

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

Kvanttiteoriaa ja suhteellisuusteoriaa voidaan kutsua ns. *moderniksi fysiikaksi*.

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

0.1 Mustan kappaleen säteily

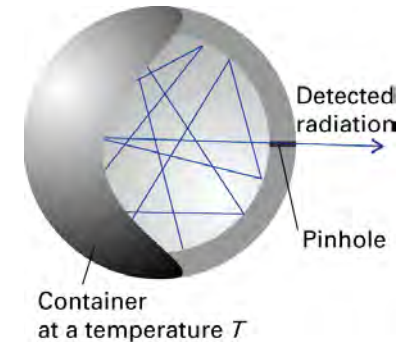
Musta kappale (black body):

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

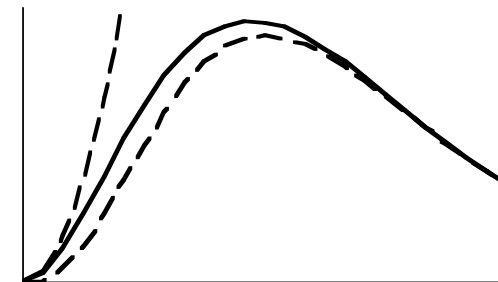
$$M = \sigma T^4, \quad (0.1)$$

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

Esim. 1 cm² pinta-ala emittoi 1000 K lämpötilassa tehon 6 W.



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



Wienin siirtymälaki jakautuman maksimille on

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

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

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

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

Planckin kvanttihypoteesi:

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

$$dU = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right) d\nu, \quad (0.5)$$

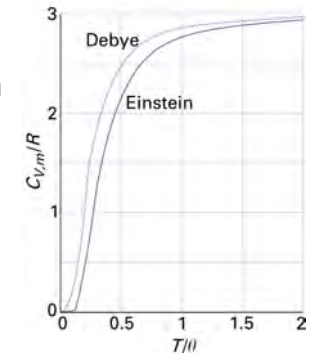
$$[U] = \text{J/m}^3$$

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

0.2 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 materiaan värähtelevien atomien ja sähkömagneettisen kentän tuottavien värähtelijöiden kanssa, "**kvantitti**" värähtelevien atomien energiat ja sai kokeellisiin tuloksiin sopivan teorian kiinteille aineille myös alhaisissa lämpötiloissa.



0.3 Valosähköinen ilmiö

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

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - \phi. \quad (0.7)$$

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 lepomassa on nolla, tulisi niillä olla **liikemäärä**

$$p = h\nu / c. \quad (0.9)$$

Vuonna 1923 Compton teki kokeita käyttäen Röntgen-säteitä ja osoitti näin olevan.

0.4 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

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (0.11)$$

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**.

0.5 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

$$\lambda = h / p. \quad (0.14)$$

Davisson ja Germer saivat aikaan 1925 diffraktion elektroneilla ja he totesivat myös yhtälön (0.14) 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, että **kyse ei ole mittaussvaikeuksista, 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 (eli observaabeleita) vastaavat operaattorit**. Tavallisesti voidaan ilman sekaannuksen vaaraa käyttää sekä suu-reille että operaattoreille samoja merkintöjä, esim. Ω .

1.1. Lineaariset operaattorit

Operaattori Ω on *lineaarinen operaattori*, jos kaikille kyseeseen tuleville funktioille f ja g on voimassa

$$\Omega (af+bg) = a\Omega f + b\Omega g, \quad (1.1)$$

missä a ja b ovat vakioita.

1.2. Ominaisfunktiot ja ominaisarvot

Funktio f on *operaattorin* Ω *ominaisfunktio* (eigenfunction) jos

$$\Omega f = \omega f \quad (1.2)$$

ja tällöin ω on funktiota f vastaava *ominaisarvo* (eigenvalue).

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

$$g = \sum_n c_n f_n. \quad (1.3)$$

Tällaista kehittelmää voidaan käyttää esim. silloin, kun tarvitaan Ωg lauseke. Jos operaattorin ominaisarvot ja -funktiot tunnetaan, niin

$$\Omega g = \Omega \sum_n c_n f_n = \sum_n c_n \Omega f_n = \sum_n c_n \omega_n f_n. \quad (1.4)$$

Jos useat ominaisfunktiot vastaavat samaa ominaisarvoa ω , sanotaan, että tila ω 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

$$\sum_i c_i g_i = 0. \quad (1.7)$$

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

1.3. 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

$$x \rightarrow x \quad \text{ja} \quad p_x \rightarrow -i\hbar \partial/\partial x. \quad (1.8)$$

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

$$x \rightarrow i\hbar \partial/\partial p_x \quad \text{ja} \quad p_x \rightarrow p_x. \quad (1.9)$$

Muunkinlaisia esityksiä voidaan valita.

1.4. Kommutoivat operaattorit

Operaattoreille A ja B on yleisesti voimassa $AB \neq BA$. Tällöin sanotaan, että operaattorit eivät kommutoi. Operaattoreiden sanotaan kommutoivan, jos niiden *kommutaattori*

$$[A, B] = AB - BA \quad (1.10)$$

häviää.

Esim. 1.3. Kommutaattori $[x, p_x]$ paikkaesityksessä.

