PERUSTEET 1

Kvanttimekaniikka

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

1. HISTORIALLISTA TAUSTAA

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

1.1. Mustan kappaleen säteily

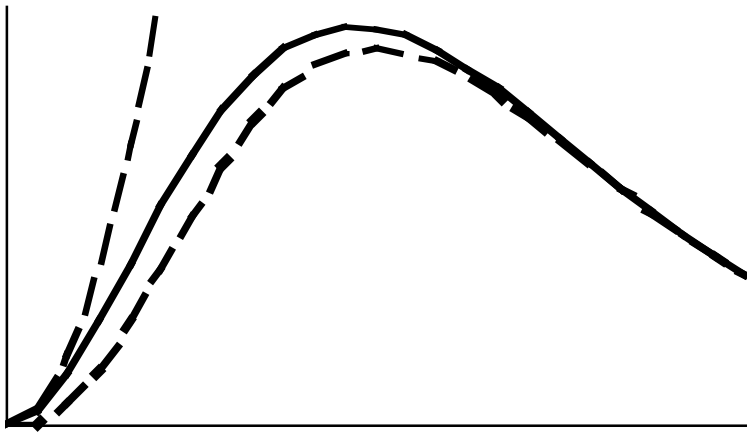
Musta kappale (black body):

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

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

missä $\sigma = 5.67\times10^{-8}$ $Wm^{-2}K^{-4}$

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



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

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

Planckin hypoteesi:

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

Planckin jakautumalaki mustan kappaleen säteilylle

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

$[U] = J/m^3$

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

1.2. Kiinteiden aineiden ominaislämpö

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

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

1.3. Valosähköinen ilmiö

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

$$1/2\ m\ v^2 = h\nu - \phi. \qquad (1.3.1)$$

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

1.4. Compton ilmiö

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

1.5. Atomien spektrit

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

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

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

Tältä pohjalta Bohr kehitti 1913 atomimallin kvantittamalla elektronien energiat atomissa.

1.6. Aineen aaltoluonne

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

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

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

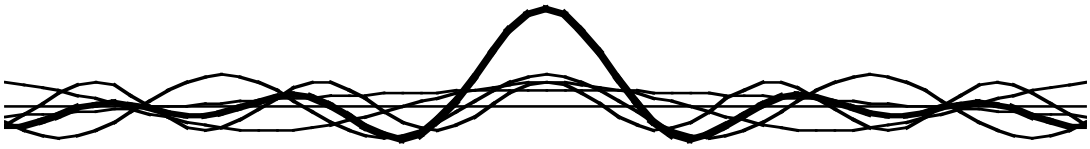
1.7. Epätarkkuusperiaate

Seurauksena aineen aalto–hiukkas-dualismista on ns. epätarkkuusperiaate (uncertainty principle, tai principle of indeterminacy, Heisenberg 1972), 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.

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

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



Liikemäärän ja paikan "epätarkkuuksille" pätee

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

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

2. SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖ

Scrödingerin yhtälö voidaan postuloida tai sitten "johtaa" joistakin sopivista postulaateista, esim. de Broglien aineaalto-hypoteesista tai epätarkkuusperiaatteesta (1.7.1). Epätarkkuusperiaatteesta seuraa mm., että klassillisen yhtälön $xp - px = 0$ sijaan onkin kirjoitettava

$$xp - px = i\backslash \qquad (2.1.5)$$

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

Valinta x on paikkakoordinaatti ja

$$p = \frac{\backslash}{i}\frac{d}{dx} \qquad (2.1.6)$$

toteuttaa yhtälön (2.1.5). Totea käyttäen funktiota ψ :

Kun hamiltonin funktioon (kokonaisenergia)

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

sijoitetaan (2.1.6) ja operoidaan funktioon Ψ saadaan ajasta riippumaton stationäärisen tilan (E = vakio) Schrödingerin yhtälö

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

joka on tapana kirjoittaa käyttäen Hamiltonin operaattoria

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

muotoon

$$H(x)\,\Psi(x) = E\,\Psi(x) \ . \qquad (2.1.11)$$

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

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

Kolmiulotteisessa avaruudessa Hamiltonin operaattori on

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

missä

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

Esim. Kirjoita Hamiltonin operaattori (a) vetyatomille ja (b) vetymolekyylille.

