

# Johdantoa

## Kvanttimekaniikka

- tarvittiin selittämään uusia kokeellisia havaintoja
- korvaa Newtonin yhtälön Schrödingerin yhtälöllä, joka on tavallaan pienten hiukkasten "liikeyhtälö"
  - "korvataan nolla Planckin vakiolla  $h$ "
- antaa rajatapauksena klassillisen mekaniikan
- johtaa **aaltofunktion** käsitteeseen ja energian **kvantittumiseen**: aalto–hiukkasdualismi, epätarkkuusperiaate, todennäköisyystulkinta
- kaikki kokeelliset havainnot tukevat kvanttiteoriaa, ainakin toistaiseksi

Tarkastellaan seuraavaksi niitä "uusia" kokeellisia havaintoja, jotka johtivat tarpeeseen "kvantittaa energia" ja siten lopulta kvanttiteorian syntyyn.

## Mustan kappaleen säteily

Musta kappale (black body):

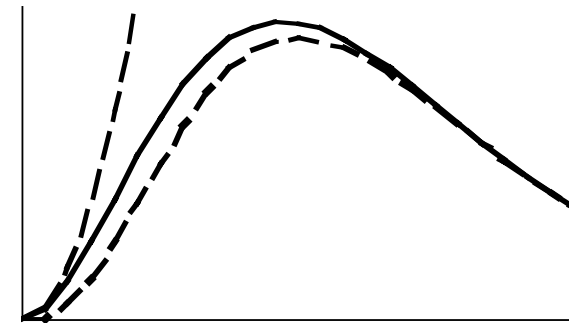
- absorboi kaiken säteilyn
- emittoi **Stefan–Boltzmannin lain** mukaisesti

$$M = \sigma T^4, \quad (0.1)$$

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

Esim.  $1 \text{ cm}^2$  pinta-ala emittoi  $1000 \text{ K}$  lämpötilassa tehon  $6 \text{ W}$ .

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



Wienin siirtymälaki jakautuman maksimille on

$$\lambda_{\max} T = \text{vakio} \quad (0.2)$$

$$= 2.9 \text{ mmK.}$$

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

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

Planckin hypoteesi:

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

Planckin jakautumalaki (v. 1900) mustan kappaleen säteilylle

$$dU = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left( \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right) d\nu, \quad (0.4)$$

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

**Esim.** 2.7K taustasäteilyssä on n. 400 fotonia /  $\text{cm}^3$ .

## 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.

## 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

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - \phi. \quad (0.6)$$

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

## Compton-ilmiö

Jos **fotonit ovat hiukkasia**, joiden energia on  $h\nu$  ja massa on nolla, tulisi niillä olla **liikemäärä**

$$p = h\nu / c. \quad (0.8)$$

Vuonna 1922 Compton teki kokeita käyttäen Röntgen säteitä ja osoitti näin olevan.

## 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

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (0.10)$$

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 atomoissa**.

## 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

$$\lambda = h / p. \quad (0.13)$$

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.

## Epätarkkuusperiaate

Seurauksena tällaisesta aineen **aalto–hiukkas-dualismista** on mm. ns. **epätarkkuusperiaate** (uncertainty principle, tai principle of indeterminacy, Heisenberg 1926), jonka mukaan tiettyjen, ns. komplementääristen, 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.

# 1. Kvanttimekaniikan perusteet

Seuraavassa käydään lyhyesti läpi kvanttimekaniikan peruskäsitteet ja postulaatit. Lisäksi esitellään tavallisimmat merkinnät ja postulaattien suorat seuraukset.

## Kvanttimekaniikan operaattorit

Kvanttimekaniikan kuvauksessa **mitattavia fysikaalisia suureita vastaavat operaattorit**. Tavallisesti voidaan ilman sekaannuksen vaaraa käyttää sekä suureille että operaattoreille samoja merkintöjä, esim.  $\Omega$ .

### 1.1. Ominaisfunktiot ja ominaisarvot

Funktio  $f$  on **operaattorin**  $\Omega$  **ominaisfunktio** (eigenfunction) jos

$$\Omega f = \omega f \quad (1.1)$$

ja tällöin  $\omega$  on funktiota  $f$  vastaava **ominaisarvo** (eigenvalue).

**Operaattorin**  $\Omega$  **ominaisfunktiot**  $\{f_n\}$  **muodostavat täydellisen joukon** (complete set) jonka avulla lineaarikombinaationa voidaan esittää jokin toinen funktio

$$g = \sum_n c_n f_n. \quad (1.2)$$

Tällaista kehitelmää voidaan käyttää esim. silloin, kun tarvitaan  $\Omega g$  lauseke. Jos operaattorin ominaisarvot ja -funktiot tunnetaan, niin

$$\Omega g = \Omega \sum_n c_n f_n = \sum_n c_n \Omega f_n = \sum_n c_n \omega_n f_n.$$

Jos useat ominaisfunktiot vastaavat samaa ominaisarvoa  $\omega$ , sanotaan, että tila  $\omega$  on **degeneroitunut**. Degeneroituneen tilan ominaisfunktioiden lineaarikombinaatiot ovat myös samaa tilaa vastaavia ominaisfunktioita.