1.5. Operaattoreiden konstruointi

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

$$T = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (1.11a)$$

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

(1.11b)

Potentiaalienergia on taas tavallisesti vain paikan funktio. Siten esim. elektronin potentiaalienergiaoperaattori ytimen sähköstaattisessa kentässä on yksinkertaisesti

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \quad (1.12)$$

missä r on elektronin etäisyys ytimeistä.

Kokonaisenergiaa eli Hamiltonin funktiota

$$H = T + V \quad (1.13)$$

vastaava operaattori saadaan kahden yllä määritellyn operaattorin summana

(1.14)

(1.15)

1.6. Funktioiden "skalaaritulo" ja normitus

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

$$I = \int f^* \Omega g \, d\tau, \quad (1.16)$$

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

Funktioiden pelkkää skalaarituloa

$$S = \int f^* g \, d\tau \quad (1.17)$$

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

$$\int f^* f \, d\tau = 1 \quad \text{ja} \quad \int g^* g \, d\tau = 1, \quad (1.18)$$

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

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

$$\int g_n^* g_m \, d\tau = \delta_{nm}, \quad (1.19)$$

missä δ_{nm} on *Kroneckerin deltafunktio*.

1.7. Diracin bra–ket-merkintätapa

Merkitään

$$\langle m | \Omega | n \rangle = \int \psi_m^* \Omega \psi_n \, d\tau, \quad (1.20)$$

ja

$$\langle m | n \rangle = \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau = \delta_{mn}. \quad (1.21)$$

Tällöin ortonormaalisuusehto voidaan kirjoittaa muotoon

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}. \quad (1.22)$$

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

Matriiseista kvanttimekaniikassa

Kvanttimekaniikan operaattorit ja niiden kommutaatiorelaatiot voidaan kuvata myös matriiseilla, samoin kuin differentiaalioperaattoreillakin.

Kahden matriisin \mathbf{A} ja \mathbf{B} tulo $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$ on matriisielementtien avulla ilmaistuna

$$C_{rc} = \sum_s A_{rs} B_{sc}.$$

Ja siis yleisesti $\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$.

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

$$\langle r | C | c \rangle = \sum_s \langle r | A | s \rangle \langle s | B | c \rangle = \langle r | A B | c \rangle, \quad (1.24)$$

koska $C = AB$. Siksi tavallaan

$$\sum_s |s\rangle \langle s| = 1. \quad (1.25)$$

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

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

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

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

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

ja siten

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

Hamiltonin operaattorin diagonalisointi

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

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

jolloin saadaan

$$H \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n c_n H |n\rangle = E \sum_n c_n |n\rangle.$$

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

$$H_{nn} c_n = E c_n. \quad (1.44)$$

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

Esim. 1.10 2×2-matriisin diagonalisointi.

Esim. 1.4. Normita funktio $f_n = N \sin(n\pi x/L)$ välillä $0 < x < L$.
Tarkastele myös funktioiden f_n ortogonaalisuutta.

1.8. Hermiittiset operaattorit

Operaattori Ω on hermiittinen, jos

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

kaikille aaltofunktioille ψ_m ja ψ_n . Vaihtoehtoisesti

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

Esim. 1.5. Totea, että operaattorit x ja p_x ovat hermiittisiä.

Hermitisyysehto bra–ket-merkinnöillä on

$$\langle m | \Omega | n \rangle = \langle n | \Omega | m \rangle^*. \quad (1.26c)$$

Ominaisuus 1: Hermiittisen operaattorin ominaisarvot ovat reaalisia.

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

Siis:

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

Kvanttimekaniikan postulaatit

1.9. Tila ja aaltofunktio

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

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

1.10. Suureet ja operaattorit

Postulaatti 2: Havaittavia suureita vastaavat hermiittiset 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. (1.27)

1.11. Mittaustulokset

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

Operaattorin Ω odotusarvo tilassa ψ on

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \psi^* \Omega \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}, \quad (1.28a)$$

ja jos ψ on normitettu

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \Omega \psi d\tau. \quad (1.28b)$$

Oletetaan tästä eteenpäin, että ψ on normitettu.

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

$$\langle \Omega \rangle = \quad (1.29)$$

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

$$\langle \Omega \rangle = \quad (1.30)$$

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

Postulaatti 3': Kun ψ on operaattorin Ω ominaisfunktio, vastaava ominaisarvo ω saadaan vastaavan fysikaalisen suureen mittaustulokseksi. Jos taas ψ ei ole operaattorin Ω ominaisfunktio, saadaan mittaustulokseksi jokin operaattorin ominaisarvoista ω_n todennäköisyydellä $|c_n|^2$.

1.12. Aaltofunktion tulkinta

Bornin tulkinta:

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

Funktio ψ on *todennäköisyysamplitudi* ja $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ on *todennäköisyystiheys*. Jotta todennäköisyystiheys voidaan määrittellä, on aaltofunktion oltava normitettavissa.

