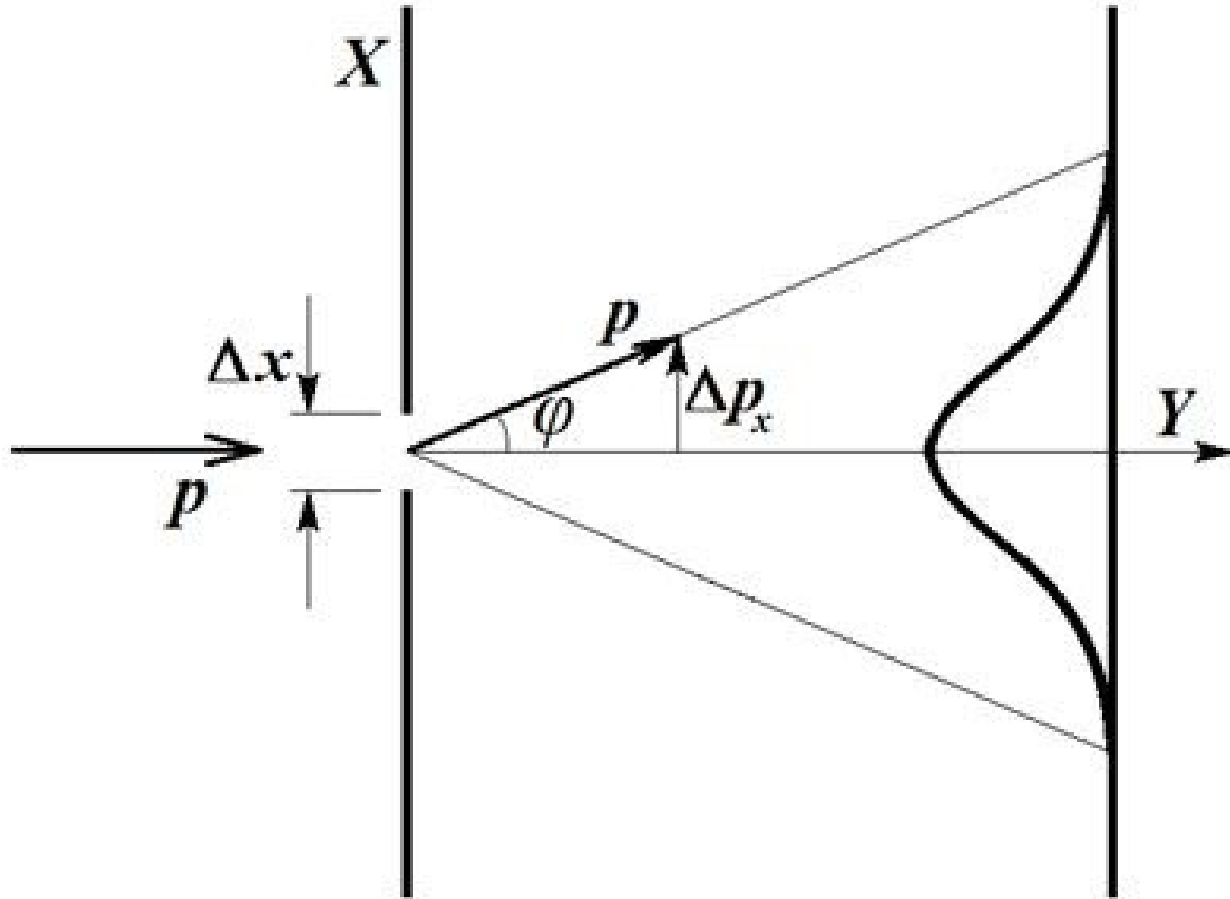


Принцип неопределённости и дифракция.

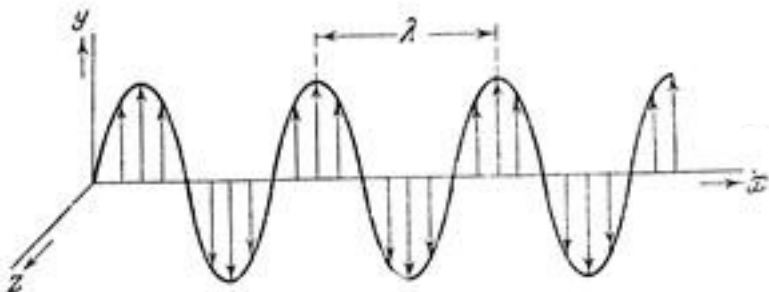


При измерении координаты частицы ограничивается область её нахождения. При этом проявляются волновые свойства, наблюдается дифракция. Это может быть представлено как неопределённость импульса в направлении ограничения координаты

Принцип неопределённости и волновые пакеты.