**Esim.** Vetyatomin p-orbitaalit ja d-orbitaalit.

Funktioiden  $g_1, g_2, \dots, g_n$  sanotaan olevan lineaarisesti riippumattomia, jos ei ole olemassa sellaisia kertoimia  $c_1, c_2, \dots, c_n$ , joilla

$$\sum_i c_i g_i = 0.$$

Muutoin funktiot  $g_i$  ovat lineaarisesti riippuvia ja tällöin jokin funktioista  $g_i$  voidaan esittää muiden lineaarikombinaationa.

## 1.2. Esityksistä

Fysikaalisia suureita vastaavat operaattorit voidaan valita usealla eri tavalla. Tavallisimmin operaattoreiksi valitaan differentiaalioperaattorit tai matriisit.

Yleensä (hiukkasen) paikkaa vastaavaksi operaattoriksi valitaan paikkakoordinaatti  $x$  (tai -vektori  $\mathbf{r}$ ), jolloin

$$x \rightarrow x \quad \text{ja} \quad p_x \rightarrow -i\hbar \partial/\partial x. \quad (1.4)$$

Tätä sanotaan **paikkaesitykseksi**. Ns. **liikemääräesityksessä** taas

$$x \rightarrow i\hbar \partial/\partial p_x \quad \text{ja} \quad p_x \rightarrow p_x. \quad (1.5)$$

Muunkinlaisia esityksiä voidaan valita.

## 1.3. Kommutoivat operaattorit

Operaattoreille  $A$  ja  $B$  yleensä on voimassa  $AB \neq BA$ . Tällöin sanotaan, että operaattorit eivät kommutoi. Jos operaattorit kommutoivat, niin niiden kommutaattori

$$[A, B] = AB - BA \quad (1.6)$$

häviää.

**Esim. 1.1.** Kommutaattori  $[x, p_x]$  paikkaesityksessä.

## 1.4. Operaattoreiden konstruointi

Tavallisimpia fysikaalisia suureita vastaavat operaattorit voidaan konstruoida paikan ja liikemäärän operaattoreista. Koska kineettinen energia  $T = p^2/2m$ , saadaan vastaava operaattori

$$T = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (1.7)$$

$x$ -akselille rajoitetun liikkeen tapauksessa. Kolmiulotteisessa avaruudessa tapahtuvan liikkeen kineettisen energian operaattoriksi taas saadaan

(1.8)

Potentiaalienergiaa vastaava operaattori on potentiaalifunktio, jolla kerrotaan "kohde"funktio. Esim. elektronin kokema potentiaali ytimen sähköstaattisessa kentässä on

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \quad (1.9)$$

missä  $r$  on elektronin etäisyys ytimestä.

Kokonaisenergiaa eli Hamiltonin funktiota

$$H = T + V \quad (1.10)$$

vastaava operaattori saadaan kahden yllä määritellyn operaattorin summana

(1.11)

(1.12)

### 1.5. Lineaariset operaattorit

Operaattori  $\Omega$  on **lineaarinen operaattori**, jos kaikille kyseeseen tuleville funktioille  $f$  ja  $g$  on voimassa

$$\Omega (af+bg) = a\Omega f + b\Omega g,$$

missä  $a$  ja  $b$  ovat vakioita.

### 1.6. Funktioiden "skalaaritulo" ja normitus

Usein, esim. matriisielementtejä laskettaessa, tarvitaan funktioiden ja operaattoreiden integraaleja

$$I = \int f^* \Omega g \, d\tau, \quad (1.13)$$

missä  $f^*$  on funktion  $f$  kompleksikonjugaatti ja  $d\tau$  on tilavuuselementti. Integrointi suoritetaan yli koko kyseeseen tulevan tilavuuden.

Funktioiden pelkkää skalaarituloa

$$S = \int f^* g \, d\tau \quad (1.14)$$

sanotaan **peittointegraaliksi**. Jos funktiot on **normitettu** siten, että

$$\int f^* f \, d\tau = 1 \quad \text{ja} \quad \int g^* g \, d\tau = 1, \quad (1.15)$$

kuvaa peittointegraali funktioiden samankaltaisuutta, päällekkäisyyttä tai toistensa peittämistä. Tällöin  $0 \leq S \leq 1$ . Jos  $S = 0$ , sanotaan funktioiden  $f$  ja  $g$  olevan **ortogonaalisia** keskenään.

Funktioiden  $g_1, g_2, \dots, g_n$  sanotaan olevan **ortonormaaleja** keskenään, jos

$$\int g_n^* g_m \, d\tau = \delta_{nm}, \quad (1.16)$$

missä  $\delta_{nm}$  on **Kroneckerin deltafunktio**.

**Esim. 1.2.** Normita funktio  $f_n = N \sin(n\pi x/L)$  välillä  $0 < x < L$ . Tarkastele myös funktioiden  $f_n$  ortogonaalisuutta.

# Kvanttimekaniikan postulaatit

## 1.7. Tila ja aaltofunktio

**Postulaatti 1:** Systemin tilan kuvaa täysin sen aaltofunktio  $\Psi_{m,n,\dots}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; t) \equiv |m, n, \dots; t\rangle$ .

Diracin bra-ket -merkintätapa  $|\mathbf{K}\rangle = \Psi_{\mathbf{K}}$  ja  $\langle \mathbf{K}| = \Psi_{\mathbf{K}}^*$ , missä  $\mathbf{K}$  ja  $\mathbf{L}$  ovat kvanttilukujoukkoja.

