (λ) – odległość między dwoma punktami będącymi w tej samej fazie drgań np. między dwoma kolejnymi wierzchołkami.

Amplituda (A) – maksymalne wychylenie z położenia równowagi.

Częstotliwość (ν) – liczba pełnych drgań w jednostce czasu. Jednostką częstotliwości w układzie SI jest herc (Hz) odpowiadający jednemu drganiu na sekundę.

Podział fal elektromagnetycznych według częstotliwości przedstawia tabela 1. Częstotliwość fal świetlnych wynosi $4,3 \cdot 10^{14} - 7 \cdot 10^{14}$ Hz. Najniższe częstotliwości z zakresu widzialnego odbieramy jako czerwień, a najwyższe jako fiolet.

Okres (T) – czas potrzebny do wykonania jednego pełnego drgania (odwrotność częstotliwości).

Prędkość fazowa fali (ν) - prędkość, z jaką punkt o ustalonej fazie drgań (np. punkt maksymalnego wychylenia) mija wybrany punkt w przestrzeni.

$$\nu = \lambda \cdot \nu \quad (1)$$

Wszystkie fale elektromagnetyczne, a więc i światło, poruszają się w próżni ze stałą prędkością równą prawie 300 000 km/s. Z równania (1) wynika również, że im większa częstotliwość, tym mniejsza jest długość fali.

Średnia prędkość światła w ośrodkach materialnych jest nieco mniejsza od prędkości światła w próżni (oznaczanej literką c) i zależy od rodzaju ośrodka. W wodzie światło rozchodzi się z

prędkością równą $0,75c$, w szkle około $0,67c$, w diamencie $0,41c$. Używając specjalnie spreparowanego ośrodka można w nim przetrzymać światło w zasadzie dowolnie długo – w 2008 roku uzyskano spowolnienie światła do prędkości $0,2 \text{ mm/s}$!

Natężenie fali (I) - ilość energii przepływająca przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu. Dla fali o ustalonej częstotliwości jest ono proporcjonalne do kwadratu amplitudy.

$$I \propto A^2$$

Tabela 1. Fale elektromagnetyczne.

Nazwa fal	Zastosowanie	Częstotliwość	Długość w próżni
Fale radiowe	radiofonia, telefony komórkowe	100 kHz - 1GHz	3 km – 30 cm
Mikrofale	radar, kuchenka	1GHz - 1THz	30 cm - 0,3 mm
Podczerwień	pilot TV, wzrok kota	10^{12} - $4 \cdot 10^{14}$ Hz	0,3 mm - 0,7 μm
Zakres widzialny	na każdym kroku	$4,3 \cdot 10^{14}$ - $7 \cdot 10^{14}$ Hz	700 nm – 430 nm
Ultrafiolet	opalenie, tester banknotów	$7 \cdot 10^{14}$ - 10^{17} Hz	430 nm – 3 nm
Promieniowanie rentgenowskie	diagnostyka medyczna, krystalografia	10^{16} - 10^{20} Hz	30 nm-3 pm
Promieniowanie γ	procesy jądrowe, radioterapia, promieniowanie kosmiczne	10^{17} – 10^{21} Hz	3 nm - 0,1 pm

Podział fal:

Ze względu na kierunek drgań fale dzielimy na poprzeczne i podłużne.

Fala poprzeczna – fala, w której drgania zachodzą w kierunku prostopadłym do kierunku jej rozchodzenia się. Światło jest układem fal poprzecznych. W fali elektromagnetycznej pole elektryczne (**E**) i magnetyczne (**B**) są prostopadłe do siebie i oczywiście do kierunku rozchodzenia się fali. Płaszczyzna równoległa do drgającego pola elektrycznego nazywa się płaszczyzną polaryzacji.

Fala podłużna – fala, w której drgania zachodzą w kierunku jej propagacji. Fale głosowe są falami podłużnymi.

Ze względu na sposób propagacji fale dzielimy na płaskie i kuliste.

Fala płaska – fala, której punkty będące w tej samej fazie drgań leżą na jednej płaszczyźnie. Amplituda, a więc i natężenie, nie ulegają zmianie. Światło laserowe można uważać za falę płaską.

Fala kulista – fala, której punkty będące w tej samej fazie drgań tworzą sferę. Natężenie maleje proporcjonalnie do odwrotności kwadratu odległości od źródła punktowego.

$$I \propto \frac{1}{r^2}$$

Wymienione szczególne przypadki fal nie wyczerpują wszystkich możliwości, np. fale na głębokiej wodzie nie są ani podłużne ani poprzeczne.

Światło wykazuje własności korpuskularne i falowe.

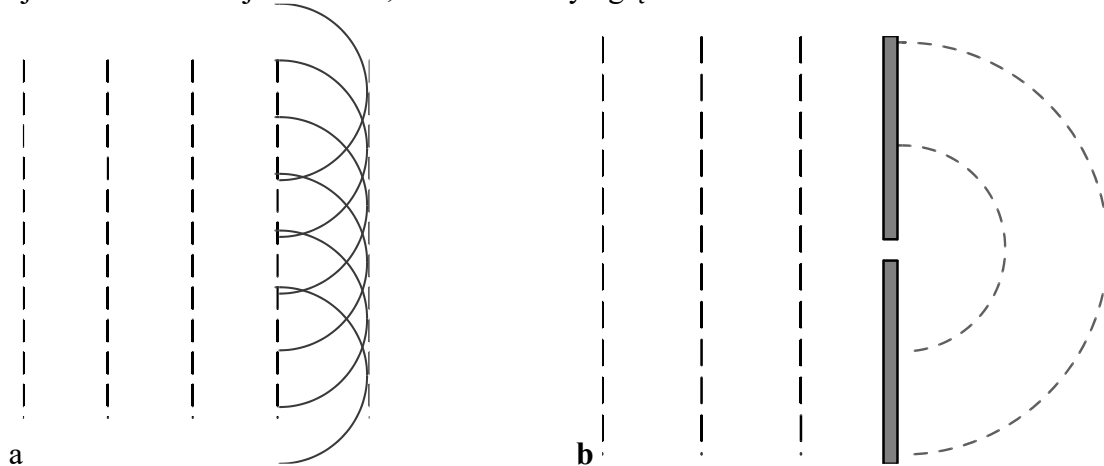
Przejawami korpuskularnych właściwości promieniowania elektromagnetycznego są absorpcja i emisja promieniowania przez atomy i cząsteczki (omawiane w ćwiczeniu 6, str.73), zjawisko Comptona i zjawisko fotoelektryczne (poznajemy je w ćwiczeniu 2, str. 20).

Za falowymi własnościami światła przemawiają:

- załamanie (zob. ćwiczenie 6)
- ugięcie (dyfrakcja)
- interferencja
- polaryzacja

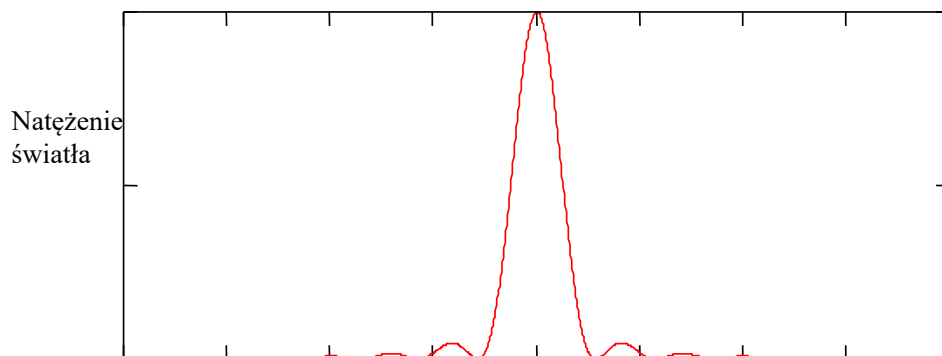
3.2 Zasada Huygensa.

Gdy fala napotyka nieprzeźroczystą przeszkodę lub szczelinę, następuje jej ugięcie. Zgodnie z **zasadą Huygensa** [hojhensa] dowolny punkt ośrodka w którym rozchodzi się fala można uważać za źródło fali kulistej (rys. 3.2.). Zasada pozwala konstruować powierzchnie falowe w zjawiskach takich jak odbicie, załamanie czy ugięcie.



Rys. 3.2. Konstrukcja Huygensa **a.)** dla czoła fali płaskiej, **b.)** powstawanie fali kulistej podczas przejścia fali płaskiej przez bardzo mały (w porównaniu z długością fali) otwór.

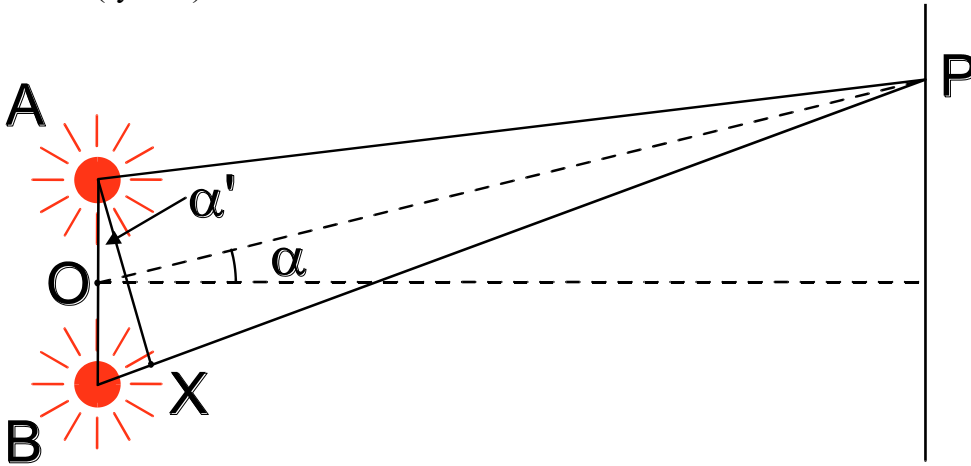
Gdy światło przechodzi przez wąską szczelinę, to granica między jasnym, a ciemnym obszarem ulega rozmyciu. Widoczny jest jasny prostokąt, który łagodnie przechodzi w obszar ciemny. Przesuwając detektorem wzdłuż ekranu (w kierunku prostopadłym do szczeliny) można rejestrować zmiany natężenia światła przedstawione na rysunku 3.3. Widoczne po bokach małe wzniesienia związane są ze zjawiskiem interferencji.



Rys. 3.3. Rozkład natężenia światła przechodzącego przez wąską szczelinę.

3.3 Interferencja

jest to wynik nałożenia się kilku fal o tej samej długości. Fale mogą się wzmacniać lub znosić. Rozważmy dwa punktowe źródła światła A i B znajdujące się w odległości d . Są to źródła spójne, tzn. wysyłane przez nie fale mają tę samą częstotliwość i fazę początkową. Zajmujemy się obrazem na odległym ekranie umieszczonym tak, aby obydwie źródła były odeń tak samo daleko (rys.3.4).



Rys. 3.4. Ilustracja do wyprowadzenia wzoru na położenie maksimów i minimów interferencyjnych w doświadczeniu Younga.

Badamy sytuację w punkcie P. Punkt X jest tak wybrany, aby $AP=PX$. Odcinek BX stanowi różnicę dróg optycznych dla fal z obu źródeł do punktu P. Maksymalne wzmocnienie jest wtedy, gdy spotykają się fale w tej samej fazie, a więc wtedy, gdy BX jest całkowitą wielokrotnością długości fali:

$$BX = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Natomiast największe wygaszenie ma miejsce, gdy fale w punkcie spotkania mają fazy różniące się o 180° (π radianów w mierze łukowej). Tak jest, gdy drogi optyczne różnią się o całkowitą wielokrotność długości fali i jeszcze połówkę tej długości:

$$BX = n\lambda + \frac{\lambda}{2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Żaden z trójkątów na rysunku nie jest prostokątny; jeśli jednak do ekranu jest daleko to AX jest prawie prostopadłe do BP, a prosta OP jest prawie prostopadła do AX (rys. 3.4). Kąty α i α' są niemal identyczne, więc:

$$\sin \alpha = \frac{BX}{d},$$

gdzie $d = AB$. Wobec tego maksima interferencyjne będą dla kątów takich, że

$$\sin \alpha = n \frac{\lambda}{d},$$

a minima dla kątów, dla których

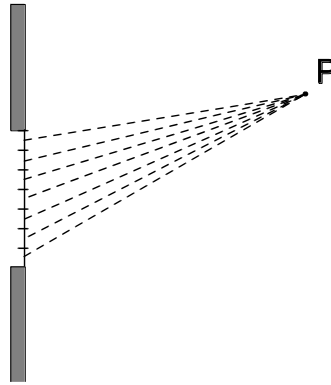
$$\sin \alpha = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{d}$$

W grę wchodzi małe kąty, więc jeśli stosujemy miarę łukową można użyć przybliżenia $\sin \alpha \approx \alpha$. Jest więc:

$$\alpha \approx \frac{n\lambda}{d} \tag{2}$$

3.4 Dyfrakcja.

Rozważmy falę płaską, która napotyka nieprzezroczystą przeszkodę. Zgodnie z zasadą Huygensa każdy punkt ośrodka staje się źródłem fali kulistej. Fale wysyłane przez różne punkty ośrodka w sąsiedztwie przegrody ulegają interferencji tworząc tzw. obrazy dyfrakcyjne. Na przykład, chcąc wyznaczyć natężenie obrazu dyfrakcyjnego małego otworu w punkcie P (rys. 3.5), dzielimy powierzchnię otworu na małe elementy, wyznaczamy drogi optyczne z tych elementów do punktu P, wyliczamy fazę fali dla każdej z tych dróg i tak uzyskane składniki sumujemy. Przy odrobinie talentu matematycznego takie postępowanie pozwala wyprowadzić odpowiednie wzory.



Rys. 3.5. Powstawanie obrazu dyfrakcyjnego na skutek interferencji fal pochodzących z różnych miejsc otworu.

Powyższy opis jest w przypadku fal elektromagnetycznych znacznie uproszczony. Dokładna analiza zjawisk dyfrakcyjnych jest bardzo trudna (czasami praktycznie niemożliwa). W rozważaniach powinno się uwzględniać wektorowy charakter pola elektromagnetycznego, a także właściwości materiału, z którego wykonano przeszkodę (istotne jest np. czy jest to przewodnik, czy izolator). Tym niemniej w wielu przypadkach o znaczeniu praktycznym można z wystarczającą dokładnością obliczyć rozkład natężenia światła w obrazach dyfrakcyjnych. Poniżej zestawiamy wyniki dotyczące najważniejszych układów dyfrakcyjnych.

3.4.1 Długa szczelina o szerokości d .

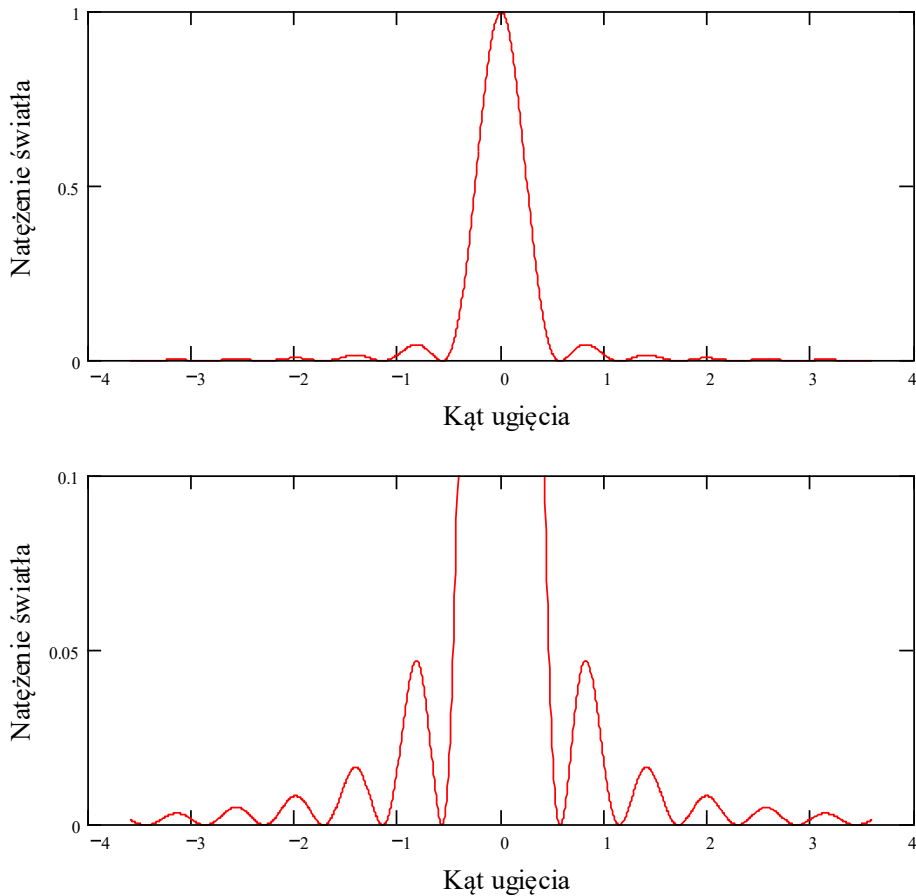
W tym wypadku zależność natężenia światła od kąta ugięcia (o ile jest on mały) jest dana względnie prostym wzorem:

$$I(\alpha) \propto \frac{\sin^2(p\alpha)}{(p\alpha)^2}, \quad (3)$$

gdzie $p = \frac{\pi d}{\lambda}$.

Zależność tę ilustruje wykres (rys. 3.6).

a



b

Rys. 3.6. Zależność natężenia światła ugiętego na szczelinie od kąta obserwacji. Wykres sporządzono dla szczeliny, której szerokość jest 100 razy większa od długości fali. Kąty podane są w stopniach. Wykres **b** uwidacznia maksima wtórne, słabo widoczne w części **a**.

Z podanego wzoru łatwo znaleźć położenie ciemnych prążków - występują one wtedy, gdy w liczniku wzoru (3) jest 0. Ma to miejsce, gdy $\sin(p\alpha) = 0$, czyli $p\alpha = n\pi$. Stąd ostatecznie $\alpha = \frac{n\lambda}{d}$. Uzyskaliśmy wzór formalnie zgodny ze wzorem (2). Pozwala on jednak obliczyć kąt, pod którym widzimy ciemne prążki. Inne jest też znaczenie wielkości d .

3.4.2 Wiele szczelin odległych o d - siatka dyfrakcyjna.

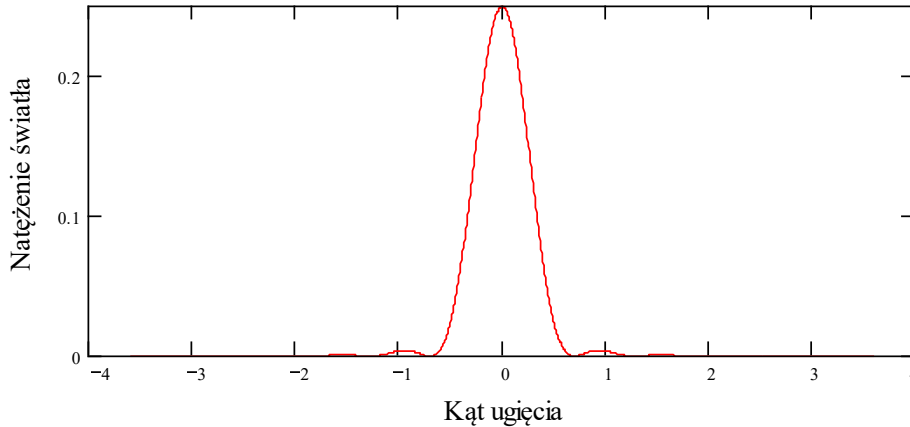
W przypadku kilku szczelin odległych o d (szerokość szczelin musi być mniejsza) obraz zawiera maksima dla kątów opisanych wzorem $\alpha = \frac{n\lambda}{d}$. Wzór jest znów ten sam, ale znaczenie całkiem inne - podaje on teraz położenie maksimum i symbol d oznacza co innego. Jeżeli liczba szczelin jest niewielka (np. 4), to pomiędzy tymi wyraźnymi maksimumami leżą tzw. maksima wtórne. Przy dużej liczbie szczelin, jak to ma miejsce w siatce dyfrakcyjnej, maksima wtórne zanikają.

3.4.3 Mały otwór kołowy o średnicy d .

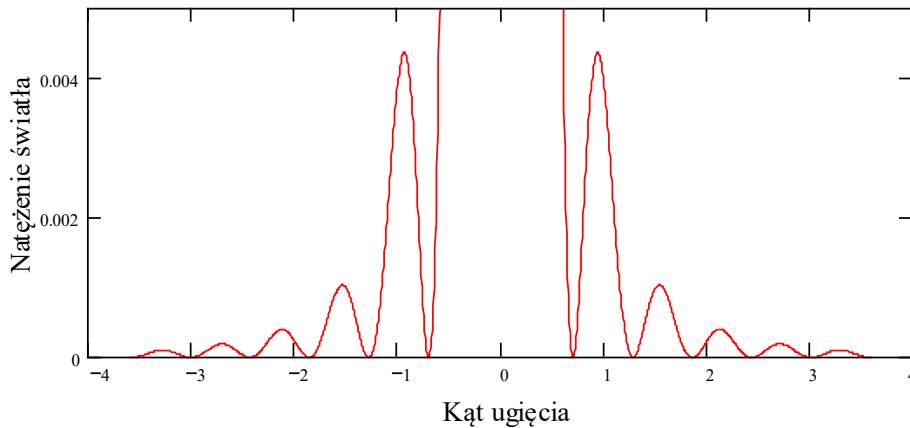
Tu również znamy zależność natężenia od kąta obserwacji, niestety we wzorze występuje pewna nieelementarna funkcja oznaczona symbolem J_1 (tzw. funkcja Bessela).

$$I(\alpha) \propto \left(\frac{J_1(p\alpha)}{p\alpha} \right)^2, \text{ gdzie } p = \frac{\pi d}{\lambda}.$$

Zależność ta zilustrowana jest na rysunku 3.7.



a



b

Rys. 3.7. Zależność natężenia światła ugiętego na otworze kołowym od kąta obserwacji. Wykres sporządzono dla otworu, którego średnica jest 100 razy większa od długości fali. Kąty podane są w stopniach. Wykres

b uwidacznia maksima wtórne, słabo widoczne w części **a**.

W kierunku padania mamy bardzo wyraźne i dość szerokie maksimum natężenia, po którym następuje szereg znacznie słabszych maksimum poprzedzielanych obszarami całkowicie ciemnymi (szczegóły widać na rys. 3.7 b). Na ekranie otrzymujemy więc jasną plamkę otoczoną szeregiem coraz słabszych jasnych i ciemnych pierścieni.

Ustalenie położenia minimów wymaga znajomości miejsc zerowych funkcji $J_1(x)$. Są one podane w tabeli. Są tam też położenia maksimum $J_1(x)/x$.

n	x_n - zero funkcji J_1	n	\max_n
1	3.832	1	5.136
2	7.016	2	8.417
3	10.174	3	11.620

4	13.324	4	14.796
5	16.471	5	17.959

Warunek na pierwsze minimum przybiera postać $p\alpha = 3.832$, czyli $\alpha = \frac{3.832}{p}$. Wstawiając

wzór na p dostajemy $\alpha = \frac{3.832}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{d}$.

3.4.4 Twierdzenie Babinet'a.

Co będzie jeśli zamiast małego otworu na drodze wiązki światła znajdzie się mała okrągła przesłona tej samej wielkości? Niezwykle twierdzenie Babinet'a mówi, że uzyskany obraz dyfrakcyjny będzie w zasadzie taki sam! I rzeczywiście, na przedłużeniu osi przesłony (czyli w jej cieniu) pojawi się jaśniejsza plamka otoczona układem jasnych i ciemnych pierścieni.

Dokładniej, twierdzenie Babinet'a orzeka, że rozkłady fal ugiętych w przypadku przesłony i jej „negatywu” (dopełnienia) są jednakowe. Pełny obraz składa się z fali płaskiej, odpowiednio przyciętej przez obszary cienia, i fal ugiętych. Część płaska w obrazach dyfrakcyjnych oczywiście się różni, ale po jej wyeliminowaniu pozostaje część ugięta – identyczna w obu przypadkach. Dzięki temu twierdzeniu nie musimy odrębnie omawiać obrazów cienkiego drutu i wąskiej szczeliny – położenia prążków są takie same o ile obydwie obiekty mają te same rozmiary.

3.4.5 Dyfrakcja a zdolność rozdzielcza mikroskopu.

- jeśli obserwowany przez mikroskop obiekt jest znacząco większy od długości fali, ugięcie jest stosunkowo słabe i wszystkie szczegóły są dobrze widoczne;
- gdy wielkość ciała jest rzędu długości padającego na nie światła, wtedy rozróżnienie szczegółów jego budowy staje się coraz trudniejsze z powodu rozmywania się ich brzegów.
- jeśli wreszcie ciało jest mniejsze od długości fali światła, to nie można na nim dostrzec żadnych szczegółów. Aby pokonać tę trudność stosuje się mikroskopy elektronowe, a nie optyczne. Wykorzystuje się w nich falowe własności cząstek materialnych. Fale związane z elektronami mają długość wielokrotnie mniejszą niż fale świetlne.

3.5 Właściwości światła laserowego.

3.5.1 Kolimacja.

Promienie światła laserowego w obszarze wiązki są do siebie równoległe. W przeciwieństwie do wiązki rozbieżnej natężenie światła nie maleje z odległością od źródła. Oświetlenie bardzo małego obszaru pozwala przeprowadzać precyzyjne zabiegi mikrochirurgiczne.

3.5.2 Spójność

Stałość czasową różnicy faz między dowolnie wybranymi punktami w obszarze rozchodzenia się fali nazywamy spójnością. Spójność jest warunkiem interferencji, dlatego światło laserowe świetnie nadaje się do eksperymentów dyfrakcyjnych.

3.5.3 Natężenie

Lasery impulsowe pozwalają uzyskiwać krótkotrwałe błyski o dużej mocy, które można wykorzystać jako bardzo precyzyjny i sterylny skalpel. Impulsy laserowe można przesyłać światłowodem, co wykorzystuje się np. przy rozbijaniu kamieni żółciowych lub moczowych.

3.5.4 Jednobarwność

Promieniowanie lasera charakteryzuje się ściśle określoną częstotliwością fali. Można tak dobrać tę częstotliwość, aby promieniowanie było pochłaniane tylko przez cząsteczki określonych związków chemicznych. Wykorzystując fakt gromadzenia pewnych substancji przez komórki nowotworowe i dobierając odpowiednią częstotliwość lasera można dokonywać naświetlania, które niszczy tylko komórki zmienione nowotworowo. W podobny sposób wykorzystuje się lasery w diagnostyce nowotworów.

3.5.5 Polaryzacja

Światło typowego lasera ma polaryzację liniową, tzn. wektory pola elektrycznego i magnetycznego mają ustalony kierunek w przestrzeni. Można to wykorzystać do badania substancji optycznie czynnych (skręcających płaszczyznę polaryzacji).

3.6 Literatura uzupełniająca.

1. A.Z. Hrynkiewicz., E. Rokita: *Fizyczne metody diagnostyki medycznej i terapii*. PWN, Warszawa 2000.

Zagadnienia do kolokwium.

- Podstawy ruchu falowego (długość fali, amplituda, okres, częstotliwość, prędkość fazowa, natężenie).
- Rodzaje fal elektromagnetycznych.
- Różnice między falami światła i dźwięku.
- Podział fal ze względu na kierunek drgań.
- Podział fal ze względu na sposób propagacji.
- Zasada Huygensa.
- Zjawisko dyfrakcji i interferencji.
- Doświadczenie Younga i wyprowadzenie wzoru na maksimum i minimum interferencyjne.
- Twierdzenie Babinet.
- Rozkład prążków interferencyjnych w obrazie dyfrakcyjnym długiej wąskiej szczeliny, małego tworzywa kołowego, siatki dyfrakcyjnej.
- Dyfrakcja a zdolność rozdzielcza mikroskopu.
- Właściwości światła laserowego.

Bezpieczeństwo pracy z laserem.

W ćwiczeniu stosowany jest laser półprzewodnikowy klasy 2 o mocy emitowanej poniżej 1 mW. Oznacza to, że stwarza on zagrożenie tylko w sytuacji skierowania wiązki do oka; to zagrożenie jest jednak poważne.

Nie wolno pod żadnym pozorem spoglądać w wiązkę laserową, ani kierować jej w stronę innych osób. Należy uważać aby na drodze wiązki nie znalazły się nieodpowiednio ustawione powierzchnie odbijające: lusterka, płyty CD itp.

Laser można włączać tylko po uzyskaniu zgody prowadzącego ćwiczenie.

Czynności i umiejętności eksperymentalne.

Obserwacja obrazów dyfrakcyjnych uzyskanych przy pomocy lasera: krawędź, cienki drut i szczelina, mały otwór i mała przesłona kołowa – ilustracja twierdzenia Babinet. Pomiar rozkładu przestrzennego natężenia światła w obrazie dyfrakcyjnym ostrej krawędzi i cienkiego drutu. Pomiar średnicy krwinek na podstawie obrazu dyfrakcyjnego. Obrazy dyfrakcyjne

siatki dyfrakcyjnej i dwuwymiarowych „kryształów”. Ustalanie stałych sieciowych i odtwarzanie struktury i orientacji „kryształu”.

Ćwiczenie 4: Formy przewodnictwa elektrycznego. Podzespoły elektroniczne.

Przygotowanie teoretyczne.

4.1 Pole elektromagnetyczne

Zarówno źródłem jak i obiektem oddziaływań elektromagnetycznych są ładunki elektryczne. Siłę \mathbf{F} działającą na ładunek q znajdujący się w polu elektromagnetycznym nazywamy siłą Lorentza i wyrażamy wzorem

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Wzór ten definiuje dwa ważne pojęcia: natężenie pola elektrycznego \mathbf{E} i indukcję magnetyczną \mathbf{B} . Oba te wektory są konieczne do opisu pola elektromagnetycznego w danym miejscu. \mathbf{v} jest prędkością ładunku (pole magnetyczne na spoczywający ładunek nie działa).

Stałe pole elektromagnetyczne jest polem zachowawczym, tzn. praca sił zewnętrznych potrzebna do przemieszczenia ładunku z punktu A do punktu B zależy tylko od tych punktów, a nie zależy od toru przemieszczenia. Iloraz tej pracy W_{AB} przez ładunek nazywa się napięciem między punktami B i A (w tej kolejności!).

$$U_{BA} = \frac{W_{AB}}{q} \text{ [V]}$$

Jednostka: $1 \text{ V} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C}}$, V – wolt, J – dżul, C – kulomb

4.2 Prąd elektryczny.

Prąd elektryczny jest to uporządkowany ruch dowolnego rodzaju ładunków elektrycznych (np. swobodnych elektronów w metalach lub jonów w elektrolitach), zwykle zachodzący pod wpływem pola elektrycznego. Przewodniki to ciała, w których ładunki mogą się swobodnie przemieszczać; ciała o umiejscowionych ładunkach nazywamy dielektrykami. Grupa ciał o własnościach pośrednich nazywa się półprzewodnikami.

Z wyjątkiem materiałów nadprzewodzących, prąd elektryczny może trwale płynąć tylko wtedy, gdy istnieją zewnętrzne czynniki podtrzymujące ruch ładunków. Przy braku tych czynników natężenie prądu wzbudzonego w zamkniętej przewodzącej pętli zanika do zera. Prąd mogą podtrzymywać czynniki zewnętrzne zwane elektromotorycznymi.

Natężeniem prądu (I) nazywamy pochodną ładunku (q) przepływającego przez dany przekrój poprzeczny przewodnika względem czasu (t)

$$I = \frac{dq}{dt} \text{ [A]},$$

Dla prądu stałego jest po prostu:

$$I = \frac{q}{t}$$

Jednostka: $1 \text{ A} = \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ s}}$, A – amper, s – sekunda

Za kierunek przepływu prądu przyjęto umownie kierunek ruchu ładunków dodatnich; w metalach przepływ ładunku jest związany z ruchem elektronów, czyli faktycznie elektrony poruszają się w przeciwnym kierunku niż płynie prąd.

Iloraz stałego napięcia U panującego na końcach elementu obwodu do natężenia I prądu płynącego przez ten element nazywamy oporem R .

$$R = \frac{U}{I} \quad [\Omega]$$

Jednostka: $1 \Omega = \frac{1 \text{ V}}{1 \text{ A}}$, Ω – om

Natomiast odwrotność oporu nazywa się przewodnością (λ). Jednostką przewodności jest siemens ($1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$). Opór wielu materiałów praktycznie nie zależy od napięcia – mówimy, że materiał spełnia I prawo Ohma: *Napięcie na końcach opornika jest proporcjonalne do natężenia płynącego prądu.*

II prawo Ohma głosi: *opór prostopadłościennego ciała jest proporcjonalny do jego długości l , a odwrotnie proporcjonalny do przekroju poprzecznego S .* Współczynnik proporcjonalności ρ nazywa się opornością właściwą.

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1)$$

ρ jest opornością właściwą [$\Omega \text{ m}$]; $\kappa = \frac{1}{\rho}$ - przewodność właściwa [Sm^{-1}].

Ze względu na wielkość oporności właściwej materiały dzieli się na:

- **izolatory (dielektryki)**, ($\rho > 10^8 \Omega \text{ m} \Rightarrow \kappa < 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$),
- **półprzewodniki**, (o zmiennych opornościach właściwych),
- **przewodniki**, ($\rho < 10^{-6} \Omega \text{ m} \Rightarrow \kappa > 10^6 \text{ Sm}^{-1}$).

Pod względem mechanizmu mikroskopowego **przewodnictwo elektryczne** dzieli się na:

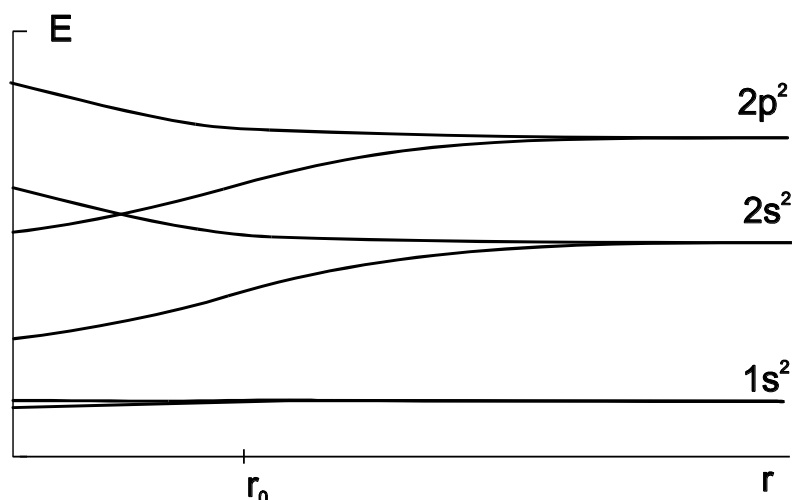
- **elektronowe** (zachodzi w metalach i półprzewodnikach),
- **jonowe** (w gazach, cieczach i kryształach jonowych), przepływ prądu jest nierozłącznie związany z przepływem masy.

Podział przewodników na elektronowe (metaliczne) oraz jonowe (elektrolityczne) wynika z różnego rodzaju nośnika ładunku przy przepływie prądu przez ośrodek. Do grupy przewodników jonowych (ładunek jest przenoszony przez jony) należą sole w stanie stopionym lub (wyjątkowo) stałym oraz roztwory soli, kwasów i zasad, natomiast do grupy przewodników elektronowych (ładunek jest przenoszony przez elektrony) należą przede wszystkim metale i ich stopy w stanie stałym i ciekłym oraz półprzewodniki. W rozrzedzonej gazie w przenoszeniu prądu uczestniczą zarówno jony jak i elektrony.

4.3 Przewodnictwo elektronowe. Metale, półprzewodniki, izolatory, nadprzewodniki.

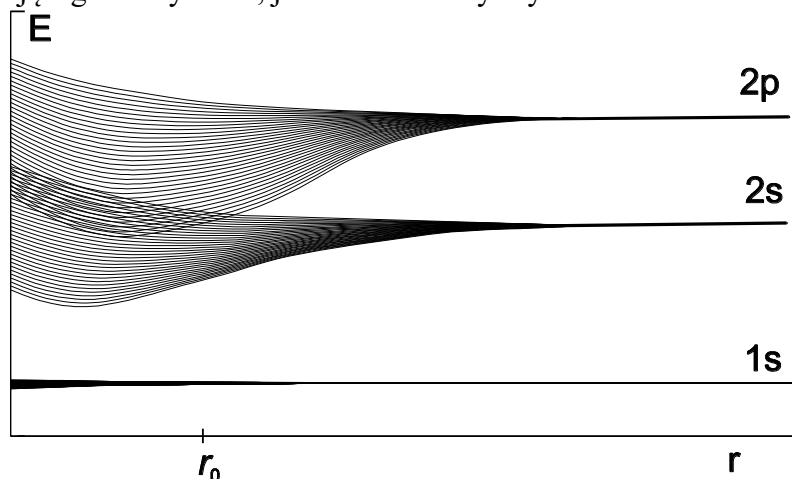
Wyjaśnienie różnicy pomiędzy własnościami elektrycznymi metali, półprzewodników i izolatorów umożliwia tzw. **model pasmowy ciała stałego**. Weźmy pod uwagę dwa atomy jakiegoś pierwiastka, np. węgla $1s^2 2s^2 2p^2$. Gdy atomy te znajdują się w dużej odległości, obecność jednego atomu praktycznie nie wpływa na funkcję falową (i poziomy energetyczne) drugiego. W miarę zbliżania tych atomów do siebie obserwujemy coraz silniejsze nakładanie się ich chmur elektronowych. Nie można już niezależnie rozważać orbitali obu atomów, lecz należy wprowadzić łączną funkcję falową. Poziomy energetyczne tej funkcji falowej ulegają rozszczepieniu (rys. 4.1), przy czym ich zapełnianie musi odbywać się w zgodzie z **zakazem Pauliego** (na każdym poziomie dwa elektrony o przeciwnych spinach).

Zakaz Pauliego – w żadnym układzie fizycznym nie może być dwóch elektronów w jednakowym stanie kwantowomechanicznym.



Rys. 4.1. Rozszczepienie poziomów energetycznych 2 atomów w wyniku ich zbliżania. Wykres przedstawia energię poziomów w zależności od odległości między jądrami atomów (r).

Jeśli atomów będzie bardzo wiele, poziomy pojedynczych atomów rozszczepią się na liczbę poziomów proporcjonalną do liczby atomów w kryształe. Taki układ poziomów nazywa się pasmem energetycznym (rys. 4.2). Dokładny kształt wykresu pasm zależy zarówno od typu wiązania występującego w kryształe, jak i od struktury kryształu.



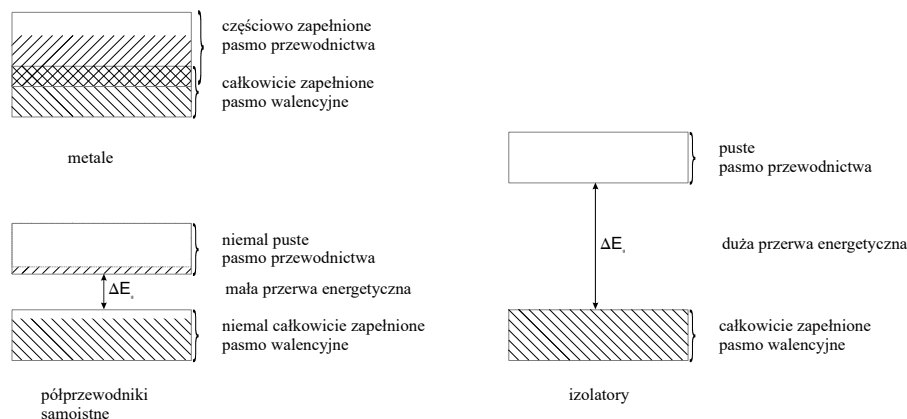
Rys. 4.2. Pasma energetyczne powstają, gdy poziomy bardzo wielu atomów ulegają rozszczepieniu. Zakładamy, że odległości między sąsiednimi atomami są jednakowe i w kryształe wynoszą r_0 .

Kryształ nie jest więc zbiorowiskiem niezależnych atomów, lecz raczej wielką cząsteczką, z licznymi elektronowymi poziomami energetycznymi zgrupowanymi w pasma. Na każdym z tych poziomów, zgodnie z zakazem Pauliego, mogą znajdować się najwyżej dwa elektrony. Pasma wywodzące się z poszczególnych orbitali mogą się nakładać (jak pasma odpowiadające stanom walencyjnym 2s i 2p) lub mogą być oddzielone obszarem bez poziomów energetycznych (w naszym przykładzie obszar między pasmami wywodzącymi się z 1s i 2s). Obszar taki bywa nazywany pasmem wzbronionym.

Jeśli do kryształu zostanie przyłożone zewnętrzne pole elektryczne, może ono przekazywać swoją energię elektronom powodując ich przejście na wyższe poziomy energetyczne, o ile takie są wolne w zakresie energii, którą pole może przekazać. Przekazanie energii związane jest ze zwiększeniem pędu elektronów w kierunku przeciwnym¹⁵ do pola, co makroskopowo obserwujemy jako przepływ prądu.

¹⁵ przeciwnym, bo elektron ma ujemny ładunek, a zwrot pola odpowiada zwrotowi siły działającej na ładunek dodatni.

Rys. 4.3 przedstawia trzy jakościowo różne przypadki wzajemnego usytuowania pasm, którym odpowiada podział materiałów na trzy grupy różniące się pod względem przewodnictwa elektronowego: metale, półprzewodniki i izolatory.



Rys. 4.3. Pasma energetyczne w metalach, półprzewodnikach i izolatorach [2].

Przewodniki metaliczne nawet w temperaturach zbliżonych do 0K posiadają znaczną ilość elektronów w najwyższym paśmie energetycznym; pasmo to musi mieć również dużą liczbę wolnych poziomów. Warunek ten spełniają pierwiastki pierwszej grupy układu okresowego, gdyż pasmo powstałe z atomowych poziomów s^1 ma $2N$ poziomów (N to liczba atomów) z czego tylko połowa jest zajęta. W przypadku pierwiastków drugiej grupy poziom s^2 i odpowiadające mu pasmo są całkowicie zapełnione, natomiast nieobsadzony w stanie podstawowym poziom p ma zbliżoną energię i odpowiadające mu (puste) pasmo nakłada się na pasmo s .

