1 Тепловое излучение

Введем лучистую энергию, раскладывая по частотам или длинам волн:

$$u = \int_0^\infty u_\omega \, d\omega = \int_0^\infty u_\lambda \, d\lambda,$$

где u_λ и u_ω – спектральные плотности лучистой энергии. При этом

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}, \qquad \frac{d\lambda}{\lambda} = -\frac{d\omega}{\omega}, \qquad u_\lambda = \frac{\omega}{\lambda} u_\omega, \qquad u_\omega = \frac{\lambda}{\omega} u_\lambda.$$

В теорфизе обычно u_ω, в эксперименте чаще u_λ (как удобно).

Поток лучистой энергии, проходящий за время dt через площадку ds в пределах телесного угла $d\Omega$, ось которого перпендикулярна к площадке ds, можно представить, как

$$d\Phi = I \, ds \, d\Omega \, dt, \qquad I = \int_0^\infty I_\omega \, d\omega,$$

где I – удельная интенсивность излучения, а I_ω – удельная интенсивность излучения частоты ω.

Для равновесного излучения несложно выписать связь:

$$u = \frac{4\pi}{c} I, \qquad u_\omega = \frac{4\pi}{c} I_\omega.$$

Закон Кирхгофа. Для непрозрачного и поглощающего тела верно, что поток лучистой энергии, излучаемый площадкой ds поверхности тела внутрь телесного угла $d\Omega$:

$$d\Phi = E_\omega \, ds \cos\varphi \, d\Omega \, d\omega \, dt,$$

где φ – угол между направлением излучения и нормалью к площадке ds. Велична E_ω – *излучаетльная способность* поверхности тела, в направлении угла φ.

Поглощательной способностью A_ω поверхности для излучения той же частоты, называется величина, показывающая, какая доля энергии падающего излучения, поглощается рассматриваемой поверхностью. Величины E_ω и A_ω – характеристики тела, определяемые только температурой.

Рассмотрев тело в ящике, можем получить, что

$$\frac{E_\omega}{A_\omega} = I_\omega,$$

таким обрахом $\frac{E_\omega}{A_\omega}$ – универсальная функция только частоты и температуры для каждого тела.

Def 1.1. *Абсолютно черным* называется телос $A_\omega = 1 \ \forall \omega$.

Далее излучательную способность АЧТ примем за $e_\omega \equiv I_\omega$. Излучение АЧТ изотропно, а значит подчиняется *закону Ламберта*:

$$\frac{d\Phi}{d\Omega \, ds \cos\theta} = B_\theta = \mathrm{const}(\theta).$$

Закон Стефана-Больцмана. Выведем этот закон, *методом циклов*. Пусть есть некоторая оболочка, при увеличении объема на dV за счёт давления света совершается работа $\mathcal{P} \, dV$, где $\mathcal{P} = \frac{1}{3} u$, а u –интегральная плотность лучистой энергии. Внутренняя энергия излучения в оболочке uV, откуда находим

$$\mathcal{P} \, dV = -d(uV), \quad \Rightarrow \quad \frac{4}{3} u \, dV + V \, du = 0, \quad \Rightarrow \quad uV^{4/3} = \mathrm{const}, \quad \mathcal{P} V^{4/3} = \mathrm{const},$$

так получили *уравнения адиабаты* для изотропного изучения, с постоянной адиабаты $\gamma = 4/3$.

В силу эффекта Дполера, при адиабатическом сжатии должен меняться спектральный состав, пусть $\omega \to \omega'$, при этом:

$$u_\omega \, d\omega \cdot V^{4/3} = u'_{\omega'} \, d\omega \cdot V'^{4/3} = \mathrm{const},$$

где V' и $u'_{\omega'}$ – объем и спектральная плотность энергии излучения частоты ω' в конце процесса.