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

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

joka voidaan ratkaista ns. muuttujien erottamisella käyttäen yritettä

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

Tällöin saadaan

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

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

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

ja

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

Jäkimmäisen yhtälön ratkaisu on

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

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

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

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

$$\Psi^* \Psi = |\Psi|^2 = \left(\psi^*(x)\, e^{iEt/\Lambda}\right)\left(\psi(x)\, e^{-iEt/\Lambda}\right) = \psi^* \psi \qquad (2.3.9)$$

on ajasta riippumaton.

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

Esim. Vetyatomin perustilan aaltofunktio on

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

a) Missä on elektronin todennäköisin paikka?

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

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

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

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

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

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

Matriisimekaniikan formalismissa reunaehdot ja kvantittuminen tulevat implisiittisesti kantafunktioiden mukana.

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

3. SUORAVIIVAINEN LIIKE

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

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

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

ja S-yhtälö

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

jonka ratkaisu on

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

missä $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$,

tai vaihtoehtoisesti

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

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

$$\boxed{p = \hbar k \ .} \qquad (3.1.4)$$

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

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

Sijoittamalla tämä yhtälöön (3.1.4) seuraa de Broglien relaatio

$$p = h/\lambda \ .$$

Huomaa, että vapaan hiukkasen energia ei ole kvantittunut!

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

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

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

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

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

ja positiivisen x-akselin suuntaan etenevälle aaltopaketille

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

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

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

$$V(x) = \tfrac{1}{2}\, k\, x^2 \ , \qquad (3.5.1)$$

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

Hamiltonin operaattori on nyt

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

ja S-yhtälö on

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

jonka ominaisarvot (energiat) ovat

$$E_v = (v+\tfrac{1}{2})\, \hbar\omega \ \ ; \ v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \ , \qquad (3.5.4)$$

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

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

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

Tämä on helppo todeta sijoittamalla aaltofunktiot yhtälöön (3.5.3) !

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

Yksi-dimensioisen harmonisen oskillaattorin aaltofunktioiden yleinen muoto on

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

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

$$H_0(y) = 1,$$

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

Kaikki harmonisen oskillaattorin aaltofunktiot ovat ortogonaalisia.

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

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

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

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

$$2\,\overline{T} = s\,\overline{V}\ .$$

Viriaaliteoreema pätee myös klassillisesti.

Esim. harmoniselle oskillaattorille $s = 2$ =>

Coulombin potentiaalille $s = -1$ =>

4. PYÖRIMISLIIKE

4.1. Pyörimisliike ympyräradalla tai kiinteän akselin ympäri

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

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

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

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

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

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

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

Tämän ratkaisut ovat

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

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

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

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

$$A\, e^{im_\ell\phi} + B\, e^{-im_\ell\phi} = A\, e^{im_\ell\phi}\, e^{i2\pi m_\ell} + B\, e^{-im_\ell\phi}\, e^{-i2\pi m_\ell}$$

ja edelleen $e^{i2\pi m_\ell} = 1$ ja $m_\ell = 0, \pm1, \pm2, \ldots$.
Siten energia kvantittuu niin, että

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

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

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

$$J_z = x\, p_y - y\, p_x$$

ja sitä vastaavaksi operaattoriksi tulee

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

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

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

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

Aaltofunktiot Φ_A ja Φ_B ovat ortonormaaleja ja normitusvakio on

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

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

4.2. Pyörimisliike pallon pinnalla tai kappaleen painopisteen suhteen

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

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

Laplacen operaattori on nyt parasta kirjoittaa pallokoordinaateissa

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

jolloin

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

missä (4.2.4)

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

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

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

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

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

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

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

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

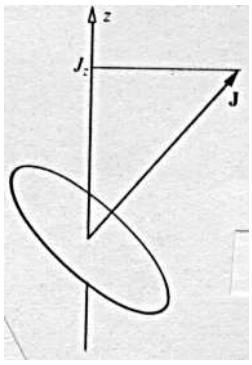
Vertaamalla yhtälöitä (4.2.6) ja (4.2.8) nähdään kvantittuminen

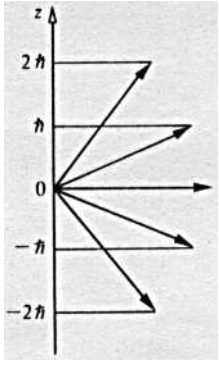
$$E = \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1)\ ;\ \ell = 0,\ 1,\ 2,\ ... \qquad (4.2.10)$$