W polu elektrycznym metale przewodzą prąd, gdyż niewiele potrzeba energii, aby przenieść elektrony z górnych poziomów zapełnionych na leżące w pobliżu wolne poziomy.

Teoria ciała stałego wskazuje, że występowanie oporu związane jest z defektami sieci krystalicznej – w idealnych kryształach (których nie ma) prąd powinien płynąć bez oporu.

Przewodnictwo właściwe metalu zależy od koncentracji elektronów przewodnictwa, oraz średniej prędkości rozwijanej przez elektrony w polu elektrycznym o jednostkowym natężeniu (ta wielkość nazywa się ruchliwością).

$$\kappa = neu$$

- κ - przewodnictwo właściwe [$S \cdot m^{-1}$]
- n - stężenie elektronów w 1 m^3 [m^{-3}],
- e - ładunek elementarny [C],
- u - ruchliwość elektronów [$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$]

Symbole jednostek: C – kulomb, $1C = 1A \cdot 1s$

Wartość ruchliwości w metalach jest rzędu $10^{-2} \text{ m}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$. Ze wzrostem temperatury następuje zmniejszenie ruchliwości, a w konsekwencji spadek przewodnictwa właściwego. Wyrażają to zależności:

$$\kappa \propto \frac{1}{T} \quad \text{w wyższych temperaturach}$$

$$\kappa \propto \frac{1}{T^5} \quad \text{w pobliżu 0K}$$

Najlepszymi przewodnikami metalicznymi są srebro, złoto i miedź. Inne przykłady to: żelazo (Fe), rtęć (Hg), glin (Al), konstantan (oporowy stop miedzi i niklu - 60% Cu i 40% Ni).

Zarówno w **półprzewodnikach** jak i **izolatorach** pasmo związane z elektronami walencyjnymi jest w stanie podstawowym całkowicie zapełnione. O tym, czy dany materiał można zaliczyć do półprzewodników, czy do izolatorów, decyduje wielkość energii potrzebnej

do przeniesienia elektronów tego pasma (zwanego pasmem walencyjnym lub podstawowym) na poziomy następnego, pustego pasma (zwanego pasmem przewodnictwa). Jeśli przerwa energetyczna jest niewielka (mniejsza od 1eV), kryształ jest półprzewodnikiem; jeśli jest znacznie większa, mamy do czynienia z izolatorem.

Elektronowolt – (eV) jest jednostką energii powszechnie używaną w opisach wzbudzeń elektronowych i zagadnieniach pokrewnych. Jest to energia którą zyskuje elektron w wyniku przebycia różnicy potencjałów 1 V (1 eV = 1,602·10⁻¹⁹ J).

Elektrony całkowicie wypełnionego pasma nie mogą uczestniczyć w przewodnictwie. Pole elektryczne nie może zmienić pędu tych elektronów, gdyż wymagałoby to przeniesienia ich na inny poziom energetyczny, na co nie pozwala zakaz Pauliego, bo wszystkie poziomy są zajęte. Stan podstawowy kryształu odpowiada temperaturze 0K. Ze wzrostem temperatury zwiększa się prawdopodobieństwo uzyskania przez elektron energii wystarczającej do przejścia na poziom w następnym, pustym paśmie zwanym pasmem przewodnictwa. Prawdopodobieństwo to jest proporcjonalne do tzw. czynnika boltzmannowskiego:

$$\exp\left(-\frac{\Delta E_g}{k_B T}\right)$$

- T - temperatura [K]
 k_B - stała Boltzmana. k_B=1,380·10⁻²³ J K⁻¹
 ΔE_g - przerwa energetyczna (minimalna energia potrzebna na przejście z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa [eV]

Rozkład Boltzmana. Boltzmann wyprowadził wzór na prawdopodobieństwo posiadania energii *E* przez układ będący w równowadze termodynamicznej z otoczeniem o temperaturze *T*. Zgodnie z tym wzorem $P(E) \propto \exp(-E / kT)$.

W diamencie, który jest typowym przedstawicielem izolatorów ΔE_g = 5,33 eV . W temperaturze pokojowej daje to wartość czynnika boltzmannowskiego rzędu 10⁻⁹¹ . Liczba ta jest tak mała, że nawet gdyby Ziemia była jednym wielkim kryształem diamentu, nie byłoby najmniejszej szansy wystąpienia w niej choćby jednego elektronu w paśmie przewodnictwa. Natomiast w germanie ΔE_g = 0,67 eV i czynnik Boltzmana ma wartość 4,6·10⁻¹² , co pozwala spodziewać się w jednym molu germanu bilionów elektronów w paśmie przewodnictwa. Ta ilość zapewnia już całkiem dobre przewodnictwo elektryczne.

Elektron znajdujący się w paśmie przewodnictwa może zwiększyć swój pęd w kierunku pola elektrycznego. Powoduje to zwiększenie jego energii, czyli przejście na wyższy poziom energetyczny wewnątrz pasma. Jest to możliwe, bo w paśmie są nieobsadzone poziomy. Również w paśmie walencyjnym pojawiły się wolne poziomy po elektronach, które przeszły do pasma przewodnictwa. Mogą one teraz zostać zajęte przez elektron pasma walencyjnego przyspieszony polem, który dzięki temu również bierze udział w przewodzeniu prądu. W wyniku takiego przejścia wolny poziom zostaje zajęty, ale równocześnie zwalnia się inny. Zamiast opisywać zmiany poziomów zajętych przez elektrony można więc badać zmiany pustych poziomów, zwanych **dziurami**. Dziury zachowują się tak, jakby były elektronami o dodatnim ładunku. Podobnie jak elektronom w paśmie przewodnictwa można im przypisać ruchliwość. Pozwala to wyrazić przewodnictwo właściwe wzorem:

$$\kappa = n_i e u_n + p_i e u_p = n_i e (u_n + u_p)$$

- κ - przewodnictwo właściwe [Ω⁻¹ m⁻¹], [Ω⁻¹ cm⁻¹], [S m⁻¹], [S cm⁻¹],
 n_i - liczba elektronów wzbudzonych do pasma przewodnictwa,
 p_i - liczba dziur w paśmie podstawowym,
 e - ładunek elementarny [C],
 u_n - ruchliwość elektronów w paśmie przewodnictwa [m² V⁻¹ s⁻¹], [cm² V⁻¹ s⁻¹],

u_p - ruchliwość dziur w paśmie walencyjnym [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$], [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$],

W stanie równowagi, która ustala się pomiędzy procesami powstawania par elektron-dziura i ich rekombinacji (ponownego łączenia się) liczba tych par jest proporcjonalna do wyrażenia¹⁶

$\exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$, więc można napisać:

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

tym samym:

$$\lambda = \lambda_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Po zlogarytmowaniu otrzymamy:

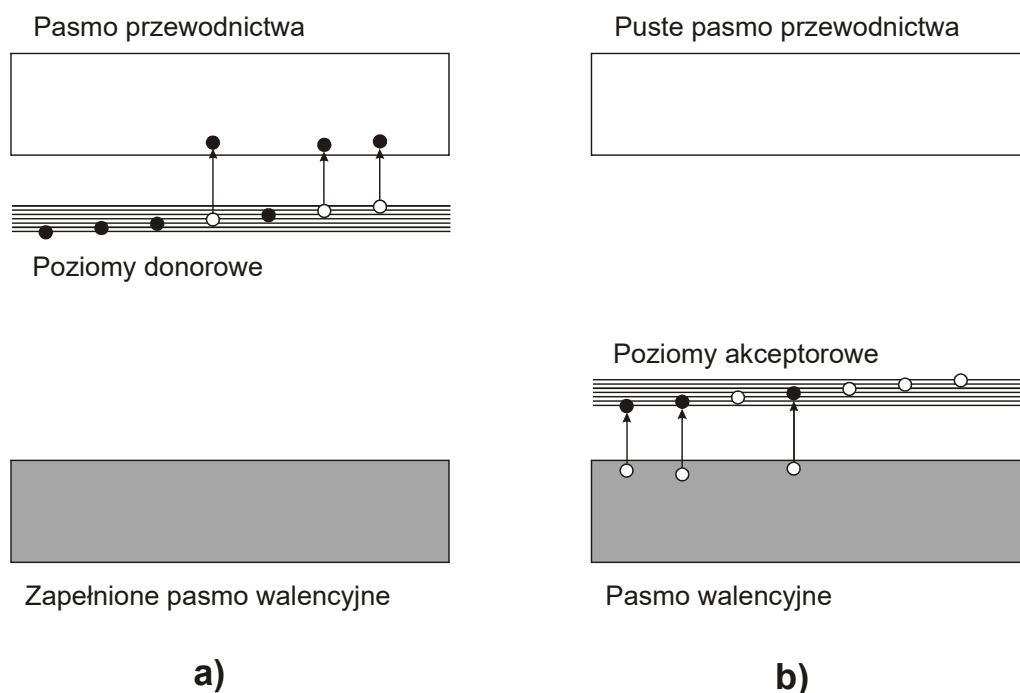
$$\ln \lambda = -\frac{E_g}{2k_B T} + \ln \lambda_0$$

Powyżej pewnej temperatury κ_0 i λ_0 zmieniają się wraz z temperaturą na tyle wolno, że doświadczalnie obserwujemy liniową zależność $\ln \lambda$ od $1/T$.

Opisany typ półprzewodnika nazywa się półprzewodnikiem samoistnym i dotyczy materiałów o wysokim stopniu czystości.

Idealny kryształ jest pojęciem fikcyjnym i nawet najczystsze materiały, jakie udaje się otrzymać zawierają obce atomy. Przy stężeniu zanieczyszczeń mniejszym od jednej milionowej procenta (10^{-6} %) ilość obcych atomów w 1 cm^3 wynosi co najmniej 10^{14} . Szczególnie istotne są atomy o innej liczbie elektronów walencyjnych niż materiał macierzysty. Atom zanieczyszczenia, który ma większą liczbę elektronów walencyjnych (np. P w Ge), łatwo może oddać elektron do pasma przewodnictwa. Atom taki nazywa się **donorem**. Podobnie, w przypadku niedoboru elektronów (np. B w Ge), atom łatwo przyjmie elektron z pasma walencyjnego, powodując powstanie w nim dziury. Atom taki nazywa się **akceptorem**. Zwykle jeden rodzaj zanieczyszczeń dominuje; gdy są to atomy donora, mówimy o **półprzewodniku typu n**, gdy – akceptora – o **półprzewodniku typu p**. Schemat poziomów energetycznych półprzewodnika z domieszkami, czyli półprzewodnika niesamoistnego przedstawia na rys. 4.4.

¹⁶ Zwróć uwagę na różnicę między tym wyrażeniem, a czynnikiem boltzmannowskim.



Rys. 4.4. Schemat poziomów energetycznych półprzewodnika domieszkowego [2]. **a)** półprzewodnik typu **n**, **b)** półprzewodnik typu **p**.

Półprzewodniki typu **n** (nadmiarowe) uzyskuje się przez domieszkowanie krzemu lub germanu pierwiastkami V grupy (donorami), natomiast półprzewodniki typu **p** (niedmiarowe) uzyskuje się przez domieszkowanie krzemu lub germanu pierwiastkami III grupy (akceptorami).

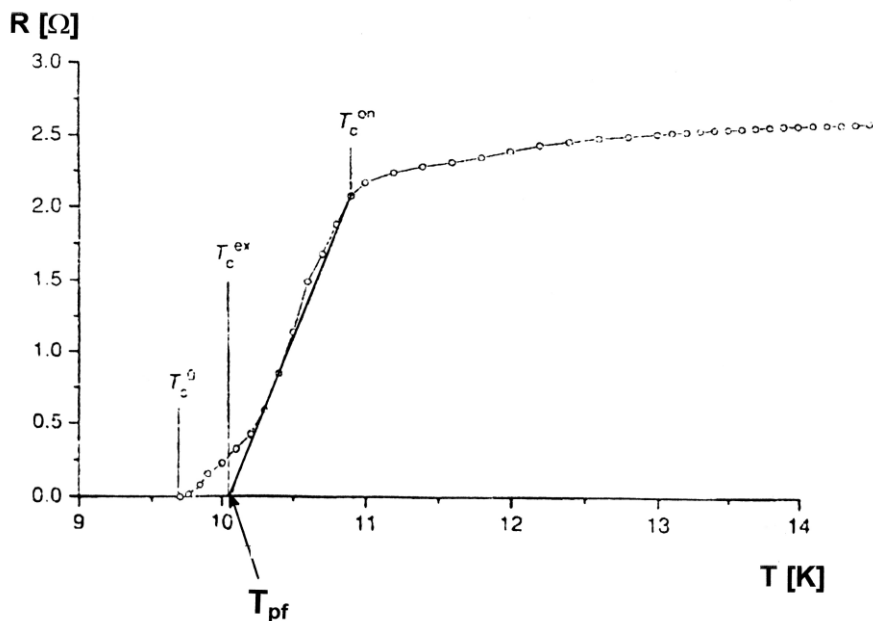
W półprzewodnikach domieszkowych przeważa zawsze jeden rodzaj nośników: elektrony w materiale typu **n**, dziury w półprzewodnikach typu **p**, a przewodnictwo właściwe ($\kappa = n e u_n$, $\kappa = p e u_p$) jest znacznie większe niż przewodnictwo materiału bez domieszki, czyli półprzewodnika samoistnego.

Typowymi półprzewodnikami są: krzem (Si), german (Ge), arsenek galu (GaAs) lub antymonek galu (GaSb). Ponadto są nimi związki np. VC, TiN, TiO, NbO₅, MoO₃, TiO₂, Al₄C₃, Cu₂O, CuO, Mn₂O, MnO.

Przykładem izolatorów mogą być: szkło, porcelana, ebonit, diament, kwarc, siarka, parafina, polistyren, bursztyn, MgO.

4.4 Nadprzewodnictwo.

Nadprzewodnictwo to zjawisko zaniku oporu elektrycznego obserwowane w niektórych metalach i ich stopach (**stop** - tworzywo metaliczne otrzymane przez stopienie dwóch lub więcej pierwiastków, z których co najmniej jeden, użyty w przeważającej ilości, jest metalem) oraz w pewnych spiekach ceramicznych (**spiek** - **aglomerat**, półwyrób lub wyrób gotowy otrzymany z proszków przez spiekanie). Materiał, dla którego zachodzi zjawisko nadprzewodnictwa, nazywany jest nadprzewodnikiem. Nadprzewodnictwo obserwowane jest w niskich temperaturach, mniejszych od pewnej, charakterystycznej dla danego materiału tzw. temperatury krytycznej T_k (rys. 4.5).



Rys. 4.5. Wykres zależności oporu od temperatury dla pewnego nadprzewodnika.

Stan nadprzewodzący może zaniknąć powyżej T_k lub po umieszczeniu nadprzewodnika w dostatecznie silnym polu magnetycznym, nawet gdy materiał znajduje się w temperaturze mniejszej od krytycznej (gdy w nadprzewodniku płynie wtedy prąd elektryczny, zanikowi nadprzewodnictwa towarzyszy wydzielenie ciepła, mające w przypadku silnych elektromagnesów charakter eksplozji). W zamkniętym pierścieniu (lub cewce) wykonanej z nadprzewodnika można wytworzyć indukcyjnie niezanikający przepływ prądu elektrycznego.

Zjawisko nadprzewodnictwa odkrył Heike Kamerlingh-Onnes (1911), badając zależność oporu rtęci od temperatury dla bardzo niskich temperatur, bliskich zera bezwzględnego (0 K). W temperaturze 4.2 K nieoczekiwanie opór elektryczny drutu wykonanego z zestalonej rtęci po prostu zniknął i prąd płynął bez strat energii.

Pierwotnie stan nadprzewodzący obserwowano w temperaturze kilku (najwyżej kilkunastu) K (tzw. temperatury helowe), ale w 1986 odkryto (J. G. Bednorz, K. A. Müller) tzw. **nadprzewodniki wysokotemperaturowe**, będące materiałami ceramicznymi, dla których T_k są wyższe od temperatury wrzenia ciekłego azotu (tj. od ok. 77 K).

Zjawisko nadprzewodnictwa dla metalicznych nadprzewodników wyjaśniono (J. Bardeen, L. N. Cooper, J. Schrieffer 1957) – tzw. **teoria BCS**. W tej teorii istotną rolę odgrywają pary elektronów z pasma przewodnictwa o przeciwnych pędach i spinach. W niskich temperaturach pędy tych elektronów pozostają skorelowane – fakt zmiany pędu jednego z nich jest przekazywany drugiemu za pośrednictwem drgań sieci. Wypadkowy pęd tej tzw. pary Coopera pod nieobecność pola elektrycznego jest równy zero. Poniżej temperatury krytycznej pary Coopera tworzą się masowo. Gdy znajdują się w polu elektrycznym ich pęd przestaje być równy 0, ale pozostaje identyczny dla wszystkich par. Pary przenoszą prąd kolektywnie – drgania sieci, które są odpowiedzialne za występowanie oporu elektrycznego niosą zbyt mały pęd, by zmienić pęd wszystkich par (trzeba pamiętać, że pęd elektronów – a więc i falangi par Coopera – jest skwantowany i nie może zmieniać się o dowolnie małe wartości).

Zjawisko nadprzewodnictwa jest więc efektem kwantowym, obserwowanym makroskopowo. Istnieje wiele interesujących własności nadprzewodników (m.in. efekt Meissnera-Ochsenfelda, efekt Josephsona, kwantowanie strumienia magnetycznego itp.).

Efekt Meissnera-Ochsenfelda (1933) jest to zjawisko zaniku ("wypchnięcia na zewnątrz") pola magnetycznego w nadprzewodniku przy przejściu w stan nadprzewodzący. Próba wnikięcia zewnętrznego pola magnetycznego do nadprzewodnika powoduje bowiem powstanie w nim prądów całkowicie kompensujących to pole. Strumień magnetyczny pochodzący od płynących prądów nadprzewodzących może przybierać tylko niektóre wartości, jest więc skwantowany. Kwant pola magnetycznego nazywa się w tym kontekście fluksonem. Dzięki tzw. efektowi Josephsona możliwe jest zliczanie pojedynczych fluksonów. Pozwala to mierzyć bardzo małe pola magnetyczne lub bardzo słabe prądy, ponieważ przepływ prądu powoduje zawsze powstanie pola magnetycznego. Urządzeniem zbudowanym na tej zasadzie jest SQUID (nadprzewodnikowy interferometr kwantowy – ang. *superconducting quantum interference device*). Jest on stosowany w badaniach biomedycznych, gdyż umożliwia m.in. nieinwazyjny pomiar prądów płynących w mózgu.

Brak strat energii na wydzielanie ciepła w trakcie przepływu prądu elektrycznego w nadprzewodnikach stwarza możliwości ich praktycznego zastosowania. Ograniczeniem w ich stosowaniu jest konieczność utrzymywania materiału w niskiej temperaturze oraz to, że poznane dotychczas nadprzewodniki wysokotemperaturowe są materiałami ceramicznymi, a więc są kruche, sztywne i łatwo korodują, co utrudnia ich przemysłowe zastosowanie. Nadprzewodniki metaliczne wykorzystywane są głównie w silnych elektromagnesach, bowiem pozwalają wytwarzać silne pola magnetyczne. W przypadku magnesów nadprzewodzących straty energetyczne są dokładnie zerowe, podczas gdy zwykłe elektromagnesy rozpraszają znaczną ilość energii elektrycznej w postaci ciepła. Dzięki temu mogła rozwinąć się technika diagnostyczna MRI (ang. *magnetic resonance imaging*) wykorzystująca zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego do obrazowania. Wymagało to zbudowania elektromagnesu dostarczającego bardzo silnego i stabilnego pola magnetycznego, a równocześnie mogącego pomieścić w swym wnętrzu badanego chorego.

Trwają prace nad uzyskaniem materiałów i technologii umożliwiających konstruowanie z nadprzewodników wysokotemperaturowych nadprzewodzących energetycznych linii przesyłowych, silników elektrycznych itp. Ponadto uzwojenia wykonane z nadprzewodników znalazły zastosowanie w przemyśle chemicznym do budowy aparatów przeznaczonych do elektrolizy. Z nadprzewodników wytwarza się już kable do przesyłania bez strat prądu stałego lub zmiennego, chociaż ich koszt jest jeszcze znaczny, ponieważ muszą być one odpowiednio chłodzone.

Przykładami nadprzewodników mogą być:

- Metale: Hg ($T_k = 4.2$ K), Hf ($T_k = 0.35$ K), Al ($T_k = 1.2$ K), Sn ($T_k = 3.7$ K), Pb ($T_k = 7.2$ K), Nb ($T_k = 9.3$ K),
- Stopy: Nb₃Ge ($T_k = 23.2$ K), Nb₃Al ($T_k = 16,0$ K), Nb₃Sn ($T_c = 18,3$ K),
- Związki ceramiczne (nadprzewodniki wysokotemperaturowe): HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} ($T_k = 135$ K), YBa₂Cu₃O_{7-δ} – tzw. *ibakuo* ($T_k = 92$ K), Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ ($T_k = 110$ K).

Zagadnienie istnienia nadprzewodników w temperaturze pokojowej pozostaje otwartym problemem będącym wyzwaniem dla współczesnych uczonych.

4.5 Przewodnictwo jonowe.

4.5.1 Przewodnictwo roztworów elektrolitów.

Przewodnictwo roztworów elektrolitów ma na ogół charakter jonowy.

Ze względu na stopień dysocjacji elektrolitu (α), a tym samym wartość przewodnictwa elektrycznego roztworu o określonym stężeniu, wyróżnia się elektrolity słabe ($\alpha \ll 1$) i elektrolity mocne ($\alpha \cong 1$).

Elektrolityczne przewodniki prądu najczęściej charakteryzuje się przewodnictwem właściwym (κ).

Wartość przewodnictwa właściwego zależy od temperatury, stężenia roztworu, łatwości dysocjacji substancji rozpuszczonej i właściwości rozpuszczalnika.

Jony istniejące w roztworze poruszają się w polu elektrycznym ruchem jednostajnym, w wyniku prawie natychmiast ustalającej się równowagi pomiędzy siłą tarcia wewnętrznego a siłą, z jaką działa pole elektryczne na ładunek jonu. Średnia szybkość v , z jaką jon porusza się w kierunku pola elektrycznego, czyli tzw. **szybkość wędrowania jonu**, jest wprost proporcjonalna do natężenia tego pola, E :

$$v = uE$$

Współczynnik proporcjonalności w powyższym związku nosi nazwę **ruchliwości jonu**:

$$u = \frac{v}{E}$$

v - szybkość wędrowania jonu [$m\ s^{-1}$], [$cm\ s^{-1}$],

u - ruchliwość jonu [$m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$]

E - natężenie pola elektrycznego [$V\ m^{-1}$],

Jony poruszające się pod wpływem pola elektrycznego po przywędrowaniu do elektrod rozładowują się i wydzielają na elektrodach, bądź też wchodzi w reakcje wtórne z elektrodą lub rozpuszczalnikiem.

4.5.2 Stałe przewodniki jonowe.

Większość kryształów o wiązaniu jonowym słabo przewodzi prąd w temperaturze pokojowej. Przewodnictwo to wzrasta znacznie z temperaturą i w pobliżu temperatury topnienia zbliża się do przewodnictwa soli stopionej.

Są jednak wyjątki, np. kryształy soli podwójnej $RbAg_4I_5$ wykazują w temperaturze $25^\circ C$ przewodnictwo właściwe równe $27\ \Omega^{-1}m^{-1}$. W tych kryształach istnieją kanały, w których mogą poruszać się kationy srebra.

4.6 Prawa przepływu prądu. Opory i ich łączenie.

Przepływem prądu rządzą omówione już prawa Ohma oraz prawa Kirchhoffa:

I prawo Kirchhoffa dotyczy węzłów obwodu elektrycznego, tzn. punktów, w których zbiega się kilka przewodów. Mówi ono, że *suma algebraiczna natężeń prądów wpływających do węzła jest równa zero*

$$\sum_i I_i = 0$$

II prawo Kirchhoffa dotyczy obwodów zamkniętych lub tzw. oczek: *w obwodzie zamkniętym suma sił elektromotorycznych jest równa sumie omowych spadków napięć na poszczególnych oporach*

$$\sum_i E_i = \sum_i I_i R_i$$

Praca oraz moc prądu elektrycznego zależą od napięcia i natężenia prądu i wyrażają się równaniami

$$W = UIt \quad [J],$$

$$P = \frac{W}{t} = UI \quad [W],$$

Jednostki: $1\ J = 1\ C \cdot 1\ V$, $1\ W = 1\ A \cdot 1\ V$, J – dżul, W – wat

Prąd o natężeniu I przepływając przez przewodnik, zgodnie z prawem Joule'a-Lenza, wydzielą energię cieplną (Q) równoważną pracy prądu

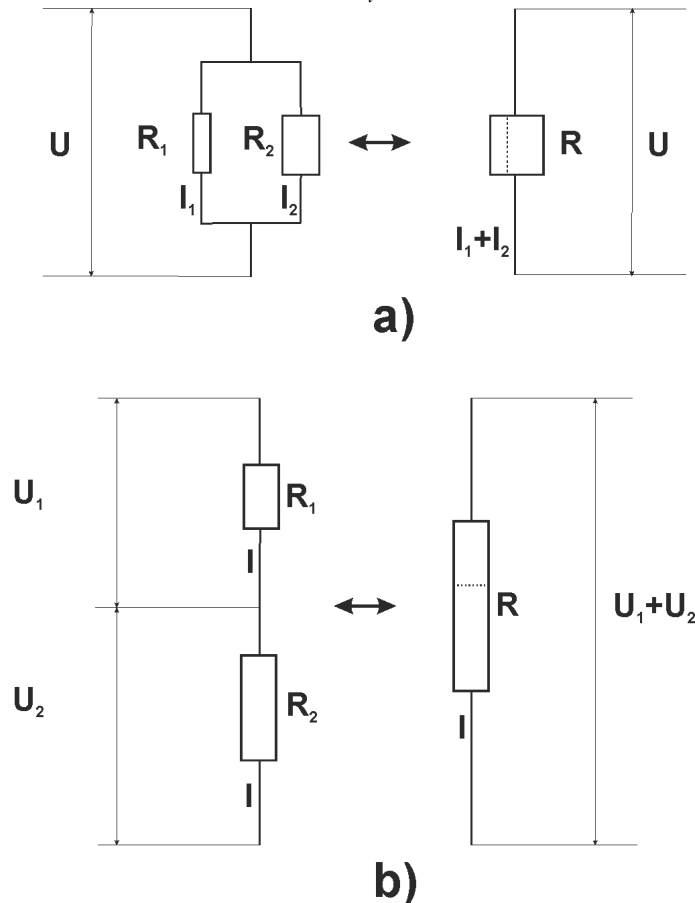
$$Q = UIt = I^2 Rt$$

Opory łączy się w obwodach równoległe lub szeregowo. Dla połączeń równoległych (rys. 4.6a) dodają się natężenia prądów płynących przez układ i wypadkowy opór wynosi:

$$\frac{1}{R} = \sum_i \frac{1}{R_i}$$

W połączeniach szeregowych (rys. 4.6b) dodają się napięcia na kolejnych oporach i wypadkowy opór wynosi

$$R = \sum_i R_i$$



Rys. 4.6. Łączenie oporników a) równoległe b) szeregowo

4.7 Pojemność elektryczna. Kondensatory.

Wyobraźmy sobie układ dwu odizolowanych przewodników. Jeden z nich ładujemy ładunkiem q , na drugi wprowadzamy ładunek przeciwny: $-q$. Taki układ dwóch przewodników nazywa się kondensatorem. Pojemnością elektryczną kondensatora (C) nazywamy stosunek wielkości ładunku q zgromadzonego na jednym z przewodników do powstałego w wyniku tego napięcia U :

$$C = \frac{q}{U} \quad [F]$$

Jednostka: $1F = \frac{1C}{1V}$, F – farad, C – kulomb, V – wolt

Dwie równoległe płytki przewodnika o powierzchni równej S i odległe od siebie o d tworzą kondensator płaski, którego pojemność wynosi

$$C = \epsilon_o \frac{S}{d}$$

ϵ_o - przenikalność dielektryczna próżni, $\epsilon_o = 8.854 \cdot 10^{-12} [C V^{-1} m^{-1}]$

Jeśli płytki rozdzielone są nie próżnią, lecz ośrodkiem materialnym, pojemność takiego układu wzrasta ϵ_r razy, gdzie ϵ_r nazywa się względną przenikalnością dielektryczną tego ośrodka:

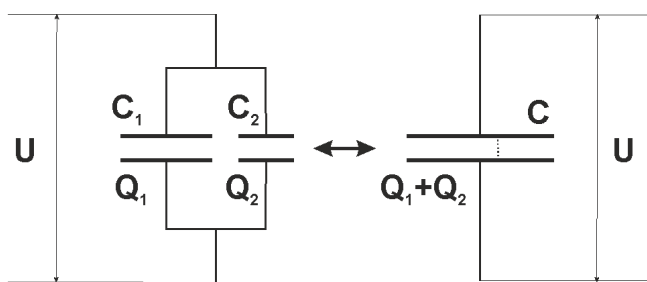
$$C = \epsilon_r \epsilon_o \frac{S}{d}$$

Kondensatory łączy się w obwodach równoległe lub szeregowo. Dla połączeń równoległych dodają się ładunki kondensatorów (rys. 4.7 a) i wypadkowa pojemność wynosi

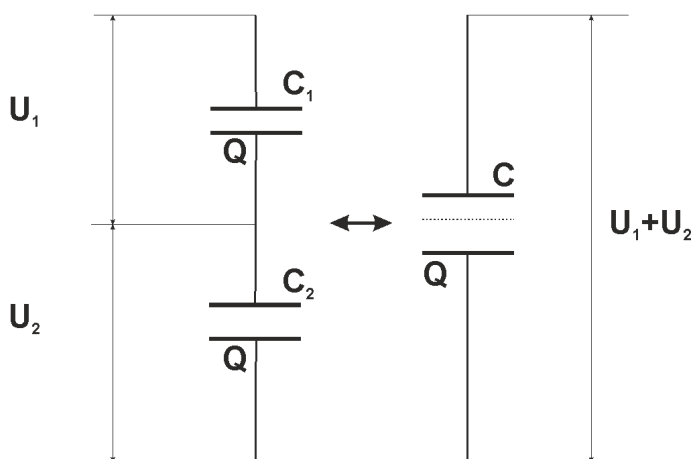
$$C = \sum_i C_i$$

W połączeniach szeregowych (rys. 4.7 b) dodają się napięcia na kolejnych kondensatorach, a wypadkowa pojemność wynosi

$$\frac{1}{C} = \sum_i \frac{1}{C_i}$$



a)



b)

Rys. 4.7. Łączenie kondensatorów a) równoległe b) szeregowo

4.8 Prawo indukcji Faraday'a. Indukcyjność.

Wokół przewodnika, w którym płynie prąd elektryczny powstaje pole magnetyczne.

W polu elektromagnetycznym można zaobserwować zjawiska indukcji prądu elektrycznego oraz zjawisko samoindukcji. Pierwsze polega na obserwacji przepływu prądu elektrycznego w

przewodzącej cewce podczas zbliżania lub oddalania od niej magnesu lub podczas łączenia lub przerywania obwodu z prądem w innej, pobliskiej cewce zastępującej ruch magnesu. Prawo indukcji Faradaya głosi, że indukowana w obwodzie siła elektromotoryczna \mathcal{E} jest równa szybkości, z jaką zmienia się strumień indukcji magnetycznej przechodzący przez ten obwód

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi_B}{dt} \text{ [V]}$$

gdzie $\Phi_B = \mathbf{B} \circ \mathbf{S} = B S \cos \alpha$. Znak minus, nie ma tu przejrzystej interpretacji, ale jest potrzebny dla zachowania zgodności z innymi wzorami.

Indukowana siła elektromotoryczna pojawia się w cewce również w sytuacji, gdy zmiany strumienia wynikają ze zmian prądu elektrycznego płynącego w tej samej cewce (siła elektromotoryczna samoindukcji).

$$\mathcal{E} = -L \frac{dI}{dt} \text{ [V]}$$

L – indukcyjność cewki [H],

Jednostki: $1 \text{ H} = \frac{1 \text{ V} \cdot 1 \text{ s}}{1 \text{ A}}$, H - henr

Siła elektromotoryczna samoindukcji przeciwdziała zmianie prądu; przy jego wzroście indukowany prąd płynie w przeciwnym kierunku.

4.9 Ogniwa i potencjał błonowy.

Wśród źródeł siły elektromotorycznej szczególną rolę odgrywają ogniwa. Dokładne zrozumienie właściwości ogni w wymaga znajomości termodynamiki. Zagadnienia te zostaną szczegółowo omówione w kursie farmacji fizycznej lub chemii fizycznej.

Podstawowym równaniem teorii ogni w jest równanie Nernsta. Wyraża ono potencjał elektrody umieszczonej w roztworze. Dla elektrody metalicznej zanurzonej w roztworze o niezbyt wysokim stężeniu jonów metalu równanie to przybiera przybliżoną postać:

$$V = V^{(0)} + \frac{RT}{zF} \ln[\text{Me}^{z+}]$$

- V - potencjał elektrody [V]
- $V^{(0)}$ - standardowy potencjał elektrody odpowiadający jednostkowemu stężeniu jonów metalu Me
- T - temperatura [K]
- F - stała Faradaya; $F=96000 \text{ [C mol}^{-1}\text{]}$
- $[\text{Me}^{z+}]$ - stężenie kationów metalu
- z - wartościowość kationu (liczba oddawanych elektronów)
- R - stała gazowa; $R=8,315 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$

Równanie to odpowiada reakcji $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{z+} + z \cdot e^-$.

Ogniwo składa się z dwóch elektrod umieszczonych w roztworze. Siła elektromotoryczna ogniwa jest równa różnicy potencjałów obu elektrod:

$$E = V_2 - V_1 = V_2^{(0)} - V_1^{(0)} + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{[\text{Me}_2^{z+}]}{[\text{Me}_1^{z+}]} \right]$$

Z równania tego widać, że dwie takie same elektrody w tym samym roztworze nie wytworzą siły elektromotorycznej. Działające ogniwo musi albo posiadać różne elektrody, albo też muszą one znajdować się w różnych roztworach (połączonych jakoś ze sobą¹⁷, aby umożliwić przepływ prądu).

¹⁷ np. przy pomocy półprzepuszczalnej przegrody lub klucza elektrolitycznego.

Spośród dwóch metalowych elektrod umieszczonych w tym samym roztworze wyższy potencjał będzie mieć ta, której metal stoi dalej w elektrochemicznym szeregu metali:

Li K Na Ca Mg Al Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Sb Bi Cu Ag Hg Pt Au

Komórki zwierzęce zanurzone w płynie międzykomórkowym również zachowują się jak ogniwo. Ze względu na różne stężenie jonów, głównie przepuszczanych przez błonę komórkową kationów potasu, po obu stronach tej błony wytwarza się różnica potencjałów.

W tym wypadku z równania Nernsta otrzymujemy wyrażenie na różnicę potencjałów między wnętrzem a zewnątrz komórki:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{K_{zew}^+}{K_{wew}^+} \right]$$

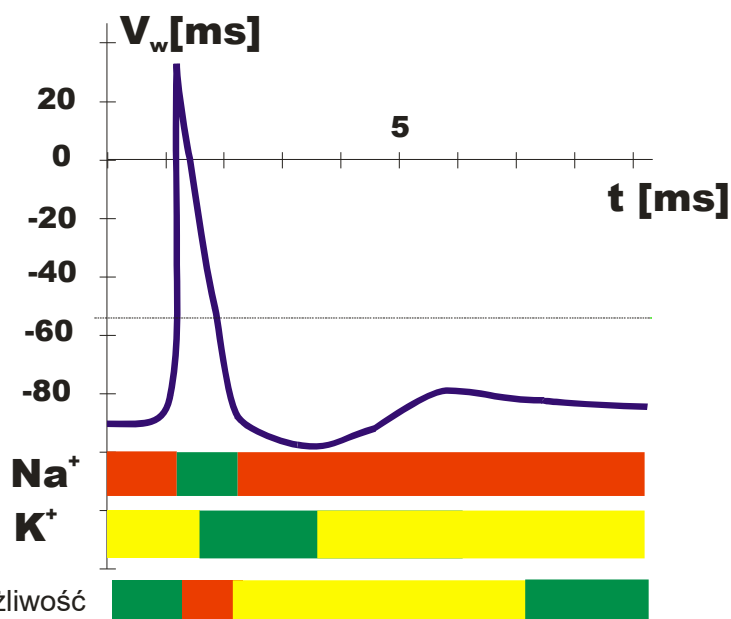
Trzeba jednak pamiętać, że równanie Nernsta dotyczy ogniwa w stanie równowagi termodynamicznej, natomiast w komórkach zachodzą procesy transportu aktywnego (tzw. pompa sodowo-potasowa) i istniejący stan nie jest stanem równowagi, lecz stanem stacjonarnym. Z tego względu równanie Nernsta daje nienajlepsze wyniki. Bliższe rzeczywistości jest równanie podane przez D.E.Goldmana, A.L.Hodgkina i B.Katza uwzględniające przepuszczalność błony komórkowej dla poszczególnych jonów.

4.10 Elektryczne przewodnictwo jonowe a przewodnictwo nerwowe.

Przewodzenie impulsów nerwowych ma inny mechanizm niż przewodzenie impulsów elektrycznych, choć jonowe przewodnictwo elektryczne odgrywa w tym procesie ważną rolę. Różnicę widać choćby w szybkości rozchodzenia się sygnałów: impuls elektryczny porusza się z prędkością światła, natomiast impuls nerwowy przemieszcza się miliony razy wolniej – wzdłuż aksonu bez osłony mielinowej osiąga szybkość najwyżej 100 m/s.

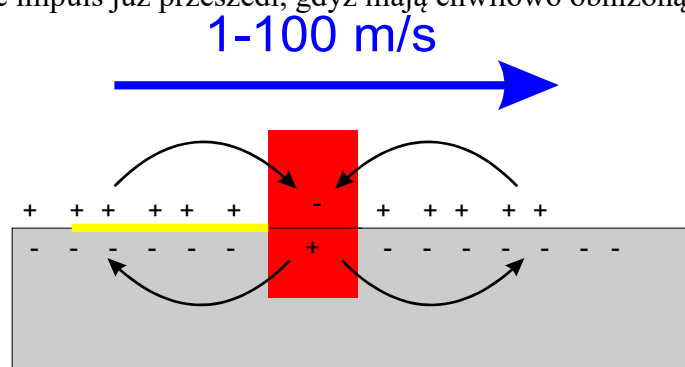
W stanie spoczynku stężenie jonów potasu wewnątrz komórki jest większe niż na zewnątrz. Jony te dążą do opuszczenia komórki i w rezultacie wewnątrz komórki uzyskuje wypadkowy ładunek ujemny, który hamuje dalszą ucieczkę kationów potasu. W ten sposób potencjał wnętrza komórki nerwowej względem płynu międzykomórkowego ustala się na poziomie około -90 mV. Stężenie jonów sodowych jest wyższe na zewnątrz komórki, jednak nie napływają one do wewnątrz, gdyż błona komórki nerwowej tylko w małym stopniu je przepuszcza.

Sytuacja zupełnie się zmienia w wyniku pobudzenia komórki, np. na skutek pojawienia się neuroprzekaźnika w szczelinie synaptycznej. Błona komórkowa staje się przepuszczalna dla jonów sodowych (otwierają się w niej tzw. kanały sodowe). Silny strumień kationów Na^+ wnika do wnętrza komórki, zmieniając jego potencjał z -90 na +30 mV. Powoduje to z kolei zwiększenie przepuszczalności dla jonów potasu, a po chwili zamknięcie kanałów sodowych. Teraz wzmożony ruch jonów potasowych doprowadza do ponownego ustalenia potencjału spoczynkowego na poziomie -90mV. Zanim stan spoczynkowy zostanie przywrócony, błona komórki pozostaje przez kilka milisekund w stanie obniżonej wrażliwości na kolejne pobudzenia. Po około 10ms neuron jest gotowy do reakcji na kolejne pobudzenie – jeśli takie nastąpi.



Rys. 4.8. Powstawanie impulsu nerwowego. Kolory mają znaczenie takie jak światła uliczne: czerwony oznacza słabą przepuszczalność dla jonu lub brak wrażliwości na pobudzenie, żółty – ograniczoną przepuszczalność lub zmniejszoną wrażliwość, zielony – dobrą przepuszczalność lub pełną wrażliwość.

Opisane zmiany zachodzą w niewielkim obszarze błony komórkowej. Zmiany potencjału w pobliżu miejsca pobudzenia powodują przepływ prądu wzdłuż błony komórkowej. Impuls elektryczny pobudza następny obszar błony komórkowej (o ile jest on w stanie wrażliwości). W ten sposób obszar pobudzenia porusza się wzdłuż ciała komórki. Pobudzeniu nie ulegają obszary, przez które impuls już przeszedł, gdyż mają chwilowo obniżoną wrażliwość.



Rys. 4.9. Mechanizm przewodzenia nerwowego (na podstawie [1]).

4.11 Zasada pomiarów napięcia i natężenia.

Przyrząd służący do pomiaru napięcia nazywa się woltomierzem. Napięcie mierzy się między dwoma punktami obwodu - to znaczy, że chcąc zmierzyć spadek napięcia na jakimś elemencie obwodu (oporniku, kondensatorze itp.) należy woltomierz włączyć równolegle do tego elementu. Woltomierz powinien w jak najmniejszym stopniu zakłócać rozkład prądów w obwodzie - dlatego musi mieć możliwie duży opór wewnętrzny, aby prąd płynący przez przyrząd można było zaniedbać.

Amperomierz jest przyrządem służącym do pomiaru natężenia prądu w obwodzie. Pomiaru dokonuje się w określonym punkcie obwodu, tj. należy jakby przeciąć przewód (w praktyce raczej odłączyć) i włączyć przyrząd między dwa końce „przeciętego” przewodu. Zwięźle wyrażamy to mówiąc, że amperomierz włącza się w obwód szeregowo. Amperomierz nie powinien zakłócać układu napięć w obwodzie - dlatego powinien mieć możliwie mały opór.