1.13. Aaltofunktio ja sen yhtälö

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = T\Psi + V\Psi \quad (1.33)$$

Tämä on Schrödingerin yhtälö (1926), jossa $H = T + V$ on kokonaisenergiaa vastaava Hamiltonin operaattori (1.10). Yksidimensioisessa tapauksessa (x -akselilla) ja ulkoisessa potentiaalissa $V(x)$ m -massaisen hiukkasen *Schrödingerin yhtälö* tulee muotoon

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi \quad (1.34)$$

1.14. Schrödingerin yhtälön separoiminen

Schrödingerin yhtälö voidaan separoida ns. muuttujien erottamisella käyttäen yritettä

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \theta(t), \quad (1.35)$$

jos $V \neq V(t)$.

Tällöin saadaan

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

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (1.36a)$$

ja

$$i\hbar \frac{d\theta}{dt} = E \theta. \quad (1.36b)$$

Jäkimmäisen yhtälön ratkaisu on

$$\theta(t) = C e^{-iEt/\hbar} \quad (1.37)$$

ja jos edellisen yhtälön ratkaisu on "seisova aalto" $\psi(x)$, tulee yhtälön (1.34) ratkaisuksi

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.38)$$

Yhtälö (1.36a) 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" ψ ovat *stationääristen tilojen* aaltofunktioita. Stationääristen tilojen aikariippuvuus on yhtälön (1.38) mukaan kompleksisen vaihetekijän $\exp(-iEt/\hbar)$ modulaatio, mutta todennäköisyystiheys

$$\Psi^* \Psi = \psi^* \psi \quad (1.41)$$

ei riipu ajasta. Siitä seuraa nimitys "stationäärinen".

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

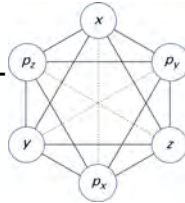
$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Komplementaarisuus ja aikaevoluutio

1.15 Komplementaariset ja yhtäaikaiset suureet

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. $[x, p_x] = i\hbar \neq 0$.



1.16. Epätarkkuusperiaate

Komplementääriset suureparit noudattavat ns. Heisenbergin epätarkkuusperiaatetta, esim.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2. \quad (1.42)$$

(Heisenberg, 1927) Yleinen muoto:

Jos kaksi operaattoria A ja B eivät kommutoi, vaan

$$[A, B] = i C, \quad (1.43a)$$

niin

$$\Delta A \Delta B \geq |C|/2,$$

missä

$$\Delta A = \{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2\}^{1/2}. \quad (1.43b)$$

1.17. Epätarkkuusperiaatteen seurauksia

Esim. 1.8. Tarkastele operaattoreiden x ja p_x epätarkkuusrelaatiota, kun hiukkanen on tilassa $\psi = N \exp(-x^2/2\sigma)$.

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 τ ja energian epätarkkuuden välistä relaatiota

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

1.19. Aikaevoluutio ja säilymislaicit

Voidaan osoittaa, että

$$\frac{d}{dt} \langle \Omega \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \Omega] \rangle \quad (1.44)$$

ja Ω sanotaan *liikevakioksi*, jos

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

Liikevakiota vastaava operaattori siis kommutoi Hamiltonin operaattorin kanssa.

On helppo osoittaa, että

$$[H, p_x] = -\frac{\hbar}{i} \frac{dV}{dx} \quad (1.45)$$

ja yhtälön (1.44) perusteella

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, p_x] \rangle = -\left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle, \quad (1.46a)$$

joten

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \langle F \rangle. \quad (1.46b)$$

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

$$m \frac{d}{dt} \langle x \rangle = \langle p_x \rangle. \quad (1.47)$$

Nämä kaksi relaatiota ovat ns. *Ehrenfestin teoreema*.

2. Suoraviivainen liike ja harmoninen oskillaattori

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

2.1. "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.

2.2. Aaltofunktion ominaisuuksia

Schrödingerin aaltoyhtälöstä

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

voidaan päätellä aaltofunktion kaarevuus.

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 ja osittain kantafunktioiden mukana.

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

Etenevä liike

Vapaan hiukkasen ($V(x) = 0$) 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

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

2.3. 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!**

2.4. Etenevä liike

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

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

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

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).

2.5. Virtatiheys (Flux density)

2.4. Aaltopaketit

Täydellinen ajasta riippuva aaltofunktio liikemäärän

ominaistilalle on $\Psi_k(x,t) = A e^{ikx} e^{-iEt/\hbar}$ (2.12)

ja positiivisen x -akselin suuntaan etenevälle **aaltopaketille**

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(k) \Psi_k(x,t) dk , \quad (2.13)$$

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

2.7.–2.13. Kvalitatiiviset ratkaisut ja kvantittuminen

2.14. Harmonien 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

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 , \quad (2.37)$$

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

Hamiltonin operaattori on nyt

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \quad (2.38)$$

ja S-yhtälö on

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi = E \psi , \quad (2.39)$$

jonka **ominaisarvot** (energiat) ovat

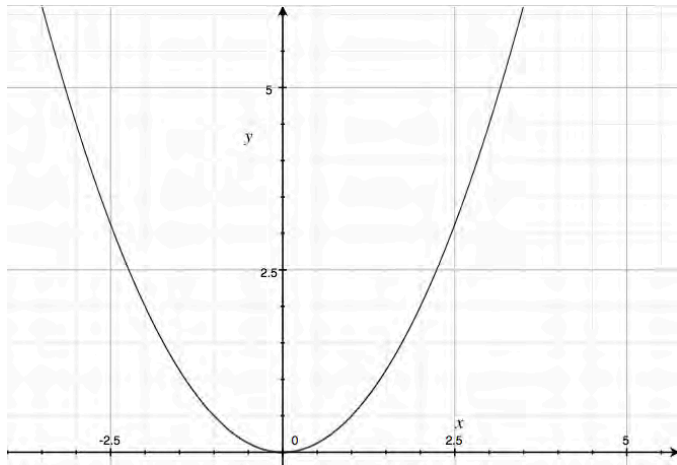
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega ; \quad v = 0, 2, 3, \dots \quad (2.40)$$