## 1.8. Suureet ja operaattorit

**Postulaatti 2:** Havaittavia suureita vastaavat operaattorit, jotka noudattavat kommutointisääntöjä.

Esim.  $xp_x - p_x x = i\hbar$ ,  $yp_x - p_x y = 0$ ,  $xp_y - p_y x = 0$ , jne.

## 1.9. Mittaustulokset

**Postulaatti 3:** Kun systeemi on tilassa  $\psi$ , on mitatun suureen keskiarvo sama kuin suuretta vastaavan operaattorin  $\Omega$  odotusarvo,  $\langle \Omega \rangle$

Operaattorin  $\Omega$  odotusarvo tilassa  $\psi$  on

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \psi^* \Omega \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}, \quad (1.17)$$

ja jos  $\psi$  on normitettu

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \Omega \psi d\tau. \quad (1.18)$$

Oletetaan tästä eteenpäin, että  $\psi$  on normitettu.

Jos funktio  $\psi$  on operaattorin  $\Omega$  ominaisfunktio eli  $\Omega \psi = \omega \psi$ , niin

$$\langle \Omega \rangle = \omega \quad (1.19)$$

Jos taas funktio  $\psi$  ei ole operaattorin  $\Omega$  ominaisfunktio, niin voidaan kirjoittaa  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ , missä  $\Omega \psi_n = \omega_n \psi_n$ . Tällöin

$$\langle \Omega \rangle = \sum_n |c_n|^2 \omega_n \quad (1.20)$$

Odotusarvo on siis ominaisarvojen painotettu keskiarvo, jossa painokertoimina ovat  $|c_n|^2$ .

**Postulaatti 3':** Kun  $\psi$  on operaattorin  $\Omega$  ominaisfunktio, vastaava ominaisarvo  $\omega$  saadaan vastaavan fyysisen suureen mittaustulokseksi. Jos taas  $\psi$  ei ole operaattorin  $\Omega$  ominaisfunktio, saadaan mittaustulokseksi jokin operaattorin ominaisarvoista  $\omega_n$  todennäköisyydellä  $|c_n|^2$ .

## 1.10. Aaltofunktion tulkinta

Bornin tulkinta:

**Postulaatti 4:** Todennäköisyys sille, että tilassa  $\psi$  oleva hiukkanen löytyy paikasta  $\mathbf{r}$  tilavuuselementistä  $d\tau$ , on  $|\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau$ , kun  $\psi$  on normitettu.

Funktio  $\psi$  on todennäköisyysamplitudi ja  $|\psi| = \psi^* \psi$  on todennäköisyystiheys. Jotta todennäköisyystiheys voidaan määrittää, on aaltofunktion oltava normitettavissa.

### 1.11. Aaltofunktio ja sen yhtälö

**Postulaatti 5:** Aaltofunktio  $\Psi_{m,n,\dots}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; t)$  noudattaa differentiaaliyhtälöä

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi + V(x) \Psi. \quad (1.21)$$

Tämä on Schrödingerin yhtälö (1926), jossa  $H$  on kokonaisenergiaa vastaava Hamiltonin operaattori (1.10). Yksidimensioisessa ( $x$ -akselilla) ja ulkoisessa potentiaalissa  $V(x)$  Schrödingerin yhtälö tulee muotoon

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi. \quad (1.22)$$

### 1.12. Schrödingerin yhtälön separoiminen

Schrödingerin yhtälö voidaan separoida ns. muuttujien erottamisella käyttäen yritettä

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

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi = E \psi \quad (1.23a)$$

ja

$$i\hbar \frac{d\theta}{dt} = E \theta. \quad (1.23b)$$

Jäkimmäisen yhtälön ratkaisu on

$$\theta(t) = C e^{-iEt/\hbar} \quad (1.24)$$

ja jos edellisen yhtälön ratkaisu on "seisova aalto"  $\psi(x)$ , tulee yhtälön (1.22) ratkaisuksi

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.25)$$

Yhtälö (1.23a) on ns. ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö

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

ja sen ratkaisut "seisovat aallot"  $\psi$  ovat stationääristen tilojen aaltofunktioita. Stationääristen tilojen aikariippuvuus on yhtälön (1.25) mukaan kompleksisen vaihetekijän  $\exp(-iEt/\hbar)$  modulaatio, mutta todennäköisyystiheys

$$\Psi^* \Psi = \psi^* \psi$$

ei riipu ajasta. Siitä nimi.

Kolmiulotteisessa avaruudessa ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö on

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

missä

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$



## Hermiittiset operaattorit

Hermiittisten operaattoreiden ominaisarvot ovat reaalisia, ja ne ovat sopivia esittämään fysikaalisia suureita.

### 1.13. Hermiittisen operaattorin määritelmä

Operaattori  $\Omega$  on hermiittinen, jos

$$\int \psi_m^* \Omega \psi_n d\tau = \left\{ \int \psi_n^* \Omega \psi_m d\tau \right\}^* \quad (1.26)$$

kaikille aaltofunktioille  $\psi_m$  ja  $\psi_n$ . Vaihtoehtoisesti

$$\int \psi_m^* \Omega \psi_n d\tau = \int \{ \psi_m \Omega \}^* \psi_n d\tau. \quad (1.27)$$

### 1.14. Diracin bra–ket-merkintätapa

Merkitään

$$\langle m | \Omega | n \rangle = \int \psi_m^* \Omega \psi_n d\tau, \quad (1.28)$$

ja

$$\langle m | n \rangle = \int \psi_m^* \psi_n d\tau = \delta_{mn}. \quad (1.29)$$

Tällöin ortogonormaalisuusehto voidaan kirjoittaa muotoon

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}. \quad (1.30)$$

Vielä on tapana merkitä  $\langle \Omega | n \rangle = \omega_n | n \rangle$  kun  $| n \rangle = \psi_n$ , ja edelleen  $\langle m | = \psi_m^*$ , joten  $\langle m | n \rangle = \langle m | m \rangle^*$ .

