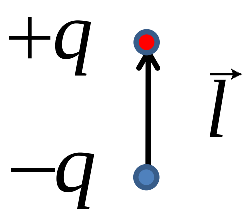
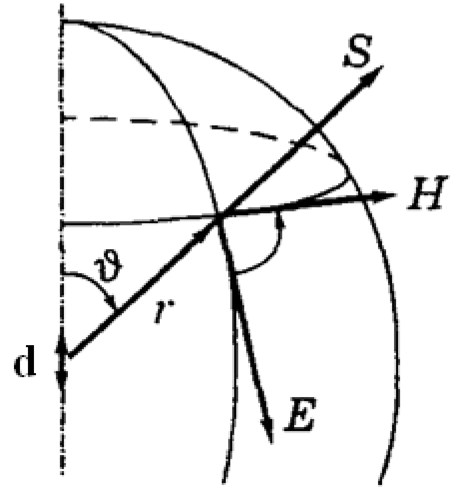
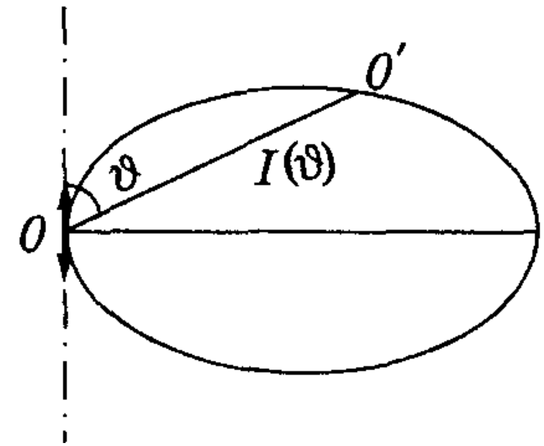
Классическая теория излучения

$$\vec{d} = q\vec{l}$$







$$E_m \sim H_m \sim \frac{1}{r}\sin\vartheta, \qquad I = \langle S \rangle \sim \frac{1}{r^2}\sin^2\vartheta.$$

$$l \sim \cos\omega t$$

Энергия, излучаемая в единицу времени по всем направлениям

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2\ddot{d}^2}{3c^3} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2\omega^4}{3c^3}d^2$$

Квантовая теория излучения

Принцип соответствия

Энергия, излучаемая в единицу времени

$$\hbar\omega P_\omega \to \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2\omega^4}{3c^3}d^2$$

где

$$P_\omega \to \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2\omega^3}{3\hbar c^3}d^2$$

Вероятность испускания фотона в единицу времени

Вероятность перехода с уровня *i* на *f*

$$P_{fi} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2\omega^3}{3\hbar c^3}d_{fi}^2$$

d_{fi} – **матричный элемент** $\left\langle \psi_f \middle| \hat{d} \middle| \psi_i \right\rangle = \left| \int \psi_f^* e\mathbf{r}\psi_i \, d\tau \right|$

Взаимодействие атома с электромагнитным полем

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(\vec{r},t) \qquad \hat{W}(\vec{r},t) = -\left(\hat{\vec{d}}\vec{E}(t)\right)$$

оператор взаимодействия атома с внешним электромагнитным полем в дипольном приближении

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{W}(\vec{r},t)\right)\psi(\vec{r},t) \qquad \psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n(t)\psi_n(\vec{r})\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)$$

$$i\hbar\sum_n\left(\frac{dC_n}{dt} - \cancel{\frac{i}{\hbar}E_n C_n}\right)\psi_n\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) = \sum_n C_n\left(\cancel{\hat{H}_0} + \hat{W}\right)\psi_n\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)$$

$$\int\psi_f^*(\vec{r})\exp\left((i/\hbar)E_f t\right) \qquad i\hbar\sum_n\frac{dC_n}{dt}\psi_n\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) = \sum_n C_n\hat{W}\psi_n\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)$$

$$i\hbar\frac{dC_f}{dt} = \sum_n C_n\left\langle\psi_f\left|\hat{W}\right|\psi_n\right\rangle\exp(i\omega_{fn}t)$$

$$C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \ldots \qquad C_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$$

$$C_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t W_{fi}(t)\exp(i\omega_{fi}t)dt = i\frac{d_{fi}E_0}{\hbar}\int_0^t\cos(\omega t)\exp(i\omega_{fi}t)dt$$

$$C_f^{(1)}(t) = i\frac{d_{fi}E_0}{2\hbar}\left(\frac{\exp(i(\omega_{fi}-\omega)t)-1}{i(\omega_{fi}-\omega)} + \frac{\exp(i(\omega_{fi}+\omega)t)-1}{i(\omega_{fi}+\omega)}\right)$$

$$E_f > E_i$$

$$\Delta\omega = \omega_{fi} - \omega$$

$$C_f^{(1)}(t) = i\frac{d_{fi}E_0}{2\hbar}\exp\left(i\frac{\Delta\omega t}{2}\right)\frac{\sin(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega/2} \Rightarrow P_{fi}(t) = \left|C_f^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{\left|d_{fi}\right|^2 E_0^2}{4\hbar^2}\frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega/2)^2}$$

при $t \to \infty$ $\lim\limits_{t\to\infty}\frac{\sin^2\alpha t}{\alpha^2 t} = \pi\delta(\alpha)$ $\quad P_{fi}(t) = \frac{\left|d_{fi}\right|^2 E_0^2}{4\hbar^2}\cdot 2\pi\delta(\omega_{fi}-\omega)t$

$$w_{fi} = P_{fi}/t = \frac{2\pi}{\hbar^2}\frac{\left|d_{fi}\right|^2 E_0^2}{4}\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$$I = \int I_\omega d\omega \qquad I = \frac{\varepsilon_0 E_0^2 c}{2}$$

$$w_{fi} = \frac{\pi\left|d_{fi}\right|^2}{\varepsilon_0 c\hbar^2} I_{\omega=\omega_{fi}} \qquad d^2 = d_x^2 + d_y^2 + d_z^2 \qquad d_z^2 = d^2/3$$

$$\boxed{w_{fi} = \frac{\pi\left|d_{fi}\right|^2}{3\varepsilon_0 c\hbar^2} I_{\omega=\omega_{fi}}}$$

