

PERUSTEET 1

Kvanttimekaniikka

- tarvittiin selittämään uusia kokeellisia havaintoja
- korvaa Newtonin yhtälön Schrödingerin yhtälöllä
"korvaa nollan Planckin vakiolla h "
(pienen hiukkasten "liikeyhtälö")
- johtaa **aaltofunktion** käsitteeseen ja energian **kvantittumiseen**
- antaa rajatapauksena klassillisen mekaniikan
- kaikki kokeelliset havainnot tukevat kvanttiteoriaa, ainakin toistaiseksi

1. HISTORIALLISTA TAUSTAA

Tarkastellaan kokeellisia havaintoja, jotka johtivat tarpeeseen "kvantittaa energia".

1.1. Mustan kappaleen säteily

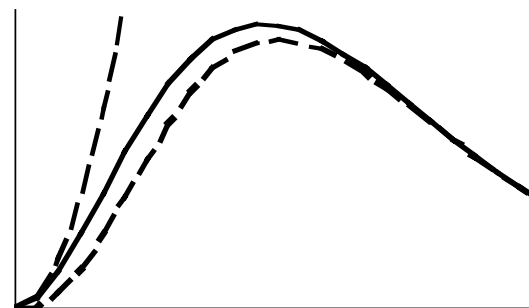
Musta kappale (black body):

- absorboi kaiken säteilyn
- emittoi Stefanin lain (1879) mukaisesti

$$M = \sigma T^4, \quad (1.1.1)$$

missä $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$

Mustan kappaleen säteilyn taajuus – aallonpituus-jakautumaa ei voida selittää klassillisen fysiikan avulla.



Voidaan olettaa, että sähkömagneettinen kenttä koostuu värähtelijöistä, joiden energia riippuu taajuudesta, taajuusjakautuma on jatkuva ja jokaisella taajuudella värähtelijöiden energia on Boltzmannin jakautuman mukainen

$$p(\varepsilon) \sim e^{-\varepsilon/kT}. \quad (1.1.8)$$

Planckin hypoteesi:

värähtelijöiden energiat voivat saada vain arvoja, jotka ovat energian $h\nu$ monikertoja, missä h on vakio. $h\nu$ on energian kvantti.

Planckin jakautumalaki mustan kappaleen säteilylle

$$dU = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right) d\nu, \quad (1.1.10)$$

$$[U] = \text{J/m}^3$$

Esim. 2.7K taustasäteilyssä on n. 400 ftonia / cm^3 .

1.2. Kiinteiden aineiden ominaislämpö

Dulong ja Petit esittivät (1819) kiinteän aineen ominaislämmölle teorian, joka perustuu siihen, että aineen atomit ovat värähtelijöitä, vrt. sähkömagneettinen kenttä edellä. Tämän perusteella voidaan kiinteän aineen sisäinen energia ja ominaislämpö kirjoittaa klassillisesti muotoon, joka pätee eristeille huoneen lämmössä, mutta ei alhaisissa lämpötiloissa.

Einstein huomasi 1906 analogian materian värähtelevien atomien ja sähkömagneettisen kentän värähtelijöiden kanssa, "kvantitti" värähtelevien atomien energiat ja sai kokeellisiin tuloksiin sopivan teorian kiinteille aineille myös alhaisissa lämpötiloissa.

1.3. Valosähköinen ilmiö

Einstein selitti 1906 valosähköisen ilmiön siten, että sähkömagneettinen kenttä voi luovuttaa energiaa vain tietyn suuruusina kvantteina $h\nu$ ja siten valon metallista irrottamat elektronit voivat saada vain tietyn suuruisen kineettisen energian

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - \phi. \quad (1.3.1)$$

Tästä seuraa, että valon kvanttien on oltava "lokalisoituneita" ja valon itsensä siten eräänlaista hiukkasvirtaa.

1.4. Compton ilmiö

Jos **fotonit ovat hiukkasia**, joiden energia on $h\nu$ ja massa on nolla, tulisi niillä olla **liikemäärä** $p = h\nu / c$. Vuonna 1922 Compton teki kokeita käyttäen Röntgen säteitä ja osoitti näin olevan.