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

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= N_0 e^{-y^2/2} & \text{ja} \\ \psi_1(x) &= N_1 2y e^{-y^2/2} , & \text{missä } y = (m\omega/\hbar)^{1/2} x. \end{aligned}$$

Tämä on helppo todeta sijoittamalla aaltofunktiot yhtälöön (2.39).

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



Yksidimensioisen harmonisen oskillaattorin aaltofunktioiden yleinen muoto on $\psi_\nu(x) = N_\nu H_\nu(y) e^{-y^2/2}$, (2.41a)

missä $H_\nu(y)$ ovat **Hermiten polynomeja**, joille

$$H_0(y) = 1,$$

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

Kaikki harmonisen oskillaattorin aaltofunktiot ovat **ortogonaalisia**.

Kun normitusvakio on $N_\nu = \left(\frac{1}{2^\nu \nu! \pi^{1/2}}\right)^{-1/2}$ (2.41b)

ovat aaltofunktiot (2.41a) **ortonormaaleja**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_\nu^*(x) \psi_\tau(x) dx = \delta_{\nu\tau}.$$

2.15. Harmonisen oskillaattorin ominaisuuksia

(2.42)

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

$$2 \langle T \rangle = s \langle V \rangle. \quad (2.43)$$

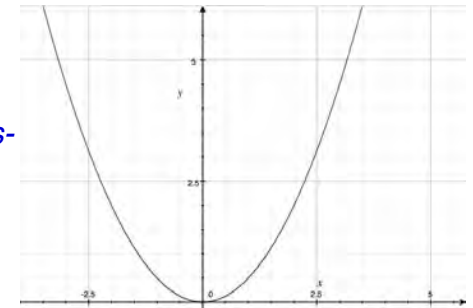
Viriaaliteoreema pätee myös klassillisesti.

Esim. harmoniselle oskillaattorille $s = 2 \Rightarrow$

Coulombin potentiaalille $s = -1 \Rightarrow$

2.16. Klassinen raja

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



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 (lisäehdolla $r^2 = x^2 + y^2$ 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. Liikemäärämomentti (impulssimomentti)

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

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

ja sitä vastaavaksi operaattoriksi tulee

$$\ell_z = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (3.9-10)$$

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

$$\underline{\ell_z \Phi_A} = A \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} e^{im_\ell\phi} = m_\ell \hbar A e^{im_\ell\phi} = \underline{m_\ell \hbar \Phi_A} \quad (3.11)$$

3.3. Aaltofunktion muoto

Siten Φ_A vastaa liikemäärämomentin arvoa $m_l \hbar$ ja siis pyörimistä. Samoin Φ_B vastaa liikemäärämomentin arvoa $-m_l \hbar$ eli pyörimistä vastakkaiseen suuntaan.

Aaltofunktiot Φ_A ja Φ_B ovat ortonormaaleja ja normitusvakio on

$$A = B = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}. \quad (3.12)$$

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

3.4. Klassillinen raja

3.5. Pyörimisliike ympyrän sisällä (2D)

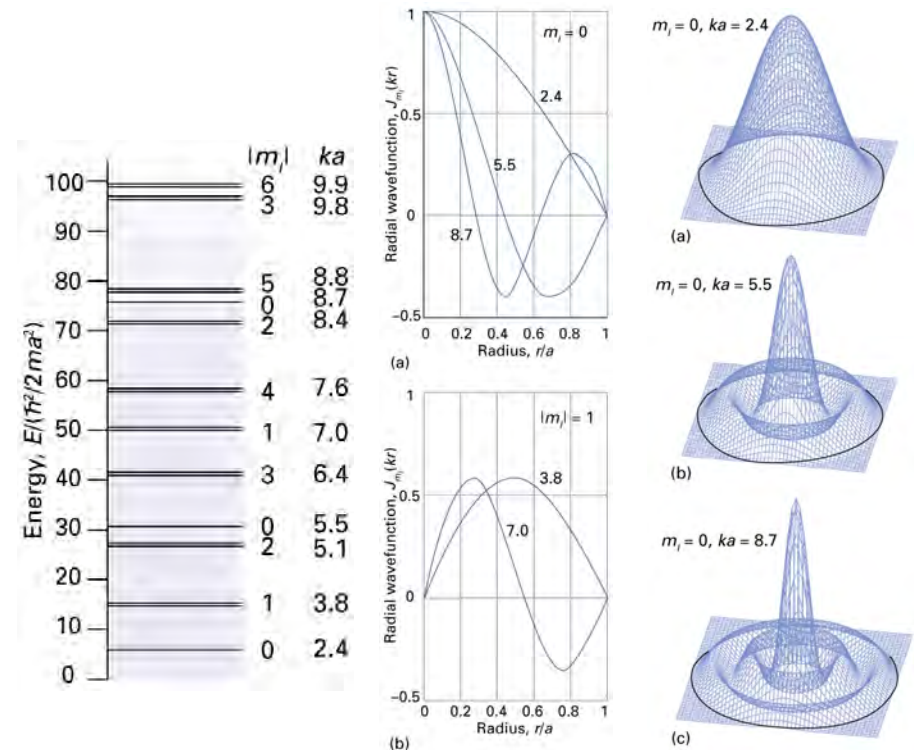
Radiaali- ja kulmaosien separointi $\psi = R \Phi$ johtaa kulmaosan liikeyhtälöihin (3.4) ja (3.6)

