

FYS-6300 MOLEKYyliEN JA NANO- RAKENTEIDEN KVANTTITEORIA

FYS-6306 QUANTUM THEORY OF
MOLECULES AND NANOSTRUCTURES

Laajuus: 6 op

Luentoja: 48 h

**Laskuharjoituksia ja
demonstraatioita:** 12 x 2 h

Luennoija: Tapio Rantala, prof.
SG219, puh. +358-40-543-3506
Etunimi.Sukunimi@tut.fi
<http://www.tut.fi/~trantala/opetus/>
--> FYS6300 ...

Laskuharjoitukset: Hossein Gholizade, SG312
hossein.gholizadehkalkhoran@tut.fi
<http://>

Aika ja paikka: ti 10 – 12 SG312 (Lu)
ke 10 – 12 SG312 (Lu)
to 10 – 12 SG312 (Harj)

Oppikirja: P.W. Atkins and R.S. Friedman:
Molecular Quantum Mechanics
(5. painos); ja S.V. Gaponenko:
*Optical Properties of Semiconductor
Nanocrystals*, Cambridge Studies in
Modern Optics

Luentomoniste: Luentomateriaali vuodelta 2013:
<http://www.tut.fi/~trantala/opetus>

Perustiedot: Basics in physics or chemistry

Tentit: 9.12.15 (sekä 11.2.16 ja 7.4.16)

AIKATAULU sl. 2015

	VIKKO	Luento	Harjoitus	Huom!
I Elokuu	35	ti 1 – 2		
		ke 3 – 4	to	
	36	ti 5 – 6		
		ke 7 – 8	to 1	
Syyskuu	37	ti 9 – 10		
		ke 11 – 12	to 2	
	38	ti 13 – 14		
		ke 15 – 16	to 3	
	39	ti 17 – 18		
		ke 19 – 20	to 4	
I	40	ti 21 – 22		
		ke 23 – 24	to 5	
	41	ti		
		ke	to 6	
Lokakuu	42			Tentti- viikko
	43	ti 25 – 26		
		ke 27 – 28	to	
I	44	ti 29 – 30		
		ke 31 – 32	to 7	
	45	ti 33 – 34		
		ke 35 – 36	to 8	
Marraskuu	46	ti 37 – 38		
		ke 39 – 40	to 9	
	47	ti 41 – 42		
		ke 43 – 44	to 10	
	48	ti 45 – 46		
		ke 47 – 48	to 11	
Joulukuu	49	ti		
		ke	to 12	
	50			Tentti- viikko
		ke Tentti 9.12.		
	51			Tentti-

SISÄLTÖ

Johdantoa	1
0.1 Mustan kappaleen säteily	2
0.2 Kiinteiden aineiden ominaislämpö	4
0.3 Valosähköinen ilmiö	4
ja Compton ilmiö	5
0.4 Atomien spektrit	5
0.5 Aineen aaltoluonne	6
ja Epätarkkuusperiaate	6
1. Kvanttimekaniikan perusteet	7
Kvanttimekaniikan operaattorit	7
1.1. Lineaariset operaattorit	7
1.2. Ominaisfunktiot ja ominaisarvot	7
1.3. Esityksistä	9
1.4. Kommutoivat operaattorit	9
1.5. Operaattoreiden konstruointi	10
1.6. Funktioiden "skalaaritulo" ja normitus	11
1.7. Diracin bra–ket-merkintätapa	11
1.8. Hermiittiset operaattorit	13
Kvanttimekaniikan postulaatit	13
1.9. Tila ja aaltofunktio	15
1.10. Suureet ja operaattorit	15
1.11. Mittaustulokset	15
1.12. Aaltofunktion tulkinta	16
1.13. Aaltofunktio ja sen yhtälö	17
1.14. Schrödingerin yhtälön separoiminen	17
Komplementaarisuus ja aikaevoluutio	18
1.15. Komplementaariset ja yhtäaikaiset suureet	19
1.16. Epätarkkuusperiaate	19
1.17. Epätarkkuusperiaatteen seurauksia	19
1.18. Energian ja ajan välinen epätarkkuusrelaatio	20
1.19. Aikaevoluutio ja säilymislait	20
Matriiseista kvanttimekaniikassa	21
1.20. Matriisielementit	21
1.21. Hamiltonin operaattorin diagonalisointi	22

Schrödingerin yhtälö ja etenevät aallot	23
1.22. Valoaallon eteneminen	23
1.23. Hiukkasten eteneminen	23
1.24. Hiukkasten eteneminen aaltolina	24

2. Suoraviivainen liike ja harmonien oskillaattori	25
"Hyvinkäyttäytyvät" aaltofunktiot	25
Aaltoyhtälön ominaisuuksia	25
2.1. Aaltofunktion kaarevuus	25
2.2.–2.3. Kvalitatiiviset ratkaisut ja kvantittuminen	26
2.4. Tunneloituminen	26
Etenevä liike	26
2.5. Energia ja liikemäärä	27
2.6. Etenevä liike	27
Harmoninen oskillaattori	28