1.5. Atomien spektrit

Atomien absorptio- ja emissiospektrit koostuvat diskreeteistä "viivoista", mikä voidaan selittää vain sallimalla atomeille tietyt energiatilat, so. kvantittuminen. Balmer havaitsi jo 1885, että vedyn spektriviivat (näkyvällä alueella) noudattavat lakia

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1.5.1)$$

missä $R_H = 1.09678 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ja $n = 3, 4, 5, \dots$. Tällöin 2 ja n vastaavat eri tiloja.

Tältä pohjalta Bohr kehitti 1913 atomimallin **kvantittamalla elektronien energiat atomissa**.

1.6. Aineen aaltoluonne

Havaittuaan analogian Fermat'n periaatteen (optiikka) ja Hamiltonin periaatteen (mekaniikka) välillä de Broglie ehdotti 1924, että **liikkuvaan kappaleeseen liittyy aalto**, jonka aallonpituus on

$$\lambda = h / p. \quad (1.6.1)$$

Davisson ja Germer saivat aikaan 1925 diffraktion elektroneilla ja he totesivat myös yhtälön (1.6.1) olevan voimassa. G. P. Thomson havaitsi v. 1927 elektronien diffraktion ohuessa muovikalvossa.

1.7. Epätarkkuusperiaate

Seurauksena aineen **aalto–hiukkas-dualismista** on ns. **epätarkkuusperiaate** (**uncertainty principle, tai principle of indeterminacy**, Heisenberg 1927), jonka mukaan tiettyjen, ns. komplementaaristen, suureparien arvoista ei molempia voi määrittää samanaikaisesti "tarkasti".

On huomattava, ettei kyse ole mittausvaikeuksista, vaan siitä, ettei kyseisillä suureilla todellakaan ole olemassa tarkkoja arvoja samanaikaisesti.

Tarkastellaan esimerkkinä hiukkasen paikkaa ja liikemäärää x -akselilla. Jos hiukkasella on tietty liikemäärä ja siis tietty aallonpituus yhtälön (1.6.1) mukaisesti, ei sen paikasta voida sanoa mitään.

Useampien eripituisten aaltojen konstruktivinen interferenssikuvio on taas selvästi lokalisoitunut ja Diracin δ -funktion (tarkan paikan) kuvaamiseen tarvitaan taas kaikki aallonpituudet, jolloin liikemäärällä ei ole mitään tiettyä arvoa.



Liikemäärän ja paikan "epätarkkuuksille" pätee

$$\delta p \delta x \geq \frac{h}{4\pi} . \quad (1.7.1)$$

Siten **klassinen käsite "hiukkasen rata" ei ole määriteltävissä samalla tavalla kvanttimekaniikassa.**

2. SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖ

Schrödingerin yhtälö voidaan postuloida tai sitten "johtaa" joistakin sopivista postulaateista, esim. de Broglien aineaaltohypoteesista tai epätarkkuusperiaatteesta (1.7.1). Epätarkkuusperiaatteesta seuraa mm., että klassillisen yhtälön $x_p - p_x = 0$ sijaan onkin kirjoitettava

$$x_p - p_x = i \hbar \quad (2.1.5)$$

missä $\hbar = h / 2\pi$. Tällöin x ja p eivät voi olla vain yksinkertaisia ajan funktioita, vaan esim. matriiseja tai operaattoreita.

Valinta x on paikkakoordinaatti ja

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (2.1.6)$$

toteuttaa yhtälön (2.1.5). Totea käyttäen funktiota ψ :

Kun **hamiltonin funktioon** (kokonaisenergia)

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (2.1.7)$$

sijoitetaan (2.1.6) ja operoidaan funktioon Ψ saadaan ajasta riippumaton stationäärinen tilan ($E = \text{vakio}$) **Schrödingerin yhtälö**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E \Psi, \quad (2.1.9)$$

joka on tapana kirjoittaa käyttäen **Hamiltonin operaattoria**

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (2.1.10)$$

muotoon

$$H(x) \Psi(x) = E \Psi(x). \quad (2.1.11)$$

Jos tarkasteltavan systeemin tila ei ole stationäärinen ja $E \neq \text{vakio}$, on se korvattava operaattorilla $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, jolloin saadaan **ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö**

$$H \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (2.2.5)$$

Kolmiulotteisessa avaruudessa Hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x,y,z), \quad (2.3.3)$$

missä

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.3.2)$$

Esim. Kirjoita Hamiltonin operaattori (a) vetyatomille ja (b) vety-molekyylille.