коэффициенты Эйнштейна

$$w_{fi} = B_{fi}\rho_{\omega=\omega_{fi}} \qquad I_\omega = \rho_\omega c \Rightarrow \boxed{B_{fi} = \frac{\pi\left|d_{fi}\right|^2}{3\varepsilon_0\hbar^2}}$$

Разложение поля на осцилляторы

$$\vec{E}_l = \vec{y}\sqrt{\frac{2}{V\varepsilon}}p_l(t)\sin k_l z \qquad k_l L = l\pi, \quad l = 1, 2, \ldots \qquad \nabla\times\vec{E} = -\frac{\partial B}{\partial t} \qquad \ddot{q}_l(t) = \dot{p}_l = -\omega_l^2 q_l(t)$$

$$\vec{H}_l = \vec{x}\sqrt{\frac{2}{V\mu}}q_l(t)\cos k_l z \qquad \nabla\times\vec{H} = \frac{\partial D}{\partial t} \qquad \ddot{p}_l(t) = -\omega_l^2\dot{q}_l = -\omega_l^2 p_l(t)$$

Моды резонатора
Объем $V=L^3$

$$\hat{H}_l = \int_0^L A dz\left(\frac{\varepsilon\vec{E}_l\cdot\vec{E}_l}{2} + \frac{\mu\vec{H}_l\cdot\vec{H}_l}{2}\right) = \frac{1}{2}p_l^2(t) + \frac{1}{2}\omega_l^2 q_l^2(t)$$

$$[q_l, p_{l'}] = i\hbar\delta_{ll'} \qquad \begin{pmatrix} a_l \\ a_l^+ \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2\hbar\omega_l}\right)^{1/2}(\omega_l q_l \pm i p_l) \qquad \begin{aligned} a_l|n_l\rangle &= \sqrt{n}|n_l - 1\rangle \\ a_l^+|n_l\rangle &= \sqrt{n+1}|n_l + 1\rangle \end{aligned} \qquad \hat{H}_l = \hbar\omega_l\left(a_l^+ a_l + \frac{1}{2}\right)$$

$$\hat{H} = \sum_{l=1}^{\infty}\hat{H}_l, \quad \hat{H}_l = \hbar\omega_l\left(a_l^+ a_l + \frac{1}{2}\right) \qquad \hat{H}|n_l\rangle = \hbar\omega_l\left(a_l{}^+ a_l + \frac{1}{2}\right)|n_l\rangle = \hbar\omega_l\left(n + \frac{1}{2}\right)|n_l\rangle$$

$$\hat{H}|n_1, n_2, \ldots, n_l, \ldots\rangle = \sum_{l=1}^{\infty}\hbar\omega_l\left(n_l + \frac{1}{2}\right)|n_1, n_2, \ldots, n_l, \ldots\rangle \qquad \psi_f = \prod_l u_l = |n_1, n_2, \ldots, n_l, \ldots\rangle$$

Гамильтониан свободного электромагнитного поля представим в виде суммы гамильтонианов гармонических осцилляторов, каждый из которых соответствует определенной полевой моде.

Взаимодействие атома с квантовым электромагнитным полем

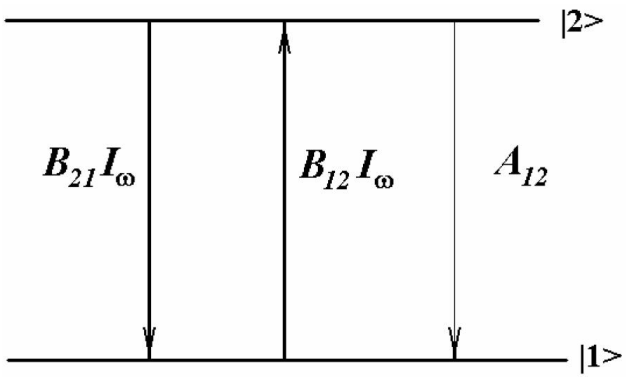
$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{field} + \hat{W}$$

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n^{(a)} \psi_n \qquad \psi_f = \prod_l u_l = |n_1, n_2, \ldots, n_l, \ldots\rangle \qquad W = -\left(\vec{d}\vec{E}\right)$$

$$\begin{pmatrix} a_l \\ a_l^+ \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2\hbar\omega_l}\right)^{1/2} (\omega_l q_l \pm i p_l) \qquad \vec{E}_l = \vec{y}\sqrt{\frac{\hbar\omega_l}{V\varepsilon}}\left[a_l^+(t) - a_l(t)\right]\sin k_l z$$

$$C_{fi} \sim \langle \psi_f | \hat{d} | \psi_i \rangle \langle n_f | \hat{\vec{E}}_l | n_i \rangle \sim \langle \psi_f | \hat{d} | \psi_i \rangle \langle n_f | \left[a_l^+(t) - a_l(t)\right] | n_i \rangle \Rightarrow \boxed{n_f = n_i \pm 1}$$

$$E_2 + n\hbar\omega \approx E_1 + (n+1)\hbar\omega$$



$$P_{fi} = \left|C_{fi}\right|^2 \sim \left|d_{fi}\right|^2 (n_\omega + 1) \Rightarrow P_{fi} = P_{fi}^{stimulated} + P_{fi}^{spont}$$

$$\frac{P_{fi}^{stimulated}}{P_{fi}^{spont}} = n_\omega \qquad \frac{B_{fi} I_\omega}{A_{fi}} = n_\omega$$

$$\rho_\omega d\omega = \hbar\omega \cdot n_\omega \cdot \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$$