3. Pyörimisliike ja vetyatomi	31
Pyörimisliike ympyräradalla tai kiinteän akselin ympäri	31
3.1. Hamiltonin operaattori ja Schrödingerin yhtälö	31
3.2. Liikemäärämomentti (impulssimomentti)	32
3.3. Aaltofunktion muoto	33
3.4. Klassillinen raja	33
Pyörimisliike pallon pinnalla	34
3.5. Aaltoyhtälö ja -funktio	34
3.6. Hiukkasen liikemäärämomentti	36
3.7. Palloharmonisten funktioiden graafinen esittäminen	36
3.8. Jäykkä roottori	37
Liike Coulombin keskeiskentässä	38
3.9. Vetyatomin Schrödingerin yhtälö	38
3.10. Radiaali- ja rotaatioliikkeiden separointi	38
3.11. Radiaalinen Schrödingerin yhtälö	39
3.12. Todennäköisyystiheys ja radiaalinen jakautumafunktio	42
3.13. Atomiorbitaalit	42
4. Liikemäärämomentti	45
Liikemäärämomenttioperaattorit	45
4.1. Operaattorit ja niiden kommutaatiorelaatiot	45

4.2. Liikemäärämomentsi"vektori"	47
4.3. Tikapuuoperaattorit	47
Sallitut tilat	47
4.4. Tikapuuoperaattoreilla "operointi"	48
4.5. Liikemäärämomentsioperaattoreiden ominaisarvot	48
4.6. Operaattoreiden matriisielementit	49
4.7. Liikemäärämomentsioperaattorin ominaisfunktiot	50
4.8. Spin	51
Liikemäärämomentsien kytkeytyminen	52
4.9. Kytkeytymätön ja kytkeytynyt tila	52
4.10. Kokonaisliikemäärämomentsin sallitut arvot	53
4.11. Kytkeytymisen vektorimalli	54
4.12. Clebsh–Gordan kertoimet	56
4.13. Usean liikemäärämomentsin kytkeytyminen	58
5. Ryhmäteoria	59
Symmetria	60
5.1. Symmetriaoperaatiot	60
5.2. Molekyylien luokittelu	62
Ryhmäteoria ja matriisit	65
5.3. Ryhmä	65
5.4. Ryhmän kertotaulu	65
5.5. Matriisiesitykset	66
5.6. Matriisiesityksen ominaisuuksia	69
5.7. Esitysten karakteri	71
5.8. Karakterit ja luokat	71
5.9. Redusoitumattomat esitykset	72
5.10. Ortogonaalisuusteoreemat	73
Redusoidut esitykset	74
5.11. Esitysten redusointi	74
5.12. Symmetria-adaptoituneet kannat	76
Orbitaalien symmetriasta	74
5.13. Atomaaristen p-orbitaalien symmetriaominaisuudet	78
5.14. Suora-tulokanta ja atomaariset d-orbitaalit	79
5.15. Suora-tuloryhmä	80
5.16. Integraalien symmetriaominaisuuksista	81
5.17. Symmetria ja degeneraatio	83
Rotaatioryhmät	83
5.18. Rotaatio-operaattorit	83
5.19. Pallon pisteryhmä	84

6. Häiriöteoriaa ja variaatioteoreema	85
Ajastariippumaton häiriöteoria	85
6.1. Kahden tason häiriöteoria	85
6.2. Usean tason häiriöteoria	88
6.3. Ensimmäisen kertaluvun energitermi	89
6.4. Ensimmäisen kertaluvun korjaus aaltofunktioon	89
6.5. Toisen kertaluvun energitermi	90
6.6. Käytännön näkökohtia	90
6.7. Toisen kertaluvun energitermin approksimointia	90
6.8. Degeneroituneiden tilojen häiriöteoria	91
Variaatioteoria	93
6.9. Variaatioteoreema	93
6.10. Rayleigh-Ritz variaatiomenetelmä	95
Hellmann–Feynman teoreema	96
Ajastariippuva häiriöteoria	97
6.11. Kahden tason ajastariippuva häiriöteoria	97
6.12. Rabin oskillaatiot	99
6.13.–6.14. Yleinen ajasta riippuva häiriöteoria	100
6.15.–6.16. Fermin kultainen sääntö	101
6.17. Einsteinin transiitodennäköisyydet (A ja B)	102
6.18. Tilojen elinajat ja spektriviivojen leveys	103
7. Atomien rakenne ja spektrit	105
Vetyatomien spektri	105
7.1. Transiitot ja transiioenergiat	106
7.2. Valintasäännöt	107
7.3. Elektronin rata- ja spinimpulssimomentit	109
7.4. Spin–ratakytkentä	110
7.5. Spektrin hienorakenne	111
7.6. Spektritermit	111
7.7. Alkalimetalliatomien spektrit	113
Heliumin rakenne	113
7.8. Heliumatomi	113
7.9. Heliumatomin viritetyt tilat	115
7.10. Heliumin spektri	118
7.11. Paulin periaate	119
Monielektroniset atomit	122
7.12. Keskeiskenttä- ja orbitaaliapproksimaatio	122
7.13. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä	123
7.14. Slaterin atomiorbitaalit	124