**Esim. 1.3.** Totea, että operaattorit  $x$  ja  $p_x$  ovat hermiittisiä.

### 1.15. Hermiittisten operaattoreiden ominaisuuksia

Hermiittisyysehto bra–ket-merkinnöillä on

$$\langle m | \Omega | n \rangle = \langle n | \Omega | m \rangle^*. \quad (1.31)$$

**Ominaisuus 1:** Hermiittisen operaattorin ominaisarvot ovat reaalisia.

**Ominaisuus 2:** Hermiittisen operaattorin ominaisfunktiot, jotka vastaavat eri ominaisarvoja ovat keskenään ortogonaalisia.

### Komplementaarisuus

**Ominaisuus 3:** Kahdella fysikaalisella suureella on samanaikaisesti tarkat arvot vain, jos niitä vastaavat operaattorit kommutoivat.

Mikäli suureita vastaavat operaattorit eivät kommutoi, sanotaan suureita **komplementäärisiksi**. Komplementääriset suureparit voidaan etsiä tutkimalla operaattoreiden kommutaattoreita, esim.  $[x, p_x] = i\hbar \neq 0$ .

## Heisenbergin epätarkkuusperiaate

Komplementääriset suureparit noudattavat ns. Heisenbergin epätarkkuusperiaatetta, esim.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2. \quad (1.32)$$

(Heisenberg, 1927)

### 1.16 Epätarkkuusperiaatteen yleinen muoto

Jos kaksi operaattoria A ja B eivät kommutoi, vaan

$$[A, B] = iC,$$

niin

$$\Delta A \Delta B \geq |C|/2, \quad (1.34)$$

missä

$$\Delta A = \{A^2 - \langle A \rangle^2\}^{1/2}. \quad (1.33)$$

### 1.17. Aaltopaketin epätarkkuus

**Esim. 1.5.** Tarkastele operaattoreiden  $x$  ja  $p_x$  epätarkkuusrelaatiota, kun hiukkanen on tilassa  $\psi = N \exp(-x^2/2\Gamma)$ .

### 1.18. Energian ja ajan välinen epätarkkuusrelaatio

Kvanttimekaniikassa ei ole operaattoria, joka vastaa aikaa. Siten aika ei ole mitattava fysikaalinen suure, vaan "klassillinen" parametri. Sen vuoksi aikaan (ja energiaan) ei voida liittää samanlaista epätarkkuusrelaatiota, kuin muihin komplementäärisiin suurepareihin.

Myöhemmin, kappaleessa 6.18, tarkastellaan viritettyjen tilojen elinajan  $\tau$  ja energian epätarkkuuden välistä relaatiota

$$\delta E \approx \hbar / 2\tau.$$

### Liikevakiot ja klassilliset liikeyhtälöt

Voidaan osoittaa, että

$$\frac{d}{dt} \langle \Omega \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \Omega] \rangle \quad (1.35)$$

ja  $\Omega$  sanotaan **liikevakioksi**, jos

$$\frac{d}{dt} \langle \Omega \rangle = 0.$$

Liikevakioa vastaava operaattori siis kommutoi Hamiltonin operaattorin kanssa.

On helppo osoittaa, että

$$[H, p_x] = -\frac{\hbar}{i} \frac{dV}{dx} \quad (1.36)$$

ja yhtälön (1.35) perusteella

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, p_x] \rangle = -\left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle, \quad (1.37)$$

joten

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \langle F \rangle. \quad (1.38)$$

Tämä on **Newtonin II laki**. Samoin voidaan osoittaa, että

$$m \frac{d}{dt} \langle x \rangle = \langle p_x \rangle. \quad (1.39)$$

Nämä kaksi relaatiota ovat ns. **Ehrenfestin teoreema**.

## Matriiseista kvanttimekaniikassa

Kvanttimekaniikan operaattorit ja niiden kommutaatiorelaatiot voidaan kuvata myös matriiseilla, samoin kuin differentiaali-operaattoreillakin.

### 1.19. Matriisielementit

Kahden matriisin  $A$  ja  $B$  tulo  $C = AB$  on matriisielementtien avulla ilmaistuna

$$C_{rc} = \sum_s A_{rs} B_{sc}. \quad (1.40)$$

Ja siis yleisesti  $AB \neq BA$ .

Edellä esiintyneet integraalit  $\langle ml|\Omega|n\rangle$  voidaan koota matriiseiksi  $\Omega$ , joiden matriisielementit ovat  $\Omega_{mn} = \langle ml|\Omega|n\rangle$ . Siten esim.

$$\langle r|C|c\rangle = \sum_s \langle r|A|s\rangle \langle s|B|c\rangle = \langle r|AB|c\rangle, \quad (1.41)$$

koska  $C = AB$ . Siksi tavallaan

$$\sum_s |s\rangle \langle s| = 1. \quad (1.42)$$

Tätä sanotaan **täydellisyyssrelaatioksi** (completeness, closure), koska ortogonaaliset funktiot  $|s\rangle$  virittävät koko tarkasteltavan funktioavaruuden.

