

1. Равновесное электромагнитное излучение.

1. Формула Планка - спектральное распределение плотности энергии равновесного излучения (абсолютно черного тела)

$$\rho_{\omega}(T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)} \left(\frac{\text{эрг} \cdot \text{с}}{\text{см}^3} \right), \quad (1.1)$$

где ω - частота излучения, T - температура, k - постоянная Больцмана.

2. Спектральная интенсивность равновесного теплового излучения

$$I_{\omega}(T) = \frac{c}{4\pi} \rho_{\omega}(T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^2 (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)} \left(\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2} \right). \quad (1.2)$$

3. Закон смещения Вина

$$\hbar\omega_{\max} = 2.822 kT \quad (1.3)$$

или

$$\lambda_{\max} T = 0.29 \text{ см} \cdot \text{К} \quad (1.4)$$

где ω_{\max} - частота, соответствующая максимуму спектрального распределения (1.1); λ_{\max} - длина волны, соответствующая максимуму спектрального распределения в шкале длин волн.

4. Интегральная по спектру плотность энергии равновесного излучения (закон Стефана - Больцмана)

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho_{\omega}(T) d\omega = \alpha T^4 \left(\frac{\text{эрг}}{\text{см}^3} \right) \quad (1.5)$$

где α - объемная постоянная Стефана-Больцмана:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} = 7.57 \cdot 10^{-15} \left(\frac{\text{эрг}}{\text{см}^3 \text{ К}^4} \right). \quad (1.6)$$

5. Плотность потока энергии излучения с поверхности абсолютно черного тела (испытательная способность):

$$S(T) = \frac{c}{4} u(T) = \sigma T^4 \left(\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{ с}} \right), \quad (1.7)$$

где σ - поверхностная постоянная Стефана-Больцмана:

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} = 5.67 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{ с К}^4} \right). \quad (1.8)$$

6. Связь между энергией фотона E , частотой ω , и длиной волны λ :

$$E = \hbar\omega = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \quad (1.9)$$

2. Корпускулярные свойства излучения.

1. Уравнение Эйнштейна для фотоэффекта:

$$\frac{mv_{\max}^2}{2} = \hbar\omega - A,$$

где A – работа выхода; m , v_{\max} – масса и максимальная скорость фотоэлектрона.

2. Эффект Комптона.

Изменение длины волны при рассеянии:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \Lambda(1 - \cos\theta).$$

Где $\Lambda = 2\pi\hbar/mc = 2.42 \cdot 10^{-10}$ см – комptonовская длина волны электрона; λ_0 , λ – длины волн падающего и рассеянного фотона; θ – угол рассеяния фотона.

Энергия рассеянного фотона:

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar\omega_0}{1 + \frac{\hbar\omega_0}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)}.$$

Кинетическая энергия электрона отдачи:

$$W = mc^2 - m_0c^2 = \frac{\hbar\omega_0}{1 + \frac{m_0c^2}{\hbar\omega_0}(1 - \cos\theta)}.$$

3. Световое давление (при зеркальном отражении и нормальном падении)

$$p = \frac{I}{c}(1 + r),$$

где I – интенсивность света, r – коэффициент зеркального отражения, c – скорость света.

3. Волны де Бройля. Соотношения неопределенностей.

1. Соотношения де Бройля:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad E = \hbar \omega, \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

где λ - длина волны, соответствующая частице, движущейся с импульсом

$\mathbf{p} = m\mathbf{v} / \sqrt{1 - (v/c)^2}$, в частности, в нерелятивистском случае $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$.

2.. Формула Вульфа-Брегга

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (3.2)$$

где d - расстояние между кристаллическими плоскостями; θ - угол скольжения; $n = 0, 1, 2, \dots$ - порядок интерференции.

3. Соотношения неопределенностей для импульса и координаты частицы:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \hbar, \quad \Delta p_y \cdot \Delta y \geq \hbar, \quad \Delta p_z \cdot \Delta z \geq \hbar; \quad (3.3)$$

для энергии и времени

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar \quad (3.4)$$

4. Модели атомов Томсона и Резерфорда.

1. Формула Резерфорда.

Угол рассеяния при кулоновском взаимодействии

$$\operatorname{tg} \theta = \rho_{\perp} / \rho \quad (4.1)$$

где $\rho = \rho(\theta)$ - прицельный параметр рассеяния на угол θ ;

$$\rho_{\perp}(90^\circ) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\mu v^2} \quad (4.2)$$

здесь Z_1, Z_2 - заряды взаимодействующих частиц, μ - приведенная масса, v - относительная скорость.

Дифференциальное сечение рассеяния (в единицу телесного угла Ω):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \rho_{\perp}^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (4.3)$$

5. Модель Бора

1. Постулаты Бора.