Произведем теперь над излучением АЧТ *цикл Карно* (см. Сивухин, т. IV, §115). А можно этого и не делать, а подставить $U = V u(T)$ и $\mathcal{P} = \frac{1}{3} u(T)$ в формулу

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_V - \mathcal{P}, \quad \Rightarrow \quad u/T^4 = \mathrm{const},$$

что и составляет закон Стефана-Больцмана.

Пользуясь формулой Планка, можем уточнить, что

$$u = \frac{h}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 \, d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \frac{k^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} \, dx = \frac{8}{15} \frac{\pi^5 k^4}{c^3 h^3} T^4 = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4.$$

На практике удобнее говорить про энергетическую светимость S для АЧТ, которая связана с яркостью B излучающей поверхности соотношением $S = \pi B = \pi I = cu/4$, а значит

$$S = \sigma T^4, \qquad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2/\hbar^3} = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} = 5.670 \times 10^{-8}\ \text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-4},$$

где σ – *постоянная Стефана-Больцмана.*

Теорема Вина. Рассмотрим сферически симметричную систему (вообще вроде можно показать что в общем случае изотропия излучения сохраняется), сожмем от V_1 до V_2, уравновесим (необратимый процесс), расщирим от V_2 до V_1, получим адиабатический *обратимый* круговой процесс, что невозможно, а значит верна следующая теорема:

Thr 1.2 (теорема Вина)**.** *Равновесное излучение, в оболочке с идеально отражающими стенками, остается равновесным при квазистатическом изменении объема системы.*

Рассмотрим сферическую оболочку с идеально зеркальными стенками. Рассмотрим луч, падающий под углом θ, тогда время между думя последовательными отражениями равно $\Delta t = (2r/c)\cos\theta$, за это время радиум оболочки получит приращение $\Delta r = r\delta\Delta t$. При При каждом отражении происходит доплеровское изменение частоты:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{2\dot r\cos\theta}{c} = -\frac{2\Delta r\cos\theta}{c\Delta t} = -\frac{\Delta r}{r}, \quad\Rightarrow\quad \frac{d\omega}{\omega} + \frac{dr}{r} = 0, \quad\Rightarrow\quad \omega r = \text{const}.$$

Так как $r \sim V^{1/3}$, то можно записать в чуть более общем виде:

$$\omega^3 V = \text{const},$$

что объединяя с другми адиабатическими инвариантами и законом Стефана-Больцмана, находим *закон смещения Вина* в наиболее общей форме:

$$\frac{\omega^4}{u} = \text{const}, \qquad \frac{\omega}{T} = \text{const}, \qquad \frac{u_\omega\, d\omega}{\omega^4} = \text{const}.$$

По теореме Вина излучение остается равновесным, так что можно было бы también и нагревать/охлаждать стенки, да и вообще: полученные результаты – свойства только самого равновесного излучения, не связанные с процессами.

Максимумы спектральной плотности. Их последней формулы можем получить[1]

$$u_\omega(\omega,T) = \frac{\omega^4}{\omega'^4}\frac{d\omega'}{d\omega}u'_{\omega'}(\omega',T) = \frac{T^3}{T'^3}u'_{\omega'}\left(\frac{T'}{T}\omega,\, T'\right) = \text{const}(T'), \quad\Rightarrow\quad u_\omega(\omega,T) = T^3\cdot\varphi_1\left(\frac{\omega}{T}\right) = \omega^3 f_1\left(\frac{\omega}{T}\right),$$

где φ, f – универсальные функции. Аналогично можно переписать, в виде

$$u_\lambda = T^5\varphi_2(\lambda T), \qquad u_\lambda = \frac{1}{\lambda^5}f_2(\lambda T).$$

Найдём теперь максимумы u_λ обозначив, за $\lambda_{\max}$:

$$\frac{d\varphi_2}{d\lambda} = T\frac{d\varphi_2}{d(\lambda T)} = 0, \quad\Rightarrow\quad \frac{d\varphi_2}{d(\lambda T)} = 0.$$