Свободный электрон

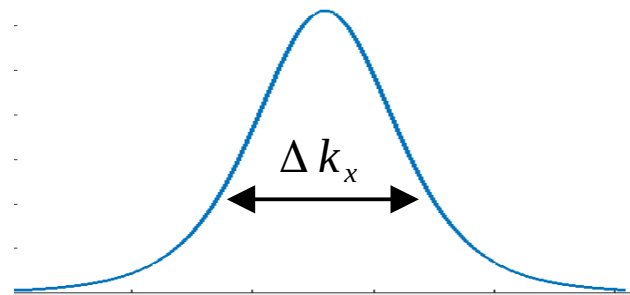
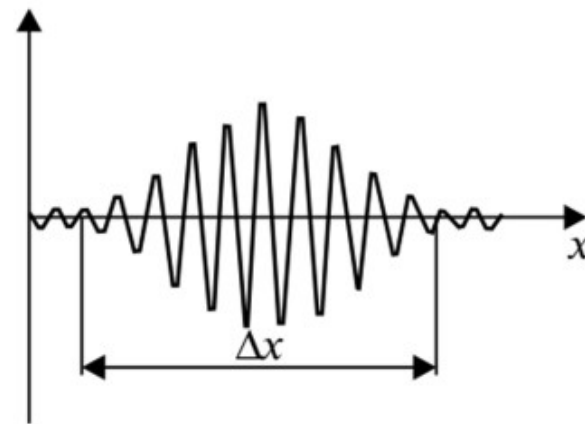
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(\frac{i \vec{p}_x \vec{x}}{\hbar} - i \frac{E}{\hbar} t\right)$$



Средняя скорость пакета

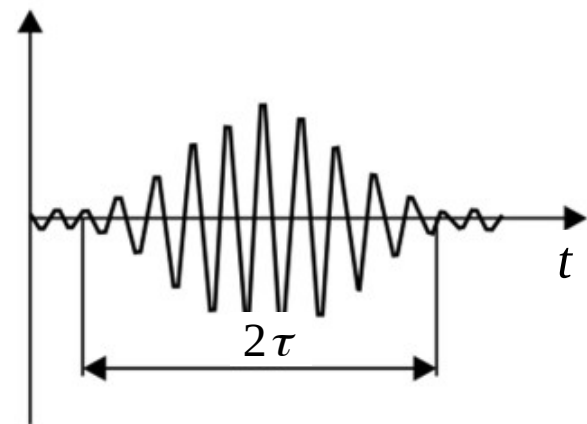
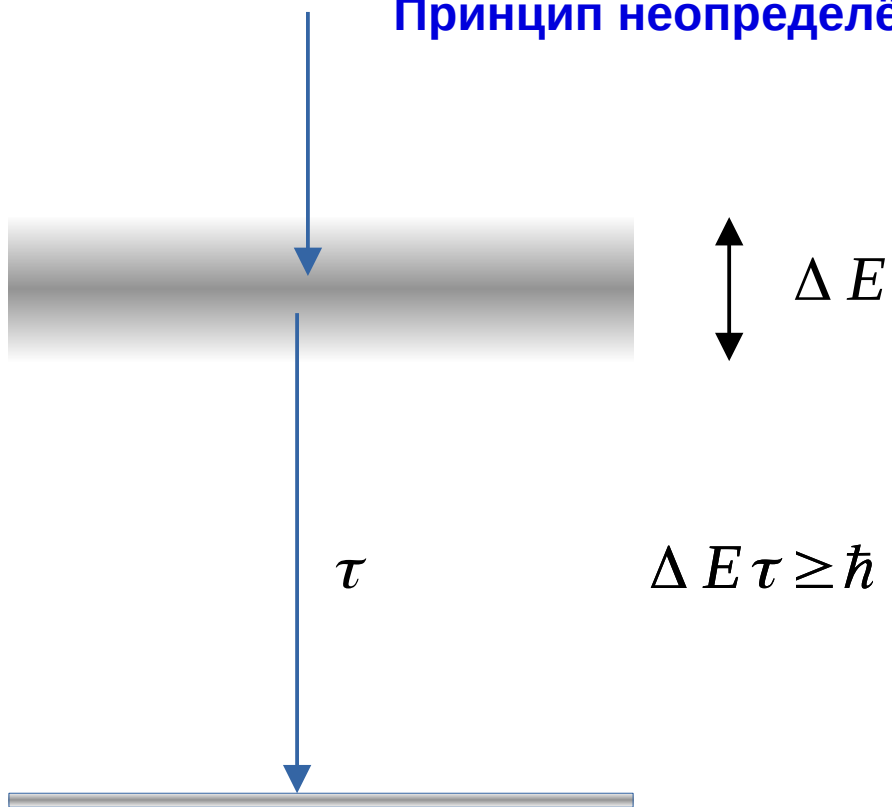
$$v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x} = \frac{\partial E}{\partial p_x}$$