Tarkastellaan hiukkasen liikettä x-akselilla, **kun potentiaali on ajasta riippumaton**. Tällöin Schrödingerin yhtälö on

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad (2.3.4)$$

joka voidaan ratkaista ns. muuttujien erottamisella käyttäen yritettä

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \theta(t). \quad (2.3.5)$$

Tällöin saadaan

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} \right) + V(x) = i\hbar \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dt},$$

missä yhtälön vasen puoli riippuu vain paikasta ja oikea puoli vain ajasta. Sen vuoksi molempien puolien täytyy olla kaikilla muuttujien arvoilla vakio, jota merkitään E, jolloin saadaan

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x) \psi = E \psi \quad (2.3.6a)$$

ja

$$i\hbar \frac{d\theta}{dt} = E \theta. \quad (2.3.6b)$$

Jäkimmäisen yhtälön ratkaisu on

$$\theta(t) = C e^{-iEt/\hbar} \quad (2.3.7)$$

ja jos edellisen yhtälön ratkaisu on "seisova aalto" $\psi(x)$, **tulee yhtälön (2.3.4) ratkaisuksi**

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}. \quad (2.3.8)$$

Stationäärisen tilan aikariippuvuus on siis yksinkertaista oskillointia funktion $e^{-iEt/\hbar} = \cos(Et/\hbar) - i \sin(Et/\hbar)$ mukaisesti, mutta

$$\Psi^* \Psi = |\Psi|^2 = (\psi^*(x) e^{iEt/\hbar}) (\psi(x) e^{-iEt/\hbar}) = \psi^* \psi \quad (2.3.9)$$

on **ajasta riippumaton**.

$\Psi^* \Psi$ on hiukkasen **todennäköisyystiheys** (Born 1926), vrt. sähkömagneettisen säteilyn intensiteetti on amplitudin neliö.

Esim. Vetyatomin perustilan aaltofunktio on

$$\psi(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}, \quad \text{missä } a_0 = 0.5292 \text{ \AA}.$$

a) Missä on elektronin todennäköisin paikka?

b) Mikä on todennäköisyys löytää elektroni tilavuudesta 1 fm^3 , kun (i) $r = 0$ ja (ii) $r = a_0$?

c) Mikä on todennäköisyys löytää elektroni a_0 - säteisestä pallosta ytimen ympäriltä?

Koska hiukkasen on oltava jossakin, todennäköisyydellä yksi, seuraa siitä **normitusehto**

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 . \quad (2.4.1)$$

Aaltofunktion on oltava myös **yksikäsitteinen** ja **jatkuva**, ja koska se on toisen kertaluvun differentiaaliyhtälön ratkaisu on sen **toisen derivaatan oltava olemassa** (mikäli potentiaalifunktio on jatkuva)

Jos potentiaalifunktio rajoittaa hiukkasen vain tiettyyn osaan avaruutta, tulee S-yhtälölle **reunaehdot, jotka sallivat vain tietyt ratkaisut ja niitä vastaavat energiat ==> KVANTITTUMINEN**

Matriisimekaniikan formalismissa reunaehdot ja kvantittuminen tulevat implisiittisesti kantafunktioiden mukana.

Kvanttimekaniikan mukaan hiukkanen voi tunkeutua myös ns. kielletylle alueelle, jossa kineettinen energia on negatiivinen. Tätä kutsutaan **tunneloitumiseksi**.

3. SUORAVIIVAINEN LIIKE

Tarkastellaan seuraavassa lyhyesti etenevää liikettä ja vibraatiota yhdessä dimensiossa (x-akselilla).