Условие частот Бора

$$\hbar \omega_{mn} = E_m - E_n, \quad (5.1)$$

где ω_{mn} - частота перехода $m \rightarrow n$; E_m , E_n - энергии уровней с квантовыми числами m и n .

Условие квантования Бора-Зоммерфельда

$$L = \oint p_i dq_i = 2 \pi n_i \hbar \quad (5.2)$$

где p_i , q_i - обобщенные импульс и координата, интегрирование проводится по периоду движения относительно обобщенной координаты q_i .

В случае круговых орбит ($q_i = \varphi$, $p_i = mvr$ формула (5.2) дает

$$L = m v r = n \hbar \quad (5.3)$$

2. Формула Бальмера. Спектральные серии водородоподобного иона в предположении бесконечной массы ядра:

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = Z^2 R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (5.4)$$

Здесь λ_{mn} - длина волны для перехода $m \rightarrow n$; Z - заряд ядра;
 $R = 109737.31568549 \text{ см}^{-1}$ - постоянная Ридберга.

Спектральные серии :

$n = 1$ - серия Лаймана,

$n = 2$ - серия Бальмера,

$n = 3$ - серия Пашена,

$n = 4$ - серия Брэкета,

$n = 5$ - серия Пфунда,

$n = 6$ - серия Хэмфри,

$n = 7$ - серия Хансена-Стронга

6. Основные понятия квантовой механики. Волновая функция.

Операторы физических величин. Среднее значение и дисперсия физической величины. Собственные значения и собственные функции операторов физических величин.

1. Состояние микросистемы характеризуется волновой функцией $\psi(\vec{r}, t)$.

Величина $\rho(\vec{r}, t)d^3r = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$ есть вероятность обнаружить частицу в объеме d^3r вблизи точки с координатой \vec{r} в момент времени t .

2. Волновая функция, описывающая какое-либо состояние частицы, нормирована согласно условию:

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1.$$

3. Эволюция состояния во времени определяется нестационарным уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t).$$

4. В квантовой механике каждой физической величине A по некоторому закону ставится в соответствие оператор \hat{A} . Измеряемые в эксперименте значения величины A принадлежат спектру собственных значений оператора \hat{A} .

5. Среднее значение и дисперсия величины A в состоянии $\psi(\vec{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \psi^*(\vec{r}, t) \cdot \hat{A} \psi(\vec{r}, t) d^3r, \\ D_A &= \left\langle (A - \langle A \rangle)^2 \right\rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned}$$

6. Операторы некоторых физических величин:

координаты $\hat{r} = \vec{r}$, т.е. $\hat{r} \psi(\vec{r}, t) = \vec{r} \psi(\vec{r}, t)$;

импульса $\hat{p} = -i\hbar \nabla$, т.е. $\hat{p} \psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \nabla \psi(\vec{r}, t)$;

момента импульса $\hat{L} = [\hat{r} \times \hat{p}] = -i\hbar [\vec{r} \times \nabla]$;

оператор квадрата момента импульса $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \Delta_{\text{оп}}$, ($\Delta_{\text{оп}}$ -

-угловая часть оператора Лапласа);

оператор z - проекции момента импульса (в сферической системе координат) $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$;

кинетической энергии $\hat{T} = \hat{p}^2 / 2m = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$;

потенциальной энергии $\hat{V}(\vec{r}, t) = V(\vec{r}, t)$;

полной энергии (гамильтониан) $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t)$.

7. Коммутатором $[\hat{A}, \hat{B}]$ двух операторов \hat{A} и \hat{B} называется оператор $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

7. Стационарное уравнение Шредингера. Одномерные задачи.

1. Стационарное уравнение Шредингера (дискретный энергетический спектр):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_n(\vec{r})+V(\vec{r})\varphi_n(\vec{r})=E_n\varphi_n(\vec{r}),$$

где E_n - энергия стационарного состояния, а потенциал $V(\vec{r})$ полагается независимым от времени.

Общий вид волновой функции, описывающей эволюцию стационарного состояния во времени:

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right),$$

где $\varphi_n(\vec{r})$ - координатная часть волновой функции.

2. Волновая функция произвольного состояния системы $\Psi(\vec{r})$ может быть представлена в виде линейной комбинации стационарных состояний системы

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \varphi_n(\vec{r}).$$

3. Энергетические уровни и волновые функции стационарных состояний одномерного гармонического осциллятора:

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\varphi_n(x) = N_n H_n(x/a) \exp\left(-\frac{1}{2}\left((x/a)^2\right)\right)$$

где $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$, $H_n(\zeta)$ - полином Эрмита, $N_n = (2^n n! a \sqrt{\pi})^{-1/2}$ - нормировочная константа.

8. Туннельный эффект.

1. Волновая функция удовлетворяет уравнению непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}) = 0$$

где $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ - плотность вероятности, $\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$ - плотность потока вероятности.