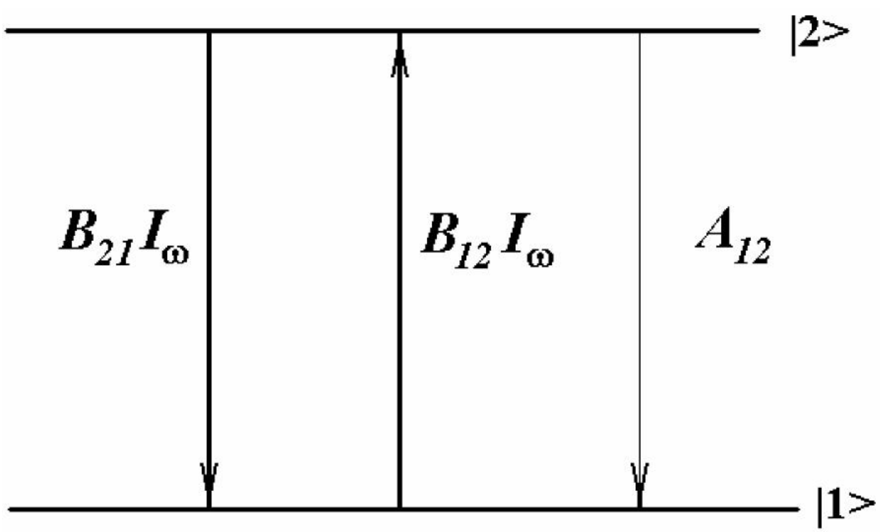
$$A_{fi} = B_{fi}\frac{I_\omega}{n_\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} B_{fi} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}\left|d_{fi}\right|^2$$

Спонтанное и вынужденное излучение атомов

Вынужденное излучение:

$$w_{fi} = B_{fi}\rho_{\omega_{fi}}, \quad где \quad B_{fi} = B_{if} = \frac{\pi |d_{fi}|^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$



$$N_1 B_{12}\rho_\omega = N_2(A_{21} + B_{21}\rho_\omega)$$

$$T \to \infty \quad B_{12} = B_{21} \equiv B, \;\; A_{21} \equiv A$$

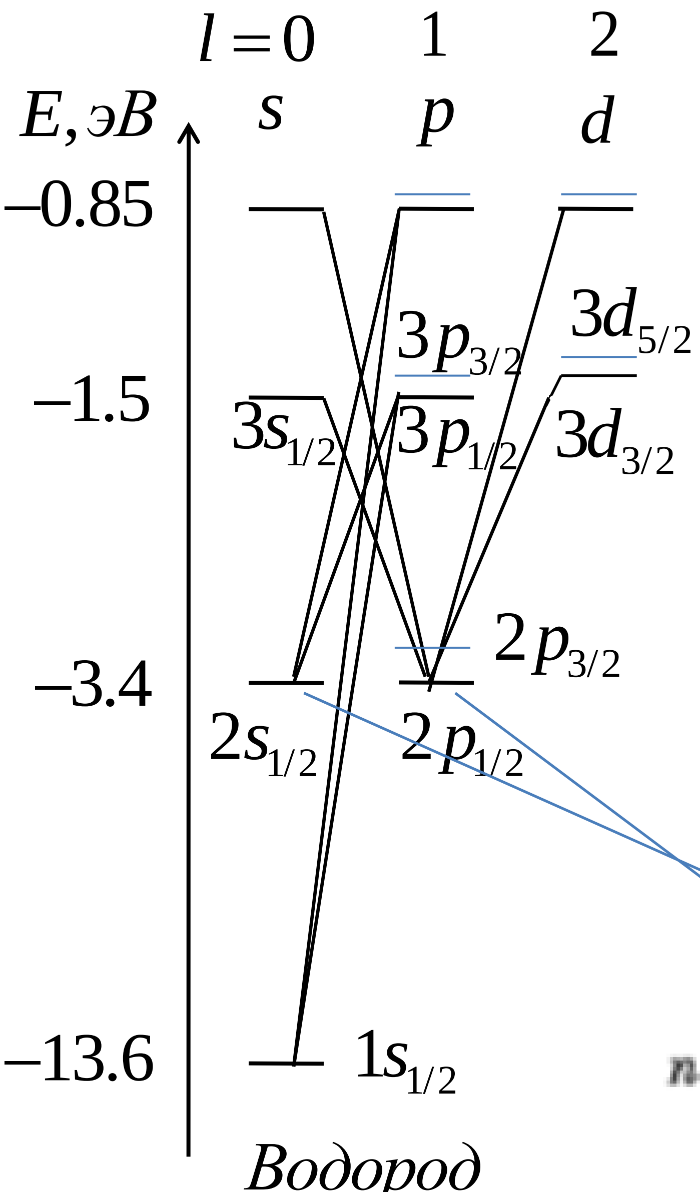
$$\rho_\omega = \frac{A}{B\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)} \qquad \rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT$$

Спонтанное излучение

$$\boxed{A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B}$$

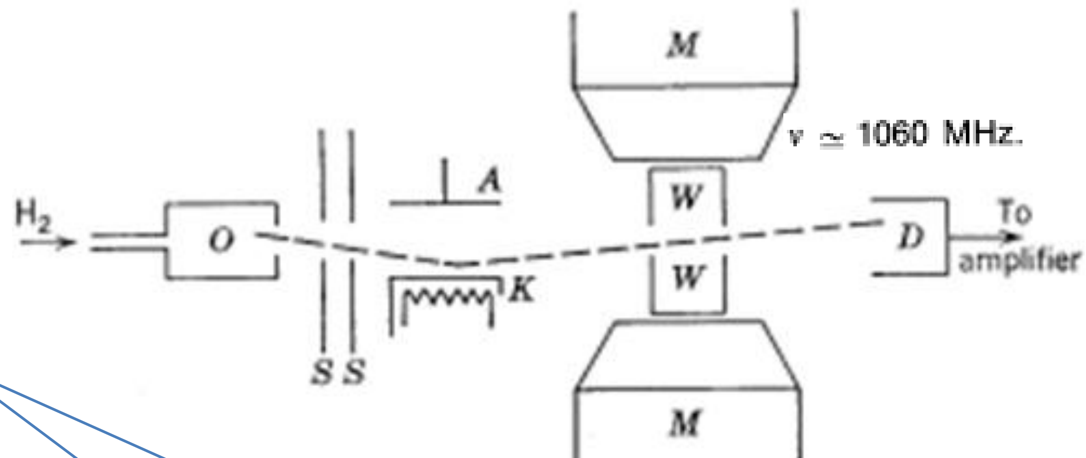
$$\tau = \frac{1}{A} = \frac{\pi^2 c^3}{B\hbar\omega^3}$$