Таким образом, при всех температурах максимум получается при одном и том же значении λT, а значит выполняется *закон смещения Вина*:

$$\lambda_{\max}\cdot T = b_\lambda = \text{const}, \qquad b_\lambda = 2.898\times 10^6\ \text{нм}\cdot\text{К}$$
$$\nu_{\max}/T = b_\nu = \text{const}, \qquad b_\nu = 5.879\times 10^{10}\,\text{Гц}\cdot\text{К}.$$

Введем $\beta = hc/\lambda kT$, тогда задача сводится к отысканию минимума:

$$\frac{1}{\beta^5}(e^\beta - 1)\to\min, \quad\Rightarrow\quad e^{-\beta} + \frac{\beta}{5} - 1 = 0, \quad\Rightarrow\quad \beta = 4.9651142, \qquad b_\lambda = \lambda_{\max}T = \frac{hc}{k\beta}.$$

При поиске β_ω уравнение получится, вида

$$(3-\beta_\omega)e^{\beta_\omega} - 3 = 0, \qquad \beta_\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{hc}{\lambda kT}, \quad\Rightarrow\quad \beta_\omega = 2.821, \qquad \lambda_{\max}^{\text{по }\omega} = \frac{hc}{k\beta_\omega}\frac{1}{T}.$$

Стоит заметить, что $\lambda_{\max}^{\text{по }\omega}/\lambda_{\max} = \beta/\beta_\omega \approx 1.76$.

Формула Планка. опускаем кусок вывода про стоячие волны

Итак, считая, что на каждую стоячую волну приходится $\bar{\mathcal{E}} = kT$, то записав энергию равновесного излучения в полости в спектральном интервале $d\omega$ в виде $V u_\omega\, d\omega$, получаем:

$$u_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\bar{\mathcal{E}} \overset{*}{=} \frac{kT}{\pi^2 c^3}\omega^2, \tag{1.1}$$

[1]Интегрируя $u_\omega(\omega,T) = T^3\cdot\varphi_1\left(\frac{\omega}{T}\right)$, находим, что $u = \int_0^\infty u_\omega\, d\omega = T^4\int_0^\infty \varphi(\omega/T)\, d(\omega/T) = aT^4$.

где равенство со звёздочкой – формула Рэлея-Джинса, верная при малых ω.

Однако, считая, что существует минимальный квант энергии света, по теореме Больцмана, вероятности возбуждения энергетических уровней осциллятора пропорциональны

$$1,\ e^{-\mathcal{E}_0/kT}, e^{-2\mathcal{E}_0/kT}, \ldots, \qquad \Rightarrow \qquad \bar{\mathcal{E}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\mathcal{E}_0 e^{-n\mathcal{E}_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\mathcal{E}_0/kT}} = \mathcal{E}_0 \frac{\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}},$$

где введено обозначение $x = \mathcal{E}_0/kT$. Вспоминая, что

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}, \qquad \sum_{n=0}^{\infty} ne^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}, \qquad \Rightarrow \qquad \bar{\mathcal{E}} = \frac{\mathcal{E}_0}{e^{\mathcal{E}_0/kT}-1}.$$

Подставляя это в формулу (1.1), находим

$$u_\omega(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\mathcal{E}_0}{e^{\mathcal{E}_0/kT}-1}.$$

А теперь внимание, гений Планка предложил подобрать $\mathcal{E}_0$ так, чтобы выполнялся закон смещения Вина:

$$u_\omega(\omega, T) = \omega^3 f_1\left(\frac{\omega}{T}\right), \qquad \Rightarrow \qquad \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\mathcal{E}_0/\omega}{e^{\mathcal{E}_0/kT}-1} = f\left(\frac{\omega}{T}\right),$$

но $\mathcal{E}_0$ – характеристика только самого осциллятора, а значит $\mathcal{E}_0 = \mathrm{const}(T)$, тогда $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_0(\omega)$, откуда находим

$$\mathcal{E}_0 = \hbar\omega,$$

где $\hbar$ – постоянная Планка. Подставляя, находим

$$u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}, \qquad u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}, \qquad u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}, \tag{1.2}$$

что и называют *формулой Планка*.