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \Phi. \quad E = m_l^2 \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (3.21)$$

Radiaaliosan yhtälöksi tulee Besselin yhtälö

$$(3.23)$$

jonka ratkaisut ovat Besselin funktioita.



Pyörimisliike pallon pinnalla

3.6. Aaltoyhtälö ja -funktio

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (3.26)$$

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

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad \text{ja} \quad z = r \cos \theta, \quad (3.27)$$

jolloin

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2, \quad (3.28)$$

missä (3.29)

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (3.34)$$

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

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \Lambda^2 \quad (3.30)$$

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

$$\Lambda^2 \psi = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi. \quad (3.31)$$

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

$$\Lambda^2 Y_{\ell m_\ell} = -\ell(\ell+1) Y_{\ell m_\ell}, \quad (3.33)$$

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

TABLE 3.1
Some Spherical Harmonics

Symbol	Polar	Cartesian	Normalization Constant
Y_{00}	1	1	$\frac{1}{2}(1/\pi)^{1/2}$
Y_{10}	$\cos \theta$	z/r	$\frac{1}{2}(3/\pi)^{1/2}$
$Y_{1\pm 1}$	$\mp (\sin \theta) e^{\pm i\phi}$	$\mp (x \pm iy)/r$	$\frac{1}{2}(3/2\pi)^{1/2}$
Y_{20}	$(3 \cos^2 \theta - 1)$	$(3z^2 - r^2)/r^2$	$\frac{1}{4}(5/\pi)^{1/2}$
$Y_{2\pm 1}$	$\mp (\sin \theta)(\cos \theta) e^{\pm i\phi}$	$\mp z(x \pm iy)/r^2$	$\frac{1}{2}(15/2\pi)^{1/2}$
$Y_{2\pm 2}$	$(\sin^2 \theta) e^{\pm 2i\phi}$	$(x \pm iy)^2/r^2$	$\frac{1}{4}(15/2\pi)^{1/2}$
Y_{30}	$(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	$z(5z^2 - 3r^2)/r^3$	$\frac{1}{4}(7/\pi)^{1/2}$
$Y_{3\pm 1}$	$\mp \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$	$\mp (x \pm iy)(5z^2 - r^2)/r^3$	$\frac{1}{8}(21/\pi)^{1/2}$
$Y_{3\pm 2}$	$(\sin^2 \theta)(\cos \theta) e^{\pm 2i\phi}$	$z(x \pm iy)^2/r^3$	$\frac{1}{4}(105/2\pi)^{1/2}$
$Y_{3\pm 3}$	$\mp (\sin^3 \theta) e^{\pm 3i\phi}$	$\mp (x \pm iy)^3/r^3$	$\frac{1}{8}(35/\pi)^{1/2}$

Douglas, Bodie E. and Hollingsworth, Charles A. *Symmetry in Bonding and Spectra - An Introduction* (Orlando, Florida: Academic Press, Inc., 1985), p. 88.

Vertaamalla yhtälöitä (3.21) ja (3.22) nähdään kvantittuminen

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1); \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (3.35)$$

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

3.7. Hiukkasen liikemäärämomenti

Vertaamalla tätä klassiseen rotaatioenergiaan $\ell^2 / 2I$ voidaan kirjoittaa

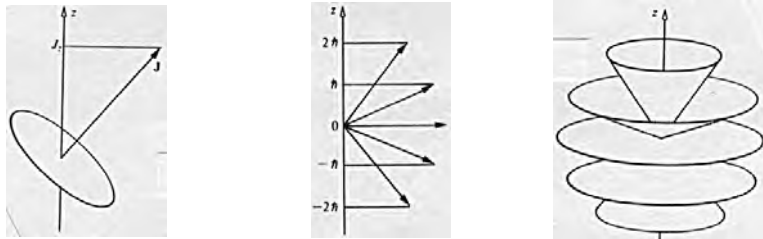
$$\ell \rightarrow \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)} \quad (3.36)$$

eli myös liikemäärämomenti on kvantittunut. Suure ℓ onkin liikemäärämomenttikvanttiluku. Huom! ℓ eri merkitykset!