Vapaan hiukkasen ($V(x) \equiv 0$) Hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (3.1.1)$$

ja S-yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E \psi ,$$

jonka ratkaisu on

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} , \quad (3.1.2)$$

missä $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$,

tai vaihtoehtoisesti

$$\psi(x) = C \cos(kx) + D \sin(kx) . \quad (3.1.3)$$

Koska $E = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$ ja klassisesti $E = \frac{p^2}{2m}$, voidaan kirjoittaa

$$p = \hbar k . \quad (3.1.4)$$

Yhtälössä (3.1.3) sin- tai cos-funktion aallonpituudelle pätee $k\lambda = 2\pi$, josta voidaan kirjoittaa aaltovektorin k itseisarvolle

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} . \quad (3.1.5)$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön (3.1.4) seuraa de Broglien relaatio

$$p = \hbar k .$$

Huomaa, että vapaan hiukkasen energia ei ole kvantittunut!

Tilassa ψ olevan hiukkasen jonkin fysikaalisen suureen arvo saadaan operoimalla tilan aaltofunktion ko. suuretta vastaavalla operaattorilla (ominaisarvoyhtälö).

Siten esim. vapaalle hiukkaselle $\psi = A e^{ikx}$

$$\hat{p} \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (A e^{ikx}) = \frac{\hbar}{i} ik A e^{ikx} = \hbar k \psi$$

eli $p = \hbar k$ ja $A e^{ikx}$ on positiivisen x-akselin suuntaan etenevä vapaa hiukkanen (ja $B e^{-ikx}$ vastaavasti negatiivisen x-akselin suuntaan).

Täydellinen ajasta riippuva aaltofunktio liikemäärän ominaistilalle on

$$\Psi_k(x,t) = A e^{ikx} e^{-iEt/\hbar} \quad (3.1.6)$$

ja positiivisen x-akselin suuntaan etenevälle aaltopaketille

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(k) \Psi_k(x,t) dk , \quad (3.1.7)$$

missä $g(k)$ on muoto- tai spektraalifunktio.

Tarkastellaan seuraavaksi **harmonista oskillaattoria**. Esim. molekyylissä olevat atomit värähtelevät usein likimäärin harmonisesti tasapainoasemiensa ympäristöissä. Harmoninen voima on muotoa $F = -kx$ ja sen potentiaalifunktio on

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2, \quad (3.5.1)$$

koska $-\frac{dV}{dx} = F$.

Hamiltonin operaattori on nyt

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \quad (3.5.2)$$

ja S-yhtälö on

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi = E \psi, \quad (3.5.3)$$

jonka **ominaisarvot** (energiat) ovat

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega; \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.5.4)$$

missä $\omega = (k/m)^{1/2}$ ja kahden alimman tilan aaltofunktiot ova

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} \quad \text{ja}$$

$$\psi_1(x) = N_1 2y e^{-y^2/2}, \quad \text{missä } y = (m\omega/\hbar)^{1/2} x.$$

Tämä on helppo todeta sijoittamalla aaltofunktiot yhtälöön (3.5.3)!

Huom! Pienin energian arvo ei ole nolla vaan $\frac{1}{2} \hbar \omega$, joka on ns. **nollapiste-energia**.

Yksi-dimensioisen harmonisen oskillaattorin aaltofunktioiden yleinen muoto on

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2},$$

missä $H_v(y)$ ovat **Hermiten polynomeja**, joille

$$H_0(y) = 1,$$

$$H_1(y) = 2y \quad \text{ja} \quad H_{v+1} = 2y H_v - 2v H_{v-1}.$$

Kaikki harmonisen oskillaattorin aaltofunktiot ovat **ortogonaalisia**.

Kun normitusvakio on $N_v = \left(\frac{1}{2^v v! \pi^{1/2}}\right)^{-1/2}$ ovat aaltofunktiot (3.5.5) **ortonormaaleja**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^*(x) \psi_u(x) dx = \delta_{vu}.$$

Suurilla kvanttilukujen v arvoilla harmonisen oskillaattorin tn. tiheys lähestyy klassillista jakautumaa. Tämä on esimerkki ns. **vastaavaisuusperiaatteesta** (correspondence principle).