2. Прозрачность потенциального барьера с профилем $V(x)$ в квазиклассическом приближении ($D \ll 1$):

$$D \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right),$$

где E - полная энергия частицы, а интеграл берется по области классически запрещенного движения.

9. Движение в центрально симметричном потенциальном поле.

Задача Кеплера. Атом водорода.

1. Волновые функции стационарных состояний в произвольном центрально-симметричном поле

$$\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi),$$

где $R_{n\ell}(r)$ - радиальная волновая функция, $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ - сферическая функция, причем

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1;$$

$$m = -\ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell.$$

Приняты следующие обозначения

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

$$s, p, d, f, g, h, i, \dots$$

2. Кеплерова задача: $V(r) = -Ze^2/r$.

Дискретные уровни энергии:

$$E_n = -Z^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -Z^2 \frac{Ry}{(n_r + \ell + 1)^2}.$$

Общее представление для радиальной волновой функции:

$$R_{n\ell}(r) = r^{\ell} \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) (b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + \dots + b_{n_r} r^{n_r}),$$

$n_r = n - (\ell + 1)$ - число узлов радиальной волновой функции. В частности,

$$R_{10}(\xi) = 2 \exp(-\xi),$$

$$R_{20}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{2}\xi\right) \exp(-\xi/2), \quad R_{21}(\xi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \xi \exp(-\xi/2),$$

$$R_{30}(\xi) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\xi + \frac{2}{27}\xi^2\right) \exp(-\xi/3),$$

$$R_{31}(\xi) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \xi \left(1 - \frac{1}{6}\xi\right) \exp(-\xi/3), \quad R_{32}(\xi) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \xi^2 \exp(-\xi/3).$$

Здесь $\xi = Zr/a_0$

многих частиц.

1. Теория возмущений.

Пусть ε_n, φ_n - собственные значения и ортонормированные собственные функции гамильтониана \hat{H}_0 , т.е. $\hat{H}_0 \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n$,

$$\text{причем } \int \varphi_m^* \varphi_n dt = \delta_{mn}.$$

Тогда собственные значения и собственные функции гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ (\hat{V} - «малое» возмущение) в первом порядке теории возмущений записываются в виде

$$E_n \cong \varepsilon_n + \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle, \quad \Phi_n \cong \varphi_n + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \varphi_m.$$

Здесь $\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle = \int \varphi_m^* \hat{V} \varphi_n dt$ - матричный элемент оператора \hat{V} .

2. Формула тонкой структуры (Дирака) характеризует смещение уровня энергии в водородоподобном ионе с зарядом Z , обусловленное релятивистскими эффектами:

$$\Delta E_{n\ell} = \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \cdot E_n \cdot \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right),$$

где $E_n = -Z^2 Ry/n^2$, $\alpha = e^2/\hbar c$ - постоянная тонкой структуры, j - квантовое число полного момента количества движения.

3. Волновая функция системы из двух электронов должна быть антисимметрична относительно их перестановки местами (принцип Паули): $\psi(\tau_1, \tau_2) = -\psi(\tau_2, \tau_1)$

где τ_1, τ_2 - совокупности координат, пространственных и спиновых, определяющих состояние электрона.

В случае если гамильтониан системы не содержит слагаемых, зависящих одновременно от пространственных и спиновых переменных, волновая функция электрона представима в виде произведения координатной и спиновой частей:

$$\psi(\tau) = \varphi(\vec{r})\chi(\sigma).$$

Поэтому в случае двухэлектронной волновой функции принципу Паули удовлетворяют следующие комбинации:

а) пространственная волновая функция симметрична:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1),$$

спиновая - антисимметрична (полный спин $S = 0$):

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2) = -\chi(\sigma_2, \sigma_1),$$

б) пространственная волновая функция антисимметрична:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1),$$

спиновая - симметрична (полный спин $S = 1$):

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \chi(\sigma_2, \sigma_1).$$

Для системы из двух **невзаимодействующих** электронов координатная часть волновой функции (симметричная (+) и антисимметричная (-) функции) имеет вид:

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \pm \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + (-1)^S \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)],$$

ψ_1, ψ_2 - одноэлектронные волновые функции

11. Нестационарное уравнение Шредингера.

1. Волновая функция системы $\psi(\vec{r}, t)$ удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t).$$

2. В случае если потенциал $V(\vec{r})$ не зависит от времени, общее решение уравнения (1) может быть записано в виде

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n \phi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right),$$

где ϕ_n и E_n - собственные значения и собственные функции гамильтониана $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$. Коэффициенты разложения C_n определяются как

$$C_n = \int \psi_0(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}) d^3 r,$$

где $\psi_0(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, t=0)$ - волновая функция в начальный (нулевой) момент времени.