Palloharmoniset funktiot ovat myös operaattorin ℓ_z ominaisfunktioita

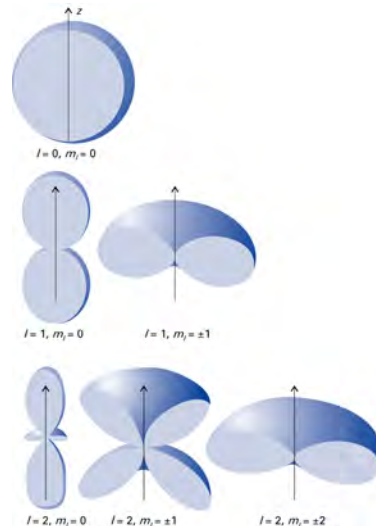
$$\ell_z Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = m_\ell \hbar Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi), \quad (3.37)$$

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



Sen sijaan palloharmoniset funktiot eivät ole operaattoreiden ℓ_x ja ℓ_y ominaisfunktioita.

3.8. Palloharmonisten funktioiden graafinen esittäminen



3.9. Jäykkä roottori

Kahden hiukkasen m_1 ja m_2 liikkeessa vapaasti

$$H = -\hbar^2/2m_1 \nabla_1^2 - \hbar^2/2m_2 \nabla_2^2, \quad (3.39)$$

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

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

missä $m = m_1 + m_2$ ja

$$1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2. \quad (3.40)$$

Suure μ on ns. *reduoitu massa*.

Schrödingerin yhtälöksi saadaan nyt

$$-\hbar^2/2m \nabla_{CM}^2 \Psi - \hbar^2/2\mu \nabla^2 \Psi = E_{tot} \Psi \quad (3.41)$$

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

$$\begin{aligned} -\hbar^2/2m \nabla_{CM}^2 \psi_{CM} &= E_{CM} \psi_{CM} \\ -\hbar^2/2\mu \nabla^2 \psi &= E \psi \end{aligned} \quad (3.42)$$

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

$$-\hbar^2/2\mu r^2 \Lambda^2 \psi = E \psi \quad (3.43)$$

kun otetaan huomioon se, että $r = |\mathbf{r}| = \text{vakio}$, jolloin $\nabla^2 \rightarrow \Lambda^2/r^2$ yhtälön (3.28) mukaan. Kun nyt merkitään

$$I = \mu r^2$$

saadaan tästä yhtälö (3.31), jonka ratkaisut ovat palloharmoniset funktiot ja energiatilat

$$E_{JM} = J(J+1) \hbar^2 / 2I \quad (3.44)$$

3.10. Hiukkanen pallossa,

esim. elektroni pallosymmetrisessä nanokuopassa

Pallosymmetrisessä tapauksessa hiukkasen aaltofunktion radiaali- ja kulmaosat separoituvat kuten kappaleessa 3.9 osoitettiin. Kulmaosa määrää "orbitaalin" liikemäärämomentin (impulssimomentin) ℓ , joka on kvantittunut

$$\ell^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1),$$

missä $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$
s, p, d, f, ...

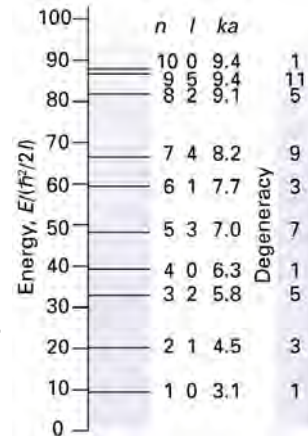
Äärettömän syvässä pallokuopassa hiukkasen energian ominaisarvot ovat

$$E_{n\ell} = \hbar^2 \chi_{n\ell}^2 / 2ma^2,$$

missä $\chi_{n\ell}$ ovat Besselin pallofunktioiden juuria.

Taulukko 3.3. Besselin pallofunktioiden juuria

n =	1	2	3
$\ell = 0$	π	2π	3π
1	4.5	7.7	10.9
2	5.8	9.1	.
3	7.0	.	.
4	8.2	.	.
5	9.4	.	.



Tässä (ja yleisesti 3-ulotteisessa) tapauksessa pallokuopan syvyyden on oltava

$$U_0 \geq \pi^2 \hbar^2 / 8ma^2,$$

jotta se sitoisi ainakin yhden hiukkasen.

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).

3.11. Vetyatomin Schrödingerin yhtälö

Elektronin Hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \quad (3.52)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E \psi \quad (3.53)$$

eli

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \psi + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi + \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} \psi = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \psi. \quad (3.54)$$

3.12. Radiaali- ja rotaatioliikkeiden separointi

Nyt voidaan "pyörimisliike" ja radiaaliliike separoida yritteellä

$$\Delta^2 Y = -\ell(\ell+1) Y(\theta, \phi), \quad (3.55)$$

joka sijoitetaan yllä olevaan S-yhtälöön. Koska

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

saadaan

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R Y - \frac{1}{r^2} \ell(\ell+1) R Y + \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} R Y = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} R Y. \quad (3.56)$$