2 Фотоэффект. Эффект Комптона.

Фотоэффект. Максимальная кинетическая энергия, которой будут обладать электроны, вылетевшие при фотоэффекте определяется формулой Эйнштейна:

$$\frac{1}{2} m_\mathrm{e} v_\mathrm{max}^2 = \hbar\omega - A.$$

Эффект Комптона, – изменение длины волны $\lambda' - \lambda$ в длинноволновую сторону спектра при рассеянии излучения. Смещение не зависит от состава тела и длины падающей волны, но пропорционально $\sin^2(\theta/2)$, где θ – угол рассеяния. Рассмотрев упругое столкновение фотона и электрона, можем получить:

$$\frac{\mathcal{E}_\mathrm{ph}\mathcal{E}'_\mathrm{ph}}{c^2} + \frac{\mathcal{E}'_\mathrm{ph}\mathcal{E}_0}{c^2} - \frac{\mathcal{E}_\mathrm{ph}\mathcal{E}_0}{c^2} - \boldsymbol{p}_\mathrm{ph} \cdot \boldsymbol{p}'_\mathrm{ph} = 0, \qquad \Leftrightarrow \qquad 1 - \cos\theta = m_\mathrm{e} c \left(\frac{1}{p'_\mathrm{ph}} - \frac{1}{p_\mathrm{ph}}\right),$$

где θ – угол рассеяния, т.е. угол между $\boldsymbol{p}_\mathrm{pf}$ и $\boldsymbol{p}_\mathrm{pf}$. Считая, что $p'_\mathrm{ph} = h/\lambda'$ и $p_\mathrm{ph} = h/\lambda$, находим

$$\lambda' - \lambda = \lambda_\mathrm{K}(1-\cos\theta) = 2\lambda_\mathrm{K}\sin^2\frac{\theta}{2}, \qquad \Rightarrow \qquad \lambda_\mathrm{K} = \frac{h}{m_\mathrm{e} c} = 2.43 \cdot 10^{-3}\ \text{нм},$$

так и находим комптоновскую длину[2] для электрона. Также можно встретить приведенную комптоновскую длину для электрона

$$\lambda\!\!\!^{-}_\mathrm{K} = \frac{\hbar}{m_\mathrm{e} c} = \frac{\lambda_\mathrm{K}}{2\pi} = 3.86 \cdot 10^{-4}\ \text{нм},$$

где электрон предполагается неподвижным. Движущийся электрон может передать свою энергию фотону, а сам остановиться – обратный эффект Комптона. Несмещенная компонента возникает из рассеяния на связанных электронах.

Также можем посмотреть на направление вылета электрона отдачи:

$$\mathrm{tg}\,\varphi = \frac{\mathrm{ctg}(\theta/2)}{1 + \hbar\omega/(m_\mathrm{e} c^2)}.$$

[2] Формально, λ_K можно рассматривать, как длину волны де Бройля, которой соответететствует величина импульса, равная инвариантной длине четырехмерного вектора энергии-импульса в пространстве Минковского.

3 Волны де Бройля. Соотношение неопределенностей.

Гипотеза де Бройля. Волны де Бройля:

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)},$$

для которой верны следующие соотношения:

$$\mathcal{E} = \hbar\omega, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}, \quad \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}.$$

Также можно получить выражения для фазовой и групповой скорости волн:

$$v_{\text{ф}} = \frac{\omega}{k} = \frac{\mathcal{E}}{p} \overset{v\sim c}{=} \frac{c^2}{v}, \quad v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d\mathcal{E}}{dp} = v, \quad v_{\text{ф}} v_{\text{гр}} = c^2.$$

На всякий случай еще приведем условие Брэгга-Вульфа:

$$2d\sin\varphi = m\lambda,$$

где φ – угол скольжкения, d – межплоскосной расстояние, $m \in \mathbb{N}$.