3. Среднее значение и дисперсия физической величины A в состоянии $\psi(\vec{r}, t)$:

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) \cdot \hat{A} \psi(\vec{r}, t) d^3 r,$$

$$D_A = \left\langle (A - \langle A \rangle)^2 \right\rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2.$$

12. Нестационарная теория возмущений. Взаимодействие квантовой системы с электромагнитным полем.

1. В электрическом дипольном приближении оператор взаимодействия атомной системы с полем электромагнитной волны записывается как

$$\hat{W}(\vec{r}, t) = -(\vec{d}\vec{\epsilon}(t)),$$

где \vec{d} - электрический дипольный момент системы, $\vec{\epsilon}$ - электрическое поле волны, полагаемое пространственно однородным.

2. Амплитуда вероятности перехода за время t из некоторого начального стационарного состояния φ_i атомного гамильтониана \hat{H}_0 в конечное состояние φ_f , обусловленного внешним воздействием на систему $\hat{W}(\vec{r}, t)$, в первом порядке теории возмущений есть

$$C_{fi}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \varphi_f | \hat{W}(\vec{r}, t) | \varphi_i \rangle \exp(i\omega_{fi}t) dt = -i \frac{\vec{d}_{fi}}{\hbar} \int_{t_0}^t \vec{\epsilon}(t) \exp(i\omega_{fi}t) dt,$$

где $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ - частота перехода, d_{fi} - матричный элемент опера-

3. Коэффициент Эйнштейна вынужденного перехода определяется таким образом, что $B_{fi}I_\omega$ - вероятность вынужденного (индуцированного) перехода $i \rightarrow f$ в единицу времени; I_ω - спектральная интенсивность излучения на частоте перехода.

4. Спонтанные переходы. Коэффициент Эйнштейна спонтанного перехода из начального состояния φ_i в состояние φ_f :

$$A_{fi} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |d_{fi}|^2.$$

Здесь $\omega = (E_i - E_f)/\hbar$ - частота перехода.

5. Связь между коэффициентами Эйнштейна

$$A_{fi} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar\omega^3}{c^2} B_{fi}$$

6. Естественная ширина линии перехода $2 \rightarrow 1$

$$\Delta\nu \cong 1/\tau = A_{12},$$

τ - среднее время жизни атома на уровне 2.

7. Сечение фотопоглощения монохроматического излучения с частотой ω в центре линии перехода $1 \rightarrow 2$, характеризующейся лоренцевым контуром с шириной γ $g(\omega) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4}$:

$$\sigma_{21} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{A_{12}}{\delta\nu}$$

здесь $\delta\nu = \gamma$ - ширина спектральной линии, $\lambda = 2\pi c/\omega$. В случае, если

ширина является естественной $\delta\nu = A_{12}$, и $\sigma_{21} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2$.

8. Столкновительное уширение приводит к лоренцевой форме линии с шириной $\gamma \approx \nu$, ν - частота столкновений.

Строение электронной оболочки атома

13. Многоэлектронные атомы. Атомные оболочки и подоболочки.

Электронная конфигурация. Сложение угловых моментов. Терм атома. Правила Хунда.

1. Состояние электрона в центрально-симметричном потенциале в многоэлектронном атоме определяется четырьмя квантовыми числами эти числа суть:

n - главное квантовое число;

ℓ - квантовое число орбитального момента импульса;

m_ℓ - проекция орбитального момента на выделенное направление;

m_s - проекция спина электрона на выделенное направление;

Вместо последней пары чисел могут быть введены:

j - квантовое число полного момента импульса электрона;

m_j - проекция полного момента импульса электрона на выделенное

направление.

2. **Принцип Паули:** В физической системе, состоящей из многих ферми-частиц, в одном состоянии не может находиться более одного фермиона.

Его альтернативная формулировка: Волновая функция системы фермионов должна изменять знак (быть антисимметричной) при перестановке двух фермионов.

3. **Оболочка** - совокупность электронов с одинаковым значением главного квантового числа n .

4. **Подоболочка** - совокупность электронов с одинаковыми значениями главного и орбитального квантовых чисел n и ℓ . Электроны одной подоболочки называются **эквивалентными**.

Орбитальный момент электрона обозначается буквой в соответствии со схемой:

Момент	$\ell =$	0	1	2	3	4	5	6	...
Обозначение состояния		s	p	d	f	g	h	i	...

5. **Электронная конфигурация** - распределение электронов по оболочкам и подоболочкам - квантовым числам n и ℓ .

Обозначение группы из k электронов с квантовым числом орбитального момента ℓ и главным квантовым числом:

$$n\ell^k,$$

число ℓ обозначается буквой в соответствии с приведенной выше схемой.

6. Число электронов в заполненной подоболочке (число состояний в подоболочке) равно $2(2\ell+1)$.

7. Число электронов в заполненной оболочке (число состояний в оболочке) равно:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell+1) = 2n^2$$

8. Общее правило сложения моментов в импульсе. Квантовое число суммарного момента импульса $J = j_1 + j_2$ принимает следующие значения:

$$J = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2.$$

9. Типы связей моментов в атоме.