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

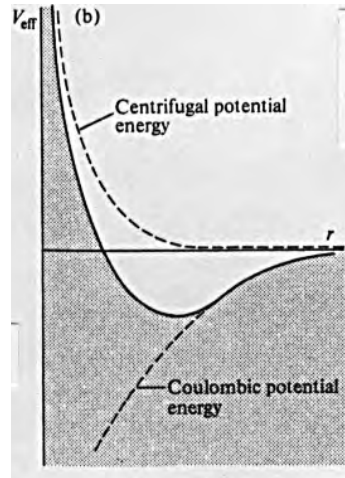
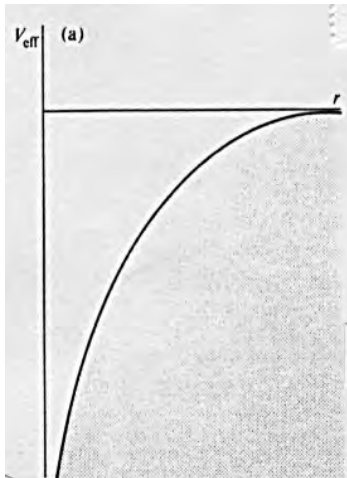
missä
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) u = E u, \quad (3.58)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1) \hbar^2}{2\mu r^2} \quad (3.59)$$

on ns. efektiivinen potentiaali.

3.13. Radiaalinen Schrödingerin yhtälö

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



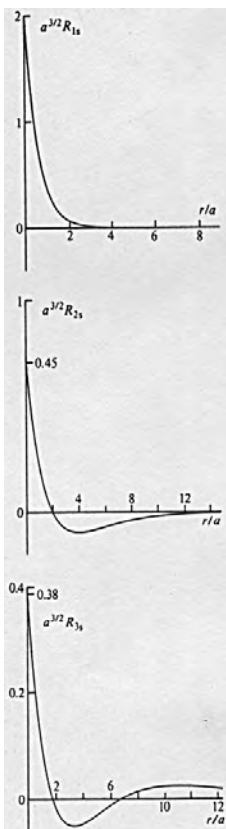
Kun $\ell = 0$ (ns. s-tila), on S-yhtälön (3.40) ratkaisu muotoa $u \sim Ar + Br^2$, kun $r \rightarrow 0$ ja silloin $R = u/r \rightarrow A$, eli elektronin todennäköisyystiheys ytimessä on $A^2 \neq 0$.

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

Vetyatomin aaltofunktiot voidaan esittää ns. Laguerren liittofunktioiden avulla.

TABLE 3.2 Radial functions for hydrogen

$n = 1$	$l = 0$	$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}$
$n = 2$	$l = 0$	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
	$l = 1$	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$
$n = 3$	$l = 0$	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3a_0^3}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
	$l = 1$	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) e^{-r/3a_0}$
	$l = 2$	$R_{32} = \frac{4}{8\sqrt{30a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$



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

$$a_0 = (4\pi\epsilon_0\hbar^2)/(m_e e^2), \quad (3.65)$$

joka on Bohrin atomimallin elektronin radan säde.

Vetyatomien tilojen energiat ovat

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}; n = 1, 2, \dots \quad (3.66)$$

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

3.14. Todennäköisyystiheys ja radiaalinen jakautumafunktio

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

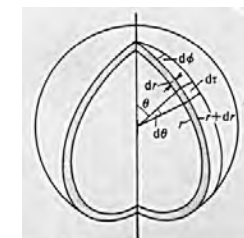


Fig. 4.16. The volume element in spherical polar coordinates.

3.15. 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
degeneraatio	1	3	5	7
$n = 1$	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4d	4f

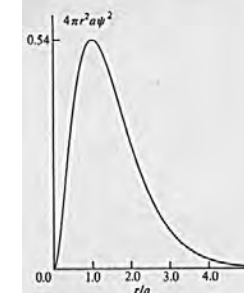


Fig. 4.17. The radial distribution function for the hydrogen 1s-orbital.

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

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

$p_x = (p_{+1} + p_{-1})/\sqrt{2}$
 $p_y = i(p_{+1} - p_{-1})/\sqrt{2}$,
 ks. kuvat ja taulukko seuraavalla sivulla.