Viriaaliteoreema: Jos hiukkasen potentiaalienergia voidaan kirjoittaa muotoon $V(x) \propto x^s$, niin keskimääräisen kineettisen ja potentiaalienergian riippuvuus on

$$\underline{2 \bar{T} = s \bar{V}}.$$

Viriaaliteoreema pätee myös klassillisesti.

Esim. harmoniselle oskillaattorille $s = 2 \Rightarrow$

Coulombin potentiaalille $s = -1 \Rightarrow$

4. PYÖRIMISLIIKE

4.1. Pyörimisliike ympyräradalla tai kiinteän akselin ympäri

Tarkastellaan hiukkasen liikettä tasossa ympyrärataa pitkin. Tämä on muodollisesti ekvivalenttia kappaleen pyörimisliikkeen kanssa kiinteän akselin ympäri. Liiketilat määrää tällöin **hitausmomentti** I , joka ympyrärataa kiertävän hiukkasen tapauksessa on $I = m r^2$, missä m ja r ovat hiukkasen massa ja sen radan säde.

Vapaassa pyörimisliikkeessä z -akselin ympäri ($V(x,y)=0$) Hamiltonin operaattori on (kun r on vakio)

$$H = -\frac{\lambda^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (4.1.1)$$

ja **napakoordinaateissa** $x = r \cos\phi$ ja $y = r \sin\phi$

$$H = -\frac{\lambda^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\lambda^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}. \quad (4.1.2)$$

Merkitään aaltofunktiota $\Phi(\phi)$, jolloin S-yhtälö on

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\lambda^2} \Phi. \quad (4.1.3)$$

Tämän ratkaisut ovat

$$\Phi(\phi) = A e^{im_\ell\phi} + B e^{-im_\ell\phi}, \quad (4.1.4)$$

missä $m_\ell = (2IE/\lambda^2)^{1/2}$ on laaduton luku.

Esim. Hiukkanen "äärettömän syvässä pyöreässä kaivossa" kuvataan aaltofunktiolla, joka separoituu siten, että toinen tekijöistä on (4.1.4) ja toinen kuvaa radiaaliliikettä.

Reunaehtona aaltofunktiolle (4.1.4) on **yksikäsitteisyys** $\Phi(\phi) = \Phi(\phi+2\pi)$, josta seuraa, että

$A e^{im_\ell\phi} + B e^{-im_\ell\phi} = A e^{im_\ell\phi} e^{i2\pi m_\ell} + B e^{-im_\ell\phi} e^{-i2\pi m_\ell}$
ja edelleen $e^{i2\pi m_\ell} = 1$ ja $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
Siten energia kvantittuu niin, että

$$E = m_\ell^2 \frac{\hbar^2}{2I} . \quad (4.1.5)$$

Tästä nähdään, että **energiatilat ovat kaksinkertaisesti degeneroituneet**, paitsi alin tila $m_\ell = 0$ eikä nollapiste-energiaa esiinny.

Kun klassinen lauseke rotaatioenergialle on $J^2 / 2I$ voidaan edellisen yhtälön perusteella kirjoittaa $J^2 = m_\ell^2 \hbar^2$, missä **J on impulssimomentti** (liikemäärämomentti, pyörimismäärä, engl. **angular momentum**). Klassisesti z-akselin ympäri pyörivän kappaleen impulssimomentti on

$$J_z = x p_y - y p_x$$

ja sitä vastaavaksi operaattoriksi tulee

$$J_z = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} . \quad (4.1.6)$$

Jos operoidaan tällä funktioon $\Phi_A = A e^{im_\ell\phi}$ saadaan ominaisarvoyhtälö

$$\underline{J_z \Phi_A} = A \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} e^{im_\ell\phi} = m_\ell \hbar A e^{im_\ell\phi} = \underline{m_\ell \hbar \Phi_A} .$$

Siten Φ_A vastaa impulssimomentin arvoa $m_\ell \hbar$ ja siis pyörimistä. Samoin Φ_B vastaa impulssimomentin arvoa $-m_\ell \hbar$ eli pyörimistä vastakkaiseen suuntaan.