Mikä tahansa funktio  $|\psi\rangle$  tässä avaruudessa voidaan kirjoittaa kehittämänä

$$|\psi\rangle = \sum_s c_s |s\rangle.$$

Kertomalla tämä vasemmalta funktiolla  $\langle r|$ , saadaan

$$\langle r|\psi\rangle = c_r$$

ja siten

$$|\psi\rangle = \sum_r \langle r|\psi\rangle |r\rangle.$$

### 1.20 Hamiltonin operaattorin diagonalisointi

Tarkastellaan vielä S-yhtälöä  $H\psi = E\psi$  **matriisiyhtälönä**. Sijoitetaan tähän

$$\psi = \sum_n c_n |n\rangle,$$

jolloin saadaan

$$\left( H \sum_n c_n |n\rangle \right) = \sum_n c_n H |n\rangle = E \sum_n c_n |n\rangle.$$

Kerrotaan tämä vasemmalta bra-vektorilla  $\langle m|$ , jolloin

$$\sum_n c_n \langle m|H|n\rangle = E \sum_n c_n \langle m|n\rangle = E c_m,$$

ja kun samaistetaan  $\langle m|H|n\rangle = H_{mn}$ , saadaan

$$\sum_n H_{mn} c_n = E c_m, \quad (1.43)$$

Mikäli löydetään sellainen funktiojoukko  $\{|n\rangle\}$ , että  $H_{mn} = 0$ , jos  $m \neq n$  eli H-matriisi on **diagonaalinen**, niin yhtälöstä (1.43) seuraa

$$H_{mn} c_m = E c_m. \quad (1.44)$$

Ominaisarvot ovat siis Hamiltonin matriisin diagonaalelementtejä ja  $|m\rangle$  ovat niitä vastaavia ominaisfunktioita. Tämän vuoksi Schrödingerin yhtälön ratkaisemista sanotaan usein Hamiltonin matriisin **diagonalisoimiseksi**.

**Esim. "1.7"** 2x2-matriisin diagonalisointi.

## Schrödingerin yhtälö ja etenevät aallot

Vaikka Schrödingerin yhtälö voidaankin vain postuloida kvanttimekaniikkaan, voidaan sitä myös "perustella" aalto–hiukkasdualismin perusteella.

### 1.21 Valoaallon eteneminen

Geometrisessa optiikassa valoallot etenevät suoraviivaisesti ns. Fermat'n periaatteen mukaisesti: **valonsäde kulkee tietä, jonka optinen matka on lyhin.**

Fysikaalisessa optiikassa tämä voidaan selittää Huygensin periaatteen ja **interferenssin** avulla: **lähekkäiset valoallot interferoivat konstruktivisesti siellä missä optinen matka saa ääriarvonsa.**

### 1.22. Hiukkasten eteneminen

Klassillisessa mekaniikassa hiukkaset etenevät Newtonin liikeyhtälöiden mukaisesti. Ne voidaan kuitenkin johtaa ns. **Hamiltonin periaatteesta**, joka on analoginen Fermat'n periaatteen kanssa.

### 1.23. Hiukkasten eteneminen aaltona

Jos hiukkaseen liitetään (aallon) amplitudi samoin kuin valoon fysikaalisessa optiikassa ja sovelletaan sitten Hamiltonin periaatetta, saadaan ajasta riippuva Schrödingerin aaltoyhtälö. Siten **Schrödingerin aaltoyhtälö voidaan johtaa aineaaltohypoteesista lähtien.**

Alkeishiukkasten, esim. elektronien, spin ei ole johdettavissa näistä oletuksista vaan se on postuloitava kokeellisten havaintojen selittämiseksi.

Schrödingerin aaltoyhtälön suorassa yleistämisessä suhteellisuusteoreettiseksi on ongelmana se, että aika- ja paikkakoordinaattien "rooli" on erilainen: yhtälössä paikan suhteen esiintyy 2. kertaluvun derivaattoja, mutta ajan suhteen vain 1. kertaluvun derivaatta. Schrödingerin aaltoyhtälö

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(x) \Psi$$

onkin itseasiassa diffuusioyhtälön

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f \quad (1.52)$$

kaltainen.

## 2. Suoraviivainen liike ja harmonien oskillaattori

Tarkastellaan seuraavassa lyhyesti ensin aaltofunktion ja Schrödingerin aaltoyhtälön yleisiä ominaisuuksia ja sitten etenevää liikettä ja vibraatiota yhdessä dimensiossa (x-akselilla).

### "Hyvinkäyttäytyvät" aaltofunktiot

Aaltofunktio täytyy voida **normittaa**

$$\int \Psi^* \Psi \, d\tau = 1 \quad (2.1)$$

ja sen täytyy olla **yksiarvoinen** todennäköisyystulkinnan vuoksi, sen täytyy olla **jatkuva** ja **kahdesti derivoituva** eikä se saa olla ääretön äärellisellä alueella.

### Aaltoyhtälön ominaisuuksia

Schrödingerin aaltoyhtälöstä

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V-E)\psi \quad (2.2)$$

voidaan päätellä aaltofunktion kaarevuus.

#### 2.1. Aaltofunktion kaarevuus

### 2.2.–2.3. Kvalitatiiviset ratkaisut ja kvantittuminen

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.