Obecnie rzadko używa się przyrządów jednofunkcyjnych - na ogół ten sam przyrząd spełnia funkcję woltomierza i amperomierza umożliwiając również wiele innych pomiarów. Rodzaj pomiaru ustawia się odpowiednim pokrętle. Przyrządy tego rodzaju nazywa się miernikami uniwersalnymi (multimetrami). Typowym błędem przy pracy z takim miernikiem jest próba pomiaru napięcia źródła zasilania, gdy w rzeczywistości przyrząd ustawiony jest na pomiar innej wielkości (natężenia, oporu itp.). Pomyłka taka w najlepszym wypadku kończy się przepaleniem bezpiecznika i koniecznością rozebrania miernika.

4.12 Literatura.

1. Praca zbiorowa pod red. F. Jaroszyka: *Biofizyka – podręcznik dla studentów*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2013.
2. T. W. Hermann (red.): *Farmacja fizyczna*. PZWL, Warszawa, 1999.
5. K. Pigoń, Z. Ruziewicz: *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa 2006, wyd. 6.

Zagadnienia do kolokwium.

- Pole elektromagnetyczne. Siła Lorentza. Prąd elektryczny i warunki jego przepływu w obwodzie. Definicje i jednostki: natężenia prądu elektrycznego, napięcia, oporu przewodnika, przewodnictwa, oporu właściwego i przewodnictwa właściwego.
- Praca i moc prądu elektrycznego – wzory i jednostki. Prawo Joule’a-Lenza.
- Prawa Ohma i prawa Kirchhoffa.
- Definicja i jednostka pojemności elektrycznej. Pojemność elektryczna kondensatora płaskiego.
- Prawa łączenia oporników i kondensatorów.
- Prawo indukcji Faraday’a, definicja strumienia indukcji magnetycznej.
- Zjawisko indukcji prądu i siła elektromotoryczna indukcji.
- Zjawisko samoindukcji prądu i siła elektromotoryczna samoindukcji. Jednostka indukcyjności.
- Siła elektromotoryczna ogniwa
- Zasady pomiarów natężenia prądu oraz napięcia.
- Model pasmowy ciała stałego. Schemat pasm energetycznych w metalu, półprzewodniku oraz izolatorze.
- Charakterystyka i przykłady przewodników, półprzewodników, izolatorów.
- Charakterystyka półprzewodników domieszkowych typu n oraz typu p (schematy poziomów energetycznych).
- Zjawisko nadprzewodnictwa, przykłady i właściwości nadprzewodników, wykres zależności oporu od temperatury dla nadprzewodnika.
- Efekt Meissnera-Ochsenfelda
- Zastosowanie nadprzewodników.
- Przewodnictwo elektryczne w roztworach elektrolitów. Przewodnictwo właściwe w roztworach elektrolitów (wzory), definicja i jednostka ruchliwości jonów.
- Rola prądów jonowych w mechanizmie przewodnictwa nerwowego.
- Zależność przewodnictwa od temperatury dla przewodników, półprzewodników oraz roztworów elektrolitów.
- Równania (postać wykładnicza oraz liniowa) opisujące zależność przewodnictwa od temperatury dla półprzewodników samoistnych.
- Przewodnictwo w gazach. Omówienie krzywej zależności natężenia prądu jonizacyjnego w gazie od napięcia. Definicja prądu nasycenia.

Czynności i umiejętności eksperymentalne.

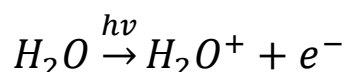
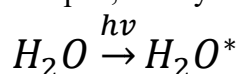
Badanie temperaturowej zależności oporu i przewodnictwa właściwego roztworów, metali i półprzewodników od temperatury. Przedstawienie zależności na wykresach w skali liniowej, a dla półprzewodnika także w skali $\ln \lambda = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Wyznaczenie temperaturowego współczynnika oporu dla przewodnika metalicznego. Wyznaczenie szerokości przerwy energetycznej dla półprzewodnika. Badanie temperaturowej zależności oporu od temperatury dla nadprzewodnika wysokotemperaturowego. Wyznaczanie temperatury przejścia fazowego do stanu nadprzewodnictwa. Obserwacja efektu Meissnera-Ochsenfelda. Obserwacja zachowania się tkanki organicznej i innych materiałów w temperaturze wrzenia azotu. Ogólne zasady posługiwania się miernikiem uniwersalnym. Pomiar SEM i oporu wewnętrznego źródła prądu przy pomocy miernika uniwersalnego. Pomiar oporności, pojemności i indukcyjności. Doświadczalne sprawdzenie praw łączenia oporników, kondensatorów i elementów indukcyjnych. Wyznaczenie stałej dielektrycznej tworzywa sztucznego na podstawie pomiaru pojemności kondensatora płaskiego (przy okazji zapoznanie się z techniką pomiaru grubości przy użyciu śruby mikrometrycznej). Wyznaczenie charakterystyki oporników suwakowych (liniowego i logarytmicznego). Przedstawianie zależności wykładniczych na wykresie w skali półlogarytmicznej. Pomiar SEM ogniw galwanicznych – ilustracja szeregu napięciowego. Ogniwo stężeniowe – ilustracja powstawania potencjału błonowego.

Ćwiczenie 5: Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią

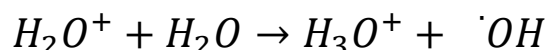
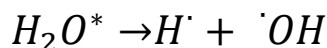
Przygotowanie teoretyczne

5.1 Biologiczne skutki napromienienia

Fotony promieniowania X oraz γ , jak również cząstki naładowane, mogą wybijać elektrony z wewnętrznych powłok atomów (por. ćw. 2) lub z powłok wiążących ze sobą atomy w cząsteczce. Zjawiska te mogą prowadzić do rozerwania wiązań chemicznych i w konsekwencji rozpadu cząsteczki. Najważniejszym składnikiem żywych organizmów jest woda, która stanowi ok. 60-70% masy żywych komórek, stąd jest ona najlepszym przybliżeniem ośrodka żywej komórki [Bożek 2012]. Promieniowanie jonizujące pochłonięte przez cząsteczkę wody może spowodować jej wzbudzenie lub rozpad, zwany radiolizą [Bartosz 2008].

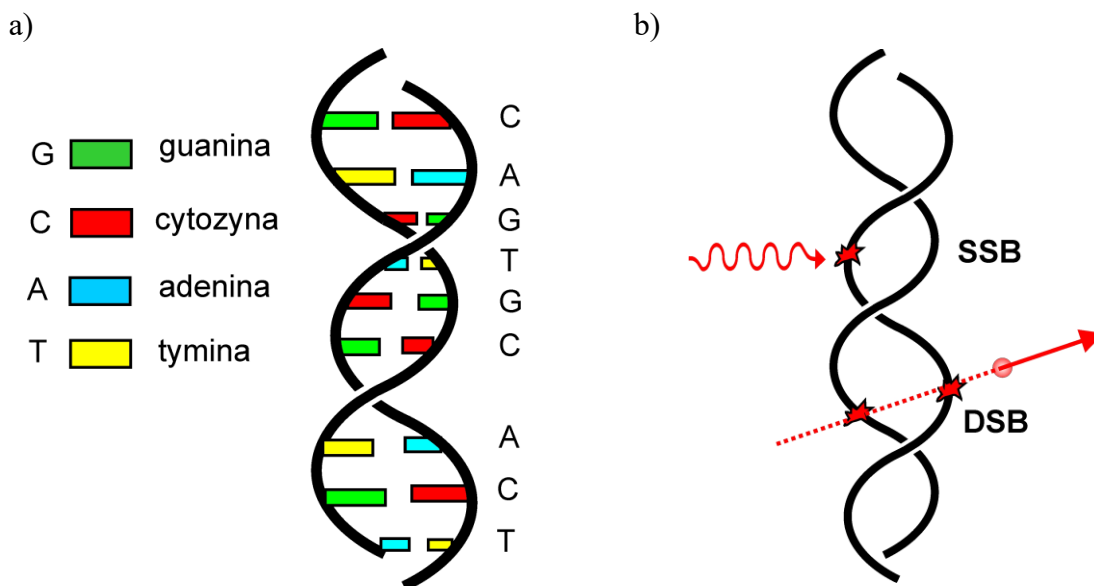


Następnie, w czasie 10^{-14} - 10^{-13} sekundy wzbudzone cząsteczki wody H_2O^* rozpadają się na atomy wodoru i rodniki hydroksylowe $\cdot OH$, a jony H_2O^+ w kolejnych reakcjach z cząsteczkami wody tworzą jony H_3O^+ jak również rodniki hydroksylowe [Bartosz 2008], co odpowiednio zapisujemy jako:



Rodnik hydroksylowy $\cdot OH$ jest bardzo reaktywny chemicznie. Jego reakcje z kwasami nukleinowymi mogą prowadzić do uszkodzenia zasad nukleinowych oraz przerwań nici DNA. Dla promieniowania fotonowego 70% - 90% uszkodzeń DNA następuje wskutek działania pośredniego, poprzez oddziaływanie wolnych rodników lub elektronów delta (elektrony wybite z atomów wskutek zjawiska fotoelektrycznego, które również posiadają wystarczającą energię do dalszej jonizacji atomów). Pozostałe uszkodzenia następują w sposób bezpośredni, czyli przez rozerwanie wiązań chemicznych wskutek zjawiska fotoelektrycznego. Z kolei w przypadku protonów oraz ciężkich jonów 90% uszkodzeń DNA ma charakter bezpośredni [Hrynkiewicz et al. 2001].

Szczególnie istotne znaczenie ma to, czy uszkodzenie DNA ma charakter pojedynczo czy podwójnoniciowy (SSB – single strand break, DSB – double strand break).



Rys. 5.1. a) Schemat helisy DNA b) uszkodzenie nici DNA pojedynczoniciowe (SSB – Single Strand Break) wywołane przez foton oraz podwójnoniciowe (DSB – Double Strand Break) wywołane przez cząstkę naładowaną

Dzięki komplementarności helisy DNA uszkodzenia pojedynczoniciowe (SSB) są stosunkowo łatwo i szybko naprawiane¹⁸ w odróżnieniu od uszkodzeń podwójnoniciowych (DSB). Połowiczny czas naprawy, w którym liczba uszkodzeń redukowana jest do połowy, dla pojedynczoniciowych uszkodzeń wynosi 2-10 minut [Gasińska 2001]. Natomiast podwójnoniciowe uszkodzenia, o ile w ogóle mogą zostać naprawione, wymagają znacznie dłuższego czasu naprawy, rzędu godzin lub dni [Schwartz et al. 1988, Bożek 2012].

5.2 Skutki stochastyczne

Jeżeli mechanizmy naprawcze nie są w stanie naprawić powstałych uszkodzeń DNA, może to prowadzić do śmierci komórki lub powstania mutacji w kolejnych jej pokoleniach. Mutacje, czyli zmiany genetyczne powstałe w wyniku braku lub nieprawidłowej naprawy uszkodzeń DNA, pozwalające komórce na przeżycie i podziały, kiedy robić tego nie powinna, mogą mieć dla organizmu groźne konsekwencje. Bezustanna ekspansja klonu zmutowanej genetycznie komórki to nowotwór [Alberts et al. 2005, Bożek 2012]. Szacuje się, że do transformacji nowotworowej komórki potrzeba co najmniej 5 zmutowanych genów [Bertram 2001]. Prawdopodobieństwo pięciokrotnego uszkodzenia tej samej komórki jest bardzo znikome, jednak pojedyncza mutacja jest wielokrotnie (nawet miliony razy) powielana w kolejnych podziałach potomstwa zmutowanej komórki, tworząc klon zmutowanych komórek. Dalsze uszkodzenia tych komórek oraz podziały komórek wtórnie uszkodzonych powodują kumulowanie się mutacji. Mutacje zazwyczaj pojawiają się jedna po drugiej w okresie wielu lat, stąd nowotwory są zasadniczo chorobą wieku starczego [Alberts et al. 2005].

Przykładem poważnych skutków stochastycznych jest białaczka. W wyniku tzw. transformacji białaczkowej z komórek macierzystych szpiku kostnego powstają zmienione leukocyty. Są one niedojrzałe, przez co nie mogą pełnić właściwych dla siebie funkcji w organizmie. Posiadają

¹⁸ Jeżeli na jednej nici jest guanina, to na drugiej może być tylko cytozyna. Zatem przy pojedynczonicowym uszkodzeniu komórka „wie” co należy zrobić, aby prawidłowo naprawić DNA.

natomiast cechą charakterystyczną dla komórek nowotworowych - namnażają się bez ograniczeń i nie są skłonne do samounicestwienia w drodze apoptozy. Szybko mnożące się nowotworowe leukocyty całkowicie zapełniają jamy szpikowe, nie pozostawiając miejsca dla rozwoju prawidłowych komórek krwi [pfm.pl, Bożek 2012]. Wskutek tego szpik kostny przepelnia się zmienionymi nowotworowo, upośledzonymi leukocytami (tzw. blastami), natomiast inne składniki krwi, takie jak krwinki czerwone i płytki krwi, są wytwarzane w niewystarczających ilościach [pfm.pl]. Prowadzi to do znacznego obniżenia krzepliwości krwi oraz odporności organizmu. Wadliwe leukocyty przedostają się do krwi, a następnie osiadają w narządach całego organizmu (tj. wątroba, śledziona, węzły chłonne) powodując ich powiększanie, a następnie powolne uszkodzanie [leukemia.pl].

Uszkodzenie DNA samo w sobie nie jest jeszcze źródłem kancerogenezy. Dopiero proces replikacji może przekształcić chemiczne uszkodzenia DNA w mutacje [Bertram 2001]. Dlatego też czynniki rakotwórcze są najbardziej niebezpieczne dla tkanek, w których komórki ulegają częstym podziałom, stąd też szczególnie nacisk na ochronę radiologiczną kobiet w ciąży. Wada komórki zarodkowej może zostać przekazana wszystkim komórkom organizmu, tworząc wadę genetyczną [Alberts].

Opisane powyżej mutacje oraz ich konsekwencje, będące wynikiem działania stosunkowo niewielkich dawek promieniowania, określane są jako skutki stochastyczne. Ich wystąpienie jest możliwe, jednak nie jest pewne. W tym wypadku mówimy o pewnym prawdopodobieństwie wystąpienia pewnych negatywnych skutków, które mogą, ale nie muszą wystąpić, a jeżeli wystąpią, to zwykle pojawiają się po długim okresie rzędu lat. Dodatkowo symptomy te mogą być wynikiem działania wielu innych czynników (szkodliwe substancje występujące w powietrzu, niezdrowe odżywianie połączone z niezdrowym trybem życia), stąd praktycznie nie ma możliwości jednoznacznego stwierdzenia, że ich przyczyną była ekspozycja na promieniowanie jonizujące.

5.3 Skutki deterministyczne

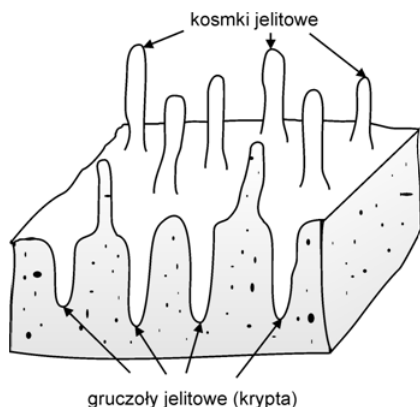
W odróżnieniu od niewielkich dawek promieniowania, przy napromienieniu dużą dawką mówimy już o skutkach deterministycznych, których konsekwencje możemy łatwo przewidzieć. Konsekwencją napromienienia komórki dużą dawką może być śmierć w drodze apoptozy (lub nekrozy przy bardzo dużych dawkach), lub zatrzymanie podziału komórkowego. Skutki deterministyczne możemy podzielić na wczesne oraz późne. Wczesne skutki deterministyczne są wynikiem napromienienia komórek intensywnie proliferujących, takich jak komórki nabłonka jelitowego lub krwiotwórcze komórki macierzyste szpiku kostnego, natomiast późne skutki są efektem uszkodzenia komórek dzielących się rzadko lub nie dzielących się [Hrynkiewicz et al. 2001]. Wczesne skutki deterministyczne, będące wynikiem napromienienia całego ciała, określane są jako choroba popromienna (ang. ARS - Acute Radiation Syndrome [Janiak Wójcik 2004]). Wynikają one z licznych uszkodzeń bardzo wielu komórek macierzystych, powodując ich śmierć najczęściej w drodze apoptozy.

Najdotkliwsze wczesne objawy są wynikiem zaburzeń definiowanych jako zespół jelitowy oraz zespół szpiku kostnego [Janiak Wójcik 2004, Bożek 2012], które zwykle występują przy ekspozycji ciała na jednorazową bardzo dużą dawkę promieniowania.

Z kolei późne skutki deterministyczne są efektem uszkodzenia komórek dzielących się rzadko lub nie dzielących się. Mogą wystąpić przy napromienieniu mniejszymi dawkami lub przy napromienieniu punktowym. Wśród nich wyróżnia się przyspieszenie zmiętnienia soczewki oka, zmiany skórne, zwłóknienia tkanki łącznej oraz bezpłodność [Bożek 2012].

5.3.1 Zespół jelitowy

Nabłonek pokrywający kosmki zawiera komórki jelitowe - enterocyty, których główną funkcją jest wchłanianie pokarmu. Nabłonek gruczołów jelitowych (tzw. krypta) przechodzi w nabłonek kosmków, który zawiera komórki macierzyste, będące źródłem odnowy komórkowej zarówno gruczołu jak i kosmka (rys. 5.2) [Hryniewicz 2001, Myśliwski 2005].



Rys. 5.2. Schemat ściany jelita

Proces odnowy enterocytów jest bardzo intensywny, ponieważ na szczycie kosmka następuje ich stałe złuszczenie. Czas życia enterocytów na szczycie kosmka wynosi tylko kilka dni [Janiak-Wójcik 2004]. Napromienienie powoduje, że macierzyste komórki krypt przestają się dzielić, a część z nich ginie na skutek apoptozy. Nie następuje zatem odnowienie nabłonka wyściełającego jelito. W ciągu kilku dni po napromienieniu, kiedy pozostałe enterocyty na szczycie kosmka ulegną złuszczeniu, następuje brak łąknienia, wymioty, biegunka, utrata wody i elektrolitów, pojawiają się także zakażenia bakteryjne [Hryniewicz 2001].

5.3.2 Zespół szpiku kostnego

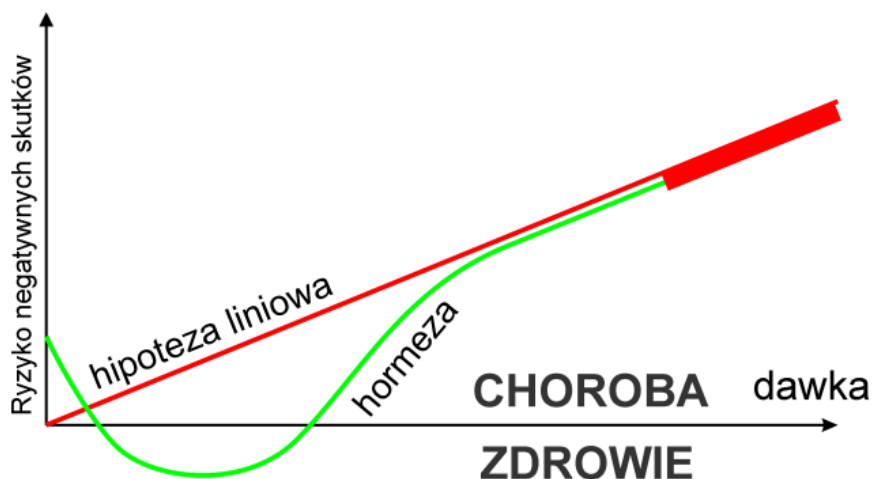
Wszystkie rodzaje komórek krwi powstają z krwiotwórczych komórek macierzystych zawartych w szpiku kostnym [Janiak-Wójcik 2004, Myśliwski 2005]. Krążące we krwi obwodowej komórki mają różny czas życia. Przykładowo średni czas życia erytrocyta wynosi 60 dni, a połowiczny czas życia granulocyta wynosi 6 godzin [Hryniewicz 2001, Bożek 2012]. Wszystkie komórki krwi po pewnym czasie ulegają wymianie na nowe, pochodzące z dzielących i różnicujących się komórek macierzystych zawartych w szpiku kostnym. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku zespołu jelitowego, po napromienieniu komórki macierzyste przestają się dzielić, a część z nich ginie, przez co komórki krwi obwodowej nie są odnawiane. Najpierw spada liczba zwalczających infekcje limfocytów i granulocytów, a następnie trombocytów odpowiedzialnych za krzepnięcie krwi. W rezultacie pojawiają się infekcje, krwotoki i anemia [Hryniewicz 2001, Janiak-Wójcik 2004].

Zarówno skutki zespołu jelitowego, jak i skutki zespołu szpiku kostnego, mogą doprowadzić do śmierci niezależnie od siebie [Areczuk et al. 1989]. Przy dużym napromienieniu całego organizmu zespoły te pojawiają się równocześnie, przez co choroba popromienna jest w zasadzie nieuleczalna. Po kilku dniach objawy mogą ustąpić przechodząc w fazę utajoną, jednak po niedługim czasie powracają, powodując wyniszczenie organizmu i ostatecznie śmierć [Areczuk et al. 1989].

5.4 Radiofobia i radioentuzjazm, czyli hipoteza liniowa i hormeza radiacyjna

Na podstawie dotychczasowych rozważań można wnioskować, że z działania promieniowania jonizującego na żywy organizm nic dobrego nie może wyniknąć. Istotnie, każda cząstka promieniowania trafiając do tkanki może doprowadzić do uszkodzeń DNA, które, jeśli nie zostaną naprawione, niosą ze sobą ryzyko powstania nowotworu. Im większe jest natężenie takich cząstek padających na tkankę, tym większą deponują one w niej energię, i tym większe wydaje się być prawdopodobieństwo pojawienia się mutacji, które mogą doprowadzić do kancerogenezy, a w skrajnych przypadkach zespołu ARS. Dlatego wydawać by się mogło, że każda dawka promieniowania jonizującego jest szkodliwa, a przynajmniej niepożądana. Badania kliniczne ofiar wybuchów jądrowych z Hiroszimy i Nagasaki w zakresie dużych dawek ujawniły liniową zależność pomiędzy częstością występowania negatywnych skutków zdrowotnych (takich jak np. białaczki) a otrzymaną dawką promieniowania. Z uwagi na stochastyczne i niecharakterystyczne skutki niewielkich dawek zależność w zakresie niskich dawek nie może być uzyskana eksperymentalnie, dlatego zależność otrzymaną w zakresie dużych dawek ekstrapolowano do obszaru niskich dawek. W ten sposób powstała tzw. hipoteza liniowa, którą na rys. 5.3 ilustruje czerwona prosta.

Istnieje również odmienna hipoteza tzw. hormezy radiacyjnej, według której niskie dawki promieniowania nie tylko nie szkodzą, ale też wpływają na organizm korzystnie [Jaworowski 1997, Dauer et al. 2010, Goodhead 2009]. Zjawisko hormezy polega na korzystnym, stymulującym działaniu niewielkich dawek substancji, które w większej ilości są toksyczne.

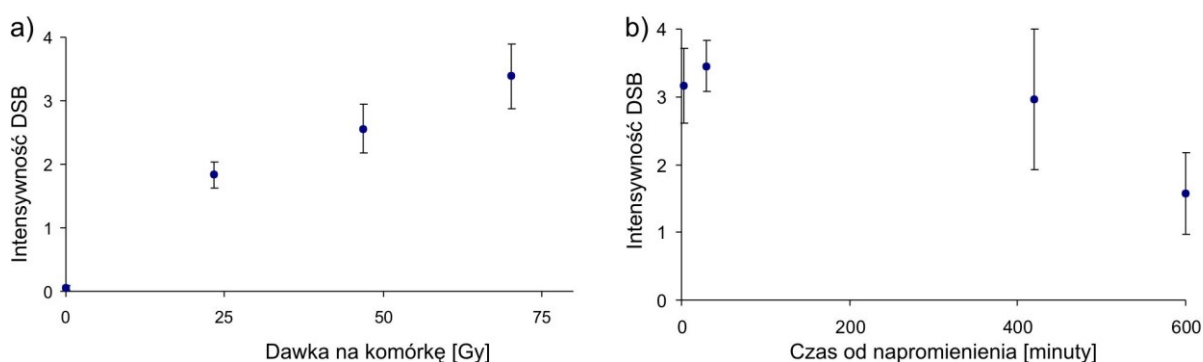


Rys. 5.3. Ryzyko negatywnych skutków w funkcji dawki promieniowania [Jaworowski, Goodhead, Bożek 2012]. Pogrubiony fragment czerwonej prostej ilustruje wynik eksperymentalny uzyskany przez badania kliniczne ofiar wybuchów w Hiroszynie i Nagasaki. Cienka część czerwonej prostej oraz zielona krzywa ilustrują odpowiednio hipotezę liniową oraz hormetyczną.

Organizm zwykle stara się przeciwdziałać szkodliwym czynnikom, uruchamiając mechanizmy obronne. Jeżeli tylko działanie szkodliwego czynnika jest na tyle małe, że organizm jest sobie w stanie z nimi poradzić bez większych problemów, to pobudzenie mechanizmów obronnych wydaje się korzystne, gdyż są one w ten sposób utrzymywane niejako „w gotowości”, zyskując także „doświadczenie” w zwalczaniu czynników szkodliwych, na które są ekspozowane¹⁹.

¹⁹ Mniej więcej w taki sposób działają szczepionki. W homeopatii, która również jest przedmiotem dyskusji, stosuje się preparaty zawierające m.in. śladowe ilości *Arsenicum album* – minerału trójtlenku arsenu As_2O_3 , który jest silną trucizną, stosowaną najczęściej jako trutka przeciwko szczirom [Wikipedia].

Wpływ promieniowania rentgenowskiego można również badać na poziomie pojedynczych komórek, dzięki układom mikrowiązek rentgenowskich, umożliwiającym zogniskowanie wiązki promieniowania do rozmiarów porównywalnych z rozmiarami pojedynczych komórek. Badania te najczęściej wykonuje się na tzw. liniach komórkowych, czyli sztucznych hodowlach komórek w warunkach *in-vitro* [Skloot 2010]. Rys. 5.4 przedstawia intensywność podwójnych uszkodzeń DNA w zależności od a) dawki b) czasu od napromienienia dla linii komórek nowotworowych PC-3 (Prostate Cancer) [Kaighn 1979]. Na poziomie komórkowym zależność dawka-efekt zawsze ma charakter liniowy. Z drugiej strony jednak widać, że po czasie 10 godzin od napromienienia komórki naprawiły część podwójnych uszkodzeń DNA. Nie wiemy, czy zrobiły to dobrze. PC-3 to wyjątkowo złośliwe komórki nowotworowe, więc gorsze już pewnie nie będą, jednak na ich przykładzie widzimy skutecznie działający mechanizm naprawczy, który systematycznie naprawiając mniejsze uszkodzenia może w przyszłości lepiej lub szybciej poradzić sobie z większymi uszkodzeniami.



Rys. 5.4. Intensywność podwójnych uszkodzeń DNA w zależności od a) dawki b) czasu od napromienienia dla komórek hodowlanych linii PC-3. Eksperyment został wykonany w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie w ramach pracy doktorskiej [Bożek 2012, microbeam.eu].

Paracelsus²⁰ - średniowieczny lekarz i przyrodnik uważany za ojca medycyny nowożytnej głosił, że "wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną. Tylko dawka czyni, że dana substancja nie jest trucizną" [Jaworowski 1997, Wikipedia]. Istotnie substancje, które w niewielkich ilościach działają korzystnie, w dużych dawkach mogą być bardzo szkodliwe. Promieniowanie emitowane ze słońca (dość szerokie spektrum o wielu długościach fal) może być jak najbardziej szkodliwe, gdyż skutki wielogodzinnych „kąpiei słonecznych” mogą być bardzo poważne. Z drugiej strony jednak, niedostatek światła słonecznego, którego często doświadczamy w zimie, również nie służy naszemu organizmowi. Czy zatem promieniowanie jonizujące, które dociera do naszych organizmów m.in. z kosmosu, gleby czy pożywienia, jest czymś wyjątkowym? Odpowiedź na to pytanie nadal jest przedmiotem dyskusji.

Mimo iż nadal są osoby korzystające z, jak same twierdzą, leczniczych właściwości wody oraz powietrza zawierających promieniotwórczy radon²¹, to w diagnostyce medycznej raczej nie uszczęśliwia się nikogo dodatkową dawką promieniowania, a wręcz przeciwnie, zawsze dąży się do jak najmniejszej niepotrzebnej ekspozycji na promieniowanie (reguła ASAP – *As Small As Possible*). Służą temu odpowiednie przesłony oraz odpowiednia filtracja promieniowania. Dziedzina zajmująca się tematyką ochrony przed promieniowaniem, monitoringiem dawek promieniowania oraz ustalaniem odpowiednich procedur i zaleceń dotyczących pracy przy promieniowaniu jonizującym nazywa się ochroną radiologiczną.

²⁰ Phillippus von Hohenheim (1493 - 1531) [Wikipedia]

²¹ Montana Radon Mine, uzdrowiska Jahymov i Świeradów Zdrój

5.5 Ochrona radiologiczna

Podstawą ochrony radiologicznej jest dozymetria, czyli pomiar dawek promieniowania. Pomiary dawki promieniowania w miejscach, gdzie jest ono wykorzystywane, umożliwiają zaprojektowanie odpowiednich przesłon (grubość, rodzaj materiału) oraz pozwalają na ocenę stopnia narażenia pracowników wykonujących pracę przy źródłach promieniowania, a tym samym określenia dopuszczalnego czasu, jaki mogą oni spędzać w swoim miejscu pracy. Do pomiaru dawek promieniowania służą specjalne urządzenia, zwane dozymetrami. Przepisy dotyczące stosowania źródeł promieniowania jonizującego oraz zasady pracy przy takich źródłach reguluje specjalna ustawa - Prawo Atomowe [Prawo Atomowe].

5.5.1 Dozymetria

Dozymetria jest dziedziną zajmującą się pomiarami i wyznaczaniem dawek promieniowania jonizującego, jakie zostały lub mogą zostać pochłonięte przez organizm w miejscu wykonywanego pomiaru. Stosowane są do tego specjalne detektory zwane dawkomierzami lub dozymetrami (ang. dosimeter). Pomiary dozymetryczne wykonywane są najczęściej w celu oceny stopnia narażenia osób pracujących przy źródłach promieniotwórczych lub urządzeniach wytwarzających promieniowanie jonizujące (np. aparaty RTG).

5.5.2 Dawka promieniowania

Istnieje kilka definicji dawki promieniowania. Najbardziej podstawową wielkością dozymetryczną jest średnia dawka pochłonięta [Hrynkiewicz et al. 2001]. Jest ona definiowana jako średnia energia zdeponowana przez promieniowanie w jednostce masy napromienianej substancji

$$D = \frac{E}{m} \quad (31)$$

Jednostką średniej dawki pochłoniętej jest grej [Gy]

$$[Gy] = \frac{[J]}{[kg]} \quad (32)$$

Moc dawki to średnia dawka pochłonięta w jednostce czasu

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (33)$$

Moc dawki może być zatem wyrażana w grejach na rok [Gy/a] lub miligrejach na godzinę [mGy/h].

Kolejną wielkością wykorzystywaną w dozymetrii jest dawka ekspozycyjna, zwana również ekspozycją. Ekspozycja jest to sumaryczny ładunek jonów jednego znaku wytworzonych przez promieniowanie w jednostce masy napromienionej substancji

$$X = \frac{Q}{m} \quad (34)$$

Jednostką ekspozycji jest kulomb na kilogram [C/kg].

Powyższe wielkości określają stopień napromienienia w sposób obiektywny. Jednak biologiczne skutki oddziaływania promieniowania jonizującego na organizmy żywe zależą

także od rodzaju promieniowania oraz od napromienianej tkanki. Dlatego też wprowadzono pojęcia dawki równoważnej oraz dawki efektywnej.

Dawka równoważna definiowana jest wzorem

$$H_T = \sum_R w_R D_{TR} \quad (35)$$

gdzie D_{TR} jest średnią dawką promieniowania typu R pochłoniętą przez tkankę T, a w_R współczynnikiem wagowym promieniowania typu R. Współczynniki wagowe w_R dla różnych typów promieniowania przedstawia Tabela 1.

Tabela 1 Współczynniki wagowe promieniowania w_R [Hrynkiewicz et al. 2001]

Rodzaj i zakres energii promieniowania	w_R
Fotony wszystkich energii	1
Elektrony i miony wszystkich energii	1
Neutrony < 10 keV	5
> 10 keV do 100 keV	10
> 100 keV do 2 MeV	20
> 2 MeV do 20 MeV	10
> 20 MeV	5
Protony > 2 MeV	5
Cząstki α , ciężkie jony	20

Dawka efektywna obliczana jest w oparciu o dawkę równoważną ze wzoru

$$H_F = \sum_T w_T H_T \quad (36)$$

gdzie w_T jest współczynnikiem wagowym tkanki typu T. Jednostką dawki równoważnej oraz dawki efektywnej jest siwert [Sv]. Jeśli we wzorze (35) pochłonięte dawki promieniowania D_{TR} wyrazimy w grejach, to wyniki otrzymamy w siwertach. W tabeli 2 zostały zamieszczone współczynniki w_T dla różnych tkanek i narządów. Z kolei tabela 3 ilustruje przykładowe wielkości dawek otrzymywanych przez przeciętnego dorosłego pacjenta podczas konwencjonalnych badań rentgenowskich w Polsce [Hrynkiewicz et al. 2001].

Tabela 2 Współczynniki wagowe tkanek w_T [Hrynkiewicz et al. 2001]

Narząd lub tkanka	w_T
Gruczoły płciowe	0,2
Czerwony szpik kostny, jelito grube, płuca, żołądek	0,12
Pęcherz moczowy, gruczoły sutkowe, wątroba, przełyk, tarczyca	0,5
Skóra, powierzchnia kości	0,1
Pozostałe	0,5
Cale ciało	1,0

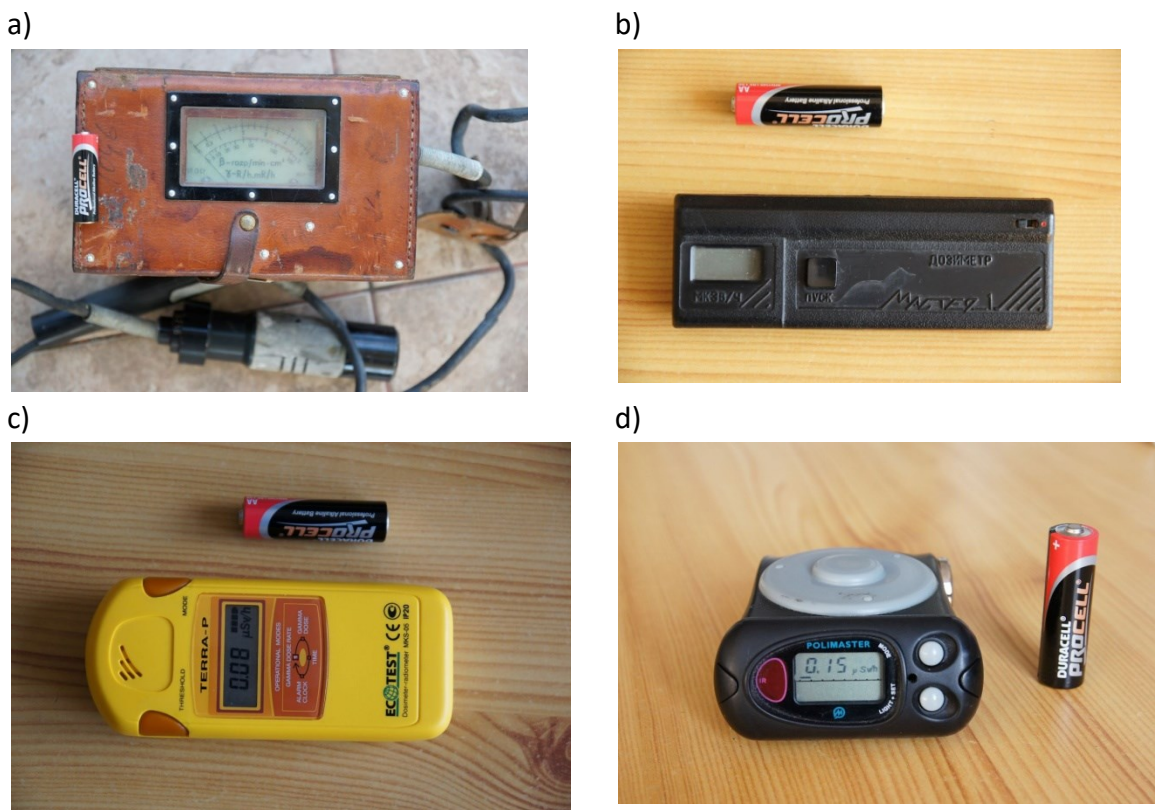
Tabela 3 Uśrednione wartości dawek efektywnych otrzymywanych przez przeciętnego dorosłego pacjenta podczas konwencjonalnych badań rentgenowskich w Polsce [Hrynkiewicz et al. 2001].

Rodzaj badania	Dawka efektywna [mSv]
Zdjęcie kręgosłupa	3,0
Zdjęcie miednicy	0,5
Urografia	3,5
Zdjęcie jamy brzusznej	0,8
Zdjęcie klatki piersiowej (duży format)	0,11

5.5.3 Detektory promieniowania

Człowiek nie jest w stanie wykryć promieniowania jonizującego przy pomocy swoich zmysłów, dlatego do detekcji tego promieniowania stosuje się specjalne urządzenia. Działanie detektorów promieniowania jonizującego opiera się na wykorzystaniu zjawisk jego oddziaływania z materią. Niektóre z detektorów pozwalają określić jedynie sumaryczne natężenie promieniowania w postaci liczby cząstek promieniowania wpadających do ich objętości czynnej w określonym przedziale czasu (np. licznik Geigera-Müllera, którego opis działania znajduje się w dodatku²²), inne umożliwiają wyznaczenie zależności natężenia padających cząstek od ich energii. Specjalnym rodzajem detektorów promieniowania są dozymetry, które na podstawie określenia rodzaju padających cząstek oraz pomiaru ich energii wyznaczają wielkość dawki równoważnej. Z uwagi na charakter pracy dozymetry możemy podzielić na aktywne oraz pasywne. Dozymetry aktywne pokazują moc dawki równoważnej w czasie rzeczywistym (np. $\mu\text{Sv/h}$), natomiast dozymetry pasywne kumulują w sobie dawkę promieniowania w miejscu pomiaru przez pewien ustalony czas (np. kwartał), po którym dawka zostaje określona na podstawie eksperymentalnej analizy dozymetru. Dozymetry pasywne omówimy w poniższym podrozdziale na podstawie opisu dozymetrów termoluminescencyjnych (TLD).

²² Nie obowiązuje do kolokwium



Rys. 5.5. Dozymetry promieniowania jonizującego a) dozymetr DP66 z wojskowego „demobilu” b) dozymetr Master-1 c) dozymetr Eko Test Terra P c) dozymetr Polimaster. Dozymetry a) b) i c) zostały zakupione na Allegro (a,b ~ 100 zł, c ~ 600 zł), dozymetr d) bezpośrednio od producenta z Białorusi na potrzeby dydaktyki (ok. 1500 zł). Najlepszym rozwiązaniem jest Polimaster, mierzący promieniowanie od 10keV. Rysunek zawierał lokowanie produktu ☺

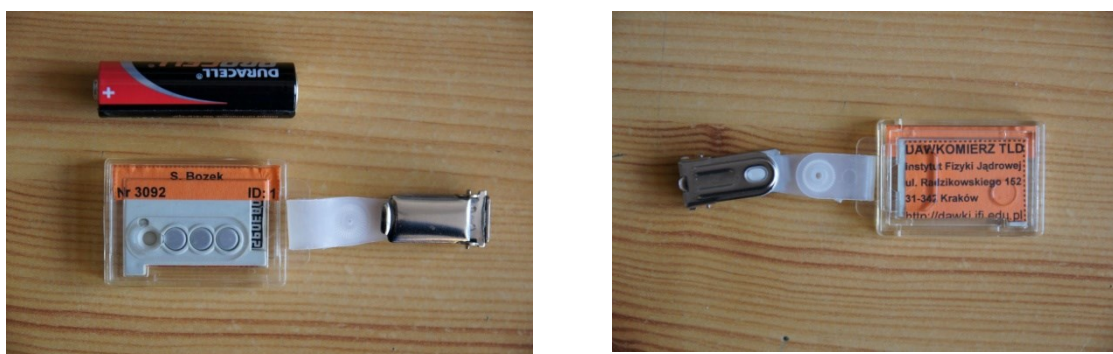
5.5.4 Detektory termoluminescencyjne (TLD)

Zjawisko termoluminescencji polega na świeceniu ciała pod wpływem ogrzewania [Budzanowski]. Zjawisko to występuje w materiałach, w których pasmo walencyjne jest oddzielone od pasma przewodnictwa przerwą energetyczną, np. w półprzewodnikach [Wikipedia]. Warunkiem wystąpienia tego zjawiska jest także istnienie poziomów donorowych, których odległość od pasma przewodzenia jest na tyle duża, aby elektrony nie były przenoszone do pasma przewodzenia pod wpływem światła widzialnego [AGH instrukcja]. Elektron wybity z pasma walencyjnego przez promieniowanie jonizujące przechodzi do pasma przewodzenia, a stamtąd na poziom donorowy (Rys 5.6 a), gdzie w praktyce może pozostać już na zawsze (nawet przez tysiące lat). Dostarczenie kwantu promieniowania o energii większej od przerwy pomiędzy poziomem donorowym a pasmem przewodzenia powoduje przeniesienie elektronu z powrotem do pasma przewodzenia, a stamtąd z największym prawdopodobieństwem do pasma walencyjnego, czemu towarzyszy emisja kwantu promieniowania o energii odpowiadającej przerwie energetycznej w półprzewodniku (Rys 5.6 b). Jeżeli odległość energetyczna pomiędzy poziomem donorowym a pasmem przewodzenia jest mniejsza niż energia promieniowania podczerwonego, a przerwa energetyczna pomiędzy pasmem walencyjnym a przewodzenia odpowiada światłu widzialnemu, to zaobserwujemy efekt termoluminescencji.



Rys. 5.6. Zasada działania detektorów TLD.