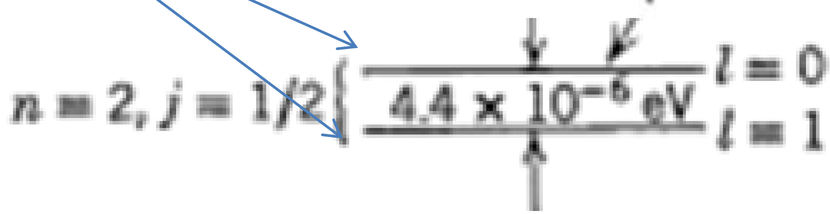
Лэмбовский сдвиг



$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right]$$

По формуле Дирака уровни с одинаковыми *n, j* совпадают: $E_{2s_{1/2}} = E_{2p_{1/2}}$. За счет взаимодействия с фотонным вакуумом, электрон хаотически отклоняется то в одну, то в другую сторону от ядра, что изменяет его энергию. Т.к. *s* -электрон в среднем находится в более сильном поле, для него это изменение больше, чем для *p*-электрона.





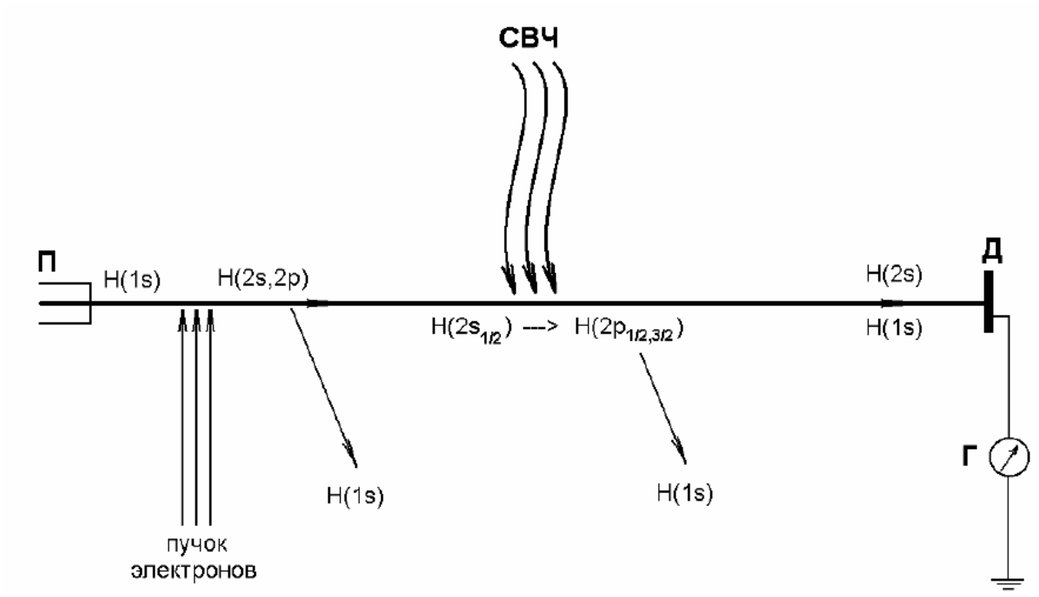
Уиллис Лэмб и Роберт Ризерфорд (1947)

Эффекты, обусловленные взаимодействием с фотонным вакуумом

Лэмбовский сдвиг

$$\delta E_{ns} = \frac{8}{3\pi} Z^4 \alpha^3 \frac{1}{n^3} Ry \cdot \ln \frac{2n^2}{Z^2 \alpha^2}$$

Бете 1947 г



“Аномальный ” магнитный момент электрона

Правила отбора

Для атома водорода

$$\mathbf{d}_{fi} = \left| \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_f^*(r,\theta,\varphi) e\mathbf{r} \psi_i(r,\theta,\varphi) r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \right|$$

$$\mathbf{I} = \int_0^{2\pi} \Phi_f^*(\varphi) \mathbf{r} \Phi_i(\varphi) \, d\varphi$$

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

$$I_x = \int_0^{2\pi} \Phi_f^*(\varphi) x \Phi_i(\varphi) \, d\varphi$$

$$I_y = \int_0^{2\pi} \Phi_f^*(\varphi) y \Phi_i(\varphi) \, d\varphi$$

$$I_z = \int_0^{2\pi} \Phi_f^*(\varphi) z \Phi_i(\varphi) \, d\varphi$$

$$I_x = r \sin\theta \int_0^{2\pi} \cos\varphi \, e^{i(m_{l_i} - m_{l_f})\varphi} \, d\varphi$$

$$I_y = r \sin\theta \int_0^{2\pi} \sin\varphi \, e^{i(m_{l_i} - m_{l_f})\varphi} \, d\varphi$$

$$I_z = r \cos\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m_{l_i} - m_{l_f})\varphi} \, d\varphi$$

$$\Delta m = 0$$

$$I_x = \frac{1}{2} r \sin\theta \int_0^{2\pi} \left[e^{i(m_{l_i} - m_{l_f} - 1)\varphi} + e^{i(m_{l_i} - m_{l_f} + 1)\varphi} \right] d\varphi$$

$$\Delta m = \pm 1$$

Правила отбора

$$\langle \psi_f | \hat{d} | \psi_i \rangle \qquad \mathbf{d}_{fi} \equiv \left| \int \psi_f^* e\mathbf{r}\psi_i \, d\tau \right|$$

Матричный элемент дипольного перехода i -> f

Для атома водорода

$$\mathbf{d}_{fi} = \left| \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_f^*(r,\theta,\varphi) e\mathbf{r}\psi_i(r,\theta,\varphi) r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \right|$$

$$r \to r, \qquad \theta \to \pi - \theta, \qquad \varphi \to \pi + \varphi \qquad \psi_{nlm_l}(r, \pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) \qquad P = (-1)^\ell$$

$$d_{fi} = \left| \int \psi_f^* e\mathbf{r}\psi_i \, d\tau \right|$$

Запрещены переходы между состояниями с одинаковой четностью (правило Лапорта)

Правила отбора для электрических дипольных переходов

Для атомов с одним опт. электроном: $\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad \Delta S = 0$

Для многоэлектронных атомов $P = (-1)^{\sum \ell}$ $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ **(0-0 запрещен)**

$\Delta S = 0$.