$$\vec{v} = \nabla_{\vec{p}} E \quad E = \frac{p^2}{2m} \quad \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$$

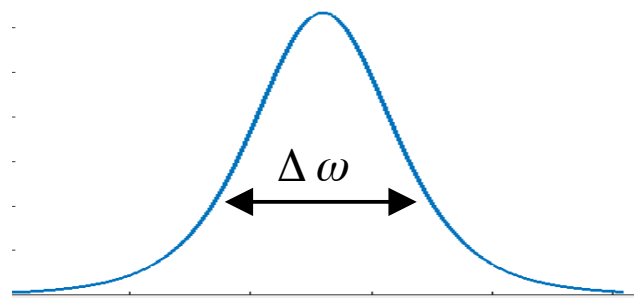


$$\Delta k_x \Delta x \geq 1 \quad \Delta p_x \Delta x \geq \hbar$$

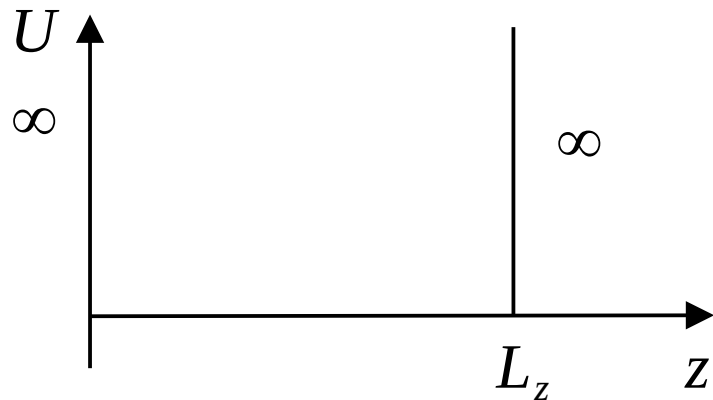
Принцип неопределённости энергия-время.



$$\Delta \omega \tau \geq 1$$

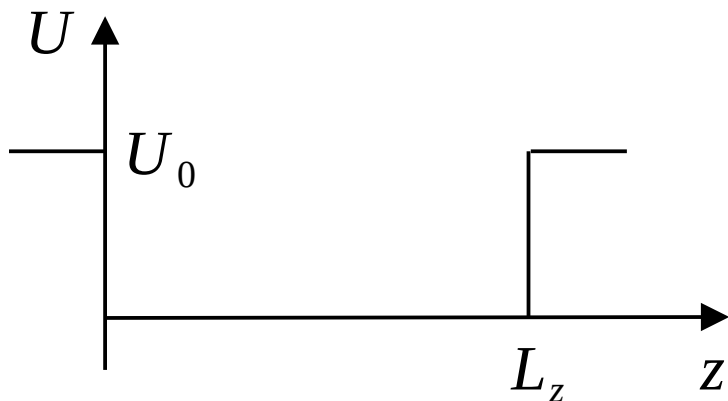
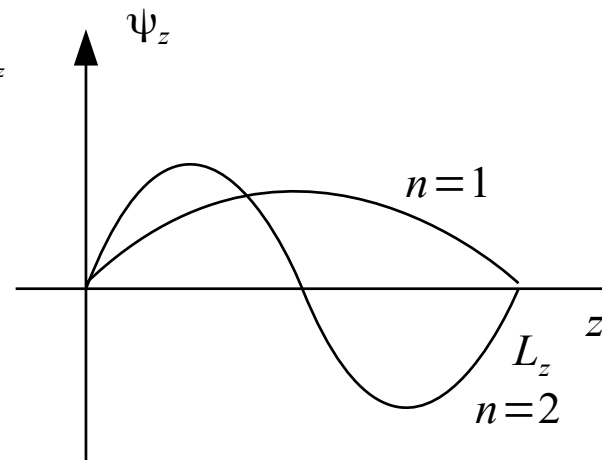