7.15. Itseytyvät eli SCF–menetelmät	126
7.16. Monielektronisten atomein spektritermit	129
7.17. Hundin säännöt	129
7.18. LS- ja jj-kytkentä	130
Ulkoisen kentän vaikutus atomiin	130
9.19–20. Zeeman-ilmiö	130
9.21. Stark-ilmiö	131
8. Molekyylin rakenne	133
Born–Oppenheimer-approksimaatio	133
8.1. Born–Oppenheimer approksimaation perustelu	134
8.2. Vetymolekyyli-ioni	134
Molekyyliorbitaalimenetelmä	136
8.3. LCAO	136
8.4. Vetymolekyyli	140
8.5. Konfiguraatiovuorovaikutus	141
8.6. Kaksiatomiset molekyylit	145
8.7. Heteronukleaariset kaksiatomiset molekyylit	148
Moniatomiset molekyylit	148
8.8. Symmetriaan adaptoituneet kantafunktiot	149
8.9. Hückelin MO-menetelmä ja konjugoituneet π -elektronit	154
Kiteiden kaistarakenteen "syntyminen"	148
8.12. "Tight-binding"-approksimaatio	158
9. Elektronirakenteen laskeminen	159
"METHODS IN COMPUTATIONAL CHEMISTRY"	162
Hartree–Fock–SCF-menetelmä	163
9.1. Yksi-elektronikuva	163
9.2. Hartree–Fock-menetelmä	163
9.3. "Restricted" ja "unrestricted" Hartree–Fock	165
9.4. Roothaanin yhtälöt	165
9.5. STO- ja GTO-kantajoukot	167
9.6. Kantajoukon koko – riippuvuus ja suppeneminen ...	169
Elektroni – elektronikorrelaatio	170
9.7. "Configuration state function" (CSF)	170
9.8. Konfiguraatiovuorovaikutus (CI)	171
9.9. CI-kehityksen katkaiseminen	172
9.10. MCSCF ja MRCI	172
9.11. Møller–Plesset-häiriöteoria	173

Tiheysfunktionaaliteoria (DFT)	174
Local-density approximation (LDA)	176
"Evolution of Quantum Theory" and other	177

21. Kiteen elektronitiloista	179
21.1. Eräitä yksinkertaisia malleja	179
21.1.1. Elektroni yksidimensioisessa potentiaalikuopassa	179
21.1.2. Elektroni pallosymmetrisessä potentiaalikuopassa	180
21.1.3. Elektroni Coulombin potentiaalissa	182
21.1.4. Elektroni jaksollisessa potentiaalissa	182
21.2. Kolmidimensioisen kiteen elektronitilat	182
21.3. Kvasihiukkaset	183
21.4. Elektronit alhaisissa dimensioissa	184

22. Elektronitilat ideaalisessa nanokiteessä	185
22.1. Kiteestä klusteriin	185
22.1.1. "Weak confinement"	185
22.1.2. "Strong confinement"	186
22.2. Molekyylistä klusteriin	187
22.2.1. "puolijohdemolekyyli"	187
22.2.2. Puolijohdeklusterin elektroniset transitiot	188
22.3. Kokoluokat	189
About "self-assembly of nano-scale structures" and ...	190

KIRJALLISUUTTA

P.W. Atkins, R.S. Friedman:
Molecular Quantum Mechanics
(Oxford University Press, Oxford, New York, 5th ed. 2011)

M. Weissbluth:
Atoms and Molecules
(Academic Press, New York, 1983)

R.G. Parr and W. Yang:
Density-Functional Theory of Atoms and Molecules
(Oxford University Press, Oxford, New York, 1989)

T.T. Rantala:
*Local-Density Electronic Structure Calculations
on the Spectra and Reactivity of Metals*
Acta Univ. Ouluensis A 184 (1987)

Jean-Louis Calais:
Quantum Chemistry Workbook
(John Wiley & Sons, New York, 1994)

I. Lindgren och S. Svanberg:
Atomfysik
(Universitetsförlaget Uppsala, LiberTryck Stockholm, 1974)

A. Hinchliffe:
Computational Quantum Chemistry
(John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1989)

S.V. Gaponenko:
Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals
Cambridge Studies in Modern Optics
(Cambridge University Press, Cambridge, 1998)