Правила отбора

Правила отбора для электрических дипольных переходов одноэлектронных атомов

Правила отбора по *l*:

Свойства присоединенных полиномов Лежандра:

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x)dx \sim \delta_{ll'}$$

$$xP_l^m(x) = A_1 P_{l-1}^m(x) + B_1 P_{l+1}^m(x)$$

$$\langle l,m|z|l',m\rangle \sim \int_0^\pi d\theta \left(P_l^m(\cos\theta)\cos\theta P_{l'}^m(\cos\theta)\right) \sim C_1\delta_{l,l'-1} + C_1\delta_{l,l'+1} \rightarrow \boxed{\Delta l = \pm 1}$$

Правила отбора по n: $\langle n|x,y,z|n'\rangle \sim \int_0^\infty r^3 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r)dr \neq 0 \quad \forall n,n'$

Правила отбора по S: $\boxed{\Delta s = 0}$ $\boxed{\Delta m_s = 0}$

Правила отбора по j и m_j:

$$\boxed{\begin{gathered} m_j = m_l + m_s \Rightarrow \Delta m_j = \Delta m_l + \Delta m_s \Rightarrow \Delta m_j = 0, \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{gathered}}$$

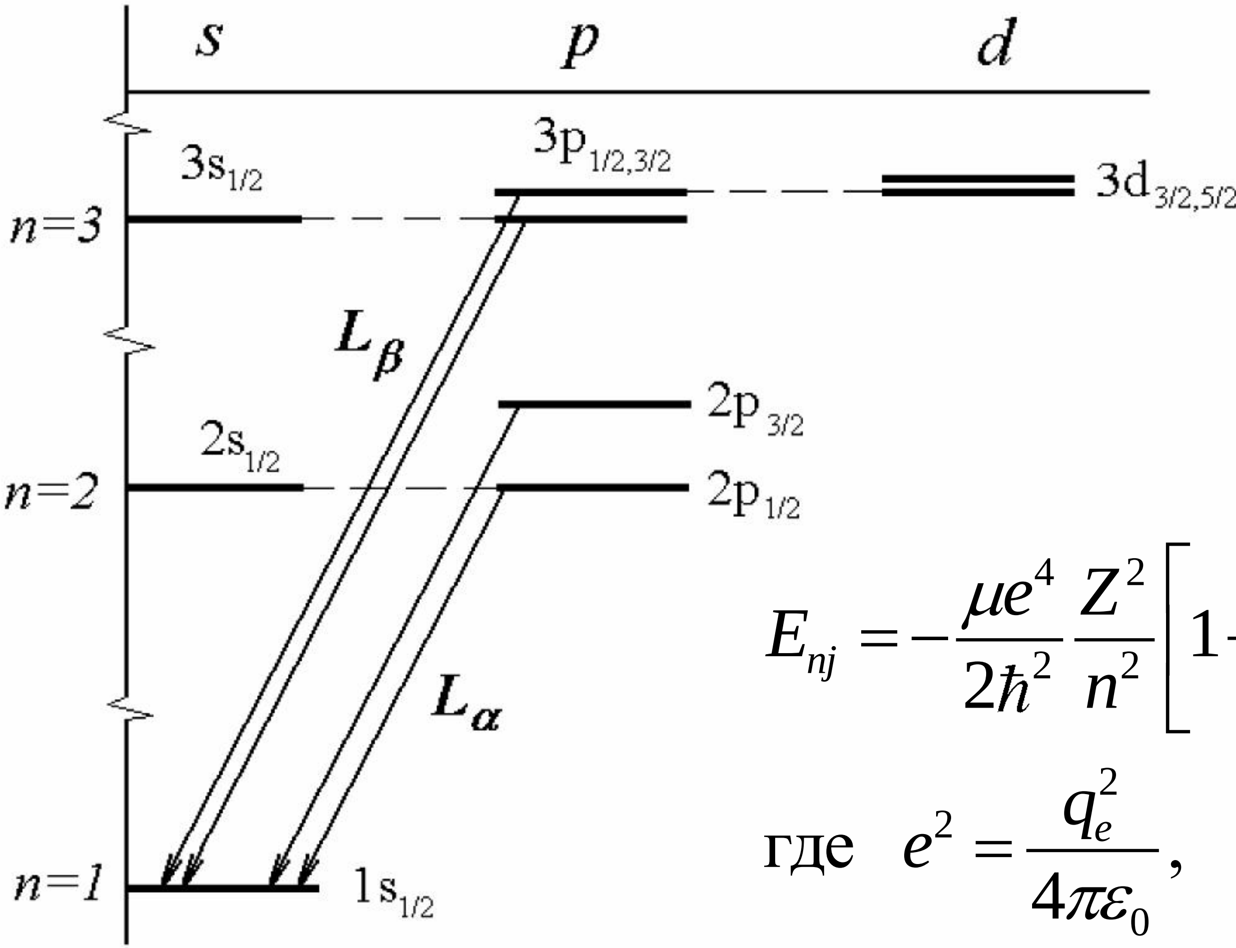
Для многоэлектронных атомов: $P = (-1)^{\sum \ell}$ $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ **(0-0 запрещен)**

$\Delta S = 0$.

Правила отбора для атома водорода. Серия Лаймана

$$\Delta l = \pm 1 \qquad \Delta s = 0 \qquad \Delta j = 0, \pm 1 \qquad \Delta n - \text{любое}$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1 \qquad \Delta m_s = 0 \qquad \Delta m_j = 0, \pm 1$$