Нормальная LS –связь: $\vec{L} = \sum \vec{\ell}_i$; $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$; $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$;

jj –связь: $\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$; $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$;

суммирование проводится по всем электронам конфигурации, квантовые числа суммарных моментов находятся по общему правилу. Ниже везде, за исключением специально оговоренных случаев, будем иметь в виду LS –связь.

10. Заполнение одноэлектронных состояний регламентируется следующим правилом:

а) энергия одноэлектронных состояний $n\ell$ возрастает вместе с ростом $(n+\ell)$;

б) в группе состояний с одинаковым значением суммы $n+\ell$ энергия одноэлектронных состояний $n\ell$ возрастает вместе с ростом n .

11. В заданной электронной конфигурации квантовые числа L и S определяют ее **терм**.

Обозначение термина: заглавной буквой обозначается квантовое число L в соответствии со схемой (сравн. с обозначением одноэлектронных состояний):

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

Обозначение термина $S \ P \ D \ F \ G \ H \ I \ \dots$

Слева вверху указывается мультиплетность термина, равная, по определению, $2S+1$. Таким образом, **обозначение термина** есть:

$$^{2S+1}L$$

Терм характеризуется также **четностью** конфигурации, которой он принадлежит; она равна

$$P = (-1)^{\sum \ell_i};$$

алгебраическое суммирование по всем электронам конфигурации.

12. Правила Хунда – правила, позволяющие определить основной терм (терм с наименьшей энергией) в заданной электронной конфигурации.

1) Среди термов, принадлежащих к одной конфигурации, наиболее глубоким (имеющим наименьшую энергию) является терм с наибольшим возможным в этой конфигурации значением полного спина S ;

2) Среди термов с одинаковым спином S наиболее глубоким является терм с наибольшим значением полного орбитального момента L .

14. Тонкая и сверхтонкая структура атомных спектров.

1. Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие, все уровни одного терма, имеющие разные значения полного момента импульса, **вырождены**. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет терм в мультиплет в соответствии с правилом Ланде:

- если подболочка заполнена менее чем наполовину, наименьшую энергию имеет уровень с наименьшим значением J - нормальный мультиплет;

- если подболочка заполнена более чем наполовину, наименьшую энергию имеет уровень с наибольшим значением J - обращенный мультиплет.

- если подболочка заполнена ровно наполовину - терм нерасщеплен (существует единственное состояние с заданным J).



Оператор спин-орбитального взаимодействия в атоме записывается в виде $\hat{V}_{LS} = A(\hat{L}\hat{S})$, где \hat{L} и \hat{S} - операторы орбитального и спинового моментов электронной оболочки атома, A - константа связи моментов, определяемая видом волновой функции многоэлектронного атома, описывающей заданный терм. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к сдвигу уровня с полным моментом J относительно нерасщепленного терма

$$\Delta E_J = \frac{A}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)).$$

Правило интервалов Ланде регламентирует расщепление терма в мультиплет:

$$\Delta E_{J,J-1} = A J;$$

$A > 0$, если $k < 2\ell + 1$, нормальный мультиплет;

$A < 0$, если $k > 2\ell + 1$, обращенный мультиплет;

$A = 0$, если $k = 2\ell + 1$, терм нерасщеплен;

k - число электронов в конфигурации ℓ^k .

2. Сверхтонкая структура уровня возникает в результате взаимодействия магнитного момента электронной оболочки атома с магнитным моментом атомного ядра. Это взаимодействие может быть записано в виде

$$\hat{V} = B\left(\hat{J}\hat{I}\right), \text{ где } \hat{J}, \hat{I} - \text{операторы механического момента электронной}$$

оболочки атома и спина ядра соответственно, B - константа связи взаимодействия. В результате сверхтонкого взаимодействия уровень расщепляется на несколько компонент, число которых определяется числом возможных значений полного механического момента атома $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$.

Сдвиг компоненты сверхтонкой структуры с полным моментом F относительно нерасщепленного уровня равен

$$\Delta E_F = \frac{B}{2}(F(F+1) - J(J+1) - I(I+1));$$

Правило интервалов Ланде для сверхтонкой структуры: $\Delta E_{F,F-1} = BF$,

$B > 0$.

15. Спектры атомов с одним оптическим электроном.

Под одноэлектронным атомом подразумевается атом водорода и водородоподобные ионы (ядро с зарядом $Z +$ один электрон), атомы щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs и Fr) и щелочеподобные ионы (ионы изоэлектронной последовательности щелочных металлов), а также атомы некоторых других элементов с одним электроном сверх полностью заполненных подоболочек (например Al - электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$, Ga - электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p$ и т.п.