Модель одномерного потенциального ящика. Стационарные состояния и стоячие волны.

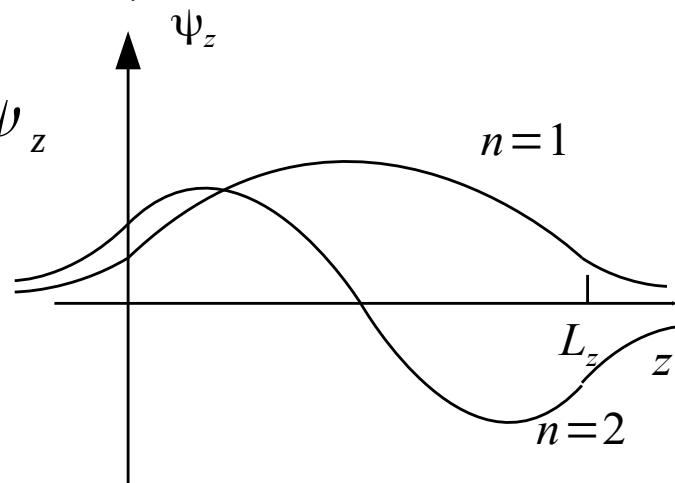


$$\psi_z = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{\pi n z}{L_z}\right), & 0 \leq z \leq L_z \\ 0, & z < 0, z > L_z \end{cases}$$

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2 m_e L_z^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

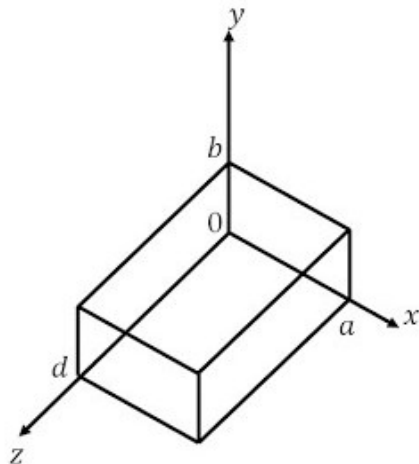
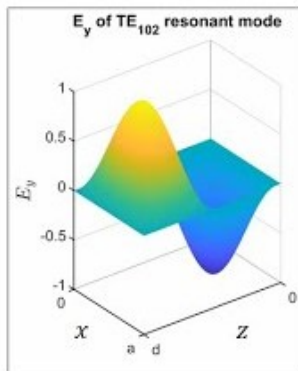
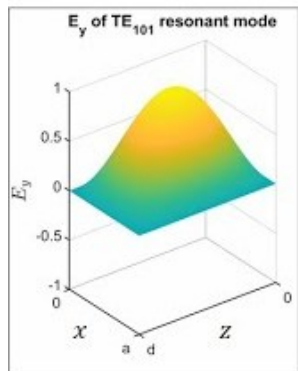