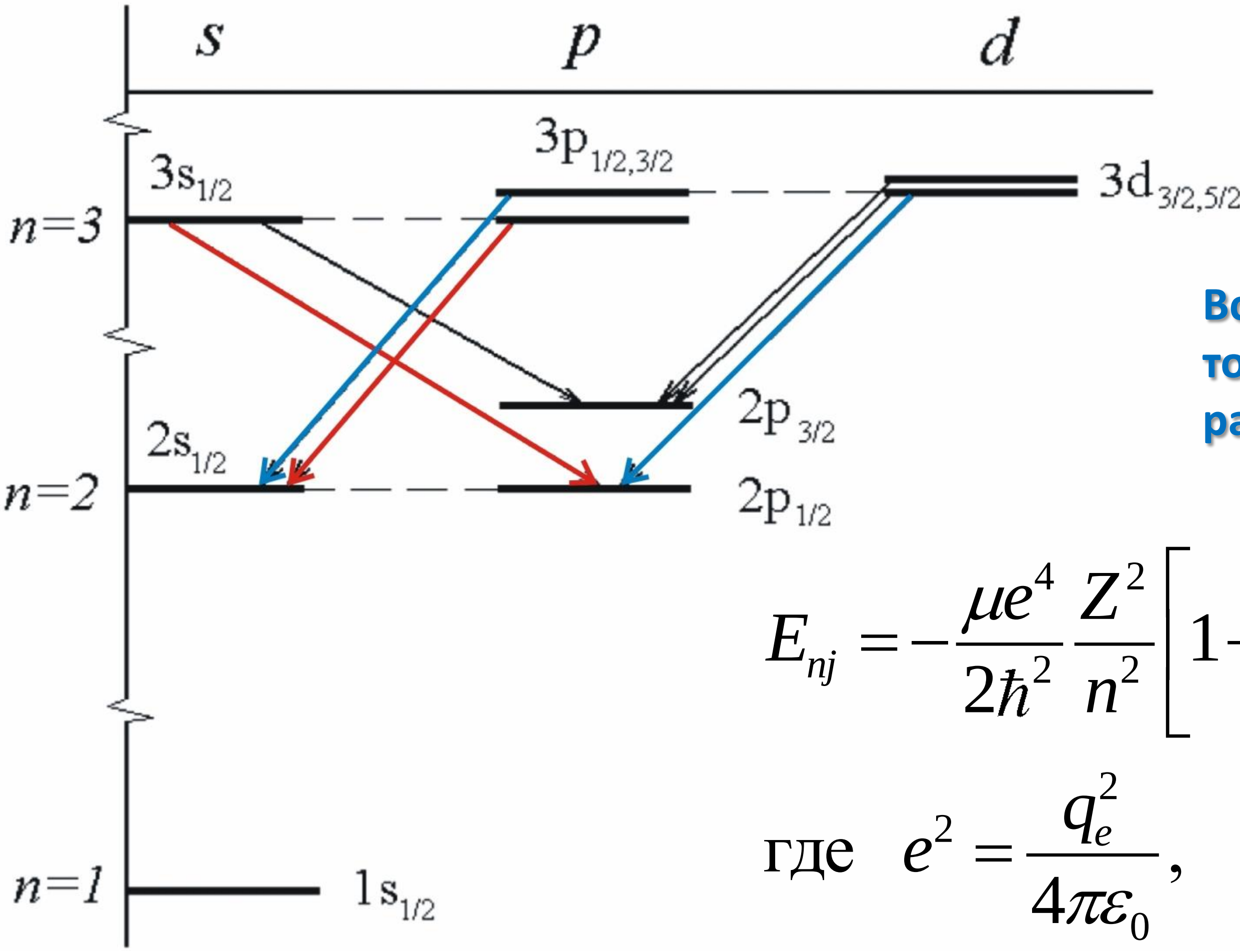
$$E_{nj} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2}\left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right],$$

где $e^2 = \dfrac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0}$, $\alpha = \dfrac{e^2}{\hbar c} \approx \dfrac{1}{137}$, $Z = 1$.

Правила отбора для атома водорода. Головная линия серии Бальмера

$$\Delta l = \pm 1 \qquad \Delta s = 0 \qquad \Delta j = 0, \pm 1 \qquad \Delta n - \text{любое}$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1 \quad \Delta m_s = 0 \quad \Delta m_j = 0, \pm 1$$

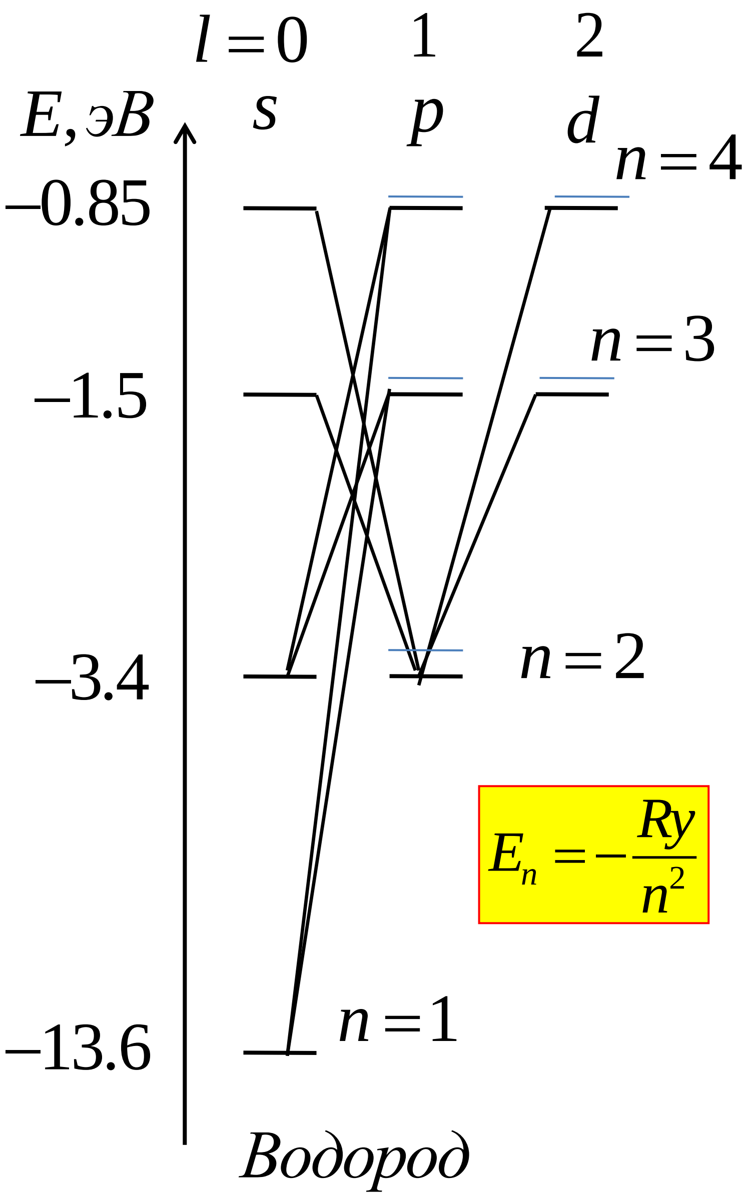


Всего семь переходов, но только пять из них имеют различные энергии (частоты)

$$E_{nj} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2}\left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right],$$