### 2.4. Tunneloituminen

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

### Etenevä liike

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (2.3)$$

ja S-yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E \psi, \quad (2.4)$$

jonka ratkaisu on

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (2.5)$$

missä  $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$ ,

tai vaihtoehtoisesti

$$\psi(x) = C \cos(kx) + D \sin(kx). \quad (2.6)$$

## 2.5. Energia ja liikemäärä

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

$$p = \hbar k . \quad (2.7a)$$

Yhtälössä (2.6) sin- tai cos-funktion aallonpituudelle pätee  $k\lambda = 2\pi$ , josta voidaan kirjoittaa **aaltovektorin**  $k$  itseisarvolle

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} . \quad (2.7b)$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön (2.7a) seuraa de Broglien relaatio

$$p = h/\lambda . \quad (2.8)$$

Huomaa, että vapaan hiukkasen **energia ei ole kvantittunut!**

## 2.6. Etenevä liike

Tilassa  $\psi$  olevan hiukkasen jonkin fysikaalisen suureen arvo saadaan operoimalla tilan aaltofunktioon ko. suuretta vastaavalla operaattorilla (**ominaisarvoyhtälö**).

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

$$\hat{p} \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (A e^{ikx}) = \frac{\hbar}{i} ik A e^{ikx} = \hbar k \psi \quad (2.9)$$

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

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

ja positiivisen  $x$ -akselin suuntaan etenevälle **aaltopakettile**

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

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

## Harmoninen oskillaattori

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

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 , \quad (2.39)$$

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

Hamiltonin operaattori on nyt

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \quad (2.40)$$

ja S-yhtälö on

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi = E \psi , \quad (2.41)$$

jonka **ominaisarvot** (energiat) ovat

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega ; v = 0, 1, 2, \dots , \quad (2.42)$$

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

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

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

Tämä on helppo todeta sijoittamalla aaltofunktiot yhtälöön (2.41) !

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

Yksi-dimensioisen harmonisen oskillaattorin aaltofunktioiden yleinen muoto on

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2}, \quad (2.43)$$

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 (2.44)  
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

$$\underline{2 \bar{T} = s \bar{V}}. \quad (2.45)$$

Viriaaliteoreema pätee myös klassillisesti.

Esim. harmoniselle oskillaattorille  $s = 2 \Rightarrow$

Coulombin potentiaalille  $s = -1 \Rightarrow$

# 3. Pyörimisliike ja vetyatomi

## 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.

### 3.1. Hamiltonin operaattori ja Schrödingerin yhtälö

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (3.1)$$

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} \quad (3.3)$$

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

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \Phi \quad (3.4)$$

Tämän ratkaisut ovat

$$\Phi(\phi) = A e^{im_\ell\phi} + B e^{-im_\ell\phi}, \quad (3.5)$$

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

Esim. Hiukkanen "äärettömän syvässä pyöreässä kaivossa" kuvataan aaltofunktiolla, joka separoituu siten, että toinen tekijöistä on (3.5) ja toinen kuvaa radiaaliliikettä.

**Reunaehtona** aaltofunktiolle (3.5) 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

$$E = m_\ell^2 \frac{\hbar^2}{2I} \quad (3.6)$$

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

### 3.2. Impulssimomentti (liikemäärämomentti)

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

$$J_z = x p_y - y p_x \quad (3.8)$$

ja sitä vastaavaksi operaattoriksi tulee

$$J_z = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.9)$$

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

$$\underline{J_z} \Phi_A = A \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} e^{im_\ell\phi} = m_\ell \hbar A e^{im_\ell\phi} = \underline{m_\ell \hbar} \Phi_A \quad (3.10)$$



### 3.10. Aaltofunktion muoto

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

Aaltofunktiot  $\Phi_A$  ja  $\Phi_B$  ovat ortonormaaleja ja normitusvakio on

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

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

### 3.4. Klassillinen raja

## Pyörimisliike pallon pinnalla

### 3.5. Aaltoyhtälö ja -funktio

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 . \quad (3.16)$$

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

$$x = r \sin \theta \cos \phi , \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad \text{ja} \quad z = r \cos \theta , \quad (3.17)$$

jolloin

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 , \quad (3.18)$$

missä (3.19)

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

on Laplacen operaattorin kulmaosa, ns. [Legendren operaattori](#).

Kun radiaaliliikettä (säteen suuntaista) ei tarkastella, tulee Hamiltonin operaattori muotoon

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \Lambda^2 \quad (3.20)$$

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

$$\Lambda^2 \psi = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi . \quad (3.21)$$

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

$$\Lambda^2 Y_{\ell m_\ell} = -\ell(\ell+1) Y_{\ell m_\ell} , \quad (3.22)$$

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

### 3.6. Hiukkasen impulssimomentti

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

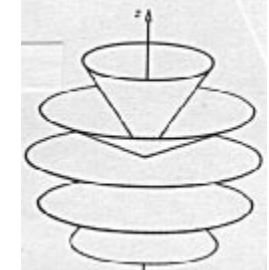
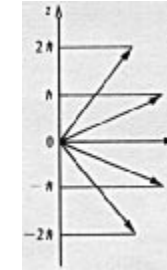
$$J = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (3.25)$$

eli myös impulssimomentti on kvantittunut. Suure  $\ell$  onkin impulssimomenttikvanttiluku.