Rozważmy interesujący nas przypadek, kiedy elektrony są przenoszone do pasma przewodzenia przez promieniowanie jonizujące. Im więcej cząstek promieniowania padnie na detektor w danym czasie, tym więcej elektronów trafi na poziomy donorowe, i tym więcej fotonów światła widzialnego zostanie wyemitowanych w trakcie podgrzewania detektora. Zatem im większa dawka promieniowania została zdeponowana w detektorze, tym jaśniej będzie od świecił w trakcie podgrzewania. Dzięki odpowiedniej kalibracji na podstawie jasności świecenia można wyznaczyć dawkę promieniowania zdeponowaną w detektorze w zadanym czasie. Zjawisko to jest wykorzystywane w detektorach osobistych oraz środowiskowych. Dozymetry środowiskowe umieszczane są w miejscach, gdzie znajdują się urządzenia emitujące promieniowanie jonizujące, a dozymetr osobiste są noszone przez pracowników wykonujących pracę przy promieniowaniu (zwykle przypięte do ubrania, rys. 5.7). Co pewien ustalony czas (np. co kwartał) dozymetry są przekazywane do laboratorium, w którym opisaną powyżej metodą termoluminescencyjną dokonywany jest odczyt dawek.



Rys. 5.7. Dozymetr osobisty TLD

5.6 Przesłony i filtry

W wyniku oddziaływań promieniowania rentgenowskiego z materiałem, takich jak efekt fotoelektryczny lub rozproszenia (por. ćw 5), wiązka promieniowania przechodząc przez materię ulega osłabieniu. Ubytek natężenia wiązki zależy od energii promieniowania oraz od masy atomowej i grubości materiału, przez który wiązka ta przechodzi.

5.6.1 Prawo osłabienia wiązki

Różne substancje w różnym stopniu osłabiają przechodzące przez nie promieniowanie, jednak dla wszystkich jednorodnych materiałów obowiązuje wykładnicze prawo osłabienia wiązki [Dziunikowski Kalita 1995, Jaroszyk et al. 2001]. Prawo to wyraża równanie różniczkowe

$$dI = -\sigma \cdot I \cdot dx \quad (37)$$

gdzie dI oznacza zmianę natężenia równoległej monochromatycznej wiązki promieniowania o początkowym natężeniu I spowodowaną przejściem tej wiązki przez cienką warstwę materiału o grubości dx , posiadającego liniowy współczynnik osłabienia wiązki σ . Minus bierze się stąd, że natężenie maleje wraz z drogą przebytą w materiale, czyli przyrost natężenia jest ujemny.

Rozwiązaniem równania (38) jest funkcja

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma x} \quad (38)$$

gdzie

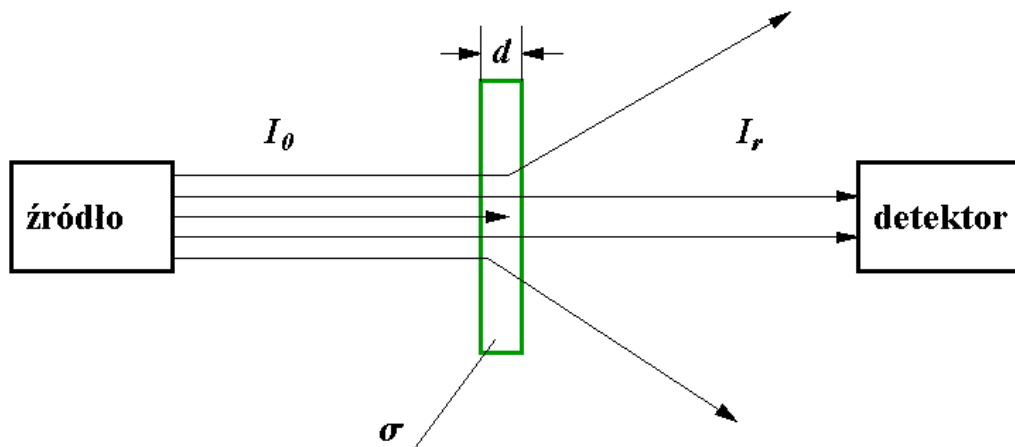
x – grubość absorbentu przez który przechodzi promieniowanie

I_0 – natężenie wiązki padającej na absorbent

I – natężenie wiązki po przejściu przez absorbent

σ – liniowy współczynnik osłabienia wiązki o wymiarze [cm^{-1}]

Dla przykładu rozważmy warstwę materiału o grubości d i liniowym współczynniku osłabienia wiązki σ , przez którą przechodzi wiązka promieniowania o początkowym natężeniu I_0 .



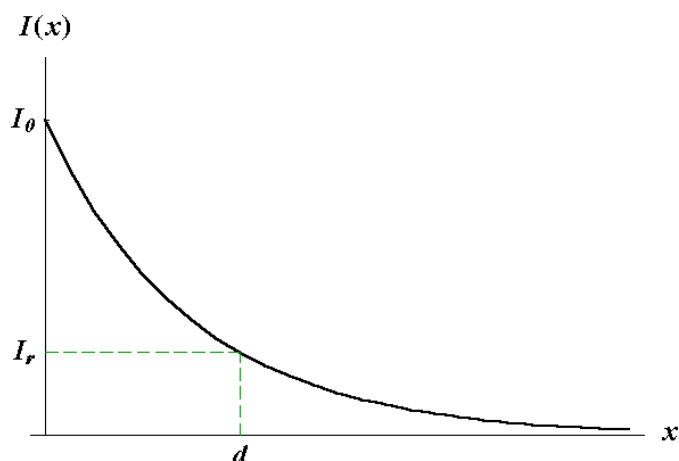
Rys. 5.8. Przejście wiązki promieniowania przez warstwę materiału.

Do detektora dociera wiązka o natężeniu

$$I_r = I_0 e^{-\sigma d} \quad (39)$$

Rysunek 5.9, będący ilustracją równań (38) i (39), przedstawia krzywą zależności natężenia wiązki przechodzącej przez absorbent od jego grubości²³.

²³ Wykładnicza krzywa zależności $I(x)$ nazywana też bywa zanikającą eksponentą. Mamy z nią do czynienia w bardzo wielu zagadnieniach z różnych dziedzin nauki. W kursie biofizyki spotkaliśmy ją już kilkakrotnie.



Rys. 5.9. Natężenie wiązki przechodzącej przez warstwę jednorodnego materiału w zależności od grubości warstwy

Wprowadzony powyżej liniowy współczynnik osłabienia wiązki σ określa ubytek natężenia wiązki promieniowania na jednostkę odległości, jaką wiązka ta przebywa w absorbencie. W praktyce częściej posługujemy się masowym współczynnikiem osłabienia μ , zdefiniowanym wzorem

$$\mu = \frac{\sigma}{\rho} \quad (40)$$

gdzie ρ jest gęstością materiału.

Tabela 4. Masowe współczynniki osłabienia promieniowania gamma i X (w cm^2/g) [Dziunikowski Kalita 1995]

E[keV]	pierwiastek-liczba atomowa-gęstość (w g/cm^3)					
	Al-13-2,7	Fe-26-7,87	Cu-29-8,95	Zr-40-6,51	Mo-42-10,25	Pb-82-11,34
10	26,0	180,0	225,0	78,0	89,5	140,0
15	8,5	56,0	77,5	25,0	29,0	130,0
20	3,5	26,75	35,0	72,5	13,0	90,0
25	1,8	15,0	20,0	42,2	48,0	53,0
30	1,2	8,5	12,0	27,0	29,7	32,0
40	0,6	3,7	4,95	12,0	14,0	14,0
50	0,39	2,02	2,76	5,95	7,3	8,2
60	0,29	1,43	1,65	3,5	4,5	5,25

Rozważmy przykład:

Aparaty rentgenowskie stosowane do prześwietleń stomatologicznych pracują zazwyczaj przy napięciach 50-90 kV [Waites] (por. ćw. 2). Fartuch stosowany w celu ochrony pacjenta zawiera warstwę 0,35 mm ołowiu. Obliczmy, jaki odsetek fotonów (I / I_0) o energii 60 kV mogłyby przeniknąć przez taki fartuch.

Z tabeli 4 odczytujemy masowy współczynnik osłabienia wiązki dla ołowiu, który dla energii 60 keV (por. ćw 2) wynosi $\mu=5,25 \text{ cm}^2/\text{g}$. Gęstość ołowiu to $\rho=11,4 \text{ g}/\text{cm}^3$, zatem liniowy współczynnik osłabienia wiązki wynosi $\sigma = \rho \cdot \mu = 59,85/\text{cm}$

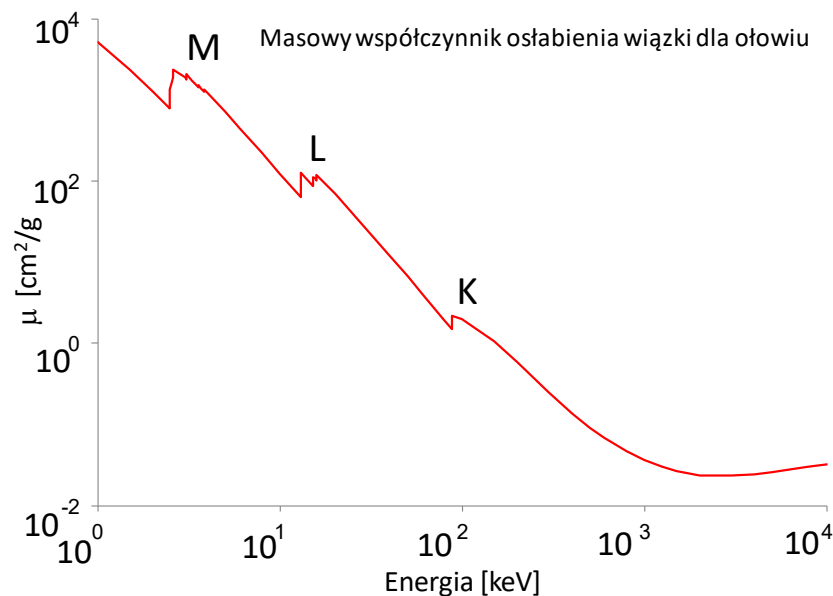
Podstawiając do wzoru otrzymujemy

$$I / I_0 = \exp(-\sigma \cdot x) = \exp(-0,035 \text{ cm} \cdot 59,85 / \text{cm}) = 0,123$$

Przenikalność 12% to dość sporo. Zwróćmy jednak uwagę na fakt, że powyższe obliczenie ma charakter raczej hipotetyczny. W momencie prześwietlenia zęba fartuch nie znajduje się na drodze wiązki przechodzącej. Ma on chronić przed fotonami promieniowania rozproszonego, których energia w zdecydowanej większości jest znacznie niższa.

5.7 Krawędź absorpcji

Rys. 5.10 przedstawia wykres masowego współczynnika osłabienia wiązki dla ołowiu w funkcji energii (zwróć uwagę na skalę logarytmiczną). Z ćwiczenia nr 2 pamiętamy, że ze wzrostem energii promieniowania maleje jego absorpcja w materiale, stąd promieniowanie o większej energii jest bardziej przenikliwe. Na wykresie widzimy jednak, że w pewnych miejscach wzrost energii powoduje skokowy wzrost absorpcji, a następnie dalej maleje, tworząc charakterystyczny kształt przypominający ząbek piły. Przyglądając się uważnie tabeli 4 także zauważysz ten efekt.



Rys. 5.10. Zależność masowego współczynnika osłabienia wiązki dla ołowiu z zaznaczeniem krawędzi absorpcji K, L, M [NIST]

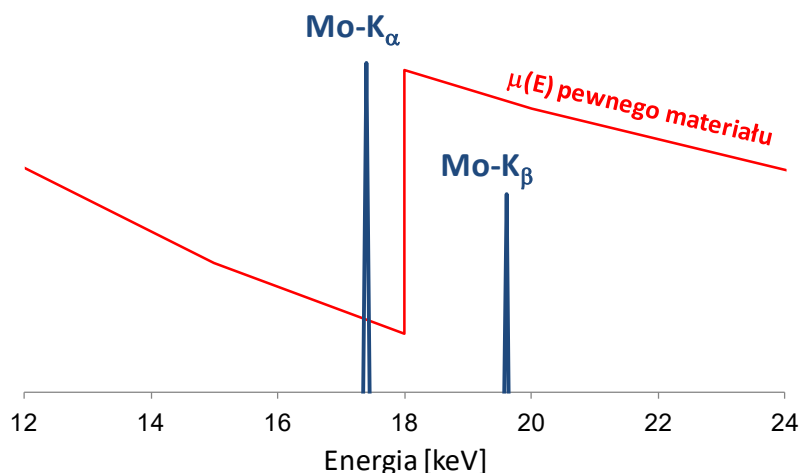
W celu wyjaśnienia tego efektu przypomnijmy sobie zjawisko fotoelektryczne wewnętrzne. Foton padający na atom wybija z jego wewnętrznej powłoki elektron. Aby mogło to nastąpić, energia padającego fotonu musi być większa od energii wiązania elektronu na tej powłoce, czyli musi przewyższać pewną wartość progową (por. ćw. 5). Zatem fotony posiadające energię nieznacznie przekraczającą wartość progową są przez materiał bardzo silnie absorbowane. Przy dalszym wzroście energii kwantów rośnie ich przenikliwość i w rezultacie są one pochłaniane w mniejszym stopniu. Wartość energii, dla której przypada szpic ząbka nosi nazwę krawędzi absorpcji. Największą energię wiązania mają elektrony na powłoce K, dlatego krawędź absorpcji K_{abs} występuje dla fotonów o dużych energiach.

Na wykresie zależności masowego współczynnika osłabienia wiązki od energii ząbek K_{abs} jest pierwszym idąc od prawej strony wykresu. Dalej na lewo widzimy krawędzie absorpcji dla powłok L, M itd. Na wykresie widać też, że idąc w lewą stronę ząbki stają się coraz bardziej

„poszarpane”. Tak naprawdę ząbki L i M to kilka „pod-ząbków”. Ich istnienie jest skutkiem rozszczepienia poziomów elektronowych wynikającego z praw elektrodynamiki kwantowej. Dla danej powłoki n mamy $2n - 1$ dopuszczalnych stanów energetycznych elektronu i każdy taki stan może mieć swoją własną krawędź absorpcji.

Zjawisko krawędzi absorpcji wykorzystujemy m.in. do filtracji promieniowania, np. w celu uzyskania promieniowania o widmie zbliżonym do monochromatycznego (o jednej energii).

W praktyce wykorzystuje się promieniowanie linii K- α , ponieważ cechuje się ona największą intensywnością (por. ćw. 2). Zatem w celu wygaszenia promieniowania o energii wyższej od K- α w widmie emitowanym przez naszą lampę (zobacz widmo lampy rentgenowskiej z ćw. 2) potrzebny będzie materiał, którego energia krawędzi absorpcji K będzie wyższa od energii linii K- α molibdenu i równocześnie niższa od energii linii Mo-K β (Rys 5.11). Wtedy fotony linii K- α będą miały za niską energię do tego, aby wybić elektron z powłoki K w materiale filtra, w związku z tym ich osłabienie w materiale będzie stosunkowo niewielkie, natomiast linia K- β oraz wyższe energie zostaną znacznie osłabione. Korzystając z wyników obliczeń energii z ćw. 2, oraz tabeli przedstawiającej energię krawędzi K dla różnych materiałów (na końcu sprawozdania z ćw. 2), możesz już wstępnie zidentyfikować materiał, jaki wykorzystamy na ćwiczeniach do monochromatyzacji promieniowania z naszej lampy.



Rys. 5.11. Krawędź absorpcji K pewnego materiału (czerwona linia) oraz linie charakterystyczne K- α i K- β molibdenu. Przy zastosowaniu filtra z tego materiału promieniowanie linii K- β zostanie w znacznym stopniu wygaszone, natomiast fotony linii K- α mają jeszcze za niską energię, aby wybić elektron z powłoki K tego materiału, w związku z tym ich osłabienie będzie stosunkowo niewielkie

Filtracja promieniowania ma istotne znaczenie w ochronie radiologicznej. Stosując filtry z materiałów lekkich takich jak aluminium lub miedź, usuniemy widmo o niskich energiach. Promieniowanie to nie utworzy obrazu, gdyż ma za małą energię do przeniknięcia nawet przez tkanki miękkie pacjenta, a z drugiej strony jego energia zostanie zdeponowana w organizmie, w znacznym stopniu zwiększając dawkę pochłoniętą. Z kolei zastosowanie filtra z materiału takiego samego jak anoda wygasi promieniowanie także o energiach wyższych od linii charakterystycznych. W ten sposób możemy w pewnym ograniczonym zakresie modyfikować widmo promieniowania emitowanego przez nasze urządzenia.

5.8 Podsumowanie

Promieniowanie jonizujące ze źródeł naturalnych towarzyszy nam na co dzień. W wyniku działania promieniowania kosmicznego oraz promieniowania naturalnych izotopów

promieniotwórczych występujących w skorupie ziemskiej, w Polsce na poziomie morza otrzymujemy średnio dawkę 2,4 mSv/a (*anno* - rok). Dodatkowo naturalne izotopy promieniotwórcze (np. izotop potasu ^{40}K) trafiają do naszych organizmów wraz z pożywieniem, którego spożywanie jest jak najbardziej zalecane (chleb, warzywa, owoce itd.). Natężenie promieniowania maleje z kwadratem odległości, dlatego najlepszą ochroną przed promieniowaniem ze źródeł sztucznych jest oddalenie się od nich na odpowiednią odległość. Dlatego pracownicy medyczni wykonujący prześwietlenia rentgenowskie zwykle nie towarzyszą pacjentom w momencie wykonywania zdjęcia. W przypadku przesłona ogólna zasada jest taka, że im grubszy i cięższy materiał, tym lepiej chroni przed promieniowaniem.

Przygotowanie teoretyczne – zagadnienia do kolokwium

- Dlaczego promieniowanie jonizujące wliczane jest w poczet czynników rakotwórczych?
- W jaki sposób dochodzi do rozwoju choroby popromiennej (ARS)?
- Czy można zatem wykonywać prześwietlenia rentgenowskie, skoro promieniowanie jonizujące ma tak negatywne skutki?
- Zdefiniuj przy pomocy odpowiednich wzorów następujące pojęcia: dawka pochłonięta, moc dawki, dawka ekspozycyjna, dawka równoważna, dawka efektywna.
- Podaj wzór na prawo osłabienia wiązki, dołącz rysunek oraz wykres $I(x)$.
- Wyjaśnij pojęcie krawędzi absorpcji. Narysuj schematyczny wykres zależności masowego współczynnika absorpcji od energii promieniowania z zaznaczeniem krawędzi K,L,M
- Wyjaśnij zasadę działania detektorów TLD (dołącz rysunek).

Literatura

[AGH instrukcja] http://www.fis.agh.edu.pl/zrp/lab_doż/tld_teorii.pdf

[Alberts et al. 2005] Alberts et al, *Podstawy biologii komórki*, PWN, 2005

[Areczuk et al. 1989] Areczuk et al., *Ochrona przed skażeniami w obronie cywilnej*, Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, 1989

[Bartosz 2008] Grzegorz Bartosz, *Druga twarz tlenu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008

[Bertram 2001] J.S. Bertram, *The molecular biology of cancer*, Molecular Aspects of Medicine, 2001

[Bilski] Paweł Bilski: *Latać czy nie latać – promieniowanie kosmiczne w samolotach*

[Bożek 2012] Sebastian Bożek: *Konstrukcja i wykorzystanie mikrowiązki promieniowania X do badań radiobiologicznych na poziomie komórkowym* (rozprawa doktorska), Kraków 2012, <http://www.biofizyk.pl/napromienianiekomorek.pdf>

[Budzanowski] <https://dawki.ifj.edu.pl/wia/dozymetria.pdf>

[Dauer et al. 2010] L. T. Dauer et al., *Review and evaluation of updated research on the health effects associated with low dose ionising radiation*, Radiation Protection Dosimetry, 2010

[Dziunikowski, Kalita 1995] Bohdan Dziunikowski, Stefan J. Kalita.: *Ćwiczenia laboratoryjne z jądrowych metod pomiarowych*, Wydawnictwa AGH, Kraków 1995.

[Gasińska 2001] Anna Gasińska, *Biologiczne podstawy radioterapii*, AGH Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej, 2001

[Goodhead 2009] D. T. Goodhead, *Understanding and characterisation of the risks to human health from exposure to low levels of radiation*, Radiation Protection Dosimetry, 2009

[Hrynkiewicz et al. 2001] Praca zbiorowa p. red. Andrzeja Z. Hrynkiewicza.: *Człowiek i promieniowanie jonizujące*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001

[Janiak Wójcik 2004] M. Janiak, A. Wójcik, *Medycyna zagrożeń i urazów radiacyjnych*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2004

[Jaroszyk et al. 2001] Praca zbiorowa p. red. Feliksa Jaroszyka.: *Biofizyka – podręcznik dla studentów*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2001.

[Jaworowski 1997] Zbigniew Jaworowski: *Dobroczynne promieniowanie*, Wiedza i Życie, 1997

[Kaighn 1979] M.E. Kaighn et al., *Establishment and characterization of a human prostatic carcinoma cell line (PC-3)*, Investigation Urology 1979

[leukemia.pl] <http://www.leukemia.pl> – Fundacja Przeciwko Leukemii

[Myśliwski 2005] A. Myśliwski, *Podstawy cytofizjologii i histofizjologii*, Akademia Medyczna w Gdańsku, 2005

[NIST] Strony internetowe Państwowego Instytutu Standardów i Technologii USA, www.nist.gov

[pfm.pl] <http://www.pfm.pl> - Portal Farmaceutyczno-Medyczny

[Prawo Atomowe] <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20010030018>

[Schwartz et al. 1988] Schwartz et al, *Faster repair of DNA double-strand breaks in radioresistant human tumor cells*, Int J Radiat Oncol Biol Physics, 1988

[Skloot 2010] Rebecca Skloot, *The Immortal Life of Henrietta Lacks*, 2010

http://rebeccaskloot.com/wp-content/uploads/2011/03/HenriettaLacks_RGG.pdf

[Waites] Eric Waites, *Essentials of Dental Radiography and Radiology*

[Wikipedia] <http://www.wikipedia.pl> – Wikipedia

Ćwiczenie 6: Spektroskopia optyczna.

Przygotowanie teoretyczne.

6.1 Atomowa spektroskopia emisyjna.

Promieniowanie elektromagnetyczne występujące w przyrodzie stanowi zwykle mieszaninę fal o różnym natężeniu i różnej długości. Badanie jakościowego i ilościowego składu tego promieniowania jest zadaniem spektroskopii. Ogólniej: spektroskopią nazywa się zespół metod badawczych i analitycznych opartych na pomiarze natężenia promieniowania elektromagnetycznego lub korpuskularnego przy różnych długościach fali lub różnej energii.

Analizie poddaje się promieniowanie emitowane (spektroskopia emisyjna) lub pochłaniane (spektroskopia absorpcyjna) przez badaną próbkę.

Spektroskopia emisyjna dotyczy głównie pierwiastków. Może być wykorzystana w **analizie jakościowej i ilościowej**. Podstawą analizy jakościowej są długości fal linii widmowych, czyli ich położenie i obraz widma. Korzystając z katalogów i atlasów widm emisyjnych można określić pierwiastki obecne w badanej próbce.

Analiza ilościowa polega na pomiarze natężenia pewnej specjalnie wybranej linii widmowej pierwiastka, którego zawartość ma być oznaczana. Zależność natężenia tej linii spektralnej od stężenia pierwiastka musi być ustalona na podstawie kalibracji, np. krzywej wzorcowej.

W spektralnej analizie emisyjnej można rozróżnić następujące podstawowe procesy:

- wzbudzenie atomów,
- emisję promieniowania,
- rozszczepienie emitowanego promieniowania,
- rejestrację widma,
- interpretację widma.

6.1.1 Wzbudzenie atomów:

W normalnych warunkach temperatury i ciśnienia atomy znajdują się w **stanie podstawowym**, zwanym również **stanem normalnym** lub **niewzbudzonym**. Stanowi temu odpowiada minimum energii układu. Elektrony znajdujące się na poziomie podstawowym nie mogą emitować promieniowania, ponieważ nie mają możliwości przejścia na zapełnione całkowicie niższe poziomy energetyczne. Aby zachodziła emisja, należy najpierw dostarczyć atomowi kwant energii, który spowoduje przeniesienie elektronu na wyższy poziom energetyczny. Atom znajduje się wtedy w tzw. **stanie wzbudzonym**, o większej energii niż energia stanu podstawowego.

Przeniesienie elektronu na dowolny, wyższy od podstawowego, poziom energetyczny wymaga dostarczenia kwantu równego różnicy energii danego poziomu wzbudzenia i poziomu podstawowego:

$$h\nu = E_n - E_0$$

gdzie: E_n – energia danego poziomu energetycznego, E_0 – energia stanu podstawowego.

Ogólnie można rozważyć 3 procesy związane z absorpcją energii:

- atom w stanie podstawowym (A) pochłania kwant równy różnicy energii między jednym z wyższych poziomów energetycznych i poziomem podstawowym (tylko taki może pochłaniać) i przechodzi w stan wzbudzony (A^*), czyli

$$A + h\nu = A^*$$

- atom w stanie podstawowym po zaabsorbowaniu kwantu energii dokładnie równej różnicy między poziomem jonizacji i stanem podstawowym ulega jonizacji;

$$A + h\nu = A^+ + e^-$$
- atom w stanie podstawowym po absorpcji energii większej od energii jonizacji ulega jonizacji, a „nadwyżka” energii zostaje zużyta na udzielenie wolnemu elektronowi energii kinetycznej.

$$A + h\nu = A^+ + e^- + \frac{m\nu^2}{2}$$

Wzbudzenie może nastąpić pod wpływem energii mechanicznej lub optycznej.

Energia mechaniczna, a ściślej kinetyczna, zostaje przekazana w wyniku zderzenia atomu z szybko poruszającym się elektronem, np. w łuku lub iskrze elektrycznej. Tę metodę nazywamy **wzbudzeniem termicznym**. Atom wzbudzony termicznie może się zderzyć ponownie z elektronem i otrzymać dodatkowy kwant energii. Jest to tzw. wzbudzenie stopniowe.

Wzbudzenie optyczne atomów (przez dostarczenie energii elektromagnetycznej) najczęściej zachodzi po absorpcji promieniowania nadfioletowego (UV) lub widzialnego (VIS), rzadziej rentgenowskiego.

Energia wzbudzenia zależy od budowy atomu, a zwłaszcza od trwałości wiązania elektronów walencyjnych w atomie. Gdy elektron jest związany słabo, np. u potasowców, wzbudzenie odbywa się już w płomieniu palnika gazowego. W razie silnego związania elektronów, np. u fluorowców, a zwłaszcza u gazów szlachetnych, wzbudzenie jest dużo trudniejsze.

Okazuje się, że nie każde przejście między poziomami energetycznymi jest równie prawdopodobne. Prawdopodobieństwo przejść określają reguły wyboru wynikające z praw mechaniki kwantowej lub z doświadczenia. Reguła wyboru dla pobocznej liczby kwantowej mówi, że:

$$\Delta l = \pm 1$$

To oznacza, że są możliwe przejścia, w których poboczna liczba kwantowa zmienia się o jeden; np. $s \rightarrow p$, $p \rightarrow s$, $p \rightarrow d$, a bardzo mało prawdopodobne (często mówi się, że wzbronione) przejścia $p \rightarrow f$, $f \rightarrow s$, $s \rightarrow s$.

6.1.2 Emisja promieniowania

6.1.2.1 Emisja spontaniczna

Czas trwania atomu w stanie wzbudzonym jest bardzo krótki i wynosi przeciętnie 10^{-8} s. Wkrótce więc po wzbudzeniu następuje samorzutna (tzw. spontaniczna) emisja promieniowania związana z przejściem elektronu z wyższego poziomu energetycznego na niższy. Powrót na poziom podstawowy może zachodzić bezpośrednio, lub stopniowo poprzez coraz to niższe stany wzbudzenia.

Nie oznacza to jednak, że pomiędzy dwoma poziomami energetycznymi mogą istnieć dowolne stany przejściowe, a energia atomu może się zmieniać w sposób ciągły. Energia elektronu jest skwantowana za pomocą liczby n , zmienia się więc skokowo przyjmując ściśle określone wartości właściwe dla danego poziomu energetycznego.

Wobec bardzo krótkiego czasu życia stanów wzbudzonych atomów, w ciągu jednej sekundy te same atomy są wielokrotnie wzbudzane i wielokrotnie emitują promieniowanie. W danych warunkach ustala się stan równowagi dynamicznej między procesami wzbudzenia i emisji promieniowania, w wyniku czego natężenie emitowanego promieniowania jest stałe.

6.1.2.2 Emisja wymuszona

Gdy z atomem w stanie wzbudzonym zderzy się foton o energii równej energii przejścia na któryś z dostępnych niższych poziomów, wymusi on przeskok elektronu na ten poziom i emisję drugiego fotonu. Obydwa te fotony mają nie tylko taką samą energię (więc i częstotliwość), ale także jednakowy pęd i spin (polaryzację), powstające promieniowanie jest więc spójne. W konwencjonalnych źródłach światła stosowanych w spektroskopii (wyładowanie w gazie, iskra elektryczna, płomień) emisja wymuszona nie odgrywa większej roli, natomiast stanowi ona podstawę działania laserów.

6.1.3 Rozszczepienie promieniowania

Promieniowanie emitowane przez wzbudzone atomy danego pierwiastka stanowi mieszaninę fal o różnych częstotliwościach. Aby mogło być wykorzystane w analizie jakościowej lub ilościowej, musi najpierw zostać uporządkowane przez rozszczepienie w pryzmacie lub siatce dyfrakcyjnej.

6.1.3.1 Pryzmat

Jeżeli wiązkę światła skierujemy na powierzchnię graniczną dwóch ośrodków pod kątem różnym od zera i mniejszym od kąta granicznego, to podczas przejścia do drugiego ośrodka fale o różnych długościach będą załamane pod różnymi kątami. Zjawisko to jest związane z różnymi współczynnikami załamania dla poszczególnych długości fal i nazywamy je rozszczepieniem światła lub dyspersją. Dla substancji przezroczystych w części widzialnej widma współczynnik załamania światła (n) wzrasta, gdy długość fali (λ) maleje.

Jeżeli światło białe przejdzie przez pryzmat, to otrzymamy widmo ciągłe, przy czym najmniej odchyłona od pierwotnego kierunku będzie barwa czerwona, a najbardziej fioletowa.

Podczas rozszczepienia światła pochodzącego z lamp spektralnych widmo ma postać oddzielnych barwnych prążków, ponieważ jego źródłem są wzbudzone atomy.

6.1.3.2 Siatka dyfrakcyjna

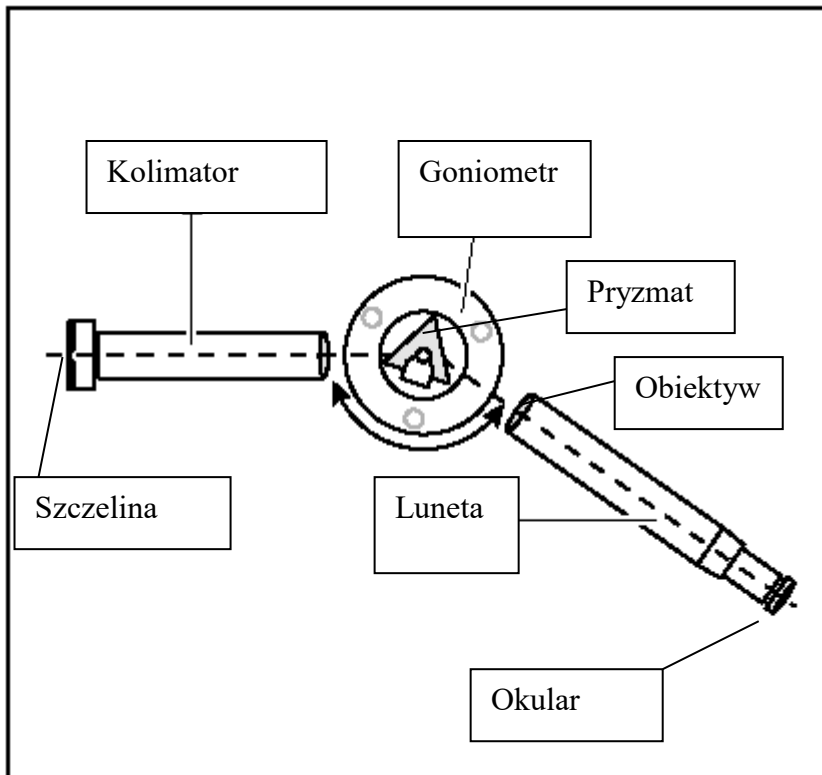
Jeżeli światło padające na siatkę dyfrakcyjną nie jest jednorodne, to w wyniku przejścia powstanie zbiór prążków odpowiadających wszystkim zawartym w nim falom monochromatycznym. W przypadku skierowania na siatkę światła białego, to – podobnie jak w pryzmacie – uzyskamy widmo ciągłe. Jednak, pamiętając zależność kąta ugięcia od długości fali ($\sin \alpha = k\lambda$), nietrudno będzie przewidzieć, że tym razem najmniejszy kąt ugięcia będzie miała barwa fioletowa, a największy – czerwona.

Siatki dyfrakcyjne nadają się szczególnie do badania skomplikowanych widm liniowych i pasmowych, gdzie potrzebna jest duża dyspersja (pozwalają uchwycić różnicę w $\lambda \approx 10^{-12}$ m).

6.1.4 Obserwacja widma

Do obserwacji widm służy spektrometr, którego główne części składowe przedstawiono na rys. 6.1. Kolimator z regulowaną szczeliną i soczewką służy do otrzymywania promieni równoległych. Obiektyw lunety tworzy w swej płaszczyźnie ogniskowej obraz szczeliny kolimatora, który jest obserwowany przez okular. Stolik obrotowy, na którym umieszcza się pryzmat lub siatkę dyfrakcyjną oraz luneta mają wspólną oś obrotu, prostopadłą do płaszczyzny stolika.

Aby otrzymać widmo, należy skierować na pryzmat równoległą wiązkę światła z kolimatora. Wiązkę światła uzyskaną po przejściu przez pryzmat obserwujemy za pomocą lunety, której okular jest zaopatrzony w krzyż. Staramy się tak ustawić lunetę, aby punkt przecięcia krzyża znajdował się w środku wybranego prążka widma, a następnie odczytujemy kąt obrotu lunety na kole podziałowym (zwanym goniometrem).



Rys. 6.1. Schemat budowy spektrometru

Obserwując widmo danego pierwiastka widzimy szereg linii (prążków) o różnym zabarwieniu (od czerwieni do fioletu), które się zagęszczają, a jednocześnie słabną (zmniejsza się ich natężenie) w miarę przechodzenia w kierunku fal krótszych. Taki zbiór linii widmowych nazywany jest **serią widmową**.

Promieniowanie emitowane przez wzbudzone atomy pierwiastka może tworzyć kilka serii widmowych. Przykładowo, dla wodoru opisano:

- serię Lymana (w nadfiolecie)
- serię Balmera (w zakresie widzialnym)
- serię Paschena (w podczerwieni)
- serię Bracketta (w dalekiej podczerwieni)
- serię Pfunda (w dalekiej podczerwieni)
- serię Humphreysa (w dalekiej podczerwieni).

W celu wyznaczenia częstotliwości drgań promieniowania odpowiadającego danej linii widmowej należy wyznaczyć różnicę energii między poziomami energetycznymi, pomiędzy którymi nastąpiło przejście elektronu.

$$E_2 - E_1 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

Ponieważ energia elektronu na poziomie n wynosi $E_n = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{n^2 h^2}$ (gdzie e oznacza ładunek elektronu, m jest w przybliżeniu równe jego masie, a n jest główną liczbą kwantową)

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

po podzieleniu przez iloczyn hc otrzymuje się:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

gdzie $\frac{1}{\lambda} = \nu$ - liczba falowa, czyli liczba długości fal w 1 cm.

Iloraz $\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} = R$ (stała Rydberga, $R = 109677 \text{ cm}^{-1}$)

Po wstawieniu tych oznaczeń otrzymuje się wzór wyrażający liczby falowe linii danych serii

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Wyrażenie R/n^2 w spektroskopii atomowej oznacza się zwykle symbolem T i nazywa **termem** danego poziomu energetycznego. Często operuje się termami zamiast energiami poszczególnych poziomów energetycznych, ponieważ różnica dwóch termów daje wprost liczbę falową danego przejścia. Pierwszy term dla danej serii jest stały, a drugi – zwany również bieżącym - zmienny.

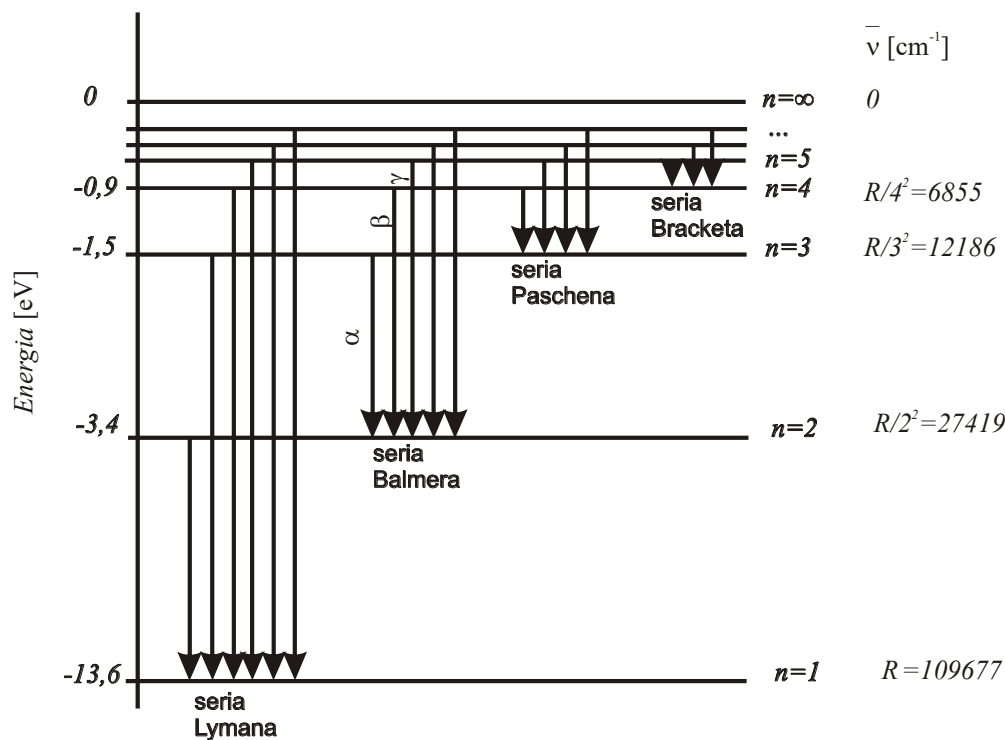
Liczby falowe odpowiadające liniom należącym do tej samej serii znajduje się po wstawieniu tej samej wartości n_1 (term stały) oraz różnych wartości n_2 (term bieżący), przy czym $n_2 > n_1$. Przykładowo dla serii Balmera:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Z podanych wzorów wynika, że **seria widmowa jest to zespół linii odpowiadający ustalonej wartości głównej liczby kwantowej poziomu energetycznego, na którym kończy się przejście emisyjne.**

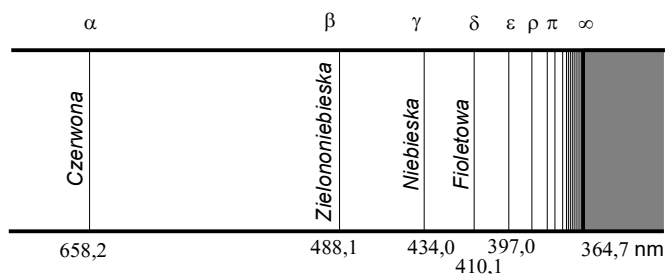
6.1.5 Omówienie linii serii Balmera w widmie atomu wodoru.

Na rys. 6.2 przedstawiono diagram poziomów energetycznych atomu wodoru. Na osi rzędnych z lewej strony podano wartości energii w elektronowoltach, a z prawej strony wartości termów stałych.



Rys. 6.2. Diagram atomu wodoru.

Schemat serii Balmera przedstawiono na rys. 6.3. Poszczególne linie widmowe w danej serii oznacza się literami alfabetu greckiego, rozpoczynając od linii odpowiadających najniższym poziomom.



Rys. 6.3. Seria Balmera.

Pierwsza linia (α) serii Balmera odpowiada przejściu elektronu z poziomu 3 na 2. Jej liczba falowa wynosi:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 109677 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 15233 \text{ cm}^{-1}$$

Tym samym długość fali odpowiadająca tej linii jest równa:

$$\lambda = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{15233} \text{ cm} = 0,656 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 656 \text{ nm}$$

Jest to więc linia czerwona.

Druga linia (β) Balmera, odpowiadająca przejściu elektronu z poziomu czwartego na drugi, ma liczbę falową

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 109677 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 20564 \text{ cm}^{-1}$$

i długość fali $\lambda_\beta = 486,1$ nm. Jest to zatem linia zielononiebieska, położona na granicy promieniowania zielonego i niebieskiego.

Liczby falowe i długości fal następnych linii tej serii wynoszą odpowiednio:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 109677 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{25} \right) = 23032 \text{ cm}^{-1}$$

$\lambda_\gamma = 434$ nm (niebieska)

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 109677 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{36} \right) = 24373 \text{ cm}^{-1}$$

$\lambda_\delta = 410$ nm (fioletowa)

Z porównania widać, że otrzymuje się prążki o coraz większej liczbie falowej i coraz mniejszej długości fali, a ich różnice ($\Delta\lambda_{\alpha-\beta} = 170,1$ nm; $\Delta\lambda_{\beta-\gamma} = 52,1$ nm; $\Delta\lambda_{\gamma-\delta} = 24,0$ nm), czyli odległości między prążkami są coraz mniejsze w kierunku fal krótszych, co jest spowodowane tym, że dla coraz większej liczby n różnice między poszczególnymi poziomami są coraz mniejsze. Granica serii Balmera $R/2^2 = 27412 \text{ cm}^{-1}$ (364 nm) odpowiada liczbie falowej linii powstających w wyniku przejścia z poziomu $n = \infty$ do poziomu $n = 2$.