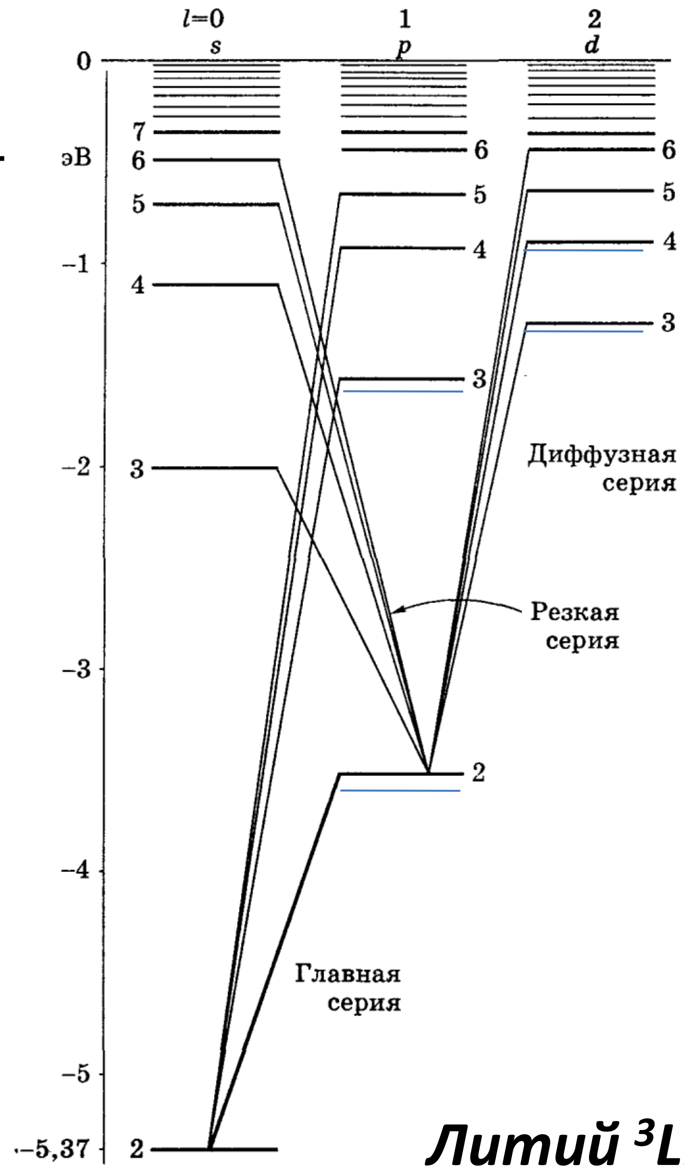
где $e^2 = \dfrac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0}$, $\alpha = \dfrac{e^2}{\hbar c} \approx \dfrac{1}{137}$, $Z = 1.$