$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_z}{dz^2} = E \psi_z$$



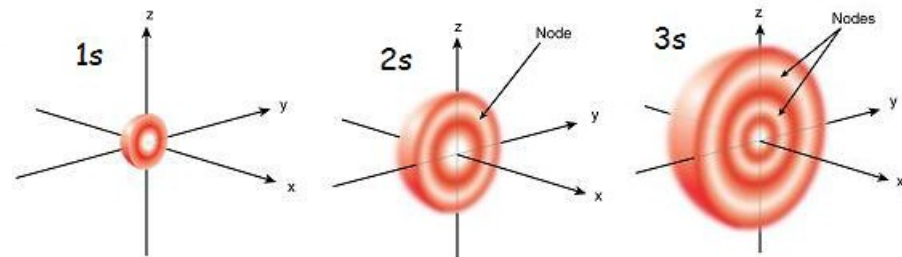
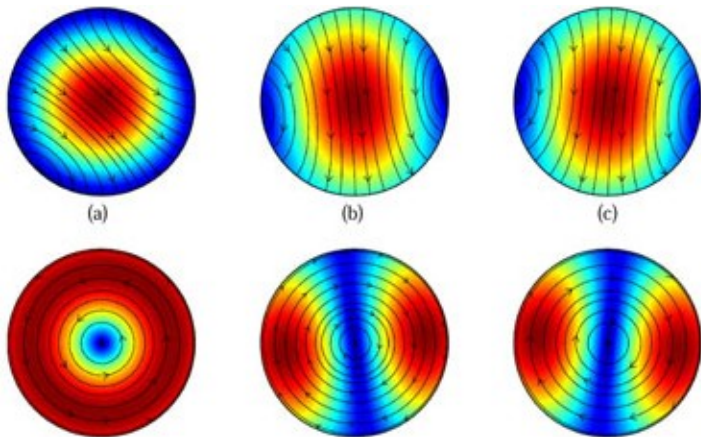
Трёхмерные стационарные состояния как стоячие волны.

Резонатор параллелепипед



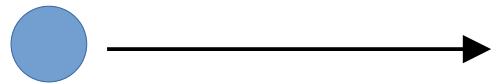
Волновые функции s-состояний атома водорода

Сферический резонатор



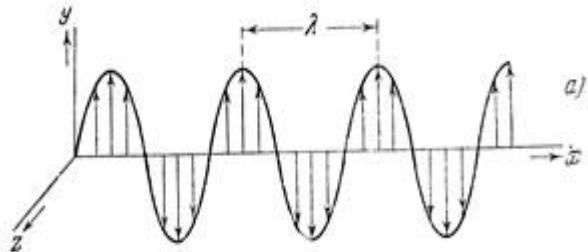
Однородность пространства и сохранение импульса в классической и квантовой механике.

Классическая механика



Все точки пространства эквивалентны => импульс частицы (системы частиц) не изменяется при переходе от точки к точке

Квантовая механика



Все точки пространства эквивалентны => при движении волны в однородной среде, длина волны, волновой вектор и импульс не изменяются

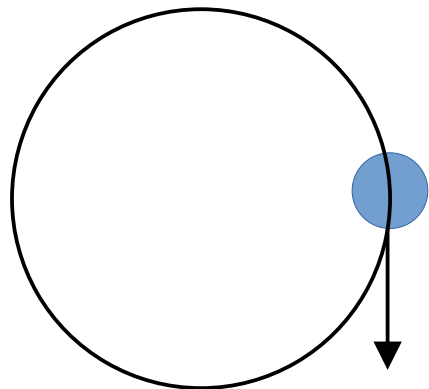
При взаимодействии волн в однородной среде должно выполняться условие пространственного синхронизма

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_1' + \vec{k}_2'$$

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2'$$

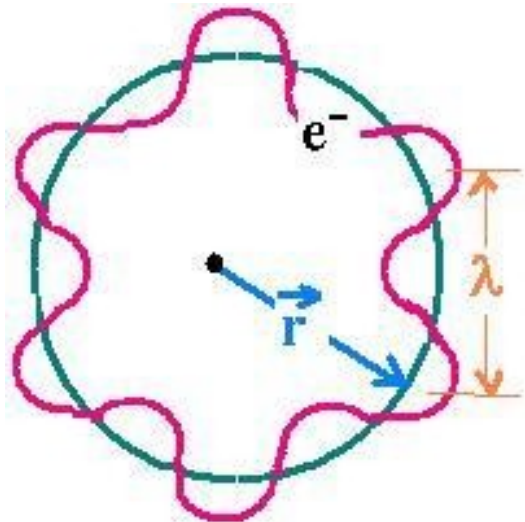
Изотропность пространства и сохранение момента импульса в классической и квантовой механике.