Aaltofunktiot Φ_A ja Φ_B ovat ortonormaaleja ja normitusvakio on

$$A = B = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} .$$

On huomattava, että näiden impulssimomentin ominaistilojen aaltofunktioiden Φ tiheys on vakio (ja paikka/kulma täysin epämääräinen), vrt. seisova aalto ja kiertoliikettä suorittava aaltopaketti.

4.2. Pyörimisliike pallon pinnalla tai kappaleen painopisteen suhteen

Kun ulkoinen potentiaali on nolla, tulee pyörimisliikkeen Hamiltonin operaattoriksi kolmessa dimensiossa

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (4.2.1)$$

Laplacen operaattori on nyt parasta kirjoittaa [pallokoordinaateissa](#)

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad \text{ja} \quad z = r \cos \theta, \quad (4.2.2)$$

jolloin

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2, \quad (4.2.3)$$

missä (4.2.4)

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

on Laplacen operaattorin kulmaosa. Kun radiaali-liikettä (säteen suuntaista) ei tarkastella, tulee Hamiltonin operaattori muotoon

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \Lambda^2 \quad (4.2.5)$$

ja koska $mr^2 = I$ on hitausmomentti, tulee S-yhtälöksi

$$\Lambda^2 \psi = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi. \quad (4.2.6)$$

Tämän yhtälön ratkaisuja ovat [palloharmoniset funktiot](#) $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$ (spherical harmonics), joille pätee

$$\Lambda^2 Y_{\ell m_\ell} = -\ell(\ell+1) Y_{\ell m_\ell}, \quad (4.2.8)$$

missä $\ell = 0, 1, 2, \dots$ ja $m_\ell = \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, -\ell$.

Vertaamalla yhtälöitä (4.2.6) ja (4.2.8) nähdään kvantittuminen

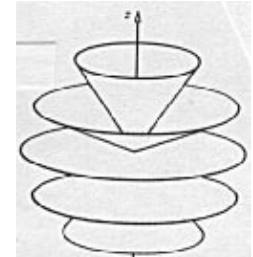
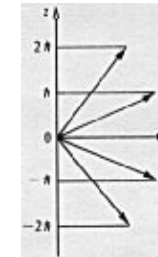
$$E = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1); \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (4.2.10)$$

ja että jokainen energiataso on $(2\ell+1)$ -kertaisesti degeneroitunut: $m_\ell = \ell, \ell-1, \dots, -\ell$.

Vertaamalla tätä klassiseen rotaatioenergiaan $J^2 / 2I$ voidaan kirjoittaa

$$J = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (4.2.11)$$

eli myös impulssimomentti on kvantittunut. ℓ onkin impulssimomenttikvanttiluku.



4.3. Liike Coulombin keskeiskentässä: vetyatomi

Elektronin kokema sähköstaattinen potentiaali vetyatomissa on keskeispotentiaali ja siten vakio jokaisella ydinkeskeisellä pallokuorella. Niinpä edellä käsitelty yleinen 3-ulotteinen pyörimisliike soveltuu sellaisenaan elektronin "kiertoliikkeen" kuvaamiseen ja sen lisäksi tarvitaan vain tarkastelu elektronin "liikkeelle radiaalisuunnassa" (säteen suunnassa).

Elektronin Hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \quad (4.3.1)$$

missä redusoidun massan

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

avulla otetaan huomioon ytimen rekyyliliikkeestä aiheutuva pieni korjaus. Vetyatomin S-yhtälöksi tulee

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E \psi \quad (4.3.2)$$

eli

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \psi + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi + \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} \psi = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \psi.$$

Nyt voidaan "pyörimisliike" ja radiaaliliike separoida yritteellä

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi), \quad (4.3.3)$$

joka sijoitetaan yllä olevaan S-yhtälöön. Koska

$\Lambda^2 Y = -\ell(\ell+1) Y$ (4.2.8) saadaan

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R Y - \frac{1}{r^2} \ell(\ell+1) R Y + \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} R Y = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} R Y.$$