К этой же категории атомов можно отнести ридберговские атомы с одним сильно возбужденным электроном, движущимся вдали от атомного остатка - иона.

1. Квантовые числа оптического электрона.

Атом водорода.

$$n - \text{главное квантовое число} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$$\ell - \text{орбитальное квантовое число} \quad 0 \leq \ell \leq n - 1$$

$$s - \text{спиновое квантовое число} \quad s = 1/2$$

$$j - \text{квантовое число полного} \quad j = \ell \pm s$$

момента импульса

В атомной спектроскопии состояния с различными значениями орбитального момента ℓ принято обозначать буквами латинского алфавита:

$$\ell = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ \dots$$

$$s \ p \ d \ f \ g \ \dots$$

Атомы щелочных металлов.

Квантовые числа - те же, что и для атома водорода, но пределы их изменения для валентного электрона иные.

Для s- и p- электронов

$$n = n_0, n_0 + 1, n_0 + 1,$$

где n_0 - главное квантовое число внешнего электрона в основном состоянии:

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$n_0 =$	2	3	4	5	6	7

Для электронов с $\ell \geq 2$ минимальное значение главного квантового числа $(n_\ell)_{\min}$ определяется наименьшей незаполненной ℓ - подоболочкой:

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$(n_d)_{\min}$		3	3	3	4	5
$(n_f)_{\min}$		4	4	4	4	5

2. Энергии уровней без учета тонкой структуры.

Атом водорода (водородоподобный ион).

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry.$$

Атомы щелочных металлов.

$$E_{n\ell} = -\frac{(Z - a_{n\ell})^2}{n^2} Ry = -\frac{Ry}{(n - \Delta_\ell)^2}.$$

В формулах (15.3) и (15.4) $Ry = me^4 / 2\hbar^2 = 13.606$ эВ; Δ_ℓ - квантовый дефект;

$a_{n\ell}$ - константа экранирования для энергии уровня (без учета тонкой структуры).

3. Энергии уровней с учетом тонкой структуры.

Атом водорода (водородоподобный ион).

$$E_{nj} = -\frac{z^2 Ry}{n^2} - \frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (15.5)$$

Интервал тонкой структуры - разность энергий уровней

$$\Delta E_{nl} = E_{n,j=\ell+1/2} - E_{n,j=\ell-1/2};$$

$$\Delta E_{nl} = \frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3 \ell(\ell+1)}. \quad (15.6)$$

В формулах (15.5) и (15.6) $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ - постоянная тонкой структуры.

Атомы щелочных металлов.

Интервал тонкой структуры

$$\Delta E_{nl} = \frac{\alpha^2 (Z - a')^4 Ry}{n^3 \ell(\ell+1)}, \quad (15.7)$$

где a' - константа экранирования для тонкой структуры.

4. Спектральные обозначения состояний одноэлектронных атомов.

Атом водорода (водородоподобный ион).

Для полного описания состояния электрона в одноэлектронном атоме достаточно задать квантовые числа n , ℓ и j . Обычно их записывают в виде

$$n\ell_j \quad (15.8)$$

Например: $1s_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $4f_{7/2}$ и т.п.

Иногда встречаются более сложные обозначения которые содержат избыточную для данного случая информацию (существенную для многоэлектронных систем), а именно описание состояния электронной оболочки (электронной конфигурации) и величин, результирующих угловых моментов атома (которые обозначаются прописными латинскими буквами)

$$n\ell^{2S+1}L_j \quad (15.9)$$

Здесь $2S+1$ - мультиплетность; S - полный спин. Для одноэлектронной системы $S = s = 1/2$ и $2S+1 = 2$: уровни одноэлектронного атома - дублетные.

Примеры записи типа (9) $1s^2S_{1/2}$, $2p^2P_{3/2}$, $4f^2F_{7/2}$ и т.п.

Чаще используют сокращенные (по сравнению с (9)) обозначения

$$n^{2S+1}L_j \quad (15.10)$$

Например $1^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$, $4^2F_{7/2}$ и т.п.

Атомы щелочных металлов.

Обозначения состояний оптического электрона - те же, что и для атома водорода. Для полного описания необходимо добавить характеристики электронного остова (иона). Например, электронные конфигурации и основные состояния атомов щелочных металлов записываются следующим образом:

Li $1s^2 2s^2 S_{1/2}$

Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 S_{1/2}$

K $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 S_{1/2}$

Последний s-электрон расположен над заполненной p-подоболочкой иона.

16. Электромагнитные переходы в атомах. Правила отбора.