Spektroskopia molekularna

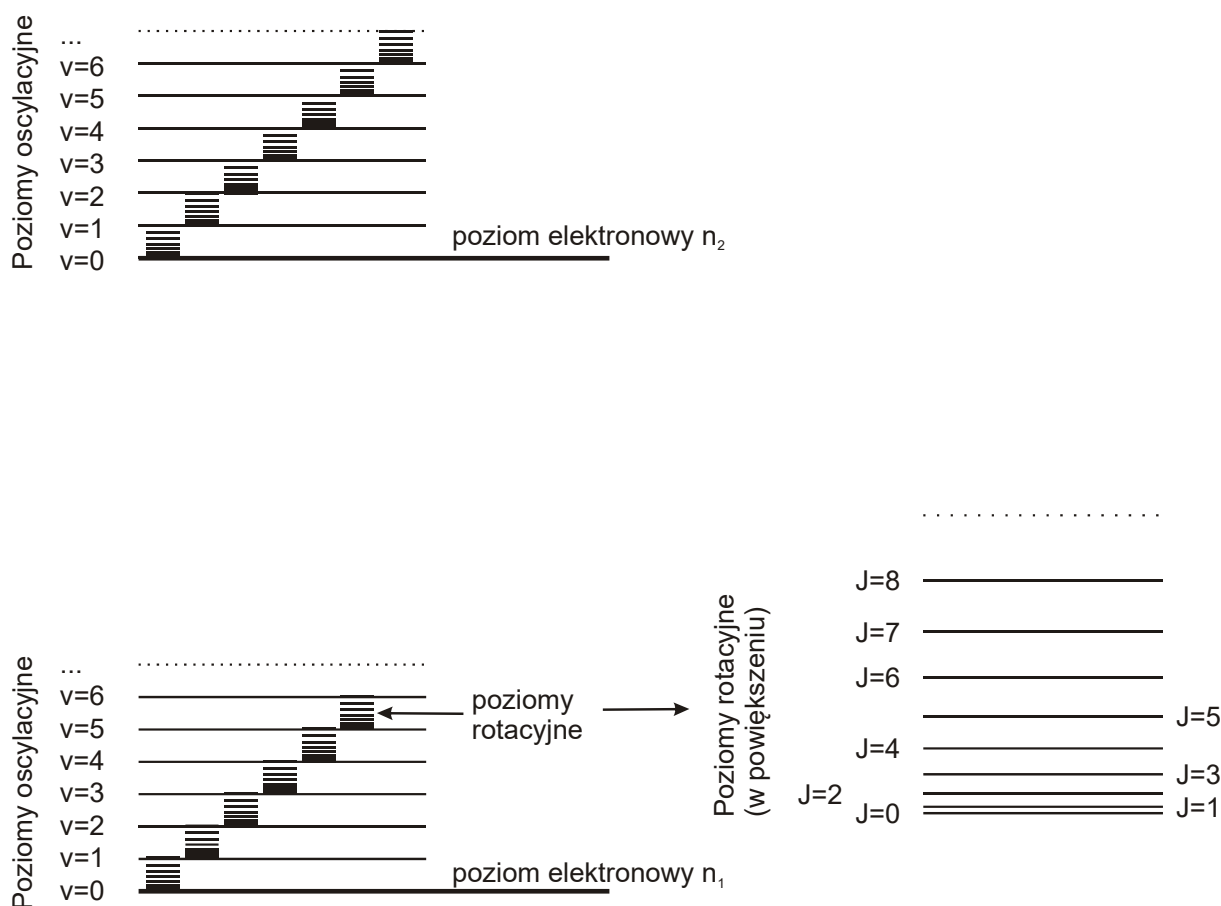
Dotychczas omawialiśmy zachowanie pojedynczych atomów, zakładając że ze sobą nie oddziałują. Wiemy jednak, że atomy mogą ze sobą oddziaływać. Szczególnie ważna jest postać oddziaływania, którą nazywa się wiązaniem chemicznym i w wyniku której z atomów powstają cząsteczki. Elektrony odpowiedzialne za wiązanie nie przynależą już do konkretnego atomu, lecz ich orbitale obejmują swym zasięgiem otoczenie dwóch lub większej liczby jąder atomowych. Mówimy, że orbitale atomowe przekształciły się w orbitale molekularne. Orbitali tych jest wiele i odpowiadają im różne poziomy energetyczne. Podobnie jak w atomie elektron przechodząc z jednego molekularnego poziomu energetycznego na inny absorbuje lub emituje energię.

W przeciwieństwie do pojedynczego atomu, w przypadku cząsteczki, oprócz badania ruchu elektronów, musimy również zająć się ruchem jąder atomowych. Cząsteczka jako całość może się obracać; poza tym jądra mogą przemieszczać się względem siebie, wykonując drgania. Energia tych ruchów (zwana energią stanów oscylacyjno-rotacyjnych) jest też skwantowana, a odległości odpowiednich poziomów są o wiele mniejsze od energii przejść elektronowych (rys. 6.4).

Całkowita energia cząsteczki jest sumą tych, w przybliżeniu²⁴ niezależnych, składowych. Przejściu elektronu z jednego poziomu na drugi może towarzyszyć zmiana poziomu rotacyjno-oscylacyjnego. W konsekwencji poziomy energetyczne leżą tak blisko siebie, że w widmie trudno rozróżnić poszczególne linie – obserwujemy widmo pasmowe.

Możliwe są przejścia między poziomami oscylacyjnymi bez zmiany stanu elektronowego. W takich przejściach absorbowane lub emitowane jest promieniowanie podczerwone, gdyż odległości między poziomami oscylacyjnymi są znacznie mniejsze od odległości poziomów elektronowych. Jeszcze mniejsze są odległości między poziomami rotacyjnymi – w przypadku przejść, w których nie ma zmiany ani stanu elektronowego ani oscylacyjnego pochłaniane lub emitowane jest promieniowanie z zakresu mikrofalowego. Wszystkie wymienione przejścia mogą również nastąpić na drodze mechanicznej, bez udziału promieniowania. Mówimy wtedy o przejściu bezpromienistym.

²⁴ Założenie to nazywa się przybliżeniem Borna-Oppenheimera.



Rys. 6.4 Poziomy energetyczne cząsteczki. n_1 i n_2 to liczby kwantowe elektronowego orbitalu molekularnego, v – liczba kwantowa poziomu oscylacyjnego, J – liczba kwantowa krętu, od której zależy energia stanów rotacyjnych.

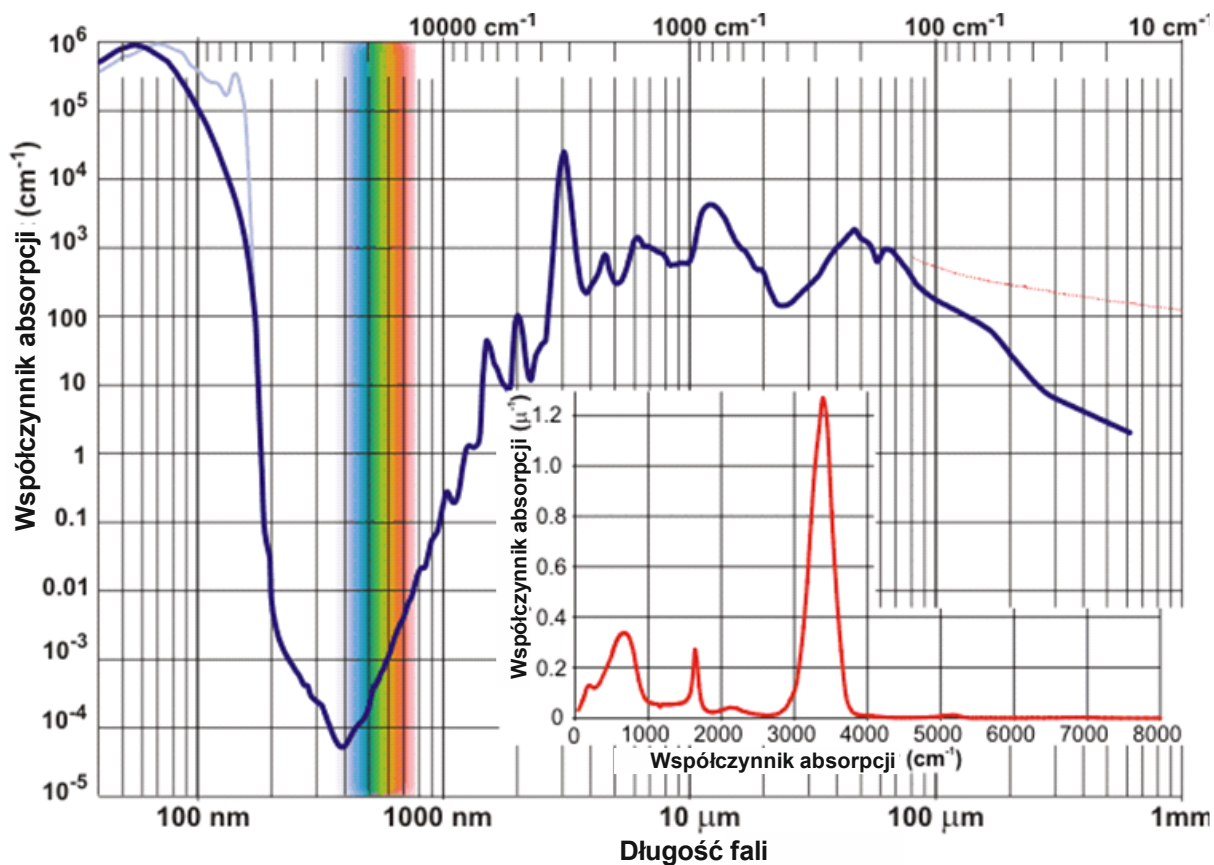
Przejście cząsteczki do wyższych stanów energetycznych może też prowadzić do odwracalnych lub trwałych zmian w strukturze cząsteczki, od przejść izomerycznych począwszy, aż po reakcje chemiczne prowadzące do powstania innych związków.

Przedstawione rozważania dotyczyły swobodnych cząsteczek, z którymi mamy do czynienia w fazie gazowej. W cieczy lub ciele stałym musimy uwzględnić oddziaływania międzycząsteczkowe. Ograniczają one np. swobodę rotacji, ale wprowadzają nowy rodzaj drgań, tzw. libracje. W przeciwieństwie do spektroskopii atomowej, w spektroskopii molekularnej na ogół badamy widma absorpcyjne, a nie emisyjne²⁵. Przedstawia się je nie w formie wykazu poziomów, lecz w postaci zależności stopnia pochłaniania fali elektromagnetycznej od jej długości.

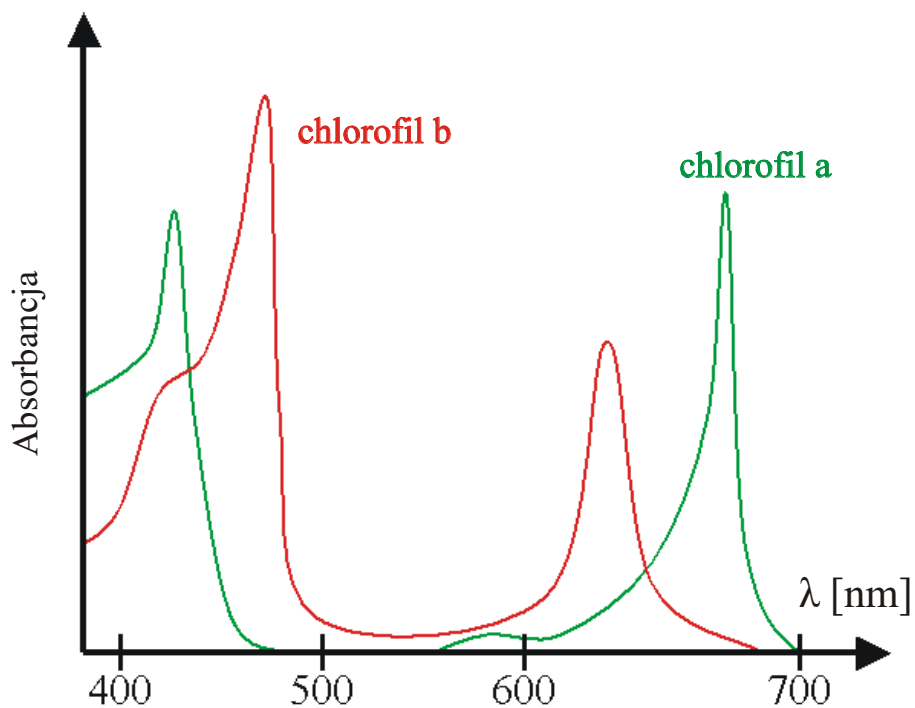
Widmo absorpcyjne wody

Rys. 6.5 przedstawia widmo absorpcyjne wody. Jest ono niesłychanie interesujące. Dla fal, których długość w próżni wynosi 400 nm występuje silne minimum absorpcyjne, to znaczy promieniowanie w tym zakresie jest znacznie słabiej pochłaniane niż dla fal o innych długościach. Otóż minimum to niemal dokładnie odpowiada początkowi zakresu nazywanego promieniowaniem widzialnym, na które reagują nasze oczy. W tym zakresie znajdują się maksima absorpcyjne chlorofilu (rys. 6.6) i maksima kompleksów retinalu z opsynami (rys. 6.7), które znajdują się w pręcikach i czopkach siatkówki oka. Jak zobaczymy w następnych podrozdziałach, natura skrzętnie wykorzystała zakres promieniowania, który najłatwiej dociera w głębiny oceanów.

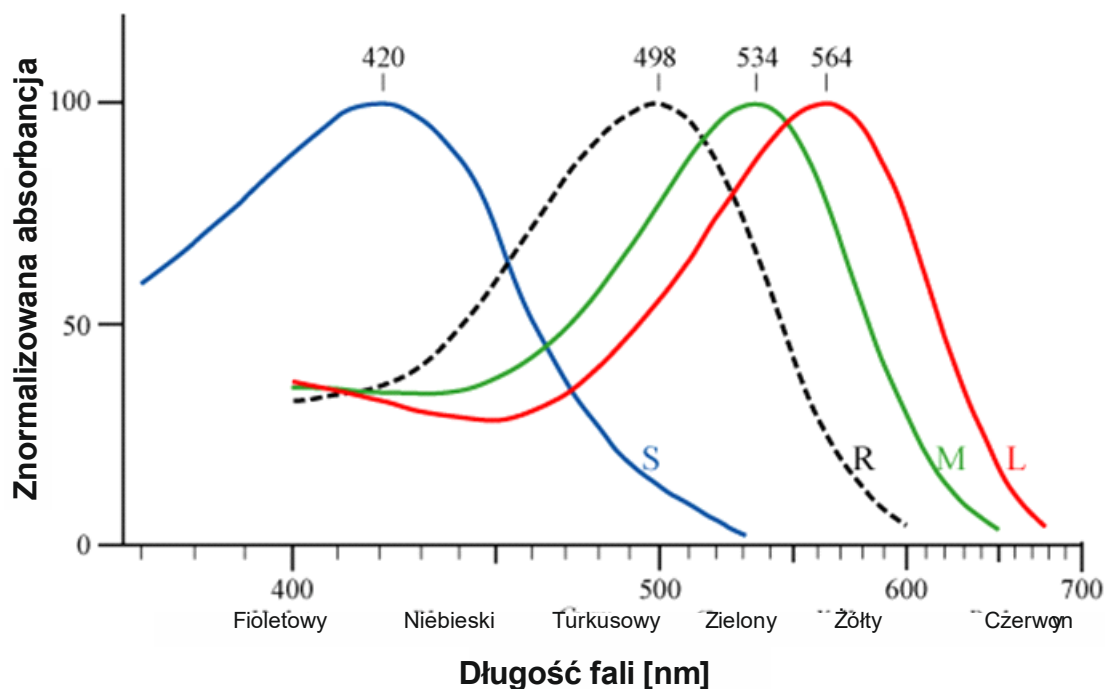
²⁵ Wzbudzenia termiczne często prowadzą do rozpadu cząsteczek, stąd ograniczone zastosowanie spektroskopii emisyjnej do badania związków chemicznych.



Rys. 6.5 Widmo absorpcyjne czystej wody [3]. Skala na obu osiach jest skalą logarytmiczną. Na dolnej osi odciętych odłożono długość fali w próżni, a na osi rzędnych współczynnik absorpcji. Wkładka zawiera przedstawiony w skali liniowej wycinek widma w podczerwieni.



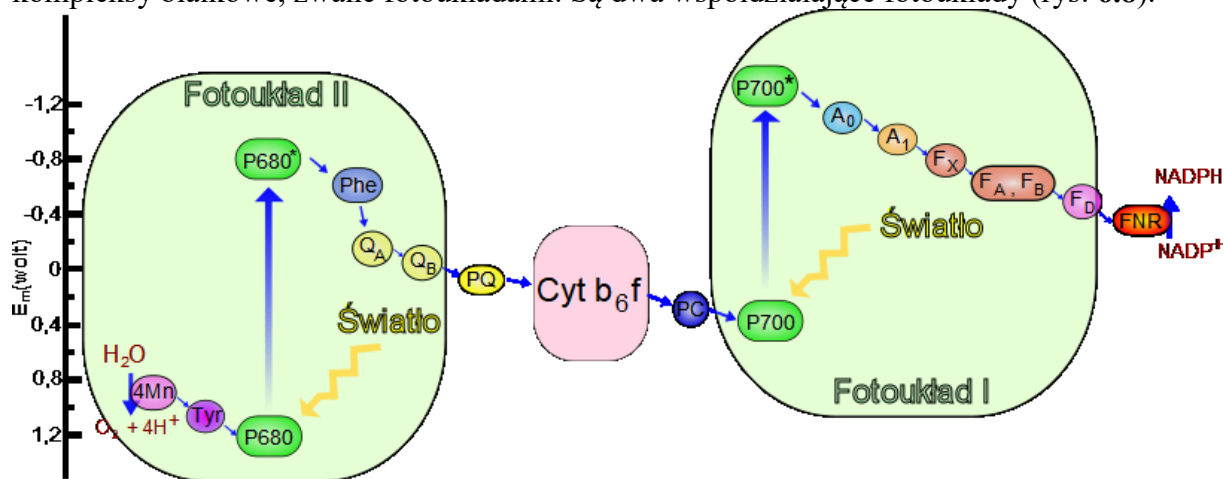
Rys. 6.6 Widma absorpcyjne dwu odmian chlorofilu: a i b.



Rys. 6.7 Przedstawione w ujednoczonej skali absorbancje kompleksów 11-*cis*-retinalu z rodopsyną (R) i z opsynami I (L), II (M) i III (S), wrażliwymi odpowiednio na promieniowanie długo-, średnio- i krótkofalowe.

Rola chlorofilu

W chloroplastach wyższych roślin zielonych cząsteczki chlorofilu są wbudowane w złożone kompleksy białkowe, zwane fotoukładami. Są dwa współdziałające fotoukłady (rys. 6.8).



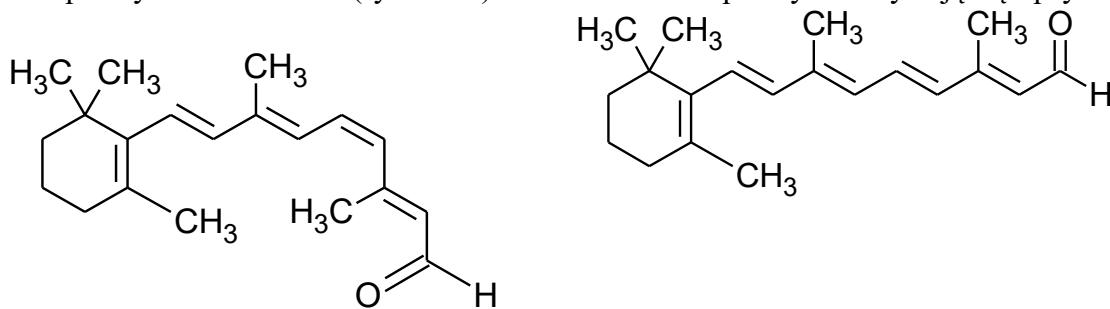
Rys. 6.8 Transport elektronów pod wpływem światła przy udziale cząsteczek chlorofilu. Widoczne są dwa fotoukłady I i II. Niebieskie strzałki ilustrują kierunek wędrowki elektronów.

W każdym z nich wzbudzone zaabsorbowanym fotonem cząsteczki chlorofilu przekazują energię wzbudzenia innym cząsteczkom chlorofilu, aż dotrze ona do dwóch wyróżnionych, należących do tzw. centrum reakcji. Te cząsteczki szczególnej odmiany chlorofilu (zwanej P700 w fotoukładzie I i P680 w fotoukładzie II) ulegają jonizacji, a uwolnione elektrony zapoczątkowują szereg procesów biochemicznych. Zjonizowana cząsteczka P680⁺ uzupełnia brakujący elektron z wody, czemu towarzyszy wydzielanie się tlenu, natomiast P700⁺ wykorzystuje elektron uwolniony przez P680. W ten sposób fotoukłady stają się gotowe do przyjęcia następnych fotonów. Elektrony z fotoukładu II zanim dotrą do fotoukładu I zużywają

część swej energii na zsyntezowanie jednej cząsteczki ATP, natomiast elektrony uwolnione z fotoukładu I przyczyniają się do powstania NADPH. Energia zmagazynowana w ATP jest wykorzystywana w większości reakcji biochemicznych, natomiast zdolności redukujące NADPH są niezbędne w dalszych, niezależnych od światła etapach fotosyntezy.

Widzenie

W siatkówce oka znajdują się dwa rodzaje fotoreceptorów - komórek nerwowych wrażliwych na światło. Są to pręciki, wykorzystywane przy tzw. widzeniu nocnym i czopki, dzięki którym widzimy barwy. W obu tych komórkach, w tzw. segmencie zewnętrznym, znajdują się kompleksy 11-*cis*-retinalu (rys. 6.9 a) z białkami. Kompleksy te nazywają się opsynami.



Rys. 6.9 a) 11-*cis*-retinal
A)

b) *all-trans*-retinal (pochodna witaminy

W pręcikach występuje rodopsyna, natomiast w czopkach jedna z trzech fotoopsyn, zwanych fotoopsyną I, II i III. Pojedynczy foton zaabsorbowany przez cząstkę retinalu powoduje jej „wyprostowanie” (czyli przejście izomeryczne do postaci *all-trans*, rys. 6.9 b). Prowadzi to do zmiany konformacji (struktury przestrzennej) białkowej części kompleksu, a to z kolei może spowodować powstanie impulsu nerwowego. W pręcikach nawet pojedynczy foton może doprowadzić do impulsu nerwowego; wrażliwość czopków jest około sto razy mniejsza. W nowej konformacji kompleks z retinalem jest nietrwały, cząsteczka *all-trans*-retinalu oddziela się od opsyny i wędruje do wewnętrznego segmentu komórki, gdzie w wyniku kilkusetetapowego procesu biochemicznego jest ponownie przekształcana w 11-*cis*-retinal, który następnie wraca do segmentu zewnętrznego, ponownie łączy się z opsyną i jest gotowy do rejestracji kolejnego fotonu.

Różnice absorbancji, a co za tym idzie różnice wrażliwości na światło o danej długości fali prowadzą do różnego stopnia pobudzenia poszczególnych typów czopków, co jest przez mózg przekształcane we wrażenie barwy.

6.2 Literatura.

1. Haken H., Wolf H.C.: Atomy i kwanty. Wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej. PWN, Warszawa 2002.
2. Haken H., Wolf H.C.: Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej. PWN, Warszawa 1988.
3. Chaplin M.: Water structure and science. <http://www1.lsbu.ac.uk/water>.
4. Stryer L.: Biochemia. PWN, Warszawa 2003.

Literatura uzupełniająca.

1. „Dodatek. O 4 atomach i kilku cząsteczkach, czyli błyskawiczny kurs chemii kwantowej”, w tym skrypcie, str. 114.

Zagadnienia do kolokwium.

- Podstawy ruchu falowego (długość fali, częstotliwość, prędkość fazowa).

- Prawo odbicia i załamania, związek współczynnika załamania z prędkością fali w obu ośrodkach. Zjawiska zachodzące przy przechodzeniu światła monochromatycznego przez granicę dwóch ośrodków o różnych gęstościach.
- Zależność współczynnika załamania szkła od częstotliwości światła.
- Rozszczepienie światła białego w pryzmacie i siatce dyfrakcyjnej.
- Elementy fizyki atomowej: liczby kwantowe określające stany atomu wodoru i ich związek z energią.
- Etapy spektralnej analizy emisyjnej.
- Metody wzbudzenia atomów.
- Następstwa zaabsorbowania energii przez atom.
- Rodzaje emisji promieniowania.
- Definicja serii widmowej. Mechanizm powstawania serii Balmera.
- Ogólna budowa spektrometru.
- Znaczenie pojęć: dyspersja, dyfrakcja, rozproszenie, liczba falowa, term stały i term zmienny.
- Poziomy energetyczne cząsteczki.
- Znaczenie minimum absorpcyjnego wody w zakresie widzialnym.
- Mechanizm widzenia barw.

Czynności i umiejętności eksperymentalne.

Obsługa spektrometru optycznego. Obserwacja widma spektralnej lampy helowej. Identyfikacja widocznych prążków. Kalibracja spektrometru – sporządzenie wykresu zależności kąta obserwacji od długości fali. Obserwacja widma pewnego pierwiastka. Ustalanie długości fali widocznych linii widmowych. Obserwacja widma lampy neonowej. Obserwacja widma ciągłego (żarówki). Ustalanie zakresów długości fal odpowiadających wrażeniom poszczególnych barw. Obserwacja widma pasmowego (lampa fluorescencyjna). Widmo absorpcyjne roztworu chlorofilu.

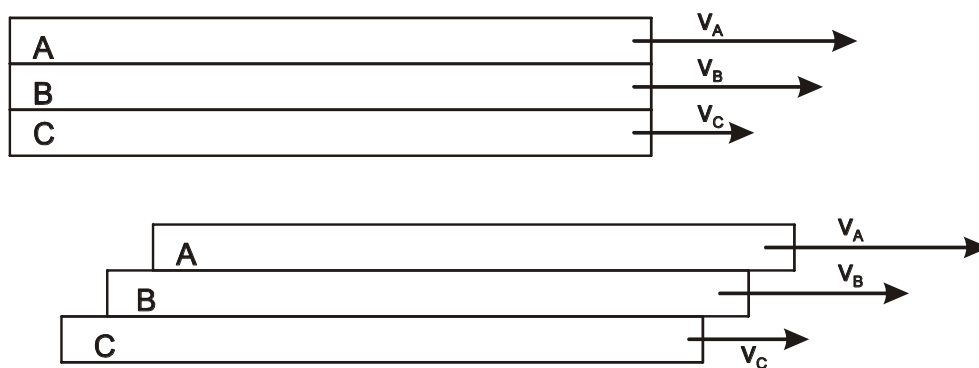
Ćwiczenie 7: Lepkość cieczy.

Przygotowanie teoretyczne.

7.1 Definicja lepkości.

Lepkość jest wielkością fizyczną będącą miarą tarcia wewnętrznego występującego podczas przesuwania się względem siebie warstw gazów i cieczy. O ile podczas ruchu ciał stałych siły tarcia występują tylko na ich powierzchniach, to w cieczach i gazach wpływ lepkości ujawnia się w całej objętości.

Rozważmy warstwę *A* cieczy utrzymywaną w ruchu ze stałą szybkością (rys. 7.1). Cząsteczki sąsiedniej warstwy *B* są, w wyniku zderzeń z cząsteczkami warstwy *A*, popychane w kierunku przepływu. Równocześnie są one hamowane w wyniku zderzeń z cząsteczkami kolejnej warstwy *C*. Utrzymanie układu w ruchu wymaga stałego działania siłą na warstwę *A*. W wyniku rozpraszania energii kolejne warstwy poruszają się coraz wolniej. Zależność między siłą *F* potrzebną do utrzymania ruchu danej warstwy, a tym, jak zmienia się szybkość przepływu wraz z oddalaniem się od tej warstwy wyraża **prawo Newtona**.

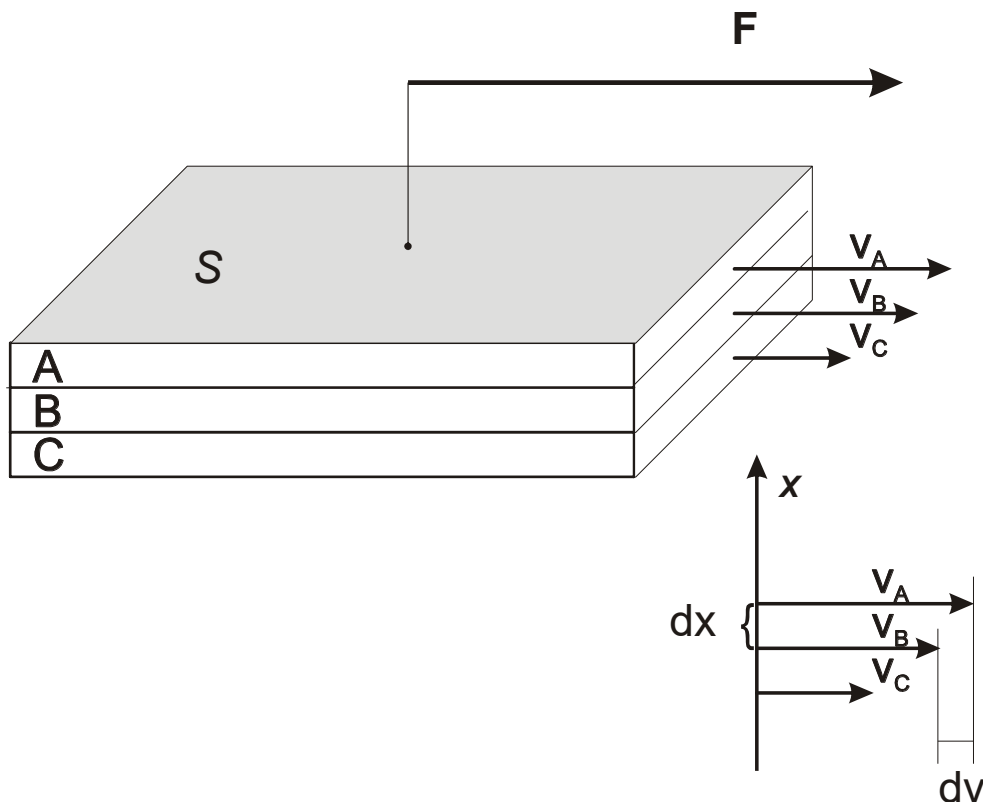


Rys. 7.1. Ruch warstw cieczy lepkiej.

Zgodnie z tym prawem siła styczna potrzebna do utrzymania stałej różnicy szybkości dwóch poruszających się w tym samym kierunku warstw (rys. 7.2) jest proporcjonalna do powierzchni styku warstw oraz do tzw. gradientu szybkości przepływu:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx} \quad (2)$$

- F - siła [N],
- η - współczynnik lepkości dynamicznej (lepkość bezwzględna) [N s m⁻²], [Pa s],
- dv - zmiana prędkości przepływu cieczy przy przejściu od jednej warstwy do drugiej [m s⁻¹],
- dx - odległość między warstwami [m],
- $\frac{dv}{dx}$ - gradient szybkości przepływu, liczba mówiąca jaka zmiana szybkości przepływu przypada na jednostkę odległości między warstwami
- S - powierzchnia warstwy cieczy [m²],



Rys. 7.2. Graficzna ilustracja prawa Newtona.

Współczynnik proporcjonalności η nazywa się współczynnikiem lepkości dynamicznej (krócej: lepkością dynamiczną lub po prostu lepkością). Jest on liczbowo równy sile, jaką należy przyłożyć do 1 m^2 powierzchni cieczy, aby nadać jej prędkość 1 m/s względem drugiej warstwy równoległej do niej i odległej o 1 m . Współczynnik lepkości dynamicznej podzielony przez gęstość cieczy jest tzw. współczynnikiem lepkości kinematycznej (η_k):

$$\eta_k = \frac{\eta}{\rho} \quad [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$$

ρ - gęstość cieczy

Dla roztworów często stosowanymi wielkościami są:

lepkość względna : $\eta_{wzgl} = \frac{\eta}{\eta_0}$

lepkość właściwa: $\eta_{wl} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{wzgl} - 1$

η - lepkość roztworu,
 η_0 - lepkość rozpuszczalnika.

Badaniem zjawiska lepkości zajmuje się reologia. Jej dział dotyczący technik wyznaczania współczynników lepkości nazywa się wiskozymetrią, a odpowiednie przyrządy – wiskozymetrami.

7.1.1 Ciecze niutonowskie i nieniutonowskie.

Ciecze, które stosują się do prawa Newtona, noszą nazwę cieczy niutonowskich. Dzieliąc obustronnie równanie Newtona przez S otrzymamy:

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx}$$

co można zapisać w postaci:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

gdzie wprowadzono oznaczenia:

$$\tau = \frac{F}{S} \quad - \text{ naprężenie ścinające}$$

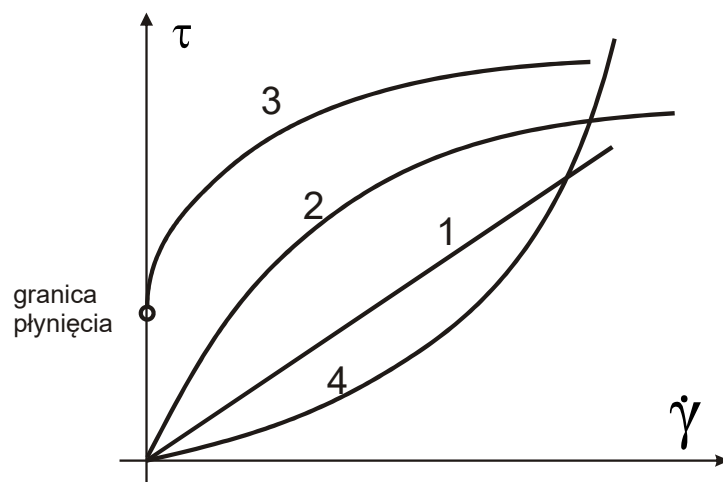
$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad - \text{ gradient szybkości, zwany też szybkością ścinania}$$

Dla cieczy niutonowskich naprężenie ścinające jest więc proporcjonalne do gradientu szybkości, a lepkość stanowi współczynnik proporcjonalności między tymi wielkościami. Wiele układów koloidalnych i substancji stosowanych w praktyce (np. farmaceutycznej), wykazuje jednak odstępstwa od prawa Newtona, polegające na tym, że ze wzrostem gradientu prędkości iloraz $\tau/\dot{\gamma}$ (nadal nazywany lepkością) maleje lub rośnie. Przyczyną takiego zachowania jest tworzenie struktur wewnętrznych, które powodują powstanie dodatkowej lepkości, **zwanej lepkością strukturalną** – zależną od budowy cząsteczki i jej ewentualnego oddziaływania z cząsteczkami rozpuszczalnika. W przypadku cieczy, zwanych nieniutonowskimi wartość współczynnika lepkości dynamicznej nie jest więc wielkością stałą w stałej temperaturze, ale jest funkcją naprężenia ścinającego. Przedstawiając graficznie zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania:

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

otrzymujemy krzywe zwane **reogramami** lub krzywymi płynięcia. Kształt ich jest różny i pozwala na podzielenie wszystkich substancji na cztery grupy (rys. 7.3):

1. Ciecze niutonowskie (np. rozpuszczalniki, roztwory rozcieńczone).
2. Ciała pseudoplastyczne (np. śluz, niektóre żele).
3. Ciała plastyczne, które mają tzw. granicę płynięcia – ich płynięcie następuje dopiero pod wpływem pewnego określonego naprężenia ścinającego (np. maści, pasty, zawiesiny). Specjalny rodzaj ciał plastycznych tworzą tzw. ciała tiksotropowe (np. wazelina, zawiesiny minerałów glinkowych).
4. Ciała dylatancyjne (np. bardzo gęste zawiesiny, związki wielkocząsteczkowe).



Rys. 7.3. Krzywe zależności $\tau = f(\dot{\gamma})$ dla różnych cieczy.

7.1.2 Czynniki wpływające na lepkość cieczy.

Lepkość cieczy zależy od jej ciśnienia, temperatury i składu. W miarę zwiększania ciśnienia pod jakim ciecz się znajduje jej lepkość rośnie. Wpływ temperatury określa równanie Arrheniusa-Guzmana, z którego wynika, że lepkość cieczy jest malejącą funkcją temperatury:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$
$$\ln \eta = \ln A + \frac{E}{RT}$$

- η - współczynnik lepkości dynamicznej (lepkość bezwzględna) [N s m⁻²], [Pa s],
- A - wielkość stała, zależna od rodzaju cieczy,
- E - energia aktywacji lepkości [kJ mol⁻¹], (wielkość stała, zależna od rodzaju cieczy),
- R - stała gazowa, R = 8.314 [J mol⁻¹ K⁻¹],
- T - temperatura [K].

W przypadku roztworów wielkość ta zależy również od stężenia. Roztwory ciał stałych w ciekłych rozpuszczalnikach wykazują współczynnik lepkości wyższy od współczynnika lepkości rozpuszczalnika. Innymi słowy ze wzrostem stężenia roztworu jego lepkość rośnie. Jak dotąd nie opracowano teorii, która w ogólnym przypadku prawidłowo wyjaśniałaby obserwowaną zależność lepkości od stężenia roztworu. Przed stu laty w swej pracy doktorskiej Einstein rozważał uproszczony przypadek nieoddziałujących cząstek kulistych rozproszonych w rozpuszczalniku. Uzyskany wynik znany jest jako równanie Einsteina²⁶:

$$\eta_{wl} = \frac{5}{2} c_V \quad (3)$$

c_V - stężenie objętościowe substancji rozproszonej w rozpuszczalniku

W rzeczywistych układach przyjęte przez Einsteina założenia często nie są spełnione i trzeba posłużyć się bardziej ogólnym równaniem empirycznym:

$$\eta_{wlas} = A \cdot c + B \cdot c^2 + C \cdot c^3 + \dots \quad (4)$$

W równaniu tym zamiast c_V przyjęło się używać preferowanego przez chemików stężenia wagowo-objętościowego c . Dzieląc obie strony równania przez c otrzymamy:

$$\frac{\eta_{wlas}}{c} = A + B \cdot c + C \cdot c^2 + \dots \quad (5)$$

Dla małych stężeń iloraz ten jest w przybliżeniu stały. Wielkość A , do której on dąży wraz ze zmniejszaniem stężenia, nazywa się graniczną liczbą lepkościową i oznaczana jest symbolem $[\eta]$:

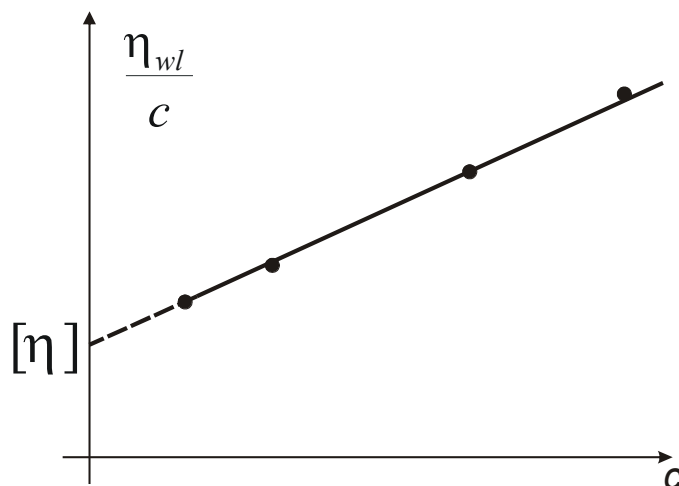
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{wlas}}{c} \quad (6)$$

Dla cieczy nieniutonowskich trzeba dodatkowo wziąć granicę przy gradiencie szybkości zmierzającym do zera:

²⁶ W oryginalnej rozprawie Einsteina brak współczynnika 5/2. Dopiero po latach Einstein odkrył błąd w swych skomplikowanych rachunkach i poprawił go. Żaden z uczonych oceniających pracę błędu nie zauważył...

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \lim_{\Delta v / \Delta x \rightarrow 0} \frac{\eta_{wl}}{c}$$

Graniczna liczba lepkościowa ma wymiar objętości właściwej i jest miarą dodatkowych strat energii, związanych z obrotem makrocząsteczek podczas przepływu. Jej wielkość wyznacza się z wykresu zależności $\frac{\eta_{wl}}{c} = f(c)$ przez ekstrapolację prostej do stężenia zerowego (rys. 7.4).



Rys. 7.4. Graficzne wyznaczenie granicznej liczby lepkościowej.

Odchylenia od wzoru Einsteina wynikają z istnienia oddziaływań, zarówno między cząsteczkami rozproszonymi jak i między tymi cząsteczkami a cząsteczkami rozpuszczalnika. Innym źródłem odchylenia są różne kształty cząsteczek i brak ich sztywności. Związek między graniczną liczbą lepkościową a masą cząsteczkową (M) makrocząsteczki (cząsteczki polimeru) w roztworze określa równanie Marka-Kuhna-Houvinika:

$$[\eta] = K M^\alpha$$

gdzie K i α są stałymi charakterystycznymi dla danego układu polimer-rozpuszczalnik. Wykładnik potęgowy α zależy od kształtu makrocząsteczki w roztworze i mieści się w granicach $0 \leq \alpha \leq 2$. Jeśli makrocząsteczka przyjmuje w roztworze kształt tzw. twardej kulki, to $\alpha = 0$, natomiast dla makrocząsteczki o kształcie tzw. sztywnej pałeczki $\alpha = 2$. Badając graniczną liczbę lepkościową dla danego rodzaju makrocząsteczek w określonym rozpuszczalniku, można na podstawie ewentualnych jej zmian wnosić o zmianach strukturalnych. W układach biologicznych zmiany strukturalne makrocząsteczek pociągają na ogół za sobą zmiany funkcji biologicznych. Dlatego też, badania strukturalne makrocząsteczek odgrywają ważną rolę poznawczą i praktyczną w biologii oraz medycynie. Przykładem mogą być roztwory hemoglobin patologicznych, które wykazują istotne różnice reologiczne w porównaniu z roztworami hemoglobiny prawidłowej. Można również za pomocą takich badań stwierdzić zróżnicowanie gatunkowe właściwości konformacyjnej białek surowicy krwi.

7.1.3 Rodzaje przepływów cieczy.

Wprowadzając definicję współczynnika lepkości rozważaliśmy ruch cieczy w postaci równoległych warstw. Ten rodzaj przepływu nazywa się laminarnym. Przykładowo przepływ krwi przy prędkościach spotykanych w warunkach fizjologicznych jest laminarny.