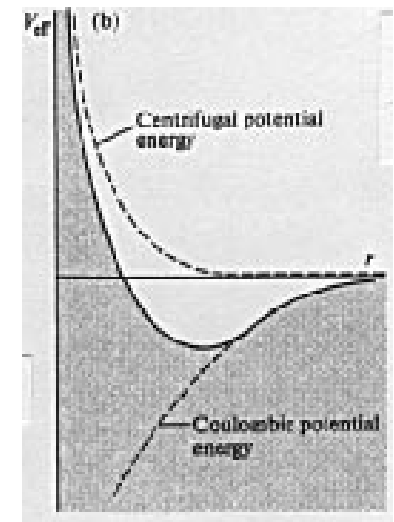
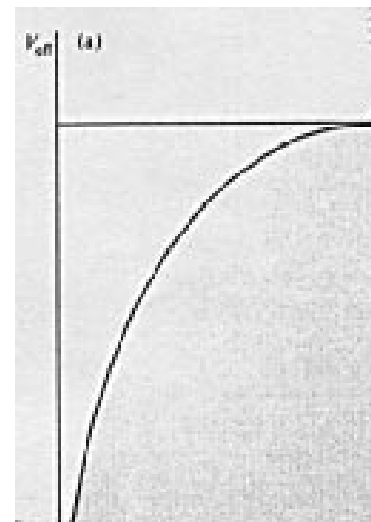
Tästä voidaan Y "jakaa pois" ja kun vielä otetaan käyttöön funktio $P(r) = r R(r)$ saadaan

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 P}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) P = E P, \quad (4.3.4)$$

missä

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1) \hbar^2}{2\mu r^2} \quad (4.3.5)$$

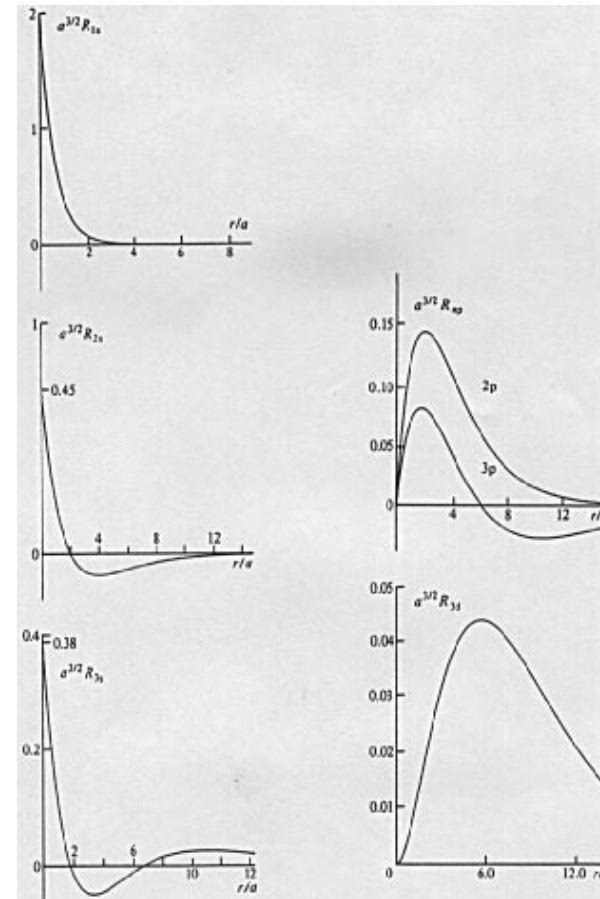
on ns. efektiivinen potentiaali. Sen toinen termi on keskeispotentiaali.



Kun $\ell = 0$ (ns. s-tila), on S-yhtälön (4.3.4) ratkaisu muotoa $P \sim Ar + Br^2$, kun $r \rightarrow 0$ ja silloin $R = P/r \rightarrow A$, eli elektronin tn. tiheys ytimessä on $A^2 \neq 0$.

Kun $\ell \neq 0$, $P \rightarrow A r^{\ell+1}$ ja $R = P/r \rightarrow A r^{\ell}$, kun $r \rightarrow 0$.