Palloharmoniset funktiot ovat myös operaattorin  $\ell_z$  ominaisfunktioita

$$\ell_z Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = m_\ell \hbar Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi), \quad (3.26)$$

missä  $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$ .



Sen sijaan palloharmoniset funktiot eivät ole operaattoreiden  $\ell_x$  ja  $\ell_y$  ominaisfunktioita.

### 3.7. Palloharmonisten funktioiden graafinen esittäminen

Vertaamalla yhtälöitä (3.21) ja (3.22) nähdään kvantittuminen

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1); \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (3.24)$$

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

### 3.8. Jäykkä roottori

Kahden hiukkasen  $m_1$  ja  $m_2$  liikkessa vapaasti

$$H = -\hbar^2/2m_1 \nabla_1^2 - \hbar^2/2m_2 \nabla_2^2, \quad (3.27)$$

joka voidaan separoida massakeskipisteen (CM) ja suhteellisen liikkeen vastaaviin osiin. Tällöin

$$1/m_1 \nabla_1^2 + 1/m_2 \nabla_2^2 = 1/m \nabla_{CM}^2 + 1/\mu \nabla^2, \quad (3.28)$$

missä  $m = m_1 + m_2$  ja

$$1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2. \quad (3.29)$$

Suure  $\mu$  on ns. **redusoitu massa**.

Schrödingerin yhtälöksi saadaan nyt

$$-\hbar^2/2m \nabla_{CM}^2 \Psi - \hbar^2/2\mu \nabla^2 \Psi = E_{tot} \Psi \quad (3.30)$$

joka voidaan separoida yritteellä  $\Psi = \psi_{CM} \psi$  yhtälöiksi

$$\begin{aligned} -\hbar^2/2m \nabla_{CM}^2 \Psi &= E_{CM} \Psi \\ -\hbar^2/2\mu \nabla^2 \Psi &= E \Psi \end{aligned} \quad (3.31)$$

missä  $E_{tot} = E_{CM} + E$ . Edellinen yhtälöistä on vapaan hiukkasen S-yhtälö, jonka ratkaisut ovat tasoaaltoja (2.5), (2.6) tai 3-ulotteisina  $\psi_{CM}(\mathbf{R}) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ .

Jälkimmäinen yhtälöistä yksinkertaistuu muotoon

$$-\hbar^2/2\mu r^2 \Lambda^2 \Psi = E \Psi \quad (3.32)$$

kun otetaan huomioon se, että  $r = |\mathbf{r}| = \text{vakio}$ , jolloin  $\nabla^2 \rightarrow \Lambda^2/r^2$  yhtälön (3.18) mukaan. Kun nyt merkitään

$$I = \mu r^2 \quad (3.33)$$

saadaan tästä yhtälö (3.21), jonka ratkaisut ovat palloharmoniset funktiot ja energiatilat

$$E_{J M_J} = J(J+1) \hbar^2 / 2I \quad (3.34)$$

### Liike Coulombin keskeiskentässä

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).

### 3.9. Vetyatomin Schrödingerin yhtälö

Elektronin Hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \quad (3.35-36)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E \psi \quad (3.37)$$

eli

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \psi + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi + \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} \psi = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \psi. \quad (3.38)$$

### 3.10. Radiaali- ja rotaatioliikkeiden separointi

Nyt voidaan "pyörimisliike" ja radiaali liike separoida yritteellä

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi), \quad (3.39)$$

joka sijoitetaan yllä olevaan S-yhtälöön. Koska  $\Lambda^2 Y = -\ell(\ell+1) Y$  (3.22) 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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2P}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) P = E P, \quad (3.40)$$

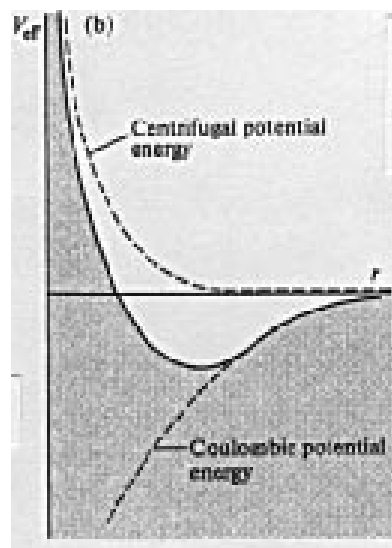
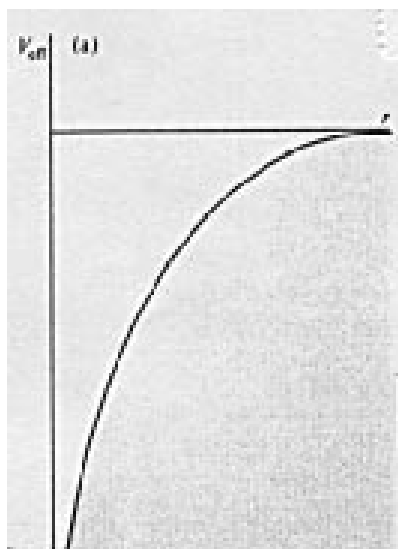
missä

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (3.41)$$

on ns. efektiivinen potentiaali.

### 3.11. Radiaalinen Schrödingerin yhtälö

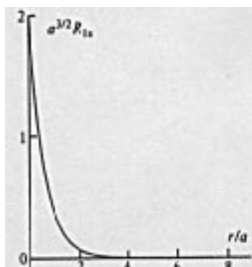
Radiaalista "liikettä" voidaan tarkastella yksiulotteisena efektiivisessä potentiaalissa. Efektiivisen potentiaalın toinen termi on "keskipakoispotentiaali".