Классическая механика



Все направления пространства эквивалентны => круговое движение и момент импульса частицы или системы частиц сохраняются

Квантовая механика



При “круговом движении” волн в изотропном пространстве также сохраняется момент импульса как частицы, так и системы частиц

Однородность времени и сохранение энергии в классической и квантовой механике.

Классическая механика

Все моменты времени эквивалентны $\Rightarrow$ сила действующая на частицу (силы взаимодействия в системе частиц) явно не зависит(ят) от времени
функция Лагранжа не зависит явно от времени $\Rightarrow$ энергия определяется только импульсом(ми) и координатой(ми) (потенциальные силы) и не зависит от времени

Квантовая механика

Все моменты времени эквивалентны $\Rightarrow$ сила действующая на частицу (силы взаимодействия в системе частиц) явно не зависит(ят) от времени $\Rightarrow$ оператор Гамильтона не зависит явно от времени $\Rightarrow$ если частица (система частиц) находится в стационарном состоянии она будет оставаться в этом состоянии сколь угодно долго

Геометрические преобразования симметрии. Элементы симметрии атомов и молекул.

Геометрические преобразования симметрии:

1) поворот; 2) отражение от плоскости; 3) трансляция; 4) комбинация преобразований

Элементы симметрии атомов и молекул:

1) поворотная ось порядка n – C_n – система переходит сама в себя при повороте вокруг оси на угол $(2\pi)/n$

2) плоскость отражения σ

3) центр инверсии I – сочетание C_2 и σ_h

4) другие сочетания – например зеркально-поворотные оси порядка выше 2.

Симметрия квантовой системы и волновых функций.

$$\hat{H} \left\{ \vec{R}_1', \dots, \vec{R}_{N_N}', \vec{r}_1', \dots, \vec{r}_{N_e}' \right\} = \hat{H} \left\{ \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_N}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e} \right\}$$

$$\begin{aligned} \hat{S}(\hat{H} \Psi) &= \hat{H} \left\{ \vec{R}_1', \dots, \vec{R}_{N_N}', \vec{r}_1', \dots, \vec{r}_{N_e}' \right\} \Psi(\vec{R}_1', \dots, \vec{R}_{N_N}', \vec{r}_1', \dots, \vec{r}_{N_e}') = \\ &= \hat{H} \left\{ \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_N}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e} \right\} \Psi(\vec{R}_1', \dots, \vec{R}_{N_N}', \vec{r}_1', \dots, \vec{r}_{N_e}') = \hat{H}(\hat{S} \Psi) \end{aligned}$$

$$\hat{H} \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda \quad \hat{S} \Psi_\lambda = \Psi_\lambda, \quad \hat{S} \hat{H} \Psi_\lambda = \hat{H} \hat{S} \Psi_\lambda = \hat{H} \Psi_\lambda,$$

$$\hat{H} \Psi_{\lambda'} = E_\lambda \Psi_{\lambda'},$$

При преобразовании симметрии волновые функции стационарных состояний переходят либо сами в себя либо в комбинацию волновых функций стационарных состояний с той же энергией

Группы симметрии.

Преобразования симметрии образуют группу, если.

1) Произведение любых двух элементов группы - элемент той же группы.

$$\hat{A} \hat{B} = \hat{C}$$

3) Наличие единичного элемента такого, что

$$\hat{A} \hat{E} = \hat{E} \hat{A} = \hat{A}$$

4) Наличие для каждого элемента обратного ему, такого что:

$$\hat{A} \hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1} \hat{A} = \hat{E}$$

Полное число элементов группы — порядок группы

Совокупность элементов группы, образующих свою группу — подгруппа.

Представления групп симметрии. Неприводимые представления.