Vetyatomin aaltofunktiot voidaan esittää ns. Laguerren liittofunktioiden avulla.



Vetyatomin tilojen energiat ovat

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}; \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.3.7)$$

$|E_1| = 1 \text{ Ry (Rydberg)} = 13.6 \text{ eV} = 1/2 \text{ H (Hartree)}.$

4.4. Atomi-orbitaalit

Vetyatomin aaltofunktiot ovat siis muotoa

$$\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$$

ja niitä kutsutaan elektronin **orbitaaleiksi**.

$\ell =$	0	1	2	3	(0, 1, ..., n-1)
degeneraatio	1	3	5	7	(2 ℓ +1)

$n =$	1	1s			
	2	2s	2p		
	3	3s	3p	3d	
	4	4s	4p	4d	4f

Vetyatomin tilat ovat n^2 -kertaisesti degeneroituneita ja jos elektronin spin otetaan huomioon, niin $2n^2$ -kertaisesti. **(2 ℓ +1)-degeneraatio on symmetriasta aiheutuva**, ja n-degeneraatio ns. satunnaista (accidental) degeneraatiota.

Lauseketta $4\pi r^2 |\psi(r)|^2$ kutsutaan **radiaaliseksi jakautumafunktioksi**, koska se antaa elektronin tn. tiheyden säteen funktiona.

s-orbitaalit ovat pallosymmetrisiä. p_0 -orbitaali on reaalin funktio, ns. p_z -orbitaali, mutta p_{+1} ja p_{-1} ovat kompleksisia. Niiden reaaliset lineaarikombinaatiot ovat $p_x = p_{+1} + p_{-1}$ ja $p_y = i(p_{+1} - p_{-1})$, ks. kuvat.

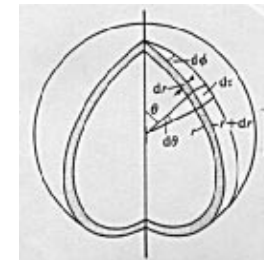


Fig. 4.16. The volume element in spherical polar coordinates.

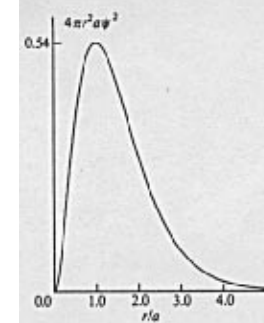


Fig. 4.17. The radial distribution function for the hydrogen 1s-orbital.

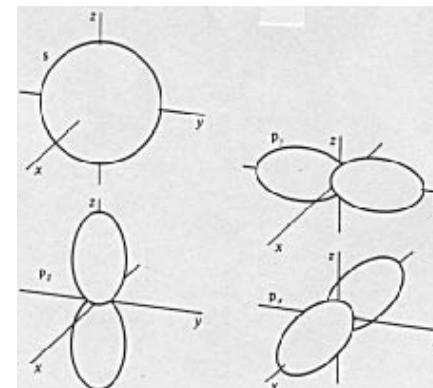


Fig. 4.21. Boundary surfaces of s- and p-orbitals.

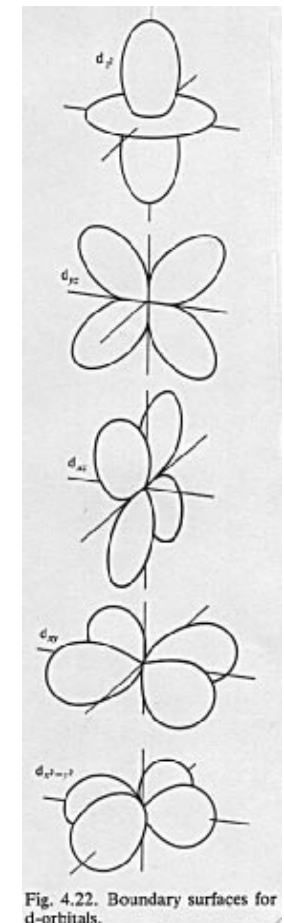


Fig. 4.22. Boundary surfaces for d-orbitals.