Спектры щелочных металлов



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

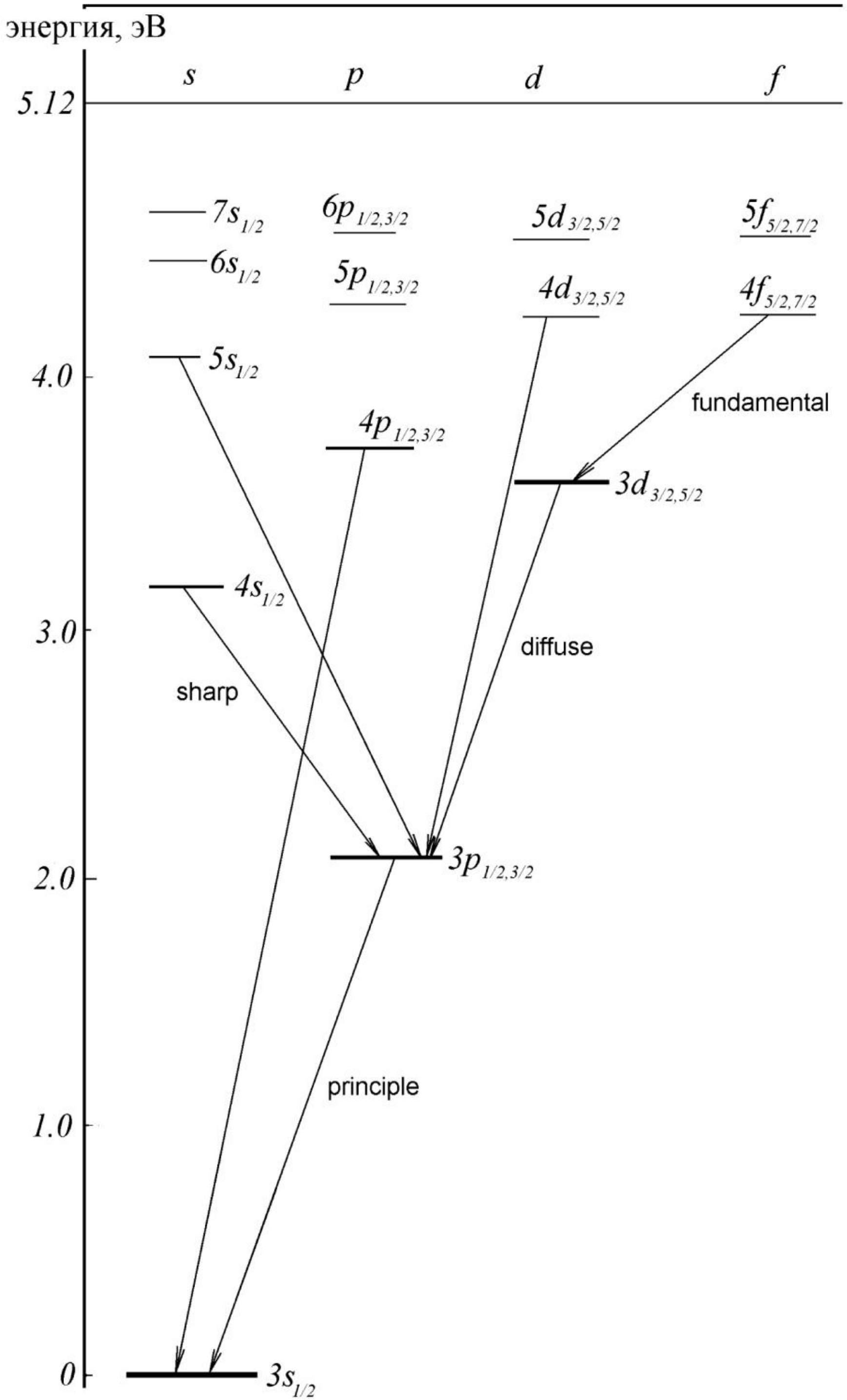
Тонкая структура линий Li



Литий ³Li

В спектрах атомов с одним оптическим электроном наблюдаются спектральные серии и тонкое расщепление линий, аналогичные наблюдаемым в спектрах атома водорода.

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{(n+\sigma_l)^2}$$



Спектры атомов щелочных металлов (Na)

Главная (principal) серия:

$$n^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$$
$$n^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2} \qquad n \geq 3$$

Резкая (sharp) серия:

$$n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$$
$$n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2} \qquad n \geq 4$$

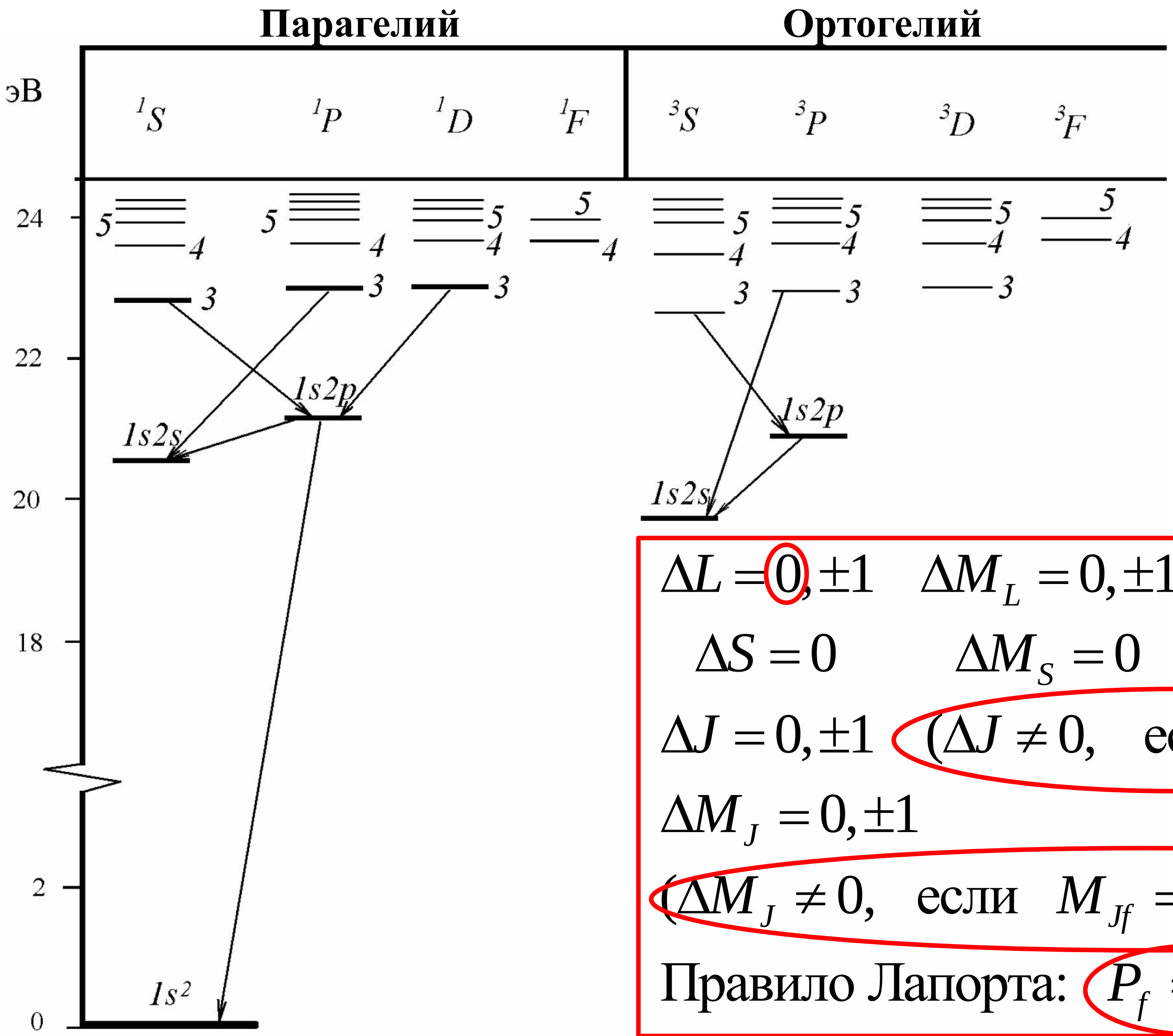
Диффузная (diffuse) серия:

$$n^2D_{3/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$$
$$n^2D_{3/2} \rightarrow 3^2P_{3/2} \qquad n \geq 3$$
$$n^2D_{5/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$$

Фундаментальная (fundamental) серия:

$$n^2F_{5/2} \rightarrow 3^2D_{3/2}$$
$$n^2F_{5/2} \rightarrow 3^2D_{5/2} \qquad n \geq 4$$
$$n^2F_{7/2} \rightarrow 3^2D_{5/2}$$

Правила отбора для многоэлектронных атомов. Спектр атома гелия



$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta M_L = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0 \qquad \Delta M_S = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\Delta J \neq 0, \quad \text{если} \quad J = 0)$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

$$(\Delta M_J \neq 0, \quad \text{если} \quad M_{Jf} = M_{Ji} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta J = 0)$$

Правило Лапорта: $P_f = -P_i$