Posługując się prawem Newtona można obliczyć siłę oporu lepkiego występującego przy ruchu w ośrodku lepkiem ciał o różnym kształcie, a także szybkość przepływu cieczy lepkiej przez rurki o różnym kształcie. Najważniejsze wyniki tych obliczeń znane są jako wzór Stokesa i prawo Poisseuille'a.

Wzór Stokesa pozwala obliczyć siłę oporu lepkiego działającego na kulkę poruszającą się ze stałą prędkością w ośrodku lepkiem:

$$F_S = 6\pi r\eta v \quad (7)$$

- F_S - siła oporu lepkiego
- r - promień kulki
- v - szybkość ruchu kulki względem cieczy

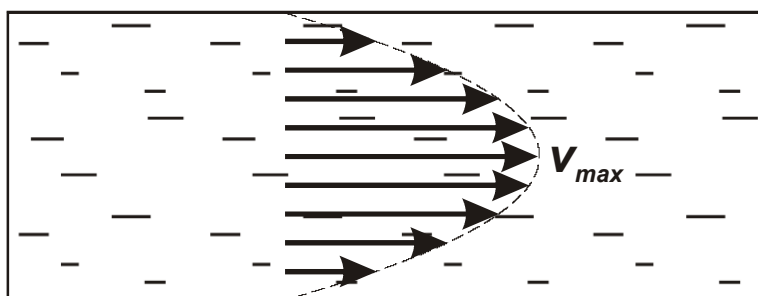
Prawo Poisseuille'a określa natomiast związek między wydajnością przepływu cieczy przez okrągłą rurkę a różnicą ciśnień powodującą ten przepływ:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta l} \quad (8)$$

- $\frac{V}{t}$ - wydajność przepływu wyrażona przez objętość cieczy V przepływającej przez poprzeczny przekrój rurki w czasie t
- Δp - różnica ciśnień na końcach rurki
- r - promień rurki
- l - długość rurki

Wyprowadzenie powyższych wzorów wymaga przeanalizowania rozkładu szybkości cieczy. Przy przepływie przez rurkę ciecz najszybciej płynie środkiem, najwolniej zaś w pobliżu ścianek (rys. 7.5). Średnia szybkość cieczy w rurce w przepływie laminarnym równa jest połowie prędkości maksymalnej występującej wzdłuż osi rury.

$$v_{sr} = \frac{v_{maks.}}{2}$$



Rys. 7.5. Rozkład prędkości cieczy przy przepływie laminarnym przez okrągłą rurkę.

Przy wyższych szybkościach przepływu regularność ruchu i jego warstwowa struktura zostają zaburzone. Przepływ przybiera formę zwaną przepływem turbulentnym. Ruch taki jest energetycznie mniej korzystny od laminarnego, ponieważ znacznie większa część energii ulega rozproszeniu.

W przypadku przepływu turbulentnego w rurce: $v_{sr} = 0.8 v_{maks.}$

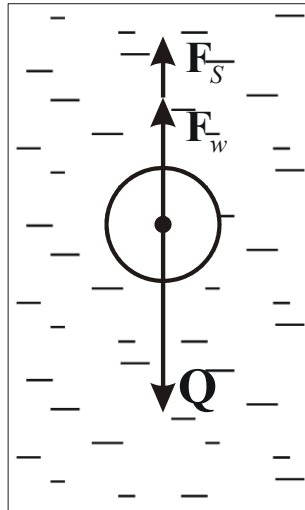
Charakter ruchu płynów zależy od rozmiarów naczynia, gęstości cieczy, średniej szybkości przepływu i oczywiście od lepkości cieczy. Jako kryterium używa się liczby Reynoldsa (Re):

$$Re = \frac{2r v \rho}{\eta}$$

Wartość krytyczna zależy od geometrii przepływu. Przepływ laminarny w rurkach obserwuje się w przypadku $Re < 1160$.

7.1.4 Wyznaczanie lepkości cieczy.

Znane są liczne metody wyznaczania lepkości cieczy, a do najczęściej stosowanych należą metody oparte na pomiarze szybkości przepływu cieczy przez rurkę kapilarną (wiskozymetry Ostwalda i Ubbelohde'a) oraz metody oparte na pomiarze szybkości opadania kulki w badanej cieczy (wiskozymetr Höpplera). Ta ostatnia metoda zostanie dokładniej omówiona. Rozważmy kulkę opadającą swobodnie w cieczy (rys.7.6).



Rys. 7.6. Wyznaczanie lepkości metodą opadającej kulki.

Na kulkę działają siły:

- siła Stokesa: $F_S = 6\pi r \eta v$
- siła wyporu: $F_w = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_c g$
- siła ciężkości: $Q = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_k g$

- v - szybkość opadania kulki [m s^{-1}],
- ρ_c - gęstość cieczy [kg m^{-3}],
- ρ_k - gęstość kulki [kg m^{-3}],
- g - przyspieszenie ziemskie, $g = 9.81 \text{ [m s}^{-2}\text{]}$

Siły F_S i F_w działają pionowo do góry, natomiast siła Q pionowo w dół. W pierwszym etapie kulka porusza się ruchem niejednostajnie przyspieszonym, lecz w krótkim czasie siła Stokesa i siła wyporu praktycznie równoważą się z ciężarem kulki i dalszy jej ruch odbywa się ze stałą prędkością. Warunek równowagi sił można zapisać tak:

$$6\pi r \eta v + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_c g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_k g$$

Przekształcając to równanie otrzymujemy:

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_k - \rho_c)g}{9v}$$

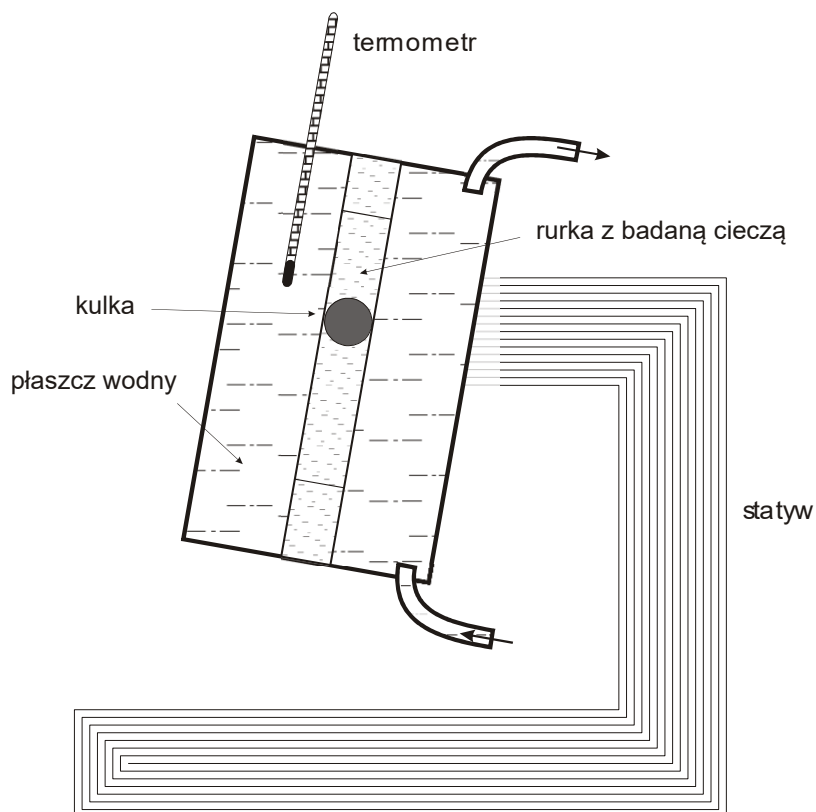
biorąc pod uwagę, że $v = \frac{s}{t}$

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_k - \rho_c)gt}{9s} \quad (9)$$

Mierząc czas opadania kulki w badanej cieczy na drodze s można obliczyć jej lepkość korzystając z powyższego wzoru.

7.1.4.1 Pomiar lepkości w wiskozymetrze Höpplera.

Konstrukcję wiskozymetru Höpplera przedstawia rys. 7.7.



Rys. 7.7. Budowa wiskozymetru Höpplera

Dla zapewnienia stabilnego ruchu kulki rurka wypełniona badaną cieczą jest ustawiona pod kątem 10° do pionu. Kulka nie opada więc swobodnie, lecz może również wykonywać ruch obrotowy. Średnica stosowanych kulek jest zbliżona do średnicy rury, podczas gdy prawo Stokesa dotyczy ruchu w naczyniu szerokim w porównaniu z wielkością kulki. Z tych powodów zamiast równania (9) należy posłużyć się wzorem:

$$\eta = K_H (\rho_k - \rho_c) t \quad (10)$$

K_H - stała wiskozymetru, określona dla każdej kulki w wyniku fabrycznej kalibracji przyrządu.

t - czas opadania kulki między dwiema liniami na rurce pomiarowej

7.2 Literatura.

1. A. Danek: *Chemia fizyczna dla farmaceutów*. PZWL, Warszawa 1986.
2. T.W. Hermann (red.): *Farmacja Fizyczna*. PZWL, Warszawa 1999.
3. K. Pigoń, Z. Ruziewicz: *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa 1993.
4. H. Szydłowski: *Pracownia fizyczna wspomagana komputerem*. PWN, Warszawa 2003.
5. J. Terlecki: *Ćwiczenia laboratoryjne z biofizyki i fizyki*. Skrypt ŚAM, Katowice 1999.
6. B. Turczyński *Ćwiczenia laboratoryjne z biofizyki medycznej*. Skrypt ŚAM, Katowice 1999.

7.2.1 Literatura uzupełniająca

J.F. Steffe: *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press, East Lansing 1996. Książka dostępna bezpłatnie w Internecie: <http://www.egr.msu.edu/~steffe>

Zagadnienia do kolokwium.

- Definicja i jednostki lepkości cieczy. Prawo Newtona.
- Definicje: lepkości względnej, lepkości właściwej.
- Definicje: naprężenia ścinającego i szybkości ścinania. Charakterystyka i przykłady cieczy niutonowskich i nieniuonowskich. Reogramy.
- Czynniki wpływające na lepkość cieczy. Równania (postać wykładnicza i logarytmiczna) opisujące zależność lepkości cieczy od temperatury.
- Zależność lepkości roztworów koloidalnych od stężenia. Definicja i wyznaczanie granicznej liczby lepkościowej.
- Równanie Einsteina. Równanie Marka-Kuhna-Houwinka.
- Rodzaje przepływów cieczy. Kryterialna liczba Reynoldsa.
- Wzór Stokesa i prawo Poisseuille'a.
- Metoda wyznaczania lepkości cieczy z wykorzystaniem wiskozymetru Höpplera. Równanie pozwalające obliczyć lepkość na podstawie odpowiednich pomiarów.

Czynności i umiejętności eksperymentalne.

Zasada pomiaru lepkości wiskozymetrem Höpplera. Pomiar lepkości wody i kilku rozpuszczalników organicznych. Badanie zależności lepkości roztworu od stężenia, wyznaczanie granicznej liczby lepkościowej. Badanie zależności lepkości wody od temperatury i określanie na tej podstawie energii aktywacji

Ćwiczenie 8: Laboratoryjne przyrządy optyczne.

Przygotowanie teoretyczne

W ćwiczeniu wykorzystywane są trzy przyrządy, zwykle używane w laboratorium do określania stężeń roztworów. Są to: refraktometr Abbego, interferometr Jamina oraz polarymetr. Dwa pierwsze, choć działają na zupełnie różnych zasadach, służą do wyznaczania współczynnika załamania światła.

8.1 Zjawisko, prawo i współczynnik załamania.

Zjawisko załamania (refrakcji) polega na zmianie kierunku biegu fali płaskiej w wyniku przejścia przez płaską granicę dwu ośrodków, w których fala ta rozchodzi się z różną prędkością fazową. Niech fala przechodzi z ośrodka 1, w którym ma prędkość fazową c_1 do ośrodka 2 (prędkość fazowa c_2). Ponieważ częstotliwość drgań nie ulega przy tym zmianie, musi zmienić się długość fali. Mamy $c_1 = \lambda_1 \nu$ oraz $c_2 = \lambda_2 \nu$; po podzieleniu równań stronami otrzymujemy

$$n_{2,1} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (11)$$

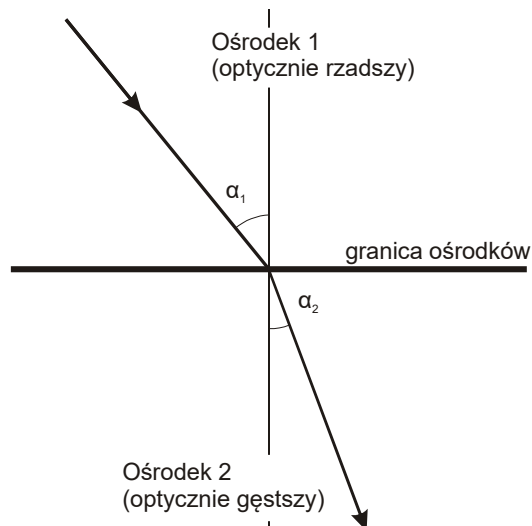
Wartość $n_{2,1}$ ilorazu prędkości nazywamy względnym współczynnikiem załamania (ośrodka 2 względem 1). Jeśli dla fal elektromagnetycznych (w tym światła) za ośrodek pierwszy przyjmiemy próżnię, to otrzymana wartość nazywa się bezwzględnym współczynnikiem załamania ośrodka 2. Mówiąc krótko: "współczynnik załamania" będziemy mieli na myśli współczynnik bezwzględny. Współczynnik względny jest ilorazem współczynników bezwzględnych:

$$n_{2,1} = \frac{n_2}{n_1} \quad (12)$$

Prawo załamania podane przez Snelliusa mówi, że pomiędzy kątem padania i załamania zachodzi zależność:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = n_{2,1} \quad (13)$$

Role kąta padania i załamania można zamienić – innymi słowy można zmienić zwrot strzałek, wskazujących kierunek biegu promieni na rys. 1, a wzór (13) pozostanie w mocy.



Rys. . 8.1 Prawo załamania.

Prędkość fazowa – a w konsekwencji współczynnik załamania – może zależeć od częstotliwości fali. Zjawisko to nazywa się rozszczepieniem (dyspersją) i jest wykorzystywane np. w spektroskopie przyzmatycznym.

Dotychczasowe rozważania dotyczyły w zasadzie dowolnych fal; w dalszym ciągu skupimy się wyłącznie na falach świetlnych. Dyspersja, to nazwa nie tylko zjawiska, ale także pewnej wielkości charakteryzującej ośrodek. W tym znaczeniu jest ona równa różnicy współczynników załamania dla $\lambda_F = 486,13 \text{ nm}$ oraz $\lambda_C = 656,28 \text{ nm}$:

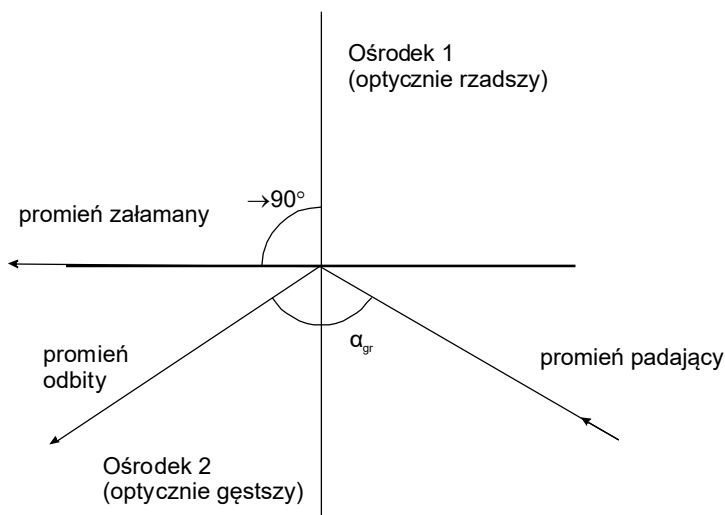
$$\Delta n = n_F - n_C \quad (14)$$

(λ_C oraz λ_F to długości fal linii C i F w widmie Fraunhofera, czyli absorpcyjnym widmie korony słonecznej – odpowiadają one przejściom 2p-3d oraz 2p-4d w atomie wodoru; tak się przypadkowo składa, że linia C jest czerwona, a F - fioletowa).

Podawane w tablicach wartości współczynnika załamania światła odnoszą się zwykle do linii dubletu sodowego: $\lambda_D = 589 \text{ nm}$. Wszystkie podane długości fal dotyczą oczywiście próżni.

Przy porównywaniu dwóch ośrodków ten, który ma większy bezwzględny współczynnik załamania (a więc większą długość fali) nazywamy ośrodkiem optycznie gęstszym. Ze wzrostem kąta padania następuje wzrost kąta załamania. Dla światła padającego od strony ośrodka optycznie gęstszego istnieje taki kąt padania, któremu odpowiada załamanie pod kątem prostym. Kąt ten nazywa się granicznym i łatwo go wyliczyć:

$$\sin \alpha_{gr} = n_{2,1} = \frac{n_2}{n_1} \quad (15)$$



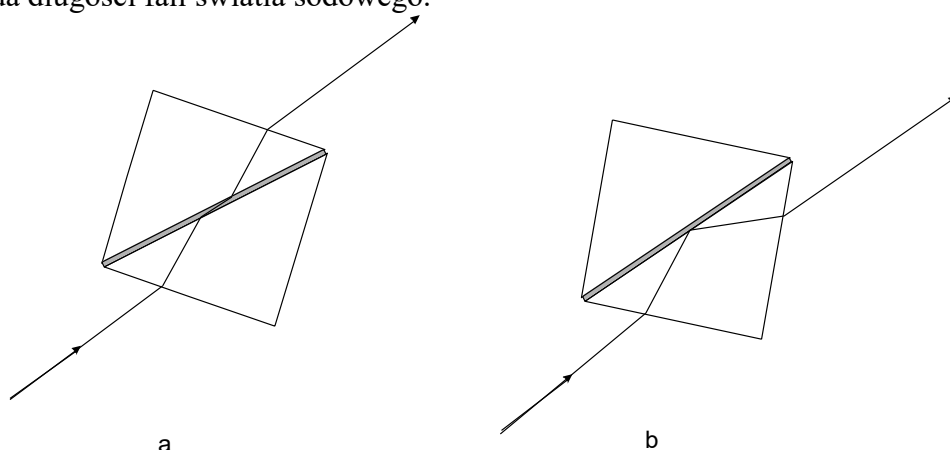
Załamanie pod kątem większym od prostego jest niemożliwe, dlatego po przekroczeniu granicznego kąta padania zjawisko załamania nie występuje. Przy padaniu światła na granicę dwóch ośrodków niemal zawsze (o wyjątku za chwilę) część światła ulega odbiciu; po przekroczeniu kąta granicznego odbite zostaje całe światło – mówimy o całkowitym odbiciu wewnętrznym.

Rys. 8.2. Kąt graniczny.

8.2 Pomiar współczynnika załamania

Ścisła zależność pomiędzy kątem granicznym, a współczynnikiem załamania stanowi zasadę działania refraktometru Abbego. W przyrządzie tym, między dwoma pryzmatami, umieszcza się próbkę badanej cieczy. Pomiar jest możliwy, pod warunkiem, że współczynnik załamania cieczy jest mniejszy od współczynnika załamania szkła, z którego wykonano pryzmaty.

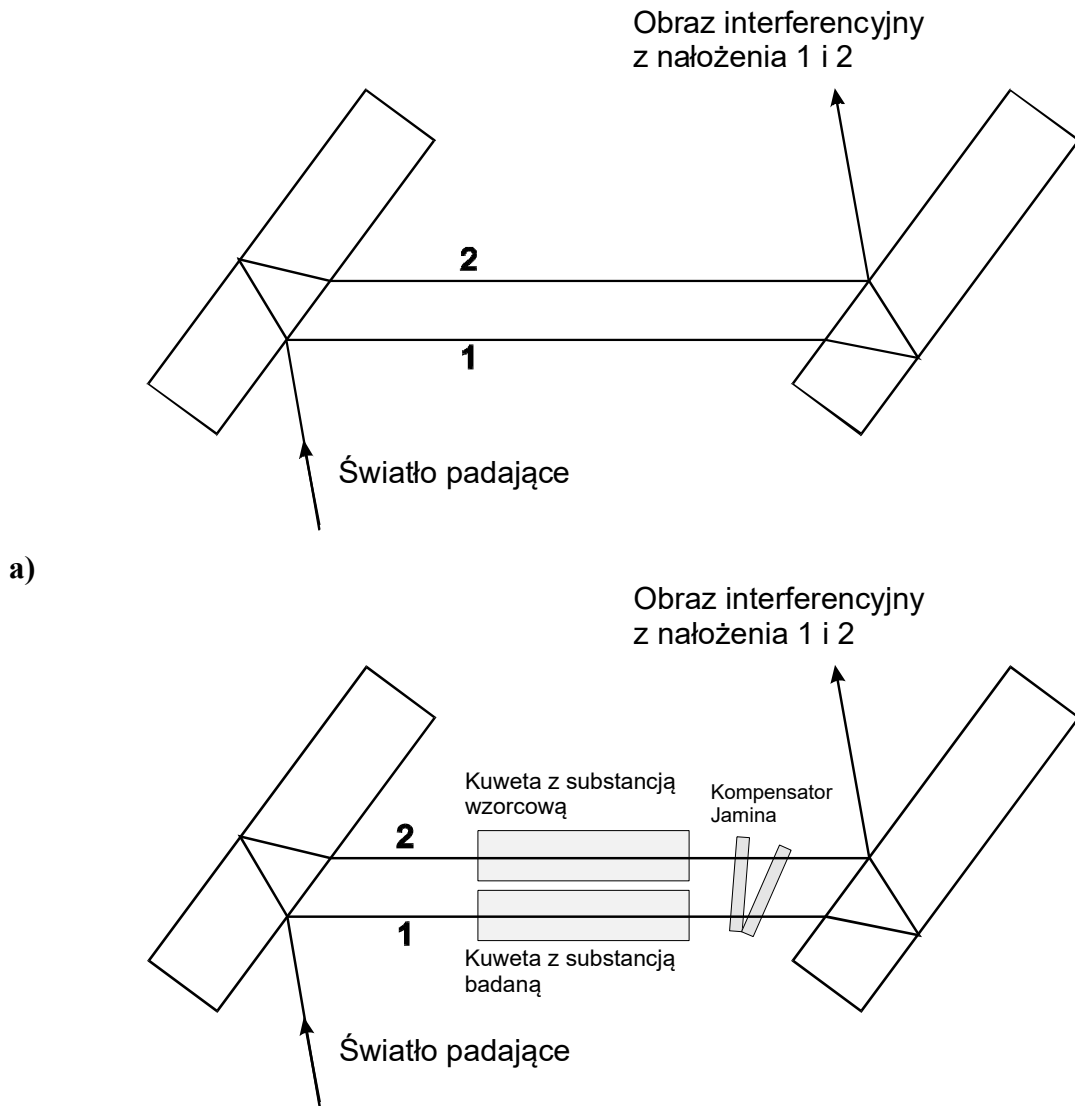
Blok pryzmatów można obracać, aż do pojawienia się w okularze granicy jasnego i ciemnego pola. Obszar ciemny odpowiada zanikowi promienia załamane przy granicznym kącie padania. Mechanizm obracający pryzmaty można powiązać ze skalą wskazującą wartość kąta granicznego. Dla uniknięcia konieczności stosowania światła jednobarwnego, refraktometr wyposażony jest w optyczny układ korygujący, który ustawia się tak, aby granica obszaru jasnego i ciemnego była wyraźna, bez tęczywych barw wynikających z rozszczepienia światła. Układ korygujący posiada swoją własną skalę pozwalającą wraz z pomiarem współczynnika załamania określić także dyspersję badanego roztworu. Mierzony współczynnik załamania odpowiada długości fali światła sodowego.



Rys. 8.3. Bieg promieni w refraktrometrze Abbego: **a)** kąt padania na granicy szkło-ciecz mniejszy od kąta granicznego, jest promień załamany **b)** kąt padania większy od kąta granicznego, nie ma promienia załamane

Interferometryczna metoda pomiaru współczynnika załamania wykorzystuje związek między współczynnikiem załamania a długością fali. Długością drogi optycznej nazywać będziemy liczbę długości fali, która mieści się wzdłuż drogi promienia świetlnego. Interferometr Jamina

(rys. 8.4 a) składa się z dwóch identycznych płytek płaskorównoległych znajdujących się w znacznej odległości.



Rys. 8.4. Interfeometr Jamina: a) podstawowy bieg promieni b) zasada pomiaru współczynnika załamania.

Jeśli płytki są ustawione idealnie równolegle, to światło przebywa identyczną drogę optyczną wzdłuż trasy 1 i 2. Przy niewielkim odchyleniu od równoległości obserwuje się równoległe prążki interferencyjne (tzw. prążki Brewstera). Gdy jednak na drodze jednego z promieni znajdzie się ośrodek o nieco innej wartości współczynnika załamania powstaje różnica dróg optycznych (rys. 8.4 b). Powoduje to przesunięcie układu prążków. Wprowadzając w bieg promieni odpowiedni układ optyczny (kompensator Jamina) można wyrównać długości dróg optycznych, co polega na przywróceniu pierwotnego położenia prążków. Skala kompensatora pozwala ustalić wartość różnicy dróg optycznych, a następnie wyznaczyć różnicę współczynnika załamania porównywanych ośrodków. Zdolność wykrywania różnicy dróg optycznych rzędu pojedynczej długości fali stwarza możliwość bardzo precyzyjnych pomiarów współczynnika załamania. Można w szczególności mierzyć współczynniki załamania w gazach lub określać stopień czystości badanej substancji.

8.3 Refrakcja molowa

W badaniach struktury związków chemicznych istotną rolę odgrywa refrakcja molowa:

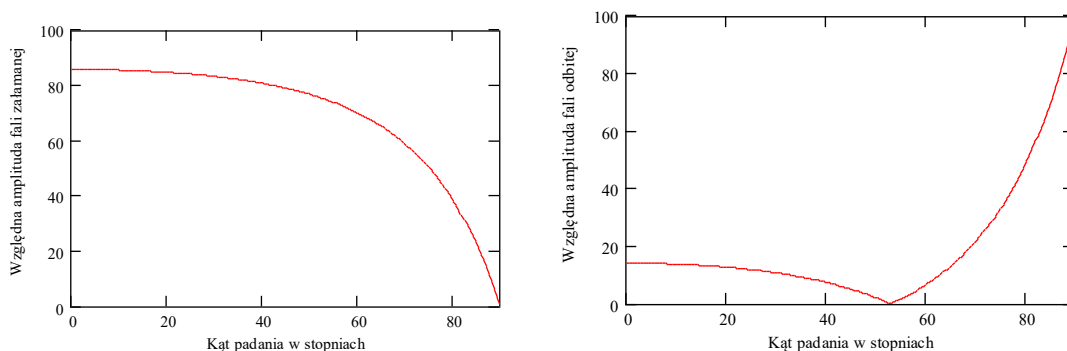
$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (16)$$

Refrakcję molową można określić dla atomów i wiązań; jest ona wielkością addytywną, tzn. refrakcja molowa związku jest sumą refrakcji atomów i wiązań. Podobnie jest w przypadku mieszanin: udział refrakcji molowych poszczególnych składników w wypadkowej refrakcji jest proporcjonalny do ich ułamków molowych w mieszaninie.

8.4 Polaryzacja, polaryzatory i polarymetr.

Płaszczyzną polaryzacji nazywa się płaszczyznę, w której leży wektor zmiennego pola elektrycznego będącego, zgodnie z teorią Maxwella, składnikiem fali elektromagnetycznej. Konwencjonalne źródła światła dają mieszanekę fal o różnym kierunku polaryzacji – takie światło nazywamy niespolaryzowanym. Istnieją różne sposoby wyodrębnienia ze światła niespolaryzowanego składowych pola elektrycznego leżących w wybranej płaszczyźnie.

Polaryzacja przez odbicie: Gdy fala spolaryzowana w płaszczyźnie padania ulega częściowo odbiciu, a częściowo załamaniu, amplituda fali odbitej zmienia się w zależności od kąta padania, tak jak przedstawia to wykres (rys. 8.5).



Rys. 8.5. Względna amplituda fali załamanej i odbitej w zależności od kąta padania. Fala padająca jest spolaryzowana w płaszczyźnie padania.

Okazuje się, że gdy promień odbity i załamany miałyby być wzajemnie prostopadłe, amplituda fali odbitej spada do zera. Kąt padania, przy którym do tego dochodzi nazywa się kątem Brewstera. Natomiast w przypadku polaryzacji prostopadłej do płaszczyzny padania, fala odbita nigdy nie zanika. Gdy więc światło niespolaryzowane pada pod kątem Brewstera, wygaszone zostają składowe pola elektrycznego leżące w płaszczyźnie padania, a pozostają tylko składowe prostopadłe. Ta część światła, która ulega odbiciu jest więc całkowicie spolaryzowana w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny padania. Gdy natomiast światło spolaryzowane w płaszczyźnie padania pada pod kątem Brewstera, promień odbity w ogóle nie wystąpi – to jest zapowiedziany wyjątkowy przypadek.

Dwójłomność: kryształy wykazują anizotropię (zależność od kierunku) wielu wielkości fizycznych. Prędkość fazowa światła nie jest wyjątkiem i w niektórych kryształach zależy od płaszczyzny polaryzacji; poza tym zwykle zależy również od kierunku biegu fali. Istnienie wyróżnionych kierunków w kryształach powoduje, że prawo załamania przestaje być słuszne. Światło spolaryzowane w płaszczyźnie tzw. osi optycznej kryształu biegnie przez kryształ niezgodnie z prawem Snelliusa; nazywa się je promieniem nadzwyczajnym, światło o polaryzacji prostopadłej daje promień zwyczajny. Przepuszczając przez taki kryształ światło

niespolaryzowane można rozdzielić obydwa promienie i wyodrębnić ten, który ma pożądaną polaryzację.

Działanie każdego polaryzatora polega na pozostawieniu jedynie składowej drgań leżącej w płaszczyźnie polaryzatora i wygaszeniu składowej prostopadłej. Jeśli światło skierujemy na skrzyżowane polaryzatory (ustawione tak, że ich płaszczyzny polaryzacji są prostopadłe) to nie zostanie ono wcale przepuszczone. Ogólnie, gdy światło spolaryzowane o natężeniu I_0 przechodzi przez polaryzator nachylony pod kątem φ do płaszczyzny polaryzacji, natężenie światła przechodzącego jest równe.

$$I = I_0 \cos^2 \varphi \quad (17)$$

Wzór ten nazywa się prawem Malusa.

Związki chemiczne nie mające płaszczyzny symetrii mogą występować w dwu odmianach o różnej skrętności – są to tzw. enancjomery. Asymetria budowy tych związków powoduje, że płaszczyzna polaryzacji światła przechodzącego przez ich roztwory ulega skręceniu w lewo dla jednej formy (oznaczanej literą L lub S) lub w prawo dla drugiej (litera D lub R). Kąt, o jaki obraca się płaszczyzna polaryzacji zależy od ilości cząsteczek optycznie czynnych, jakie światło napotyka na swej drodze – a więc zależy od długości drogi w roztworze i od stężenia. Wpływ tych dwu czynników można wyeliminować dzieląc kąt skręcenia przez grubość warstwy roztworu i stężenie – uzyskana liczba nazywa się skręcalnością właściwą i jest wielkością charakteryzującą daną substancję.

$$a = \frac{\varphi}{dc} \quad (18)$$

(a – skręcalność właściwa, φ - kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji, d – grubość warstwy roztworu, c – stężenie roztworu)

Pomiar kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji można wykonać przy pomocy polarymetru Laurenta. Składa się on z dwóch polaryzatorów. Początkowo są one skrzyżowane, co osiąga się kręcąc jednym z nich, aż do uzyskania całkowitego wygaszenia światła. Następnie między polaryzatory wkłada się próbkę roztworu substancji czynnej i ponownie doprowadza się do wygaszenia światła. Odczytany na odpowiedniej skali kąt obrotu jest równy kątowi skręcenia płaszczyzny polaryzacji.

Powyższy opis stanowi pewne uproszczenie. W rzeczywistości polarymetr Laurenta jest tak pomyślany, że pole widzenia jest podzielone na dwa obszary, a zadaniem laboranta jest takie ustawienie polaryzatorów, aby obie połówki pola widzenia były jednakowo ciemne. Oko bowiem jest bardzo wrażliwe na różnice oświetlenia. Punkt zrównania natężeń w obu częściach obrazu może być ustalony znacznie dokładniej, aniżeli punkt osiągnięcia minimum jasności.

Zagadnienia do kolokwium.

- Prawo załamania, współczynnik załamania, związki względnego współczynnika załamania z prędkością fazową i długością fali.
- Dyspersja: zjawisko i wielkość fizyczna.
- Całkowite odbicie wewnętrzne, kąt graniczny.
- Zasada działania refraktometru Abbego.
- Interferometr Jamina – budowa i zasada pomiaru.
- Refrakcja molowa, własność addytywności.
- Polaryzacja. Sposoby uzyskiwania światła spolaryzowanego: polaryzacja przez odbicie, kąt Brewstera; dwójłomność. Prawo Malusa.
- Związki optycznie czynne. Enancjomery. Skręcalność właściwa.
- Zasada działania polarymetru Laurenta.

Czynności i umiejętności eksperymentalne.

Zasada wykonywania pomiaru współczynnika załamania i dyspersji przy pomocy refraktometru Abbego. Pomiar współczynnika załamania dla roztworów gliceryny w wodzie. Wyznaczanie refrakcji molowej dla tych roztworów na podstawie uzyskanych wartości współczynnika załamania. Porównanie dla czystej gliceryny wartości z pomiarów z wynikiem przewidywań na podstawie struktury gliceryny. Wyznaczanie stężenia cukru na podstawie współczynnika załamania. Zasada posługiwania się interferometrem Jamina. Pomiar współczynnika załamania powietrza i innych gazów. Obsługa polarymetru Laurenta. Pomiar skręcalności właściwej dla cukru.

Ćwiczenie 9: Magnetyczny rezonans jądrowy.

Przygotowanie teoretyczne.

9.1 Istota zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego.

Zjawiska zachodzące w skali atomowej nie mogą być prawidłowo opisywane za pomocą praw Newtona (mechanika klasyczna) i równań Maxwella (elektrodynamika klasyczna). Odpowiednią teorią jest elektrodynamika kwantowa, ale wiele zjawisk można wystarczająco dokładnie opisać posługując się przybliżoną teorią, jaką jest nierelatywistyczna mechanika kwantowa.

Wielkości fizyczne, takie jak pęd, kręt lub energia mogą przybierać tylko określone wartości – mówimy, że są one skwantowane. W mechanice klasycznej kręt punktu materialnego jest zdefiniowany jako iloczyn wektorowy wektora położenia i wektora pędu:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (19)$$

Ze względu na zasadę nieoznaczoności²⁷ nie można równocześnie zmierzyć dwóch (a tym bardziej wszystkich trzech) składowych krętu. Można jednak, oprócz pomiaru jednej składowej, wyznaczyć długość wektora krętu. Zazwyczaj jako mierzoną składową wybiera się rzut krętu na oś z . Możliwe wartości długości wektora krętu dane są wzorem:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (20)$$

gdzie $l = 0, 1, 2, \dots$ lub $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$. \hbar (czytaj: h kreślone) to stała Plancka h podzielona przez

2π . Dla ustalonej cząstki lub układu fizycznego tzw. rotacyjna liczba kwantowa (l) przybiera zawsze wartości całkowite lub zawsze wartości ułamkowe.

Przy ustalonym l możliwe wartości rzutu krętu na wybraną oś wynoszą:

$$L_z = m\hbar \quad (21)$$

gdzie $m = -l, -l+1, \dots, l$. Z powodów, które wkrótce się wyjaśnią, m nazywa się magnetyczną liczbą kwantową.

Rozważania prowadzone na gruncie elektrodynamiki kwantowej prowadzą do wniosku, że elektron oraz inne cząstki posiadają własny kręt, nie związany z ruchem obiegowym (orbitalnym) cząstki względem jakiegoś punktu. Kręt ten, który nazwano spinem, nie ma odpowiednika w mechanice klasycznej – cząstka punktowa (a za taką uważany jest elektron) nie może mieć krętu względem osi przechodzącej przez tę cząstkę. Kręt cząstki lub układu cząstek jest ściśle powiązany z jej magnetycznym momentem dipolowym $\boldsymbol{\mu}$ – wielkością, która w klasycznej elektrodynamice określa energię oddziaływania magnesu z zewnętrznym polem magnetycznym.

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L} \quad (22)$$

Energię oddziaływania układu o momencie dipolowym $\boldsymbol{\mu}$ z zewnętrznym polem magnetycznym o indukcji \mathbf{B} wyraża natomiast równanie:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (23)$$

Wybierając oś z w kierunku pola magnetycznego \mathbf{B} i łącząc oba wzory otrzymamy

$$E = -\gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = -\gamma L_z B = -m\gamma \hbar B \quad (24)$$

W stałym polu magnetycznym energia oddziaływania cząstki (lub układu cząstek) z polem magnetycznym jest więc skwantowana i proporcjonalna do liczby kwantowej m , którą z tego

²⁷ Zasada nieoznaczoności jest fundamentalnym prawem mechaniki kwantowej. Stwierdza ona, że niemożliwy jest równoczesny dokładny pomiar położenia i pędu cząstki. Ponieważ do wyznaczenia wektora krętu potrzebne są obie te wielkości, nic dziwnego, że dokładne określenie całego wektora krętu jest niemożliwe.

powodu obdarzono przymiotnikiem ‘magnetyczna’. Atom, nawet tak prosty jak w przypadku wodoru, posiada kilka składowych momentu magnetycznego. Do pewnego stopnia można je rozpatrywać niezależnie. Elektron w atomie ma kręt orbitalny określony liczbami l i m . W tym wypadku przybierają one wartości całkowite, a współczynnik γ dany jest wzorem

$$\gamma = \frac{-e}{2m_e} \quad (25)$$

Minusy w tym i następnym wzorze biorą się stąd, że elektron ma ładunek o ujemnym znaku. Pojedynczy elektron tego atomu ma ponadto moment magnetyczny związany ze spinem. Rotacyjna liczba kwantowa spinu l_s (często oznaczana po prostu s) może mieć tylko wartość równą $\frac{1}{2}$, związana z nią liczba magnetyczna m_s przybiera więc tylko dwie wartości: $-\frac{1}{2}$ lub $+\frac{1}{2}$. Wartość bezwzględna współczynnika γ tym razem jest ponad dwa razy większa:

$$\gamma = \frac{-e}{2m_e} \cdot g_L \quad (26)$$

Wielkość g_L nazywa się czynnikiem Landégo i dla elektronu ma wartość $g_L = 2,0023 \dots$ Również proton (czyli jądro naszego atomu) ma spin o liczbie rotacyjnej równej $\frac{1}{2}$. Współczynnik γ dany jest analogicznym wzorem, lecz z inną wartością czynnika Landégo:

$$\gamma = \frac{e}{2m_p} \cdot g_L, \quad g_L = 5,5856912 \quad (27)$$

Każdy z wymienionych wektorów krętu może niezależnie od pozostałych zmieniać swoją magnetyczną liczbę kwantową. Jeśli dzieje się to w zewnętrznym polu magnetycznym, związane jest ze zmianą energii, czyli z przejściem na inny poziom energetyczny. Odbywa się ono zwykle na drodze emisji lub absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości spełniającej znany warunek:

$$\Delta E = h\nu \quad (28)$$

Jeżeli zmiany energii związane są ze zmianą orientacji spinu elektronu mówimy o elektronowym rezonansie spinowym. Gdy natomiast następuje zmiana orientacji spinu jądra mamy zjawisko zwane magnetycznym rezonansem jądrowym.

W atomie wodoru dwu możliwym wartościom magnetycznej liczby kwantowej spinu jądra m_s odpowiadają dwa poziomy energetyczne:

$$E_1 = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B \quad \text{dla} \quad m_s = \frac{1}{2} \quad (29)$$

$$E_2 = \frac{1}{2}\gamma\hbar B \quad \text{dla} \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

Przejście z poziomu E_1 na E_2 wymaga dostarczenia energii

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{1}{2}\gamma\hbar B - \left(-\frac{1}{2}\gamma\hbar B\right) = \gamma\hbar B \quad (30)$$

co może nastąpić na skutek pochłonięcia kwantu promieniowania o częstotliwości

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (31)$$

Częstotliwość ta jest proporcjonalna do zewnętrznego pola magnetycznego, dla pola o indukcji równej 1 T częstotliwość ta wynosi 42,576 MHz. W warunkach laboratoryjnych z trudem osiąga się pola o indukcji przekraczającej kilkanaście tesli, promieniowanie emitowane bądź absorbowane w przejściach związanych z magnetycznym rezonansem jądrowym należy więc do zakresu częstości radiowych.

W temperaturze pokojowej i dla typowych wartości indukcji liczba spinów o wyższej energii jest niewiele mniejsza od liczby spinów na niższym poziomie energetycznym. Kwant promieniowania o odpowiedniej częstotliwości może być równie dobrze zaabsorbowany jak i

może spowodować emisję wymuszoną. Wypadkowa absorpcja jest więc niewielka i jej pomiar nastęrcza trudności. Dla zwiększenia czułości pomiarów w nowoczesnej aparaturze nie mierzy się już bezpośrednio absorpcji lecz wykorzystuje zjawisko zwane precesją Larmora.