Kun  $\ell = 0$  (ns. s-tila), on S-yhtälön (3.40) 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  $r \rightarrow 0$ .

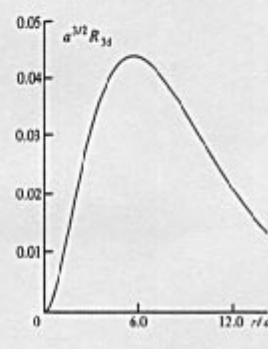
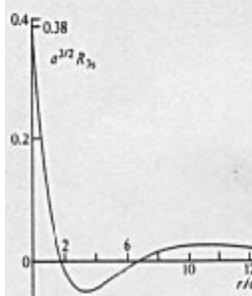
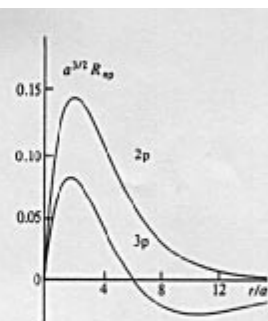
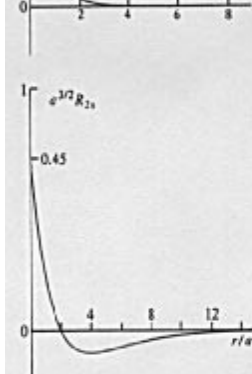
Vetyatomin aaltofunktiot voidaan esittää ns. Laguerren liittofunktioiden avulla.



Mittayksikkönä viereisissä kuvissa on ns. **Bohrin säde**

$$a_0 = (4\pi\epsilon_0\hbar^2)/(m_e e^2), \quad (3.43)$$

joka on Bohrin atomimallin elektronin radan säde.



Vetyatomien tilojen energiat ovat

$$E_n = -\frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}; \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.44)$$

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

### 3.13. Atomiorbitaalit

Vetyatomien 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	$(0, 1, \dots, n-1)$
degeneraatio		1	3	5	7	$(2\ell+1)$
$n =$	1	1s				
	2	2s	2p			
	3	3s	3p	3d		
	4	4s	4p	4d	4f	

Vetyatomien tilat ovat  $n^2$ -kertaisesti degeneroituneita ja jos elektronin spin otetaan huomioon, niin  $2n^2$ -kertaisesti.  $(2\ell+1)$ -degeneraatio on symmetriasta aiheutuvaa, 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 reaalinen 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.

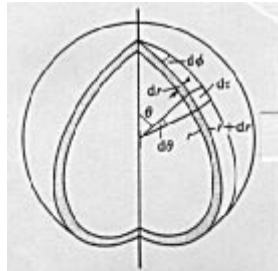


Fig. 4.16. The volume element in spherical polar coordinates.

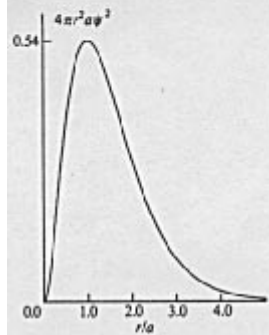


Fig. 4.17. The radial distribution function for the hydrogen 1s-orbital.

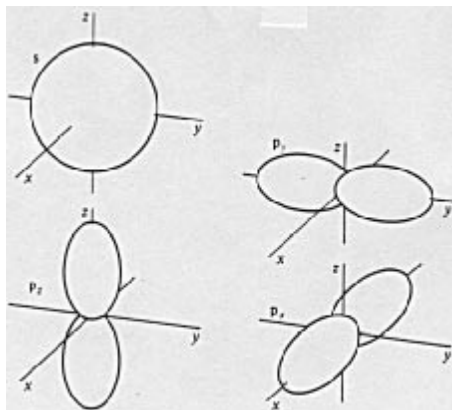


Fig. 4.21. Boundary surfaces of s- and p-orbitals.

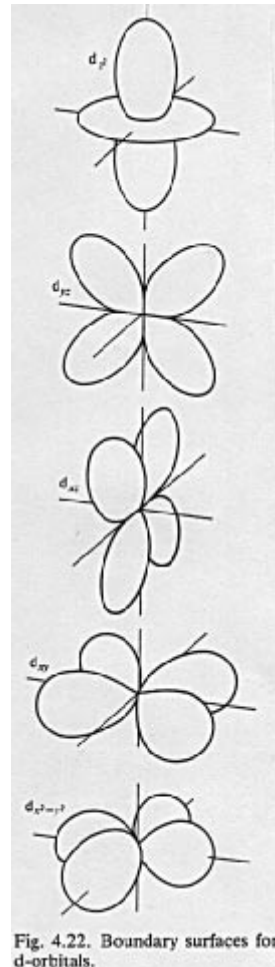


Fig. 4.22. Boundary surfaces for d-orbitals.

**Esim.** Vetyatomin perustilan aaltofunktio on  $\psi(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$ , missä  $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ .

- a) Missä on elektronin todennäköisin paikka?
- b) Mikä on todennäköisyys löytää elektroni tilavuudesta  $1 \text{ fm}^3$ , kun (i)  $r = 0$  ja (ii)  $r = a_0$  ?
- c) Mikä on todennäköisyys löytää elektroni  $a_0$  - säteisestä pallosta ytimen ympäriltä?