Пусть есть некоторая функция Ψ . Применим все преобразования группы симметрии G :

$$\hat{G}^{(i)} \Psi = \Psi_i$$

Получим набор функций. Из них $f \leq g$ линейно независимы и могут быть выбраны взаимно ортогональными:

$$(\Psi_i^+, \Psi_j) = \delta_{ij}$$

При преобразованиях симметрии данные функции преобразуются друг через друга:

$$\hat{G}^{(\alpha)} \Psi_i = \sum_j G_{ij}^{(\alpha)} \Psi_j$$

Матрицы $G_{ij}^{(\alpha)} = (\Psi_i^+, \hat{G}^{(\alpha)} \Psi_j)$ представляют элементы группы в базисе $(\Psi_1, \dots, \Psi_f)$

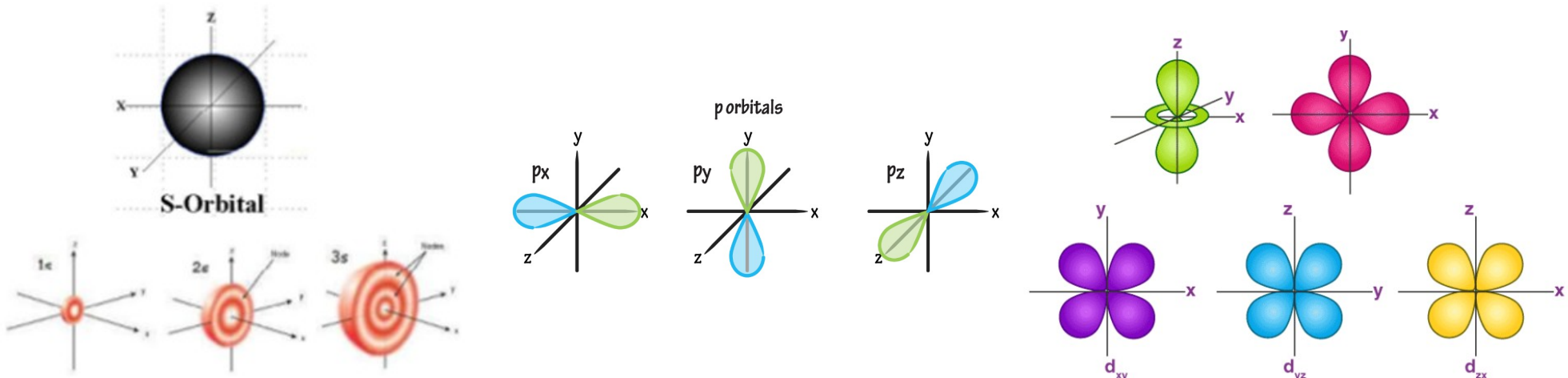
Совокупность матриц образует представление группы.

Неприводимое представление — матрицы $G_{ij}^{(\alpha)} = (\Psi_i^+, \hat{G}^{(\alpha)} \Psi_j)$ имеют наиболее блок-диагональный вид, т. е. Минимальное количество отличных от 0 недиагональных элементов

Симметрия атома и классификация электронных состояний в атоме (атомных орбиталей) и многоэлектронных состояний (термов).

Атом сферически симметричен, т.е. имеются три взаимно перпендикулярные поворотные оси бесконечного порядка $\Rightarrow$ для стационарных состояний сохраняется момент импульса и его проекция на одно произвольное направление. Одноэлектронные состояния – атомные орбитали классифицируют по орбитальному квантовому числу