9.1.1 Sygnał swobodnej precesji.

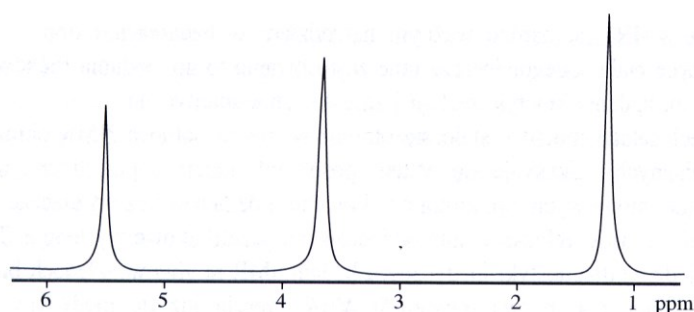
Jak powiedziano wyżej, nie jest możliwe określenie wszystkich składowych krętu, a więc i momentu magnetycznego pojedynczego jądra. Można natomiast dla dużej liczby jąder wyznaczyć średni kierunek tego wektora. Po przenożeniu przez (wielką) liczbę jąder w próbce daje to wartość obserwowalnej makroskopowo magnetyzacji. W stanie równowagi magnetyzacja ta jest skierowana zgodnie z polem zewnętrznym. Działając krótko impulsem o częstotliwości rezonansowej (31) można odchylić tę magnetyzację o dowolny kąt, proporcjonalny do czasu działania impulsu. Wektor magnetyzacji nie zachowuje wtedy jednak stałego kierunku w przestrzeni, lecz obraca się wokół kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, przy czym częstotliwość tych obrotów jest równa częstotliwości rezonansowej. Jest to tzw. precesja Larmora. Rejestrując zależność składowych magnetyzacji od czasu i dokonując transformaty Fouriera uzyskanego przebiegu można wyznaczyć częstotliwości rezonansowe jąder zawartych w danej próbce. Najwyraźniejszy sygnał uzyskuje się odchylając magnetyzację o kąt prosty względem zewnętrznego pola. Impuls, który to powoduje nazywa się więc impulsem $\pi/2$. Cykl rejestracji sygnału NMR zaczyna się zwykle od podania takiego impulsu.

Do najważniejszych zastosowań zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego należą chemiczne badania strukturalne (spektroskopia NMR) oraz tomografia NMR.

9.2 Widma NMR związków chemicznych.

Pole magnetyczne w obszarze jądra atomowego jest wypadkową zewnętrznego pola wytwarzanego przez elektromagnesy oraz pola magnetycznego pochodzącego od momentów magnetycznych elektronów (związanych z ich ruchem orbitalnym) i jąder pozostałych atomów tworzących cząsteczkę badanego związku chemicznego. Przy stałym polu zewnętrznym warunek rezonansu zostanie spełniony przez poszczególne jądra dla różnych częstotliwości. Ustalając zbiór częstotliwości rezonansowych oraz mierząc natężenia odpowiadających im linii można wnioskować o strukturze związku chemicznego.

Rys 9.1 przedstawia widmo rezonansowe etanolu. Najniższe maksimum odpowiada protonowi z grupy hydroksylowej OH, następne z grupy CH_2 i ostatnie, największe – z grupy metylowej CH_3 . Natężenia linii pozostają w stosunku odpowiadającym liczbie atomów wodoru w poszczególnych grupach, a więc 1:2:3.



Rys. 9.1. Widmo NMR alkoholu etylowego.

9.3 MRI – tomografia NMR

To, jak silny sygnał rezonansu zostanie zaobserwowany, zależy m.in. od ilości jąder wodoru. Natężenie sygnału jest więc miarą stężenia wodoru w obszarze objętym badaniem. Stosując odpowiednie cewki (tzw. cewki gradientowe) można zapewnić spełnienie warunku rezonansu (31) tylko w wybranym rejonie; zmieniając płynący przez te cewki prąd uzyskuje się zmianę miejsca, w którym może zachodzić absorpcja promieniowania. W ten sposób można przeskanować interesujący nas fragment ciała chorego i uzyskać obraz przestrzennego rozmieszczenia jąder wodoru – obraz taki ma dużą przydatność diagnostyczną. Skanowanie punkt po punkcie (fachowcy mówią woksel po wokselu²⁸) jest jednak bardzo czasochłonne. Dlatego w zastosowaniach medycznych stosuje się inną metodę. Przy pomocy jednej pary cewek ustala się warunek rezonansu w wybranej płaszczyźnie (np. prostopadłej do osi z , rys. 9.2) i inicjuje pomiar impulsem $\pi/2$. Następnie na chwilę włącza się drugą parę cewek powodując zróżnicowanie indukcji wzdłuż wybranego kierunku (powiedzmy wzdłuż osi x). Magnetyzacje poszczególnych wokseli wirują z różną częstotliwością (zależną od współrzędnej x). Po wyłączeniu tego gradientu częstotliwość wirowania się wyrównuje, ale wektory magnetyzacji są w różnej fazie obrotu. Wreszcie następuje włączenie gradientu w kierunku współrzędnej y (prostopadłym do kierunku x). Znowu magnetyzacje mają zróżnicowaną częstotliwość, ale tym razem w sposób zależny od współrzędnej y . Teraz następuje rejestracja sygnału swobodnej precesji. Ma on skomplikowany kształt, gdyż jest mieszaniną sygnałów o różnych częstotliwościach i różnych fazach. Tu z pomocą znowu przychodzi nieoceniona transformata Fouriera, ale w tzw. postaci dwuwymiarowej. Po komputerowym przetworzeniu pomiarów otrzymuje się czytelny obraz.



Rys. 9.2. Tomograf MRI [4] i układ współrzędnych użyty w opisie.

²⁸ W badaniach obrazowych ciało pacjenta umownie dzieli się na jednostki o małej objętości, zwane wokselami (przez analogię do pikseli – elementów obrazu na ekranie komputera).

9.4 Literatura

1. H. Haken, H.C. Wolf: *Atomy i kwanty. Wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej*. PWN, Warszawa 2002.
2. Hermann T. (red.): *Farmacja fizyczna*. PZWL, Warszawa 1999.
3. A.Z. Hrynkiewicz., E. Rokita: *Fizyczne metody diagnostyki medycznej i terapii*. PWN, Warszawa 2000.
4. Verywell: CT, MRI, and PET Scans for Melanoma Skin Cancer, <https://www.verywell.com/skin-cancer-imaging-ct-mri-and-pet-scans-3010753>, dostęp 01.10.17.

Zagadnienia do kolokwium.

- Właściwości krętu w mechanice kwantowej. Liczby kwantowe krętu: l i m . Związek magnetycznego momentu dipolowego z krętem.
- Energia dipola magnetycznego znajdującego się w zewnętrznym polu magnetycznym. Znaczenie magnetycznej liczby kwantowej m .
- Składniki momentu magnetycznego w atomie.
- Zjawiska rezonansu: elektronowy rezonans spinowy (paramagnetyczny) i magnetyczny rezonans jądrowy.
- Zastosowania magnetycznego rezonansu jądrowego. Zasada tomografii rezonansu magnetycznego. Spektroskopia NMR: przesunięcie chemiczne.

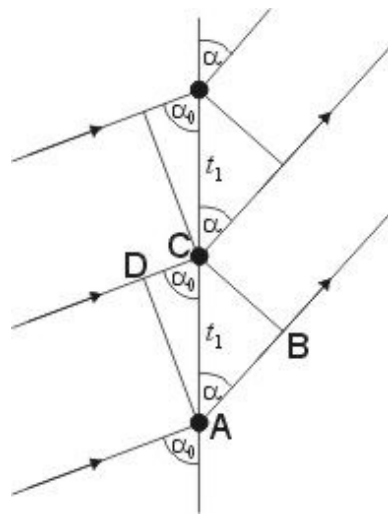
Czynności i umiejętności eksperymentalne.

Zapoznanie się z aparaturą i zestawienie układu pomiarowego. Pokaz zjawiska w różnych substancjach: wodzie, związkach organicznych, związkach fluoru i odczynnikach deuterowanych. Porównywanie przebiegów w fazie ciekłej i stałej. Identyfikacja substancji na podstawie zawartości wodoru.

Dodatki

Równania Lauego²⁹

Wyobraźmy sobie jednowymiarową sieć krystaliczną o okresie identyczności t_1 , na którą pada promieniowanie rentgenowskie. Padające promienie tworzą z prostą sieciową kąt α_0 (rys. 0.1). Atomy rozpraszają to promieniowanie we wszystkich kierunkach, jednak interferencyjne wzmocnienie rozproszonej wiązki nastąpi tylko dla tych kątów α , dla których różnica dróg optycznych poszczególnych promieni będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali promieniowania λ .



Rys. 0.1. Rozproszenie promieniowania na sieci jednowymiarowej

Na rysunku różnica dróg optycznych sąsiednich promieni wynosi $AB - CD$. Jeżeli $AB - CD = H\lambda$, gdzie H jest liczbą całkowitą, to w kierunku tworzącym z prostą sieciową kąt α nastąpi wzmocnienie interferencyjne. Ponieważ

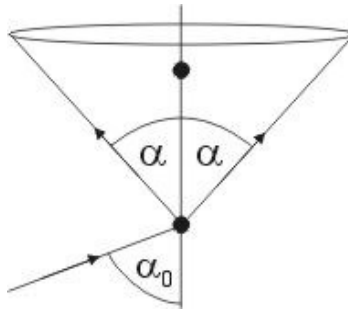
$$\begin{cases} AB = t_1 \cdot \cos \alpha \\ CD = t_1 \cdot \cos \alpha_0 \end{cases} \quad (41)$$

wzmocnienie fal ugiętych nastąpi wtedy, gdy

$$t_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H\lambda \quad (42)$$

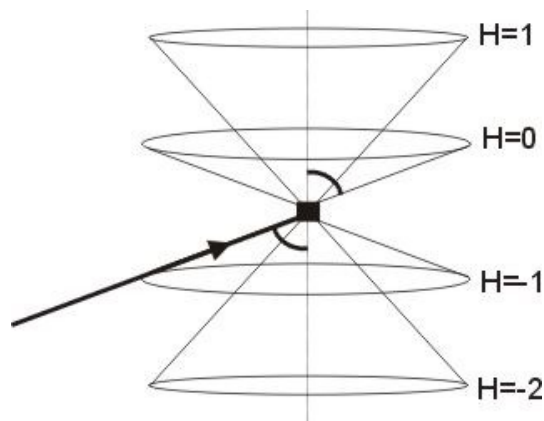
Warunek ten spełnia każda wiązka rozproszona, której kierunek tworzy z prostą sieciową odpowiedni kąt α . W ten sposób wiązki wzmacniających się fal ugiętych utworzą stożek o kącie rozwarcia 2α (rys. 0.2).

²⁹ Podrozdział „Równania Lauego” nie obowiązuje do kolokwium. Jednak zapoznanie się z jego treścią umożliwi lepsze zrozumienie podstaw metod badawczych omawianych w dalszej części tego rozdziału.



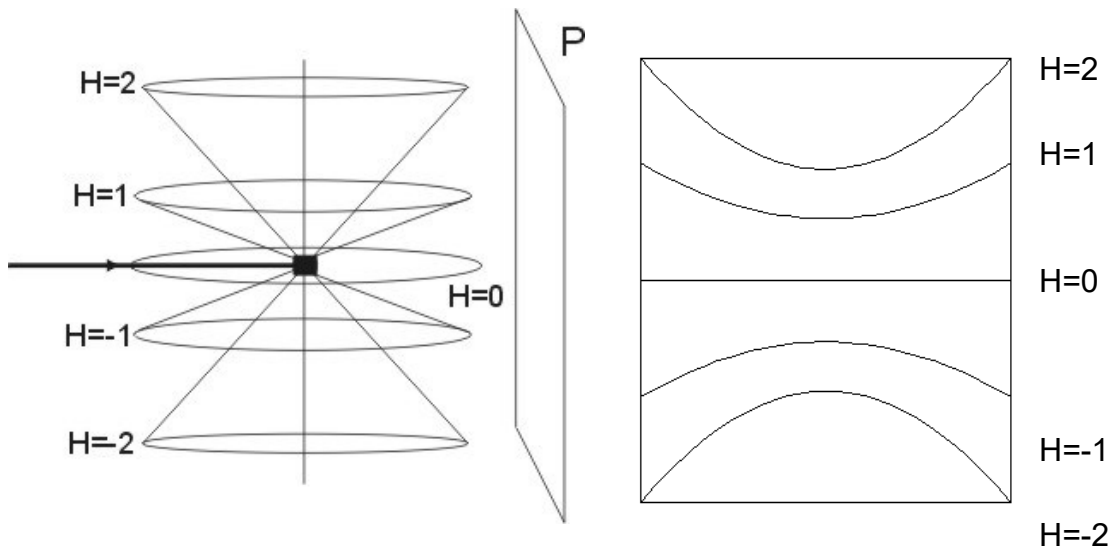
Rys. 0.2. Promieniowanie rozproszone pod kątem α spełniającym równanie (42) utworzy stożek o kącie rozwarcia 2α

Wzmocnienie interferencyjne może nastąpić dla kilku różnych wartości kątów ugięcia α spełniających równanie (42) (kolejne wartości $H=1,2,\dots$), zatem promieniowanie padające na hipotetyczny jednowymiarowy kryształ utworzy całą rodzinę stożków (rys 0.3).



Rys. 0.3. Rodzina stożków utworzonych przez promieniowanie rozproszone pod kątami spełniającymi równanie (42)

Stożek o wartości $H=0$ ma kąt rozwarcia równy kątowi padania promieni. Gdy promieniowanie pada prostopadle do prostej sieciowej, stożek $H=0$ zredukuje się do płaskiego dysku. Jeżeli na drodze wiązki przechodzącej przez nasz obiekt umieścimy płaszczyznę P równoległą do prostej sieciowej i prostopadłą do kierunku padającego promieniowania, to przecięcie się stożków z tą płaszczyzną utworzy układ krzywych hiperbolicznych (rys 0.4).

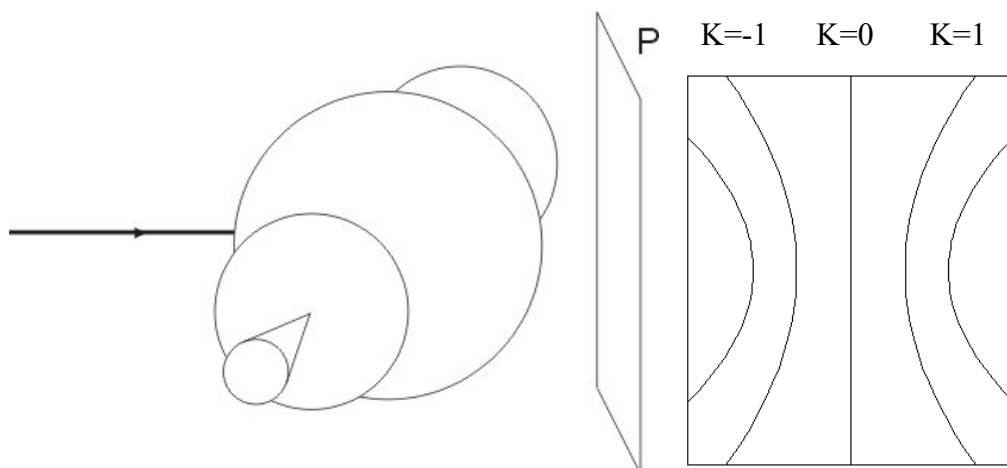


Rys. 0.4. Przecięcie się stożków z płaszczyzną P równoległą do prostej sieciowej

W przypadku dyfrakcji na sieci dwuwymiarowej pojawi się druga rodzina stożków, powstałych w wyniku rozproszenia się tego samego promieniowania na atomach tworzących proste sieciowe drugiego wymiaru. Z prostymi sieciowymi drugiego wymiaru padające promieniowanie utworzy inny kąt β_0 . Wzmocnienie nastąpi wtedy dla kątów β spełniających równanie

$$t_2(\cos \beta - \cos \beta_0) = K\lambda \quad (43)$$

gdzie K jest liczbą całkowitą, a t_2 okresem identyczności wzdłuż prostej sieciowej drugiego wymiaru. Przecięcie się powstałych stożków z płaszczyzną P utworzy podobny układ krzywych (rys 0.5).

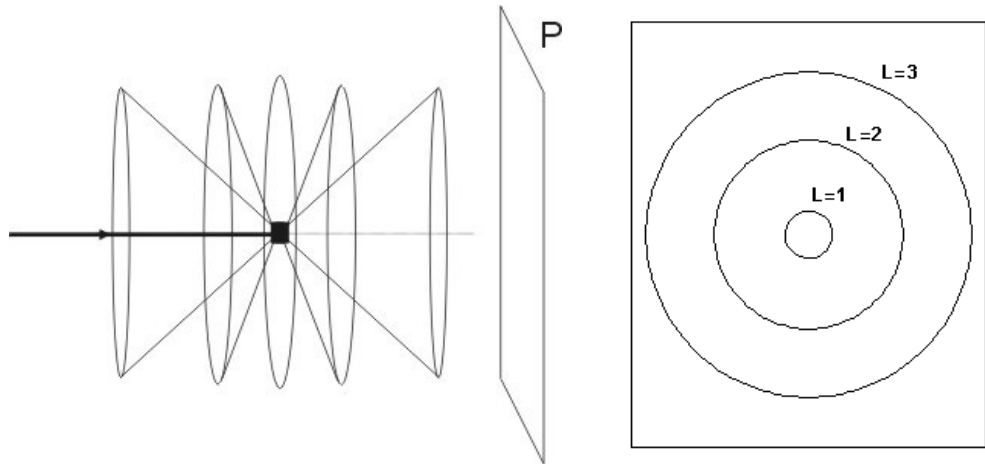


Rys. 0.5. Przecięcie się stożków z płaszczyzną P równoległą do prostej sieciowej

Analogicznie, dołączając równoległe do kierunku padającego promieniowania proste sieciowe z trzeciego wymiaru, promienie rozproszone spełniające warunek

$$t_3(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = L\lambda \quad (44)$$

utworzą trzecią rodzinę stożków, które na przecięciu z płaszczyzną P dadzą okręgi (rys 0.6).



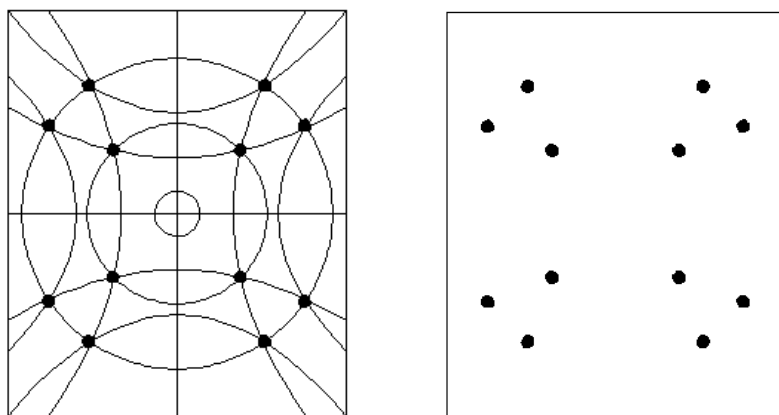
Rys. 0.6. Przecięcie się stożków z płaszczyzną P prostopadłą do prostej sieciowej

Układ równań

$$\begin{cases} t_1(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H\lambda \\ t_2(\cos \beta - \cos \beta_0) = K\lambda \\ t_3(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = L\lambda \end{cases} \quad (45)$$

gdzie t_1 , t_2 i t_3 są długościami krawędzi komórki elementarnej, nosi nazwę równań Lauego.

Jeżeli nasza trójwymiarowa sieć jest realnym monokryształem, a płaszczyzna P kliszą fotograficzną, to po dostatecznie długim naświetlaniu w punktach, w których przecinają się trzy stożki powinny pojawić się zaczernienia – tzw. refleksy dyfrakcyjne.



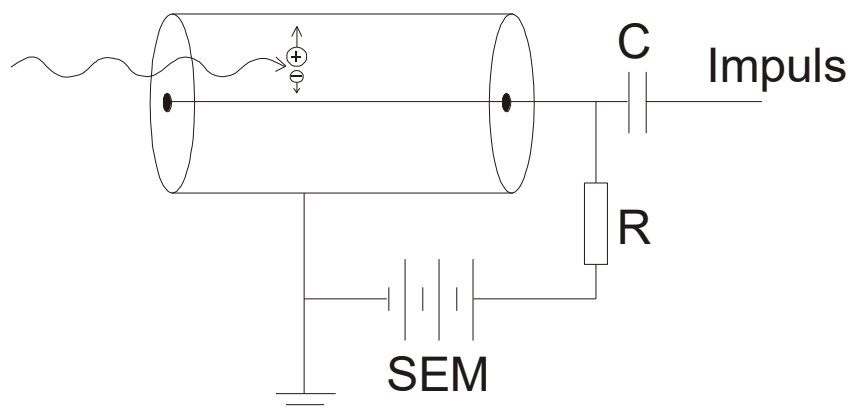
Rys. 0.7. Punkty przecięcia się trzech rodzin stożków na płaszczyźnie P

W przypadku hipotetycznego promieniowania monochromatycznego o ściśle określonej długości fali³⁰ stożki przecinają się w punktach rozumianych w sensie matematycznym, co w realnych pomiarach czyni ich obserwację niemożliwą. Również przy zastosowaniu potocznie rozumianego promieniowania monochromatycznego, zaobserwowanie refleksów byłoby bardzo mało prawdopodobne. Dlatego do tego rodzaju badań używa się polichromatycznego promieniowania rentgenowskiego. Ze wzoru (45) widać, że jeśli λ może przyjmować wartości ciągle z pewnego przedziału, to wszystkie stożki będą „rozmyte” i dzięki temu przy odpowiednim ustawieniu kryształu warunek (45) może zostać spełniony.

³⁰ Promieniowanie monochromatyczne o ściśle określonej długości fali nie istnieje. Z zasady nieoznaczoności Heisenberga wynika, że zawsze musi pojawić się pewne niewielkie rozmycie. Jest ono jednak tak małe, że w praktycznych zastosowaniach nie ma dla nas większego znaczenia. Promieniowaniem, które możemy w praktyce uznać za monochromatyczne jest np. światło laserowe.

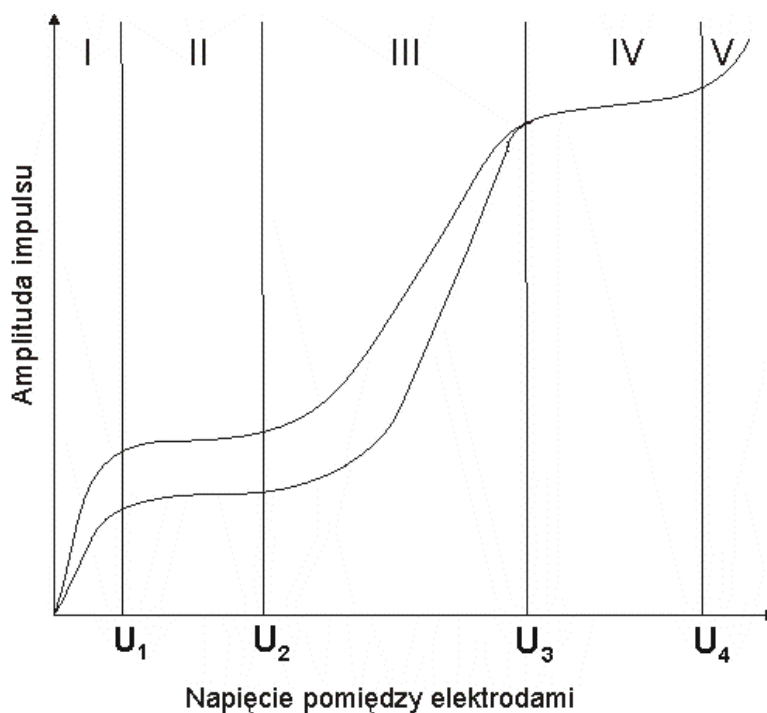
Budowa i działanie licznika Geigera-Müllera

Licznik Geigera-Müllera jest detektorem gazowym. Ma on postać cylindrycznego kondensatora wypełnionego gazem (najczęściej argonem) z domieszką par alkoholu. W środku cylindra znajduje się cienki drut pełniący rolę anody. Katodę stanowi obudowa licznika. Napięcie pomiędzy elektrodami jest rzędu 2-3 kV.



Rys. 0.8. Schemat licznika Geigera-Müllera

Cząstka promieniowania wpadająca do objętości czynnej detektora jonizuje atomy gazu, powodując powstanie nośników ładunku – swobodnych elektronów oraz jonów dodatnich. Jest to tzw. jonizacja pierwotna. Dalszy przebieg wydarzeń w liczniku zależy od napięcia pomiędzy elektrodami. Przy braku napięcia, lub gdy napięcie jest bardzo małe, nośniki ładunku szybko rekombinują, tzn. swobodne elektrony łączą się z dodatnimi jonami, zanim te zdążą dotrzeć do elektrod. W miarę wzrostu napięcia większość wytworzonych ładunków dociera już do elektrod, co powoduje powstanie w obwodzie krótkiego impulsu prądu i tym samym spadek napięcia na oporniku R. Impuls ten może zostać zarejestrowany przez układ pomiarowy. Przedział napięcia, w którym dochodzi do rekombinacji nośników, nazywany jest **zakresem rekombinacji** (rys. 0.9 przedział I). Powyżej pewnej wartości napięcia U_1 wszystkie wytworzone ładunki docierają już do elektrod. Zakres ten nosi nazwę **komory jonizacyjnej** (przedział II).



Rys. 0.9. Charakterystyka licznika Geigera- Müllera

Przy dalszym wzroście napięcia elektrony zyskują już energię wystarczającą do tego, aby jonizować atomy gazu, tzn. wybijać z ich powłok inne elektrony. Jest to tzw. jonizacja wtórna. Elektrony powstałe w wyniku jonizacji wtórnej także mogą jonizować dalsze atomy, wskutek czego liczba swobodnych elektronów bardzo szybko wzrasta. Zjawisko to przypomina lawinę kamienistą w górach, stąd proces ten nosi nazwę jonizacji lawinowej. Do elektrod dociera duża liczba nośników ładunku i impuls napięcia ma już znacznie większą amplitudę. W tym zakresie napięcia liczba ładunków docierających do elektrod jest proporcjonalna do jonizacji pierwotnej, a ta z kolei zależy od energii padającej cząstki. Amplituda impulsu jest zatem proporcjonalna do energii padającej cząstki, stąd ten zakres ten nazywany jest **zakresem proporcjonalności** (przedział III).

Dalszy wzrost napięcia powoduje, że rozprędzone elektrony mogą wybijać elektrony również z wewnętrznych powłok atomowych, tak jak to ma miejsce w anodzie lampy rentgenowskiej. Jonizacja atomów na ich wewnętrznych powłokach powoduje emisję przez nie fotonów promieniowania charakterystycznego (por. ćw. 5). Fotony te mogą jonizować zarówno atomy gazu, jak również atomy materiału katody. Powoduje to powstawanie lawin wtórnych. Liczba nośników ładunku docierających do elektrod jest tak duża, że powstały wskutek tego impuls napięcia na oporniku ma amplitudę rzędu woltów i nie wymaga już dalszego wzmocnienia. W takim właśnie zakresie napięć pracuje licznik Geigera- Müllera, stąd zakres ten nazywany jest **geigerowskim** (przedział IV). W zakresie geigerowskim amplituda impulsu nie zależy już od jonizacji pierwotnej, dlatego krzywe dla silnie jonizujących cząstek α i posiadających mniejszą zdolność jonizacji cząstek β pokrywają się. Licznik pracujący w tym zakresie mierzy zatem tylko ilość wszystkich cząstek promieniowania jonizującego wpadających do jego objętości czynnej, a wynik pomiaru podawany jest na wyjściu układu w postaci liczby zliczeń na sekundę. Zaletą zakresu geigerowskiego jest również to, że w tym zakresie amplituda impulsu nie zmienia się znacznie przy niewielkich zmianach napięcia pomiędzy elektrodami (mały współczynnik nachylenia krzywej na odcinku IV), dlatego drobne fluktuacje napięcia układu zasilającego nie wpływają istotnie na wynik pomiaru, tak jak to ma miejsce np. w zakresie proporcjonalności (przedział III).

Przy dalszym wzroście napięcia, po przekroczeniu pewnej wartości raz wzbudzony impuls już nie zanika. Jest to **zakres wyładowania ciągłego** (przedział V). W tym zakresie bardzo szybko może dojść zniszczenia licznika.

O 4 atomach i kilku cząsteczkach, czyli błyskawiczny kurs chemii kwantowej.

Od autora tego rozdziału.

Jeżeli na studiach kierujesz się zasadą 3Z: *zakuć, zdać, zapomnieć* to ten rozdział na razie nie jest dla Ciebie (na razie, bo przecież możesz kiedyś zmienić swoje zasady). Pisząc ten dodatek miałem raczej na myśli zasadę 4Z: *zaciekawić się, zaciąć zęby, zrozumieć*. Zapraszam ciekawych i wytrwałych.

Równanie Schrödingera.

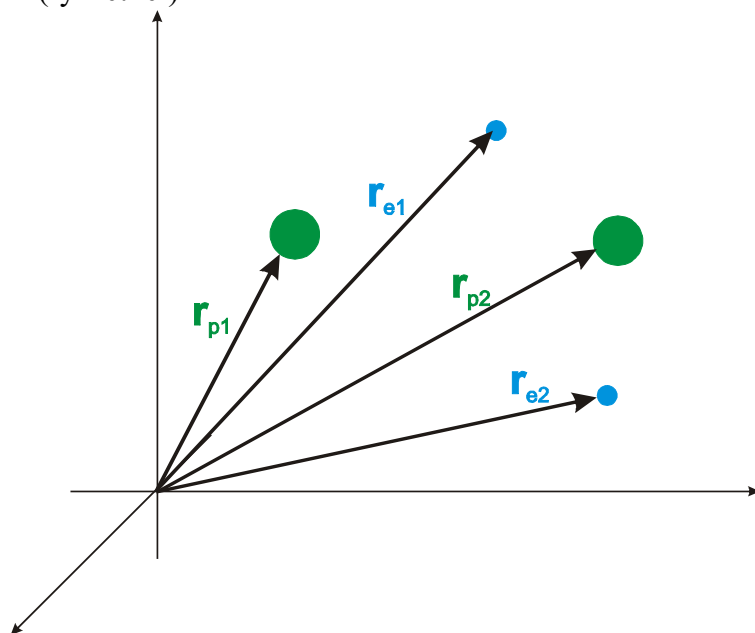
Prawem fizyki do którego odwołujemy się przy opisie zjawisk zachodzących w skali atomowej jest równanie Schrödingera. Jest to równanie różniczkowe, w którym niewiadomą jest tzw. funkcja falowa, zwykle oznaczana grecką literą Ψ (psi). Jej argumentami są współrzędne wszystkich składników badanego układu fizycznego oraz czas. W ogólnym przypadku wartości funkcji falowej mogą być liczbami zespolonymi. Wielkością sprawdzalną doświadczalnie jest kwadrat modułu (wartości bezwzględnej) funkcji falowej, $|\Psi|^2$, jest on bowiem proporcjonalny do gęstości prawdopodobieństwa znalezienia układu fizycznego w stanie opisanym przez argumenty funkcji falowej.

Przykład:

Argumentami funkcji falowej atomu wodoru jest położenie elektronu w przestrzeni i czas, co wyrażamy pisząc $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Kwadrat modułu funkcji falowej mówi więc o prawdopodobieństwie znalezienia elektronu w obszarze wskazanym przez wektor położenia \mathbf{r} i w danej chwili czasu t . Pełna funkcja falowa dla atomu wodoru powinna uwzględniać także proton – jądro tego atomu. Jednak znana z mechaniki klasycznej sztuczka, polegająca na wprowadzeniu tzw. masy zredukowanej zwalnia nas od konieczności zajmowania się także ruchem protonu.

Przykład:

Cząsteczka wodoru (rys. 0.10.).



Rys. 0.10. Argumenty funkcji falowej cząsteczki H_2 .

Jest to układ czterech ciał: dwóch protonów i dwóch elektronów. Funkcja falowa $\Psi(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{p1}, \mathbf{r}_{p2}, t)$ ma pięć argumentów: wektor położenia pierwszego elektronu \mathbf{r}_{e1} , drugiego elektronu \mathbf{r}_{e2} , wektory położenia obu protonów \mathbf{r}_{p1} i \mathbf{r}_{p2} oraz czas t . $|\Psi(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{p1}, \mathbf{r}_{p2}, t)|^2$ wyraża więc prawdopodobieństwo tego, że w chwili t pierwszy elektron znajduje się w położeniu wskazanym przez wektor \mathbf{r}_{e1} , drugi elektron w punkcie wskazanym przez \mathbf{r}_{e2} , a położenia protonów dane są wektorami \mathbf{r}_{p1} i \mathbf{r}_{p2} .

Atom nieoddziałujący z otoczeniem znajduje się w jednym ze stanów stacjonarnych, tj. takich dla których kwadrat funkcji falowej nie zależy od czasu (sama funkcja falowa zmienia się w czasie, ale tak, aby kwadrat jej modułu pozostawał stały). Te możliwe stany stacjonarne nazwano orbitalami. Jest ich wiele – bo równanie Schrödingera ma wiele rozwiązań.

Postać równania Schrödingera, a w konsekwencji także zbiór jego możliwych rozwiązań, zależą od energii potencjalnej wzajemnego oddziaływania składników układu.

Równanie Schrödingera można rozwiązać analitycznie jedynie dla najprostszych układów fizycznych. Już w przypadku atomu z więcej niż jednym elektronem (a więc np. atomu helu) ściśle rozwiązanie nie jest możliwe. Choć odpowiednie funkcje falowe istnieją, brakuje środków matematycznych dla ich analitycznego wyrażenia. Na szczęście opracowano liczne metody pozwalające z zadowalającą dokładnością znaleźć przybliżenie rozwiązania.

Zasada nieoznaczoności.

Mimo, iż rozwiązywanie równania Schrödingera dla konkretnych układów fizycznych bywa rzeczywiście bardzo pracochłonne, to jednak można z niego wyprowadzić wiele wniosków ogólnych. Takim niesłychanie ważnym wnioskiem jest zasada nieoznaczoności Heisenberga. Mówi ona, że nie można dla żadnej cząstki równocześnie dokładnie określić tych samych składowych położenia i pędu.

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (32)$$

Δx - miara błędu (odchylenie standardowe) współrzędnej x wektora położenia, Δp_x - miara błędu składowej pędu w kierunku osi x , $\hbar = h/2\pi$, h - stała Plancka.

Im dokładniej znamy położenie cząstki (czyli im mniejsze jest Δx) tym większy staje się błąd wyznaczenia składowej pędu.

Podobne związki zachodzą również między innymi wielkościami fizycznymi.

Właściwości krętu.

Kręt jest iloczynem wektorowym położenia i pędu:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (33)$$

Wobec zasady nieoznaczoności nie powinna dziwić niemożność określenia wszystkich składowych wektora krętu. Okazuje się jednak, że dla układu izolowanego można dokładnie wyznaczyć długość tego wektora oraz dowolnie wybraną jedną z jego składowych. Obydwie te wielkości są skwantowane. Długość wektora krętu przybiera wartości dane wzorem:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (34)$$

l - rotacyjna liczba kwantowa

l może przybierać wartości całkowite $l = 0, 1, 2, \dots$ lub ułamkowe $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$. Dla danej cząstki lub układu fizycznego zachodzi zawsze może tylko jedna z tych dwóch możliwości. W spektroskopii przyjęło się oznaczać kolejne (całkowite) wartości liczby l (lub jej odpowiednika) następującymi literami:

Tabela 4. Literowe oznaczenia krętu orbitalnego stosowane w spektroskopii.

l	0	1	2	3	...
kręt orbitalny	s	p	d	f	...
term atomowy	S	P	D	F	...
orbital molekularny	σ	π	δ	φ	...
term cząsteczkowy	Σ	Π	Δ	Φ	...

Możliwe wartości rzutu krętu na wybrany kierunek (zwykle wybieramy oś z układu współrzędnych) również są skwantowane:

$$L_z = m\hbar \quad (35)$$

m - magnetyczna liczba kwantowa.

m przybiera wartości $m = -l, -l+1, \dots, l$ (jest więc $2l+1$ możliwości).

Przykład:

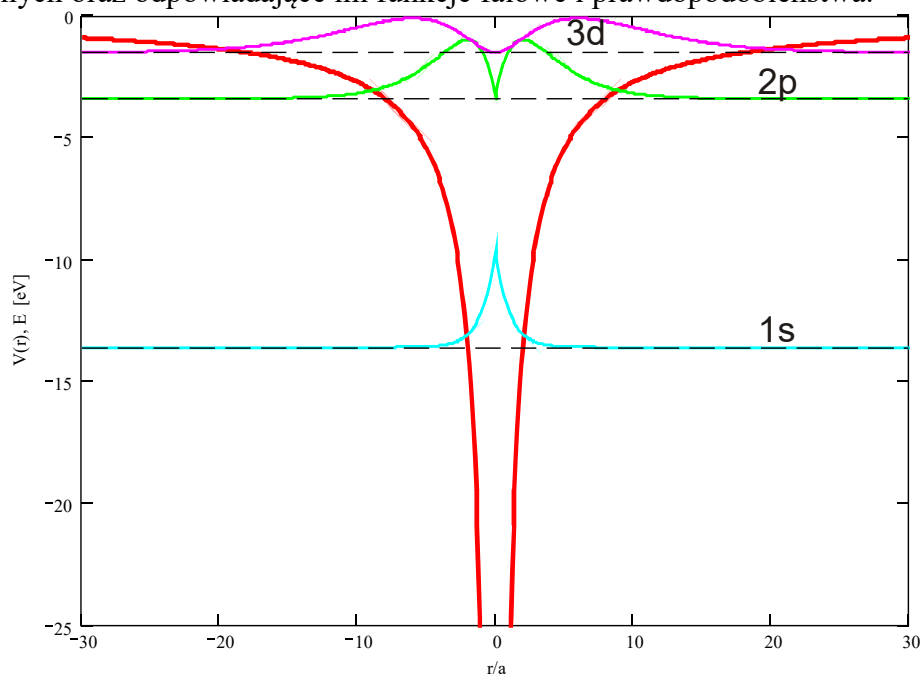
Liczba kwantowa własnego krętu elektronu, zwanego spinem, może przyjąć tylko jedną wartość $s = \frac{1}{2}$. Zgodnie ze wzorem (34) długość wektora krętu wynosi $S = \hbar\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$, możliwe wartości magnetycznej liczby kwantowej to $m = -\frac{1}{2}$ oraz $m = \frac{1}{2}$, a wartości rzutu spinu na wybraną oś mogą wynosić $-\frac{1}{2}\hbar$ lub $\frac{1}{2}\hbar$.

Atom wodoru

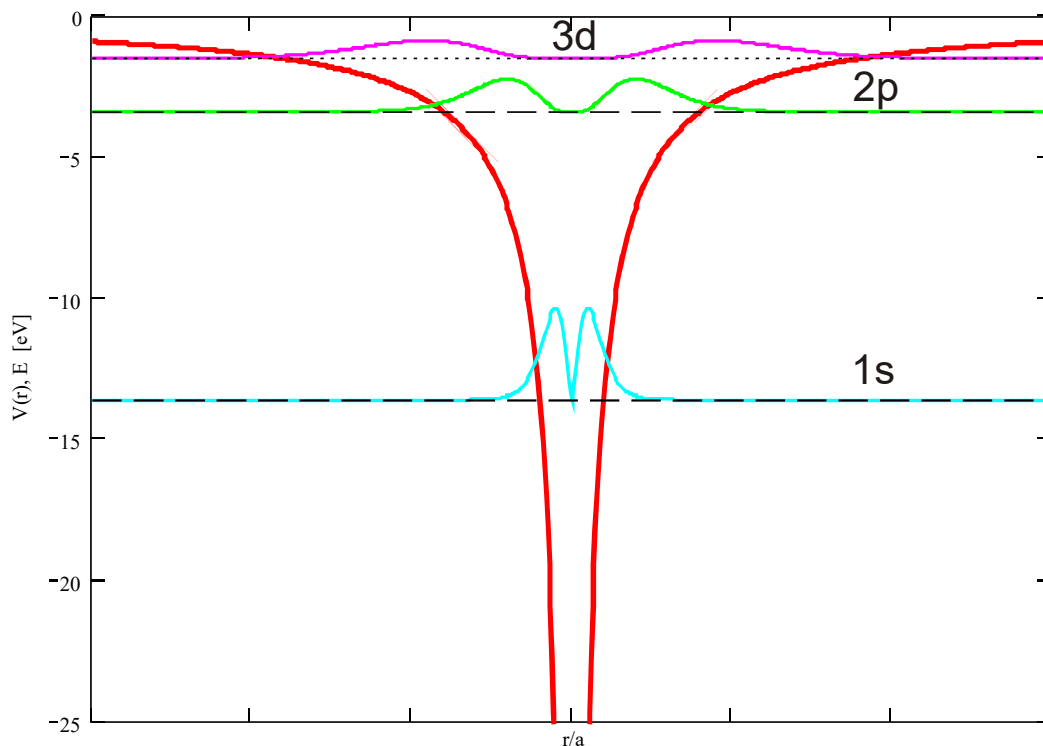
Energia potencjalna elektronu w atomie wodoru zależy jedynie od odległości elektronu od jądra:

$$V(r) = -\frac{ke^2}{r} \quad (36)$$

Rys. 0.11. i 0.12. pokazują tę zależność, przedstawiono na nich także kilka poziomów energetycznych oraz odpowiadające im funkcje falowe i prawdopodobieństwa.



Rys. 0.11. Wykres energii potencjalnej elektronu w atomie wodoru, poziomy energetyczne i tzw. część radialna f. falowej. Nie da się narysować wykresu całej funkcji falowej, gdyż przybiera ona wartości zespolone. Jednak zależność od odległości od jądra jest funkcją rzeczywistą, natomiast zależności od kątów wnoszą czynnik zespolony. Zauważ, że w orbitalu typu s, w przeciwieństwie do pozostałych, występuje znaczne prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w pobliżu jądra atomowego.



Rys. 0.12. Wykres energii potencjalnej elektronu w atomie wodoru, poziomy energetyczne i prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danej odległości od jądra.

Energia atomu wodoru w teorii Schrödingera zależy tylko od głównej liczby kwantowej n . Przy ustalonym n orbitalna liczba kwantowa przybiera wartości $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Każdej możliwej kombinacji liczb n, l, m odpowiada inna funkcja falowa. Zatem zupełnie różnym funkcjom falowym (np. 3s, 3p i 3d) może odpowiadać ta sama energia. Mówimy, że poziomy energetyczne atomu wodoru są zdegenerowane.

Hel – najprostszy atom wieloelektronowy.

W atomach wieloelektronowych w energii potencjalnej trzeba uwzględnić nie tylko przyciągające oddziaływanie jądra na elektron ale także wzajemne odpychanie wszystkich elektronów. Ta bardziej skomplikowana postać energii potencjalnej jest źródłem trudności przy rozwiązywaniu równania Schrödingera w tym wypadku.