Для волн де Бройля случается дисперсия:

$$\left(\frac{\mathcal{E}}{c}\right)^2 - p^2 = (m_0 c)^2, \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 - (\hbar k)^2 = (m_0 c)^2.$$

Нерелятивистский случай. Все так же

$$\mathcal{E} = \hbar\omega, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k},$$

но теепрь (!) не учитывается $m_0 c^2$, а значит это ω отличается от ω, что была выше на некоторую константу. В частности, теперь

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m}, \quad \omega = \frac{\hbar}{2m}k, \quad v_{\text{ф}} = \frac{\omega}{k} = \frac{p}{2m} = \frac{v}{2}.$$

Соотношение неопределенностей. Соотношение неопределенностей Гейзенберга:

$$\sqrt{\langle(\Delta q)^2\rangle} \cdot \sqrt{\langle(\Delta p)^2\rangle} \geqslant \frac{\hbar}{2}.$$

Вообще, для двух эрмитовых операторов, верно:

$$\sqrt{\langle(\Delta A)^2\rangle} \cdot \sqrt{\langle(\Delta B)^2\rangle} \geqslant \frac{\hbar}{2}|\langle[A, B]\rangle|.$$

Также верно соотношение неопределенности Гейзенберга для времени и энергии:

$$\Delta t \cdot \Delta\mathcal{E} \geqslant \hbar.$$

4 Уравнение Шредингера

Уравнение Шредингера. Уравнение Шредингера:

$$i\hbar\partial_t\Psi = \hat{H}\psi, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U \quad \hat{p} = -i\hbar\nabla.$$

Плотность потока вероятности для частицы:

$$\boldsymbol{j} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\right), \quad \operatorname{div}\boldsymbol{j} + \partial_t\rho = 0,$$

где ρ – плотность вероятности $\psi^*\psi$.

Среднее значение величины, с оператором $\hat{A}$:

$$\langle A\rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi \, dV.$$

Условие квантования. Условие квантования Бора-Зоммерфельда:

$$\oint p\, dx = 2\pi\hbar(n + \tfrac{1}{2}) \approx 2\pi\hbar n,$$

что верно при больших n.

Потенциальные барьеры. Коэффициент пропускания (прозрачности) барьера:

$$D \overset{\text{def}}{=} \frac{|j_{\text{out}}|}{|j_{\text{in}}|},$$

где для свободной частицы $\boldsymbol{j} = \rho \boldsymbol{v}$. Коэффициент отражения, соответственно

$$R \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{|j_{\text{back}}|}{|j_{\text{in}}|} = 1 - D.$$

Для случая, когда барьер выше энергии частицы:

$$D = D_0 e^{-2\chi l} = D_0 \exp\left(-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m(U-E)}\,dx\right), \qquad D_0 \sim 1.$$

Стоит заметить, что коэффициенты прохождения волной потенциала в прямом и обратном направлении совпадают.

Для ступеньки верно, что

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar}(E-U), \qquad D = \frac{4k_1k_2}{(k_1+k_2)^2}.$$

5 Колебательные и вращательные уровни

Оценки Бора. Для водорода:

$$\hbar\omega = \hbar\frac{2\pi c}{\lambda} = R_{\text{H}}\left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad R_{\text{H}} = 13.6 \text{ эВ}.$$

Различают серии Лаймана при $n_0 = 1$, серии Бальмера при $n_0 = 2$, Пашена при $n_0 = 3$, и Брэкета при $n_0 = 4$.

Момент импульса квантуется:

$$pr = n\hbar, \qquad 2\pi r = n\lambda.$$

В первом приближении, можем найти *боровский радиус*:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}, \quad \Rightarrow \quad r_n = \frac{\hbar^2}{me^2}\frac{1}{n^2}, \qquad r_1 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ см}.$$

Полную энергию можно было бы найти, считая $U = -2K$, а значит $E_{\text{full}} = -me^4/(2\hbar^2 n^2)$, где число n – *главное квантовое число*.

Абсолютную величину энергитического уровня называют *термом*, разница которых составляет спектральные линии.