1. Правила отбора для электрических дипольных излучательных переходов в одноэлектронном атоме:

$$\Delta n - \text{произвольное};$$

$$\Delta \ell = \pm 1;$$

$$\Delta j = 0, \pm 1;$$

$$\Delta m_s = 0.$$

2. Спектральные серии щелочных металлов.

$$\text{Главная серия } n_o \text{ } ^2S_{1/2} \rightarrow n \text{ } ^2P_{1/2,3/2}; n \geq n_o;$$

$$\text{Резкая серия } n_o \text{ } ^2P_{1/2,3/2} \rightarrow n \text{ } ^2S_{1/2}; n \geq n_o + 1;$$

$$\text{Диффузная серия } n_o \text{ } ^2P_{1/2,3/2} \rightarrow n \text{ } ^2D_{1/2,3/2}; n \geq (n_d)_{\min};$$

$$\text{Фундаментальная серия } n \text{ } ^2D_{3/2} \rightarrow n' \text{ } ^2F_{5/2}; n \geq (n_d)_{\min};$$

$$\text{(серия Бергмана)} \quad n \text{ } ^2D_{5/2} \rightarrow n' \text{ } ^2F_{5/2,7/2}; n' \geq (n_f)_{\min}.$$

3. Переходы в многоэлектронном атоме. LS - связь.

Одноэлектронный оптический переход в электрическом дипольном приближении разрешен, если удовлетворяются следующие правила отбора (сравн. с правилами отбора в одноэлектронном атоме).

Правило Лапорта - переход возможен только между четными и нечетными термами:

$$\Delta \sum \ell_i = \pm 1;$$

следовательно, должны быть заданы обе электронные конфигурации.

$$\Delta L = 0, \pm 1;$$

$$\Delta S = 0 - \text{интеркомбинационный запрет};$$

$$\Delta J = 0, \pm 1;$$

переход $J=0 \leftrightarrow J'=0$ запрещен ($0 \leftrightarrow 0$ переход).

При рассмотрении сверхтонкой структуры оптических спектров действует правило для полного момента импульса атома F :

$$F = J + I.$$

Правило отбора для F

$$\Delta F = 0, \pm 1.$$

Переход $F=0 \leftrightarrow F'=0$ запрещен.

17. Рентгеновские спектры.

Характеристическое рентгеновское излучение. Закон Мозли

$$\frac{1}{\lambda} \quad n_2 \rightarrow n_1 \cong R \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где R - постоянная Ридберга; Z - порядковый номер элемента; σ - постоянная экранирования.

Для линий K - серии $\sigma_K \approx 1$; для L - серии $\sigma_L \approx 7.4$; n_1, n_2 - главные квантовые числа атомных оболочек между которыми происходит переход.

1. Магнитный момент атома в приближении LS – связи.

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2mc} (\hbar\vec{L} + 2\hbar\vec{S}) = -\mu_o (\vec{L} + 2\vec{S}) = -\mu_o (\vec{J} + \vec{S})$$

$$\vec{\mu}_L = -\mu_o \vec{L} \text{ - орбитальный магнитный момент атома;}$$

$$\vec{\mu}_S = -2 \mu_o \vec{S} \text{ - спиновый магнитный момент атома;}$$

$$\mu_o = \frac{e \hbar}{2mc} = 0.927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/Гс - магнетон Бора;}$$

вектора \vec{L} , \vec{S} , \vec{J} – орбитальный, спиновый и полный моменты импульса атома.

Эффективный магнитный момент атома - компонента магнитного момента атома, коллинеарная полному моменту импульса

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{(\vec{\mu}_J \cdot \vec{J}) \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} = -\mu_o g \vec{J},$$

$$g = \frac{(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} = \frac{(\vec{J} + \vec{S}) \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} = 1 + \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} =$$

$$= 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \text{ - фактор Ланде.}$$

2. Слабое магнитное поле.

Слабым считается поле, нерывающее LS – связи. Взаимодействие магнитных моментов друг с другом значительно сильнее их взаимодействия с магнитным полем H :

$$A(L, S) \gg \mu_o H,$$

$A(L, S)$ - константа связи моментов, определяющая расщепление термина в мультиплет (правило интервалов Ланде).

3. Энергия взаимодействия атома с магнитным полем:

$$\Delta E = -\langle \vec{\mu} \rangle \vec{H} = \mu_o g H M_J,$$

M_J - проекция полного момента импульса на направление магнитного поля.

4. Сила, действующая на атом в слабом неоднородном магнитном поле (ось z направлена вдоль вектора \vec{H} , направления вектора \vec{H} и его градиента совпадают):

$$\vec{F} = -\langle \vec{\mu} \rangle \nabla \vec{H}; \quad F_z = -\mu_o g M_J \frac{dH}{dz}.$$

3. Эффект Зеемана. Сдвиг частоты спектральной линии в магнитном поле относительно нерасщепленной линии:

$$\Delta\omega(M_{J_1}, M_{J_2}) = \Delta\omega_L (g_1 M_{J_1} - g_2 M_{J_2});$$

$\Delta\omega_L = \mu_o H / \hbar = eH / 2mc$ - нормальное лоренцево расщепление; индекс 1 относится к верхнему уровню перехода, а индекс 2 - к нижнему.