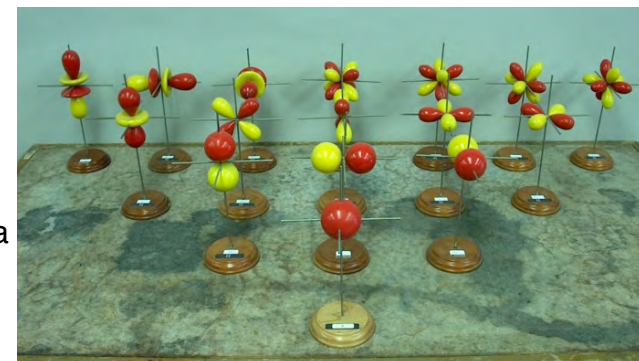


TABLE 4.1
Angular Factors of Conventional Atomic Orbitals

Symbol	Polar	Cartesian	Normalizing factor
s	1	1	$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2}$
p_x	$\sin \theta \cos \phi$	x/r	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}$
p_y	$\sin \theta \sin \phi$	y/r	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}$
p_z	$\cos \theta$	z/r	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}$
d_{z^2}	$(3 \cos^2 \theta - 1)$	$(3z^2 - r^2)/r^2$ $(2z^2 - x^2 - y^2)/r^2$	$\frac{1}{4}\left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2}$
d_{xz}	$\sin \theta \cos \theta \cos \phi$	xz/r^2	$\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}$
d_{yz}	$\sin \theta \cos \theta \sin \phi$	yz/r^2	$\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}$
$d_{x^2-y^2}$	$\sin^2 \theta \cos 2\phi$	$(x^2 - y^2)/r^2$	$\frac{1}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}$
d_{xy}	$\sin^2 \theta \sin 2\phi$	xy/r^2	$\frac{1}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}$
f_{z^3}	$(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	$z(5z^2 - 3r^2)/r^3$ $[2z^3 - 3z(x^2 + y^2)]/r^3$	$\frac{1}{4}\left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2}$
f_{xz^3}	$(5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cos \phi$	$x(5z^2 - r^2)/r^3$ $[4xz^2 - x(x^2 + y^2)]/r^3$	$\frac{1}{8}\left(\frac{42}{\pi}\right)^{1/2}$
f_{yz^3}	$(5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \sin \phi$	$y(5z^2 - r^2)/r^3$ $[4yz^2 - y(x^2 + y^2)]/r^3$	$\frac{1}{8}\left(\frac{42}{\pi}\right)^{1/2}$
f_{xyz}	$\sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$	xyz/r^3	$\frac{1}{4}\left(\frac{105}{\pi}\right)^{1/2}$
$f_{z(x^2-y^2)}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$	$z(x^2 - y^2)/r^3$	$\frac{1}{4}\left(\frac{105}{\pi}\right)^{1/2}$
$f_{x(x^2-3y^2)}$	$\sin^3 \theta \cos 3\phi$	$x(x^2 - 3y^2)/r^3$	$\frac{1}{8}\left(\frac{70}{\pi}\right)^{1/2}$
$f_{y(3x^2-3y^2)}$	$\sin^3 \theta \sin 3\phi$	$y(3x^2 - y^2)/r^3$	$\frac{1}{8}\left(\frac{70}{\pi}\right)^{1/2}$

Douglas, Bodie E. and Hollingsworth, Charles A. *Symmetry in Bonding and Spectra - An Introduction* (Orlando, Florida: Academic Press, Inc., 1985) p. 123.

$$p_x = (p_{+1} + p_{-1})/\sqrt{2}$$

$$p_y = i(p_{+1} - p_{-1})/\sqrt{2}$$

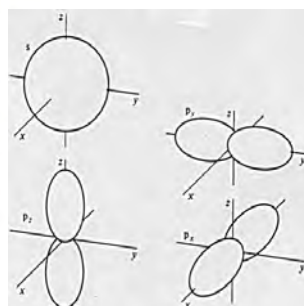


Fig. 4.21. Boundary surfaces of s- and p-orbitals.

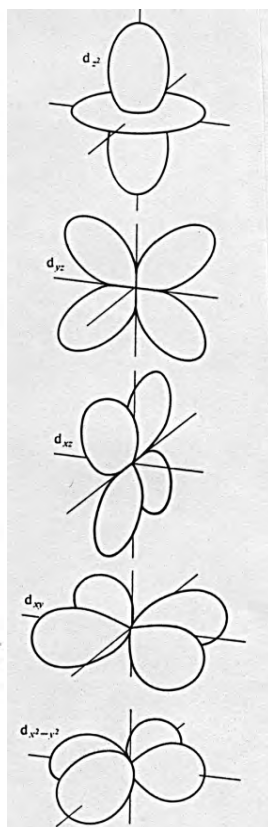


Fig. 4.22. Boundary surfaces for d-orbitals.

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

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

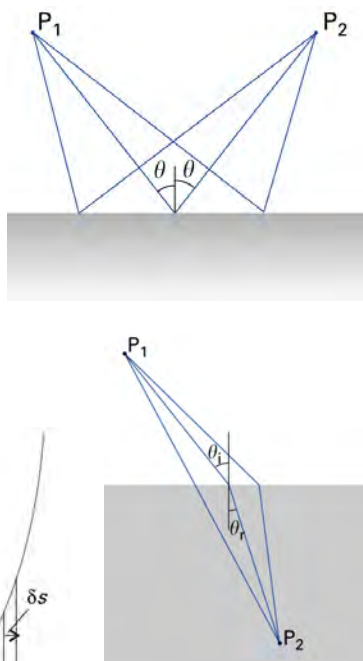
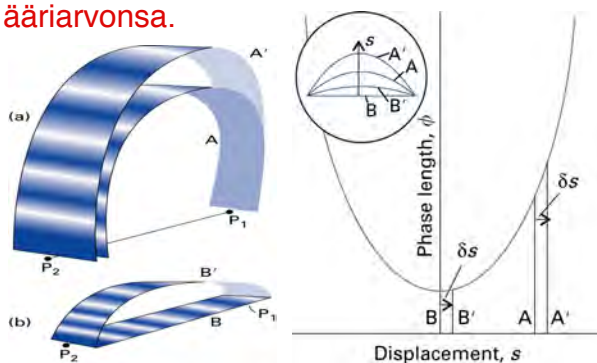
Schrödingerin yhtälö ja etenevät aallot

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

1.22 Valoaallon eteneminen

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

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



1.23. Hiukkasten eteneminen

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

1.24. Hiukkasten eteneminen aaltolina

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.