Принцип соответствия. При $n \to \infty$ квантовые соотношения должны переходить в классические. Тогда

$$\frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r} = 0, \qquad \frac{mv^2}{2} = m\frac{2\pi r^2}{T^2}, \qquad \Rightarrow \qquad \frac{r^3}{T^2} = \frac{e^2}{2m\pi^2} = \text{const},$$

что соответствует классической связи.

Водородоподобные атомы. Таковыми называют ионы, с одним электроном на орбите и зарядом ядра eZ. Повторяя выкладки водорода, находим

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{me^2 Z}, \qquad E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}, \qquad \hbar\omega = R_{\text{H}} Z^2\left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad R_{\text{H}}^* = \frac{m^* e^4}{2\hbar^3},$$

где под m^* подразумевается приведенная масса:

$$R_{\text{H}}/\text{R}_{\text{D}} = \frac{1 + m/M_{\text{D}}}{1 + m/M_{\text{H}}}.$$

Иногда используют $\text{R}^\lambda = \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3}$:

$$\frac{1}{\lambda} = \text{R}^\lambda Z\left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad \text{R}_{\text{H}} = 10.967 \times 10^6 \text{ м}^{-1}, \qquad \text{R}_{\text{B}} = 10.970 \times 10^6 \text{ м}^{-1}, \qquad \text{R}_{\text{He}} = 10.972 \times 10^6 \text{ м}^{-1},$$

где в пределе $\text{R}_\infty = 10.973 \times 10^6 \text{ м}^{-1}$.

К слову, частота из-за доплеровского сдвига меняется, как:

$$\omega_1 = \omega_0\sqrt{\frac{1+\beta}{1-\beta}}.$$

Волновая функция, основного состояния электрона в атоме водорода:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi r_1^3}} e^{-r/r_1}, \qquad \langle r \rangle = \frac{3r_1}{2}.$$

Вообще, повторимся, должно выполняться уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi, \qquad \nabla^2|_{\dim = n} = \partial_r^2 + \tfrac{n-1}{r}\partial_r.$$

Молекулы. В первом приближении энергия молекулы:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вращ}}.$$

Колебательные возбуждения. Вблизи минимума $U(r)$ мало отличается от параболы и нижние уровни энергии близки к уровням гармонического осциллятора:

$$E_{\text{колеб}} = \hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_0 x_n\left(n+\frac{1}{2}\right)^2,$$

где x_n – коэффициент ангармонизма, который мал.

Вблизи минимума кривую можно представить в виде

$$U(r) = U(r_0) + \frac{(r-r_0)^2}{a^2}R_{\text{H}}, \quad \Rightarrow \quad \omega_{\text{колеб}} = \sqrt{\frac{k}{M}} = \sqrt{\frac{U''}{M}} \approx \alpha^2\frac{mc^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{M}},$$

где M – масса молекулы, m – масса электрона.

Эту часоту естественно сравнить с храктерной частотой эдектронных уровней:

$$\omega_{\text{эл}} = \frac{R_{\text{H}}}{\hbar} \approx \frac{mc^2}{\hbar}\alpha^2, \quad \Rightarrow \quad \frac{\omega_{\text{колеб}}}{\omega_{\text{эл}}} \approx \sqrt{\frac{m}{M}}.$$

Вращательные возбуждения. Рассмотрим двухатомную молекулу, с

$$J = Ma^2, \quad E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2J}l(l+1) \overset{l=1}{\approx} \frac{\hbar^2}{Ma^2}, \quad \Rightarrow \quad \frac{\omega_{\text{вращ}}}{\omega_{\text{эл}}} \approx \frac{m}{M}.$$

6 Магнитный момент и обменное взаимодействие

Итого, решение содержит три параметра: n – главное квантовое число:

$$E_n = -\frac{me^4Z^2}{2\hbar^2n^2},$$

l – орбитальное квантовое число:

$$M^2 = \hbar^2 l(l+1), \qquad l = 0,\, 1,\, \ldots,\, n-1$$

m_l – магнитное кврановое число:

$$M_z = m_l\hbar, \qquad m_l = 0,\, \pm1,\, \ldots,\, \pm l.$$

Количство *вырожденных состояний*: n^2.