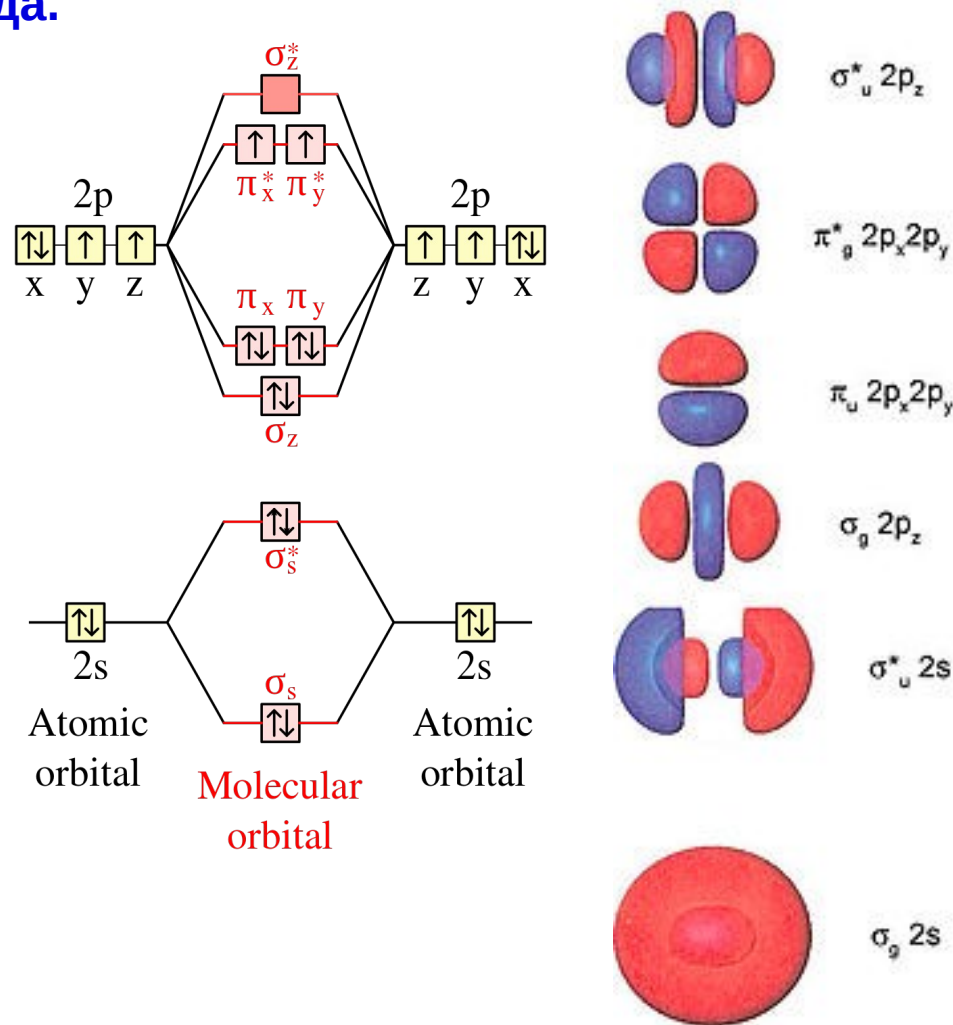
$$\hat{l}^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad \hat{L}^2 = \hbar^2 L(L+1) \quad l, L = 0(s, S), 1(p, P), 2(d, D), \dots$$



Классификация электронных состояний (молекулярных орбиталей) и многоэлектронных состояний (термов) в двухатомных молекулах. Молекула кислорода.

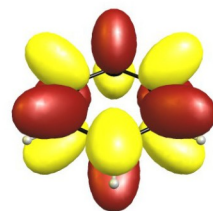
Двухатомные молекулы имеют поворотную ось бесконечного порядка, соединяющую атомы. Электронные орбитали и термы классифицируют по проекции момента импульса на эту ось, которая сохраняется

$$m_l, M_L = 0 (\sigma, \Sigma), 1 (\pi, \Pi), 2 (\delta, \Delta), \dots$$

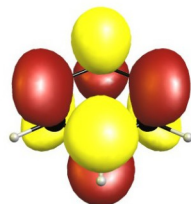


Молекулярные орбитали многоатомных молекул. Молекула бензола. Группа D_{6h}

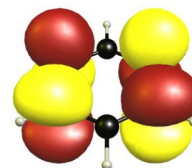
D _{6h}		Symmetry elements for the group											Spectroscopy active component				
		E	2C ₆	2C ₃	C ₂	3C' ₂	3C'' ₂	i	2S ₃	2S ₆	σ _h	3σ _d	3σ _v	Microwave	IR	Raman	
Symmetry label	A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R _z	(R _x , R _y)	(xz, y, xy)	x ² +y ²	
	A _{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1				-1	z ²
	B _{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1				-1	
	B _{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1				1	
	E _{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	z	(x, y)		
	E _{2g}	2	-1	1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0				
	A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1				
	A _{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1				
	B _{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1				
	B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1				
E _{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	-2	0	0					
E _{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0					



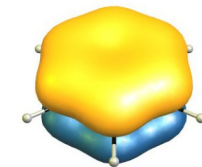
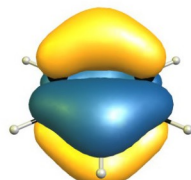
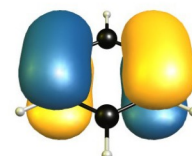
e_{1g}



e_{2u}



e_{1g}



a_{2u}

Молекулярные орбитали многоатомных молекул. Молекула фуллерена