В случае перехода между уровнями синглетных термов ($S=0$, $g_1=g_2=1$) имеет место нормальный (простой) эффект Зеемана; во всех остальных случаях - аномальный (сложный) эффект Зеемана.

6. Сильное магнитное поле.

Сильное поле разрывает LS связь. В этом случае

$$\mu_L H, \mu_S H \gg A(L, S).$$

7. Энергия взаимодействия атома с сильным магнитным полем (спин-орбитальное взаимодействие не учитывается):

$$\Delta E = -\vec{\mu}_L \vec{H} - \vec{\mu}_S \vec{H} = \mu_o H (M_L + 2M_S).$$

8. Эффект Пашена-Бака. Сдвиг частоты спектральной линии в сильном магнитном поле относительно частоты перехода между вырожденными термами (не расщепленными спин-орбитальным взаимодействием)

$$\Delta\omega(M_{L_1}, M_{L_2}) = \frac{\mu_o H}{\hbar} (M_{L_1} - M_{L_2}) = \mu_o H \Delta M_L$$

Это - нормальный лоренцевский триплет.

9. Сила, действующая на атом в сильном неоднородном магнитном поле (ось z направлена вдоль вектора \vec{H} , направления вектора \vec{H} и его градиента совпадают)

$$F_z = -\mu_o (M_L + 2M_S) \frac{dH}{dz}$$

10. Дополнительные правила отбора, действующие в поле внешних сил:

$$\Delta M_J = \pm 1 - \sigma \text{ - компоненты,}$$

$$\Delta M_J = 0 - \pi \text{ - компоненты.}$$

Переход $M_{J_1} = 0 \leftrightarrow M_{J_2} = 0$ запрещен, если при переходе $\Delta J = 0$ ($J_1 = J_2$).

При разрыве LS - связи в сильном магнитном поле:

$$\Delta M_L = \pm 1 - \sigma \text{ - компоненты,}$$

$$\Delta M_L = 0 - \pi \text{ - компоненты,}$$

$$\Delta M_S = 0.$$

19. Основы физики молекул.

1. В двухатомной молекуле стационарные состояния электронов можно охарактеризовать точно определенным значением проекции орбитального момента на межъядерную ось. Состояния электронов в оболочке обозначаются в соответствии со схемой:

проекция момента - $\lambda = |m_\ell| = 0, 1, 2, 3 \dots$
 состояние электрона - $\sigma, \pi, \delta, \phi$

Здесь квантовое число m_ℓ определяют проекцию орбитального момента электрона на ось молекулы.

2. Квантовые числа, характеризующие состояние электронной оболочки молекулы:

а) проекция орбитального момента электронной оболочки на ось молекулы

$$\Lambda = \left| \sum m_\ell \right|,$$

проекция момента - $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$

состояние оболочки - $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

б) мультиплетность $2S + 1$, S - полный спин

3. Термы электронной оболочки молекулы принято записывать в виде:

$$^{2S+1}\Lambda,$$

Например: $^1\Sigma, ^3\Pi, ^2\Delta, \dots$ и т.п.

Основной терм двухатомной молекулы, за редкими исключениями, $^1\Sigma$.

4. Энергия колебаний двухатомной молекулы в приближении гармонического осциллятора:

$$E_v = \hbar \omega (v + 1/2),$$

где $\omega = \sqrt{k/\mu}$ - частота колебаний (гармонических) молекулы, k - постоянная квазиупругой силы, ν - колебательное квантовое число, $\nu = 0, 1, 2, 3, 6, \dots$

5. Энергия ангармонических колебаний двухатомной молекулы, описываемой потенциалом Морзе:

$$E_v = \hbar \omega (v + 1/2) + \kappa \hbar \omega (v + 1/2)^2$$

где $\kappa = \hbar \omega / 4D$ - постоянная ангармонизма; D - энергия диссоциации молекулы.

6. Вращательная энергия жесткой двухатомной молекулы:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = B J(J+1),$$

где $B = \hbar^2 / 2I$ - вращательная постоянная, $I = \mu R_0^2$ - момент инерции двухатомной молекулы, $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ - приведенная масса; M_1 и M_2 - массы атомов, R_0 - равновесное расстояние между ядрами.

7. Ядерный момент количества движения молекулы, вращающейся с частотой ω : $L = I\omega = \hbar \sqrt{J(J+1)}$, где J - вращательное квантовое число, $J = 0, 1, 2, \dots$

8. Правила отбора для электрических дипольных излучательных переходов:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0,$$

$\Delta v = \pm 1$ (приближение гармонического осциллятора),

$$\Delta J = \begin{cases} \pm 1 & \text{для гомоядерных молекул,} \\ 0, \pm 1 & \text{для гетероядерных молекул.} \end{cases}$$