Для электрона спин $\in \pm 1/2$, тогда M_s:

$$M_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad s = 1/2,$$

где s – спиновое квантовое число, и

$$M_{sz} = \hbar m_s, \quad m_s = \pm s = \pm 1/2.$$

Тогда кратность вырождения увеличивается в 2 раза: $2n^2$. Для суммы орбитального и спинового угловых моментов верно, что

$$M_j^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad j = l+s = l+1/2,$$
$$M_{jz} = \hbar m_j, \quad m_j = j,\, j-1,\, \ldots,\, -j.$$

Принято $l = 0, 1, 2, 3, 4$ обозначать, как s, p, d, f, g, h. Состояния записывают, как

$$^{2s+1}L_j,$$

где $2s+1$ – мультиплетность, $L \in [s,\, p,\, \ldots]$.

Фотон имеет спин ±1, тогда момент импульса имеет проекции $\pm\hbar$. Электрон имеет спин $\pm 1/2$, собственные магнитные момент, равный магнетону Бора:

$$\mu_B = \frac{e}{2m_ec} = 0.92740 \times 10^{-20} \text{ эрг/Гс}.$$

Для составляющей суммарного магнитного момента на направление суммарного углового момента вводится связь:

$$\boldsymbol{\mu}_j = -g_L\mu_B\boldsymbol{M}_j.$$

щде *фактор Ланде*:

$$g_L = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}.$$

При $L=0$, $S=1/2$ и $J=1/2$ получаем $g_L=2$.

7 Числа

Постоянная Планка:

$$\hbar = 1.054\times10^{-34}\,\text{Дж}\cdot\text{с},\qquad h = 6.626\times10^{-34}\,\text{Дж}\cdot\text{с}$$
$$\hbar = 1.054\times10^{-27}\,\text{эрг}\cdot\text{с},\qquad h = 6.626\times10^{-27}\,\text{эрг}\cdot\text{с}$$
$$\hbar = 6.582\times10^{-16}\,\text{эВ}\cdot\text{с},\qquad h = 4.136\times10^{-15}\,\text{эВ}\cdot\text{с}$$

Для электрона:

$$m_\text{e} = 9.109\times10^{-31}\ \text{кг},\qquad |\bar{e}| = 1.602\times10^{-19}\ \text{Кл} = 4.803\times10^{-10}\ \text{ед. СГСЭ}.$$

Масса протона:

$$m_\text{p} = 1.673\times10^{-27}\ \text{кг} = 1.836\,m_\text{e}.$$

Постоянная Больцмана:

$$k = 1.381\times10^{-23}\,\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1} = 8.617\times10^{-5}\,\text{эВ}\cdot\text{К}^{-1} = 1.381\times10^{-16}\,\text{эрг}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Энергия кванта видимого света:

$$\hbar\nu_{405\text{нм}} \approx 2.3\ \text{эВ},\qquad \hbar\nu_{532\text{нм}} \approx 2.3\ \text{эВ},\qquad \hbar\nu_{671\text{нм}} \approx 1.8\ \text{эВ}.$$

Постоянная тонкой структуры:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}.$$

Соотношения Крамера:

$$\langle r^{-1}\rangle_{s=0} = \frac{1}{an^2},\qquad \langle r\rangle_{s=1} = \frac{a}{2}\left[3n^2 - l(l+1)\right],\qquad \langle r^2\rangle_{s=2} = \frac{a^2n^2}{2}\left[5n^2+1-3l(l+1)\right].$$

где $a\equiv r_1$ – Боровский радиус.

Из соотношения Фенймана-Хеллмана:

$$\langle r^{-2}\rangle = \frac{2}{a^2}\frac{1}{n^3(2l+1)}.$$