W układach złożonych z wielu cząstek trzeba dodatkowo uwzględnić inne prawo mechaniki kwantowej, a mianowicie postulat nierozróżnialności cząstek. Głosi on, że wszystkie cząstki tego samego rodzaju są nieodróżnialne. Rozumiemy to w ten sposób, że zamiana miejscami np. dwóch elektronów nie powoduje żadnej zmiany obserwowanych zjawisk fizycznych.

Przestawienie miejscami dwóch elektronów nie może więc zmienić np. $|\Psi|^2$. Choć sama funkcja falowa nie jest obserwowalna, to jednak równanie Schrödingera i niezmiennosc $|\Psi|^2$ prowadzą do wniosku, że zamiana cząstek albo wcale nie zmienia funkcji falowej, albo co najwyżej zmienia jej znak. Obydwa przypadki spotyka się w przyrodzie. Cząstki dla których funkcja falowa się nie zmienia nazywamy bozonami, a te dla których zmienia znak nazwano fermionami. Jest faktem doświadczalnym, że elektrony, protony i neutrony są fermionami. Wynika stąd, że spośród możliwych rozwiązań równania Schrödingera sens fizyczny mają tylko te, które zmieniają znak przy zamianie elektronów.

Schrödinger odgadując w 1925 r. swoje równanie wiedział, że ma ono – podobnie jak mechanika klasyczna, której prawami kierował się w swych poszukiwaniach – charakter

przybliżony. Szczególna teoria względności, którą należałoby przyjąć za drogowskaz, była już wtedy dobrze znana. Zadanie to częściowo powiodło się Diracowi w 1932, choć w pełni zadowalającą teorię stworzono dopiero w latach powojennych. Elektrodynamika kwantowa, bo tak nazwano tę teorię, tłumaczy istnienie spinu cząstek (czego teoria Schrödingera nie potrafiła wyjaśnić). Wynika z niej również, że cząstki mające spin połówkowy muszą być fermionami, a całkowity – bozonami.

Uwzględnienie spinu w rozważaniach nad symetrią funkcji falowej względem zamiany cząstek doprowadza do wniosku, że zmiana znaku następuje tylko przy zamianie elektronów o identycznych spinach – elektrony z różnymi spinami można przecież odróżnić.

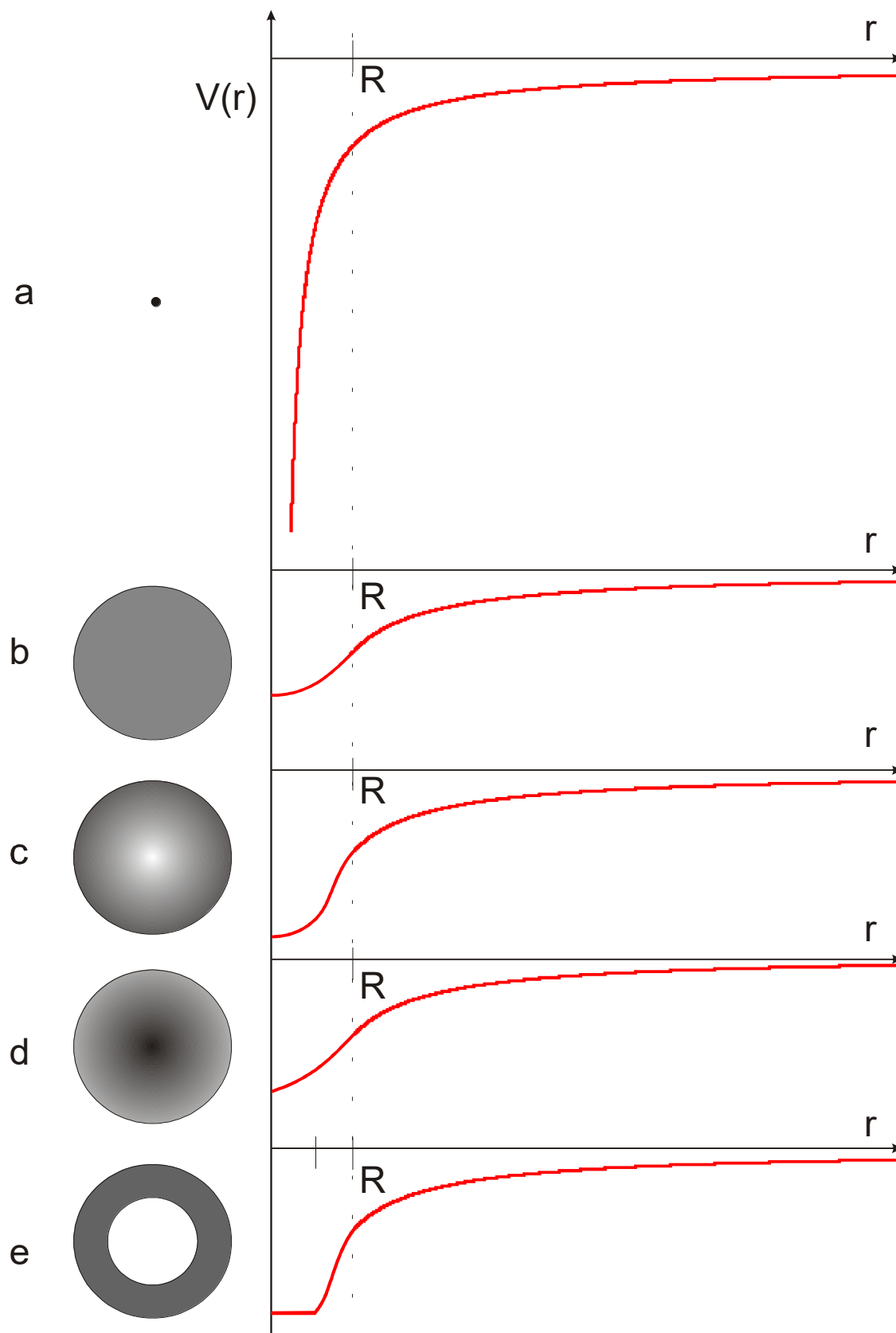
Jedną z metod przybliżonego rozwiązywania równania Schrödingera jest tzw. rachunek zaburzeń. Znajduje się w nim funkcję falową dla wymyślnego przypadku nieoddziałujących między sobą elektronów, a następnie wyznacza poprawki wynikające z istnienia odpychania elektrostatycznego między rzeczywistymi elektronami.

Dla każdego elektronu z osobna jego ruch może być opisany takim samym zbiorem funkcji falowych, znanych z teorii atomu jednoelektronowego. Funkcje falowe będące złożeniem takich jednoelektronowych funkcji spełniają równanie Schrödingera. Nie wszystkie z nich czynią jednak zadość warunkowi zmiany znaku przy zamianie cząstek.

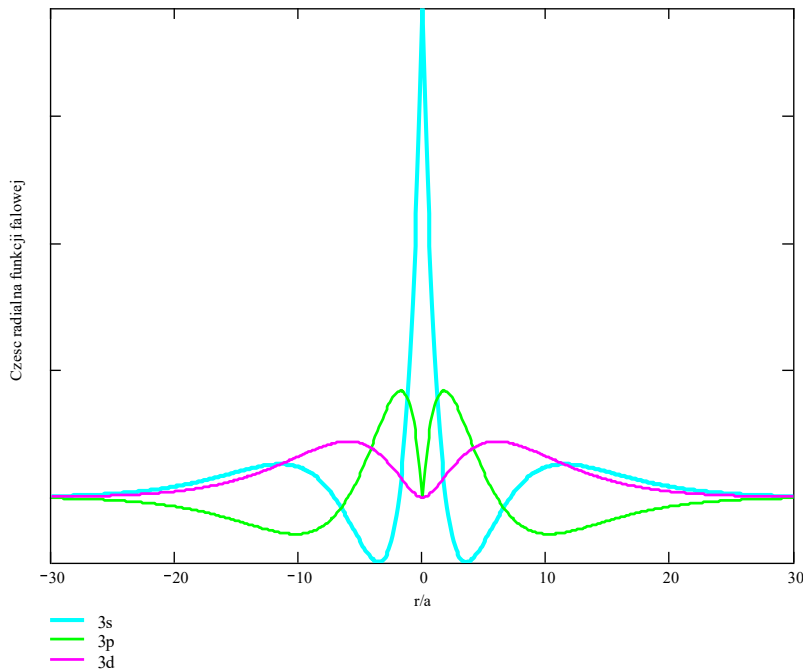
Przykład: Złożenie dwóch jednakowych stanów (np. 2s) z elektronami o takim samym spinie. Funkcja falowa ma taką samą wartość przed i po zamianie elektronów, a powinna zmieniać znak. Sytuacja ta jest niemożliwa. Uogólnienie tego spostrzeżenia znane jest jako zakaz Pauliego.

Uwzględnienie oddziaływania pokazuje, że z dobrym przybliżeniem możemy stany pojedynczych elektronów rozpatrywać oddzielnie, a wpływ pozostałych wyrazić przez zmianę kształtu zależności energii potencjalnej od odległości. Oznacza to, że poszczególne stany elektronowe można nadal identyfikować liczbami kwantowymi n, l, m, m_s . Jednak kształt orbitalu, a zwłaszcza wartości energii odpowiadające tym liczbom będą teraz inne, aniżeli w przypadku atomów jednoelektronowych.

Wyobraźmy sobie, że w jonie He^+ ładunek jego jedynego elektronu „rozpylono” w przestrzeni zgodnie z prawdopodobieństwem wynikającym z funkcji falowej. Dodajmy teraz drugi elektron. W dużej odległości od jądra ładunek jednego z protonów jądra jest całkowicie skompensowany ładunkiem „rozpylonego” elektronu i drugi elektron doznaje takiego samego przyciągania jak w atomie wodoru. Z kolei blisko jądra chmurka pierwszego elektronu jest prawie nieodczuwalna (por. rys. **0.13 e**) i drugi elektron jest przyciągany przez dwa protony. W konsekwencji stany, dla których elektron częściej przebywa w pobliżu jądra mają niższą energię. Z porównania stanów 3s i 3p i 3d w atomie jednoelektronowym (rys. **0.14**) widać, że ze wzrostem liczby l elektron coraz rzadziej zapuszcza się w przyjądrowe obszary. Stanom tym w atomie wieloelektronowym odpowiadać będą więc coraz wyższe energie.



Rys. 0.13. Potencjał elektrostatyczny ładunku punktowego (a), jednorodnie naładowanej kuli (b), niejednorodnie, ale izotropowo naładowanej kuli (c i d) oraz wydrążonej, izotropowo naładowanej kuli (e). Przyjęto, że całkowity ładunek w każdym przypadku jest taki sam. Dla $r > R$ zależność $V(r)$ jest identyczna we wszystkich przypadkach. Wewnątrz wydrążenia pola elektrycznego nie ma, więc potencjał jest stały. Jeśli w szkole poznałeś prawo Gaussa, to możesz sam dość łatwo dojść do wyników przedstawionych na rysunku.



Rys. 0.14. Zależność od odległości od jądra (tzw. część radialna) funkcji falowych 3s, 3p i 3d w atomie jednoelektronowym (np. H lub He^+).

W atomie helu w stanie 1s nie może być dwóch elektronów o takim samym kierunku spinu. Dwa elektrony o jednakowym spinie mogą jednak istnieć w atomie helu, tyle że stanem podstawowym takiego atomu jest 1s 2s. Jest to jakby drugi rodzaj helu, tzw. ortohel. Atomy tych dwu rodzajów helu nie przechodzą w siebie samorzutnie.

Każda naładowana cząstka, jeśli ma niezerowy kręt, ma też dipolowy moment magnetyczny (czyli zachowuje się jak magnes). Na całkowity kręt elektronu składają się jego kręt orbitalny kwantowany liczbami l i m oraz spin. Każdy elektron wnosi więc do atomu zarówno moment magnetyczny związany ze spinem jak i związany z ruchem orbitalnym.

Obdarzone ładunkiem i momentem magnetycznym elektrony poruszają się w polu elektrycznym jądra. Wiemy już, że dla w pełni poprawnego opisu trzeba posłużyć się zaawansowaną teorią jaką jest elektrodynamika kwantowa. Tym niemniej pewne wyobrażenie o przyczynach wielu zjawisk można sobie wyrobić w oparciu o znajomość elektrodynamiki klasycznej. Przemieszczanie się spinowego momentu magnetycznego elektronu związane z jego ruchem orbitalnym powoduje, zgodnie z prawami Maxwella, powstanie pola elektrycznego. Wielkość i orientacja tego pola zależą od krętu orbitalnego. Oddziałuje ono z polem elektrostatycznym jądra wpływając na energię orbitalu. Przeprowadzając obliczenia w oparciu o prawa szczególnej teorii względności stwierdzamy, że odpowiednia poprawka do wartości energii zależy od iloczynu skalarnego $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ krętu orbitalnego i spinu, a więc od wzajemnego ustawienia w przestrzeni orbitalnego i spinowego momentu magnetycznego. Sprawia to wrażenie, jakby elektron oddziaływał sam na siebie – efekt ten nazwano sprzężeniem spin-orbita.

Atom ortohelu w stanie podstawowym ma całkowity spin określony liczbą $s = 1$. Może on być ustawiony względem wektora krętu orbitalnego pod trzema różnymi kątami (tj. możliwe są trzy różne wartości iloczynu skalarnego $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$). Powoduje to, że przy ustalonych liczbach kwantowych n i $l > 0$ zamiast jednego poziomu mamy trzy blisko siebie leżące poziomy. Mówimy, że nastąpiło rozszczepienie poziomów.

Mimo, że nie można określić wszystkich składowych krętu, to jednak podlega on składaniu, jak każda klasyczna wielkość wektorowa. Kręt orbitalny i spin tworzą razem całkowity kręt elektronu oznaczany literą **J**.

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (37)$$

Tak utworzony wektor ma wszystkie cechy kwantowego krętu opisane w punkcie 0. Jego rotacyjną liczbę kwantową oznaczmy literą *j*.

Podnosząc obie strony tej równości do kwadratu (tj. mnożąc je skalarnie przez siebie) dostaniemy:

$$J^2 = \mathbf{J} \circ \mathbf{J} = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \circ (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \circ \mathbf{S} \quad (38)$$

co pozwoli wyliczyć potrzebną nam wielkość $\mathbf{L} \circ \mathbf{S}$:

$$\mathbf{L} \circ \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \quad (39)$$

a po skorzystaniu ze związku (34)

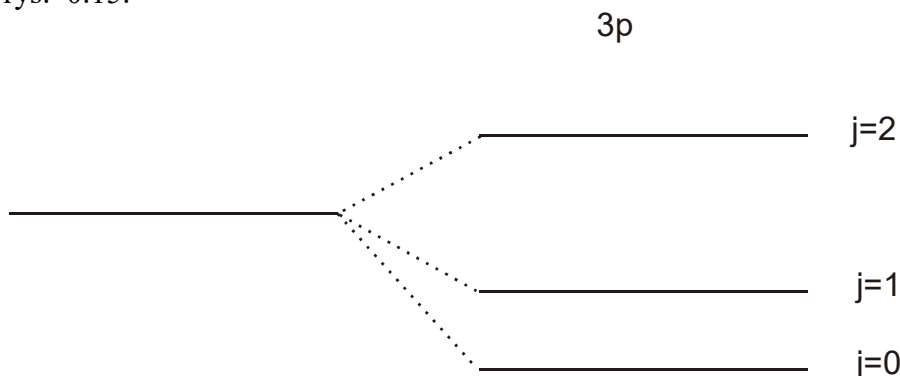
$$\mathbf{L} \circ \mathbf{S} = \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \quad (40)$$

Przykład:

W atomie ortohelium spiny obu elektronów są zgodne, więc całkowity spin ma liczbę kwantową $s = 1$. W stanie wzbudzonym 1s3p dla całkowitego krętu orbitalnego jest $l = 1$. Te dwa kręty mogą się dodać dając całkowity kręt o liczbie *j* równej 0, 1 lub 2. Korzystając ze wzoru (40) otrzymamy możliwe wartości $\mathbf{L} \circ \mathbf{S}$

<i>j</i>	$\mathbf{L} \circ \mathbf{S}$
0	$\frac{\hbar^2}{2} [0(0+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = -2\hbar^2$
1	$-\hbar^2$
2	\hbar^2

Wynikająca ze sprzężenia L-S poprawka do energii atomu jest proporcjonalna do $\mathbf{L} \circ \mathbf{S}$ i uwzględnienie jej powoduje, że zamiast jednego poziomu 3p mamy trzy. Rozszczepienie to uwidacznia rys. 0.15.



Rys. 0.15. Rozszczepienie poziomu 3p w atomie ortohelium wynikające ze sprzężenia L-S.

W spektroskopii optycznej obserwujemy przede wszystkim wzbudzenia elektronów na zewnętrznych powłokach³¹. Jeżeli powłoki wewnętrzne pozostają zapełnione, tak jak w stanie podstawowym, to ich całkowity kręt orbitalny oraz wypadkowy spin są równe 0. O strukturze widma decydują więc niezapełnione powłoki. Ich poszczególne poziomy zapisuje się przy pomocy symboli tzw. termów atomowych, tworzonych wg następującego schematu:

³¹ Przejścia między powłokami, zwłaszcza w pierwiastkach o większej liczbie atomowej, związane są z promieniowaniem o znacznie krótszej długości fali. Przejścia te są np. przyczyną powstawania promieniowania charakterystycznego, o czym mówimy w rozdziale 5.

$$^{2s+1}L_j \quad (41)$$

W miejsce litery L wpisuje się symbol wypadkowego krętu orbitalnego (tab. 4). Należy pamiętać, że symbole j i s oznaczają tu odpowiednio łączny kręt orbitalny wszystkich elektronów i ich wypadkowy spin.

Wyrażenie $2s + 1$ dla niezerowego krętu orbitalnego ($l > 0$) jest krotnością multipletu, tj. mówi na ile poziomów rozszczepia się poziom w wyniku oddziaływania L-S.

Dla parahelu mamy zawsze całkowity spin $s = 0$. W stanie podstawowym $l = 0$ i całkowity kręt też musi być zerowy ($j = 0$). Stan ten zapiszemy 1S_0 . Poziom wzbudzony o konfiguracji $1s3p$ ma $l = 1$, więc symbolem termu będzie 1P_1 . Dla ortohelu $s = 1$. Stanem podstawowym jest $1s2s$, $l = 0$, $j = s = 1$. Symbol tego stanu to 3S_1 . Pomimo trójki z lewej strony ten stan nie jest rozszczepiony, bo kręt orbitalny jest równy zero. Natomiast rozszczepiony będzie stan $1s3p$ ortohelu. Poszczególnym poziomom, różniącym się liczbą j odpowiadają symbole 3P_0 , 3P_1 oraz 3P_2 .

Lit - najprostszy atom wielopowłokowy.

W stanie podstawowym ma on konfigurację $1s^2 2s$. Wypadkowy kręt orbitalny i spin elektronów poziomu $1s^2$ są równe 0. Każdy wypełniony orbital ma zawsze wypadkowy kręt równy 0. Funkcje falowe trzeciego elektronu są podobne jak w atomie wodoru – elektrony wewnętrzne w znacznym stopniu kompensują ładunek 2 z 3 protonów tworzących jądro.

Całkowity spin elektronów atomu jest równy $\frac{1}{2}$, co powoduje rozszczepienie poziomów z $l > 0$ na dublety. Analogiczne właściwości posiadają cięższe metale alkaliczne. Rozszczepienie to, niewielkie dla litu, daje się łatwiej zaobserwować dla słynnej żółtej linii sodu, a dla cezu długości fali obu składowych dubletu różnią się aż o 42nm.

Dla poziomu podstawowego mamy symbol termu $^2S_{\frac{1}{2}}$. Dublet sodowy odpowiada przejściom na poziom podstawowy z poziomów $^2P_{\frac{1}{2}}$ i $^2P_{\frac{3}{2}}$.

Atom węgla.

W stanie podstawowym ma konfigurację $1s^2 2s^2 2p^2$. Jeśli 2 elektrony orbitalu p mają jednakowe spiny, to ich łączna funkcja falowa musi zmieniać znak przy zamianie cząstek. Wynika stąd, że prawdopodobieństwo znalezienia obu elektronów w tym samym miejscu jest dokładnie równe 0, a prawdopodobieństwo tego, że będą blisko siebie jest małe. Dla elektronów o przeciwnych spinach prawdopodobieństwa te są większe, większe jest zatem ich średnie odpychanie elektrostatyczne. Stan z elektronami o zgodnych spinach, jeśli jest dopuszczalny przez zakaz Pauliego, ma niższą energię i będzie chętniej obsadzany. Jest to treść 2. reguły Hunda.

W atomie takim mamy więc wypadkowy spin równy 1 i poziomy o liczbie kwantowej $l > 0$ rozszczepia się na tryplety. Podobnie jak w przypadku helu istnieją dwa rodzaje atomów węgla, tyle że teraz niższa energia odpowiada stanowi ze spinami ustawionymi równolegle.

Reguły wyboru

Istnienie licznych poziomów energetycznych nie oznacza, że możliwe są wszystkie przejścia pomiędzy tymi poziomami. Jak wiemy, podczas przejścia z wyższego poziomu na niższy

różnica energii unoszona jest przez kwant promieniowania elektromagnetycznego, zwany fotonem. W procesie tym muszą być spełnione podstawowe prawa fizyki:

- Prawo zachowania krętu. Foton posiada kręt o liczbie kwantowej $l = 1$. Kręt elektronu przed przejściem i suma krętu elektronu i fotonu po przejściu muszą być takie same. Wynika stąd, że liczba kwantowa krętu może zmienić się najwyżej o 1.
- Prawo zachowania parzystości. Parzystość funkcji falowej w zjawiskach atomowych się nie zmienia. Parzystość orbitali jest taka jak liczby kwantowej l ; foton ma funkcję nieparzystą. Zatem podczas przejścia liczba kwantowa krętu musi zmienić się o liczbę nieparzystą.

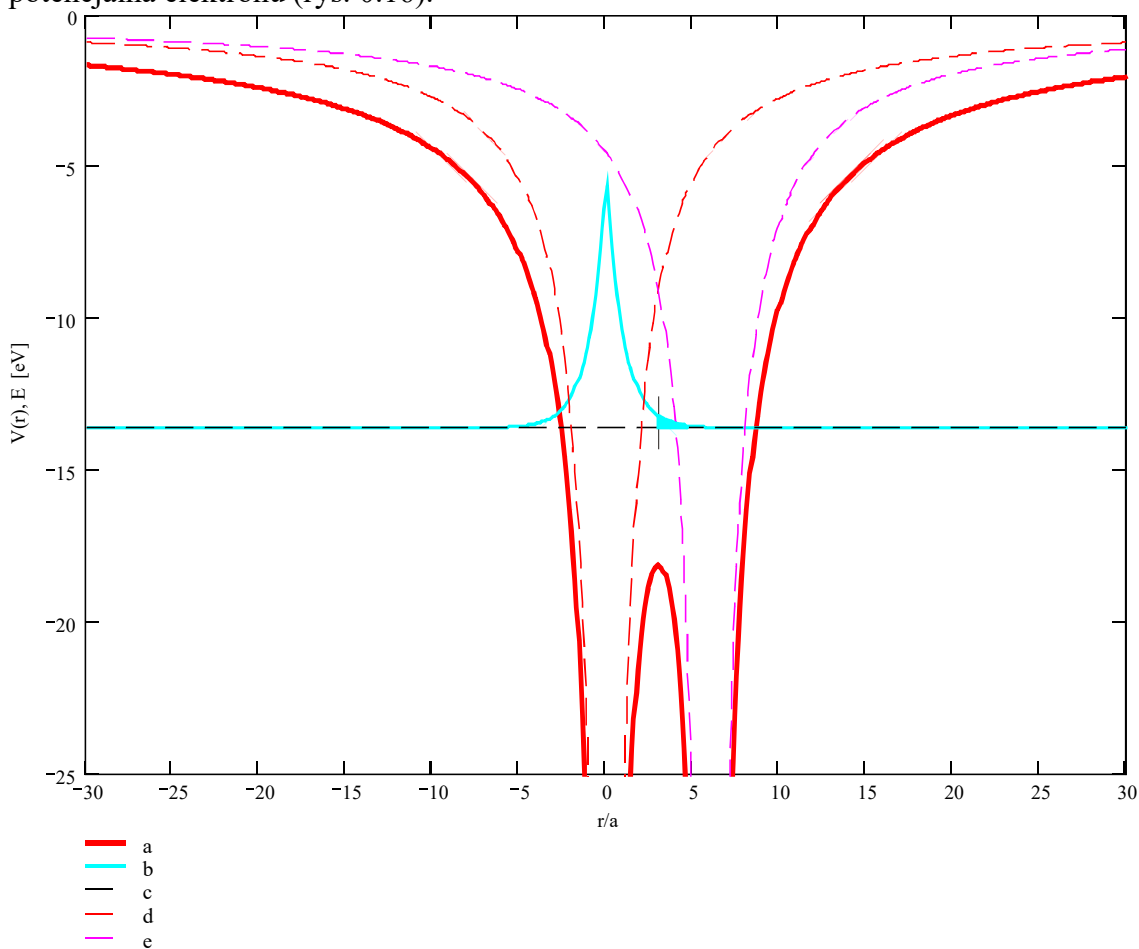
Z obu reguł wynika, że kręt elektronów musi zmienić się o 1.

W widmie nie widać więc linii odpowiadających np. przejściom 2s 1s, albo 4d 2s.

Przejścia takie mogą jednak dokonać się na innej drodze, gdyż emisja lub absorpcja fotonu nie są jedynymi sposobami zmiany energii. Poza tym istnieją fotony parzyste i o kręcie większym niż 1, choć pojawiają się o wiele rzadziej.

Najprostsza cząsteczka – H_2^+

Najprostszą możliwą cząsteczką jest jon H_2^+ . Może on powstać jeśli do obojętnego atomu wodoru, będącego w stanie podstawowym, zbliżymy drugi proton. Nie biorąc na razie pod uwagę ruchu protonów ani odpychania między nimi, zobaczymy jak zmieni się energia potencjalna elektronu (rys. 0.16).

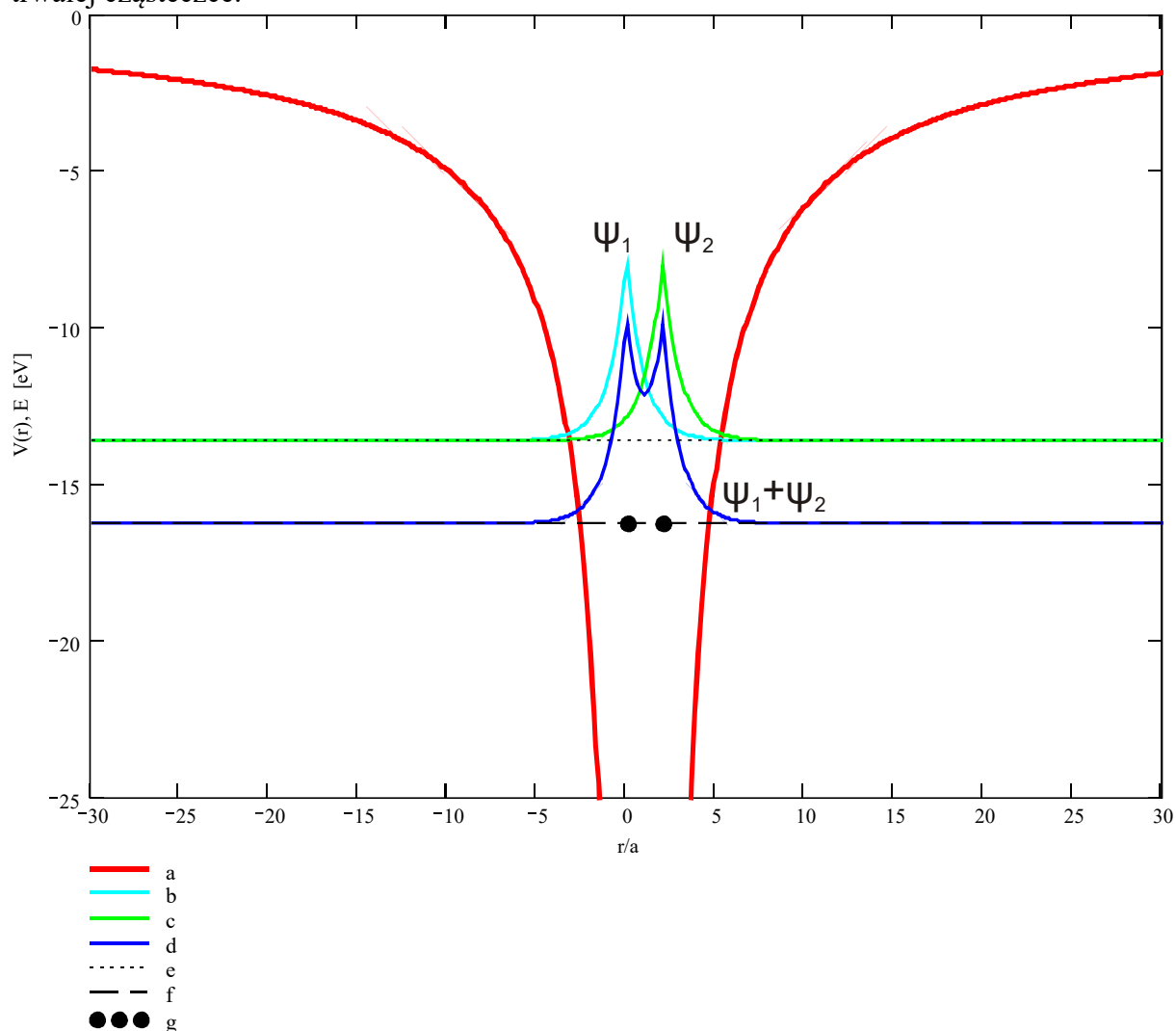


Rys. 0.16.a) Energia potencjalna elektronu w polu dwu protonów znajdujących się w odległości trzykrotnie większej od długości wiązania w cząsteczce H_2^+ , b) funkcja falowa stanu 1s niezaburzonego atomu wodoru, c) poziom energetyczny stanu 1s w atomie wodoru, d) energia potencjalna w polu pierwszego i e) drugiego protonu. Zamalowany obszar ilustruje niezerowe prawdopodobieństwo tego, że elektron znajdzie się bliżej drugiego protonu.

Już przy odległości kilkakrotnie większej od długości wiązania w rzeczywistej cząsteczce pojawia się niezerowe prawdopodobieństwo przeniknięcia elektronu w sąsiedztwo drugiego jądra. Szukając przybliżonego równania musimy więc zastosować złożenie funkcji falowych dla elektronu krążącego wokół jednego i drugiego jądra.

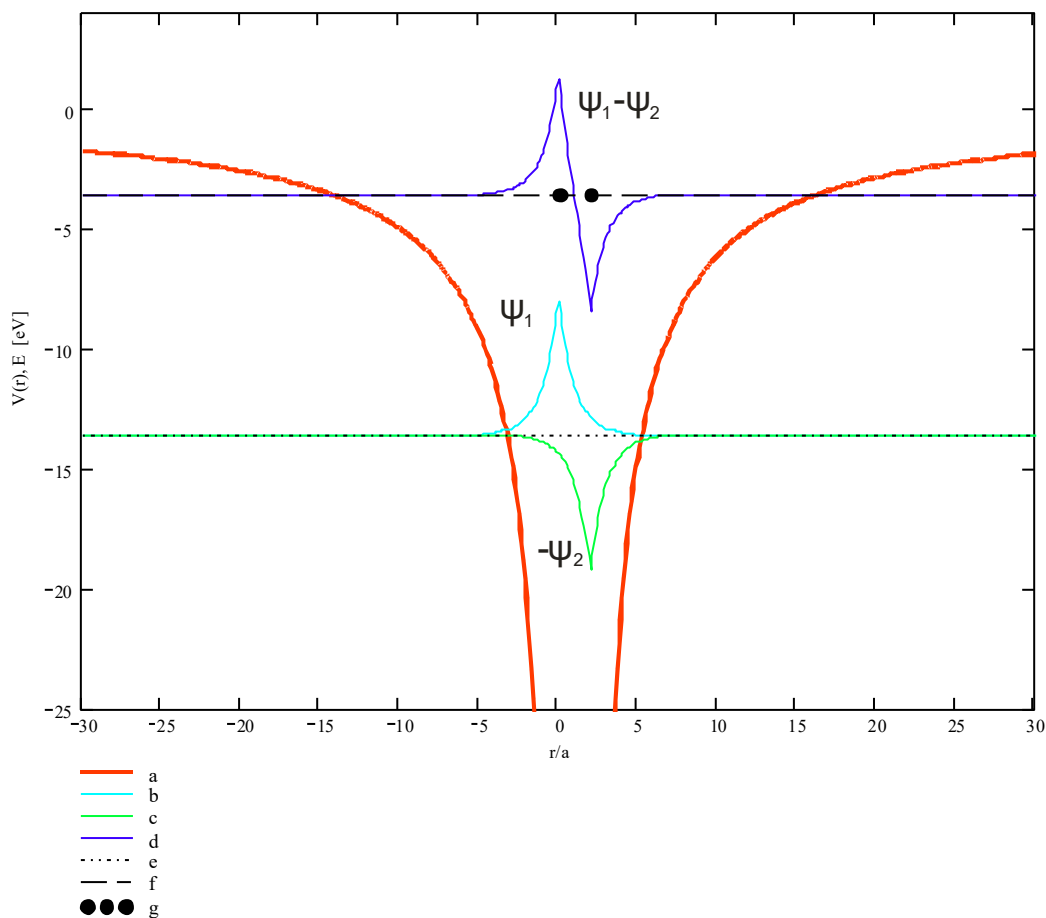
Równanie Schrödingera jest liniowym równaniem różniczkowym. Powoduje to, że jeśli znamy dwa różne rozwiązania odpowiadające tej samej energii, to również ich kombinacja liniowa jest dobrym rozwiązaniem. Z dwóch funkcji falowych można utworzyć dwie niezależne kombinacje liniowe, np. ich sumę i różnicę.

Rys. 0.17. i 0.18. przedstawiają dwie tak skonstruowane funkcje falowe. W pierwszej z nich (rys. 0.17.) znaczna część ładunku rozproszona jest w obszarze między protonami, kompensując ich wzajemne odpychanie. Taki orbital nazywa się wiążącym i może istnieć w trwałej cząsteczce.



Rys. 0.17. Konstrukcja przybliżonej funkcji falowej elektronu w cząsteczce H_2^+ - orbital wiążący. a) energia potencjalna elektronu w polu obu protonów, b) niezaburzona funkcja falowa atomu wodoru z jądrem w pierwszym z protonów, c) niezaburzona funkcja falowa atomu wodoru z jądrem w drugim z protonów, d) suma funkcji falowych b i c, e) poziom energetyczny elektronu w atomie wodoru, f) poziom energetyczny orbitalu wiążącego, g) położenie protonów.

W drugiej funkcji falowej (rys.0.18.) rozkład ładunku ujemnego jest taki, że wzmacnia jeszcze odpychanie protonów. Jest to orbital antywiązący.



Rys. 0.18. Konstrukcja przybliżonej funkcji falowej elektronu w cząsteczce H_2^+ - orbital antywiązący. a) energia potencjalna elektronu w polu obu protonów, b) niezaburzona funkcja falowa atomu wodoru z jądrem w pierwszym z protonów, c) niezaburzona funkcja falowa atomu wodoru z jądrem w drugim z protonów pomnożona przez -1, d) suma funkcji falowych b i c, e) poziom energetyczny elektronu w atomie wodoru, f) poziom energetyczny orbitalu antywiązącego, g) położenie protonów.

Te przybliżone orbitale utworzyliśmy z orbitali $1s$. Z innych orbitali pojedynczych atomów wodoru również można utworzyć orbitale wiążące.

Powstawanie wiązania chemicznego związane jest z przekształceniem się niezależnych orbitali atomowych we wspólne orbitale molekularne. Do opisu, nawet przybliżonego, takich funkcji falowych potrzeba innego zbioru liczb kwantowych. Dla wiązania między dwoma atomami zmiana jest jednak niewielka – należy zastąpić liczbę kwantową l wartością bezwzględną rzutu krętu na kierunek osi cząsteczki, oznaczaną symbolem $\lambda = |m_l|$. Dla orbitalu zmontowanego z orbitali s liczba ta może być tylko równa 0. Dlatego orbital molekularny w cząsteczce H_2^+ oznacza się symbolem σ . Orbital taki może powstać także jako kombinacja orbitali atomowych p mających zerowy rzut krętu na oś cząsteczki ($m = 0$). Natomiast kombinacja liniowa pozostałych orbitali atomowych p ($m = \pm 1$) daje orbital o liczbie $\lambda = 1$ zwany orbitalem π . Jeśli orbital jest antywiązący, przy jego symbolu piszemy gwiazdkę, np. π^* . Na orbitalu σ lub σ^* mogą znaleźć się najwyżej dwa elektrony, na pozostałych – cztery, gdyż każdej wartości $\lambda > 0$ odpowiadają dwie możliwe wartości m_l . Cząsteczki helu z wiązaniami σ nie ma, bo oprócz dwu elektronów tworzących to wiązanie pozostałe dwa zajęłyby antywiązący orbital σ^* . Natomiast możliwe jest istnienie cząsteczki He_2 w stanie wzbudzonym $1\sigma^2 1\sigma^{*1} 2\sigma^1$ – jest to tzw. ekscymer. W cząsteczkach powstałych z atomów o

większej liczbie elektronów występują zarówno orbitale wiążące, jak i antywiązące – siła wiązania jest wypadkową ich współlistnienia.

Na podobieństwo termów atomowych stan elektronowy cząsteczki wyraża się przy pomocy termów cząsteczkowych:

$${}^{2s+1}\Lambda_{\text{parzystość}} \quad (42)$$

W miejsce Λ pojawia się literowy odpowiednik liczby kwantowej λ (tab. 4). Stan podstawowy cząsteczki wodoru to $(\sigma 1s)^2 {}^1\Sigma_g$, jonu H^+ – $\sigma 1s {}^2\Sigma_g$, a cząsteczki tlenu $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2 (\pi^* 2p)^2 {}^3\Sigma_g$.

Przedstawiona analiza była bardzo uproszczona. Największym uproszczeniem jest całkowite zaniedbanie wzajemnego ruchu jąder. Cząsteczka jako całość może się obracać i wykonywać drgania. Energia tych ruchów (zwana energią stanów oscylacyjno-rotacyjnych) jest też skwantowana, a odległości odpowiednich poziomów są o wiele mniejsze od energii przejść elektronowych.

Całkowita energia cząsteczki jest sumą tych, w przybliżeniu niezależnych, składowych. Każdemu poziomowi energetycznemu, który występował w pojedynczym atomie odpowiada teraz wiele blisko siebie leżących poziomów, a w widmie pojawia się wiele bardzo blisko siebie leżących linii – jest to tzw. widmo pasmowe (mówimy o tym nieco dokładniej w teorii do ćwiczenia 6 – zob. rozdział 6, str. 79).

Konstruując funkcje falowe i poziomy energetyczne cząsteczek monoatomowych nie wolno również zapominać, że ich jądra są również nieodróżnialne, dlatego też widma cząsteczek CO i O_2 istotnie się różnią.

W obojętnej cząsteczce wodoru H_2 musimy, podobnie jak w atomie helu należy uwzględnić fermionową naturę elektronów. Okazuje się, że tylko symetryczna funkcja falowa daje orbital wiążący – elektrony muszą więc mieć przeciwne spiny. Funkcja falowa każdego z elektronów rozciąga się przez całą cząsteczkę. Elektrony tworzące wiązanie należą w równym stopniu do każdego z atomów.

Metan i diament.

Zbliżywszy do atomu węgla 4 atomy wodoru. Przybliżoną funkcję falową powstającej w ten sposób cząsteczki można próbować zbudować z czterech orbitali $1s$ każdego z atomów wodoru oraz orbitali zewnętrznej powłoki atomu węgla. Okazuje się jednak, że zamiast dwóch orbitali p i jednego orbitalu s z dwoma elektronami należy wybrać wszystkie 3 orbitale p i orbital s , po jednym elektronie na każdym. Z orbitali tych bowiem daje się zbudować orbital wiążący o najniższej energii i z jądrami wodoru rozmieszczonymi w narożach czworościanu. Przekształcenie się orbitali p i s w cztery jednakowo wyglądające gałęzie orbitalu molekularnego nazywa się hybrydyzacją sp^3 . Występuje ona nie tylko przy wiązaniu atomu węgla z wodorem, ale może też mieć miejsce w wiązaniu pomiędzy atomami węgla. Wiązanie to jest powszechne w węglowodorach nasyconych. Gdy za pośrednictwem tylko tego wiązania łączą się wyłącznie atomy węgla otrzymujemy kryształ diamentu.

Benzen, grafen i grafit.

Jak wiadomo z chemii organicznej hybrydyzacja sp^3 nie jest jedyną możliwą konfiguracją orbitali wiążących. Równie ważną postać orbitali spotykamy w cząsteczce benzenu: z dwóch orbitali p i jednego orbitalu s tworzą się 3 orbitale leżące w jednej płaszczyźnie; kombinacja pozostałych orbitali p tworzy poziom elektronowy. Mówimy tu o hybrydyzacji sp^2 . Również w

tym przypadku można w ten sposób połączyć wiele atomów węgla uzyskując płaską sieć o kształcie plastra miodu. Taki dwuwymiarowy kryształ nazywa się grafenem. W 2010 roku Gejm i Nowosielow (Rosjanie pracujący na Uniwersytecie w Manchesterze) otrzymali nagrodę Nobla z fizyki za badania nad grafenem.

Kryształ grafitu zbudowany jest z wielu takich, równoległych płaszczyzn. Między tymi płaszczyznami nie występują wiązania kowalencyjne ani jonowe. Istnieje natomiast inne, słabe wiązanie o charakterze elektrycznym, wynikające ze zmiennego w czasie rozkładu ładunku. Wiązanie to, którego teoria jest jeszcze trudniejsza od przedstawionych tu rozważań, nazywa się wiązaniem van der Waalsa.

We wszystkich związkach węgla, włączając w to diament i grafit, elektrony pochodzące z zewnętrznych powłok tworzą orbitale rozciągające się na całą cząsteczkę. Wydawać by się mogło, że zarówno łańcuchy alkanów, jak i grafit i diament powinny dobrze przewodzić prąd. W rzeczywistości diament jest jednym z najlepszych izolatorów. Przyczyny tego stanu rzeczy staramy się wyjaśnić w rozdziale 4.3 (str. 40).