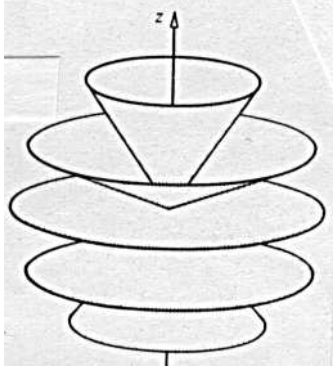
ja että jokainen energiataso on $(2\ell+1)$-kertaisesti degeneroitunut: $m_\ell = \ell,\ \ell-1,\ ...\ ,\ -\ell$.
Vertaamalla tätä klassiseen rotaatioenergiaan $J^2 / 2I$ voidaan kirjoittaa

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

eli myös impulssimomentti on kvantittunut. ℓ onkin impulssimomenttikvanttiluku.







4.3. Liike Coulombin keskeiskentässä: vetyatomi

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

Elektronin Hamiltonin operaattori on

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

missä redusoidun massan

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

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

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

eli

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

Nyt voidaan "pyörimisliike" ja radiaaliliike separoida yritteellä

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

joka sijoitetaan yllä olevaan S-yhtälöön. Koska $\Lambda^2 Y = -\ell(\ell+1)\,Y$ (4.2.8) saadaan

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

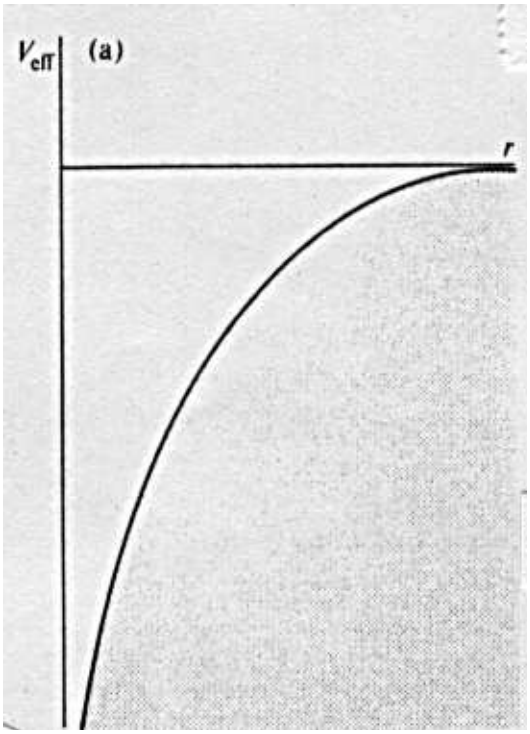
Tästä voidaan Y "jakaa pois" ja kun vielä otetaan käyttöön funktio $P(r) = r\,R(r)$ saadaan

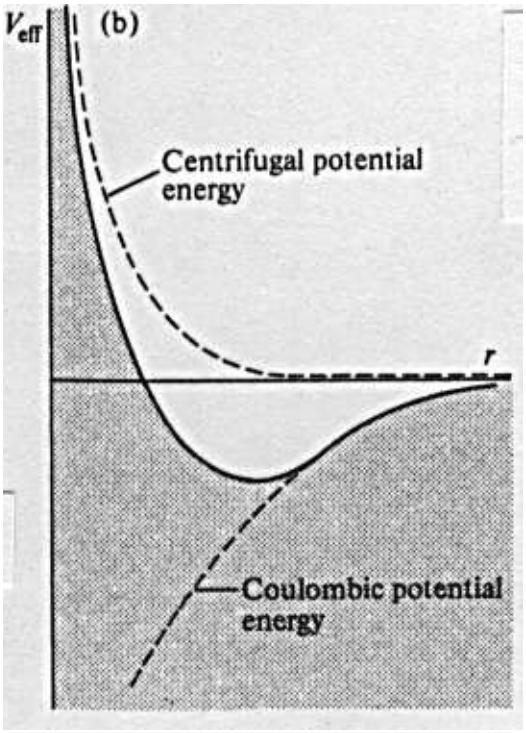
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2P}{dr^2} + V_{eff}(r)\,P = E\,P\,, \qquad (4.3.4)$$

missä

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

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

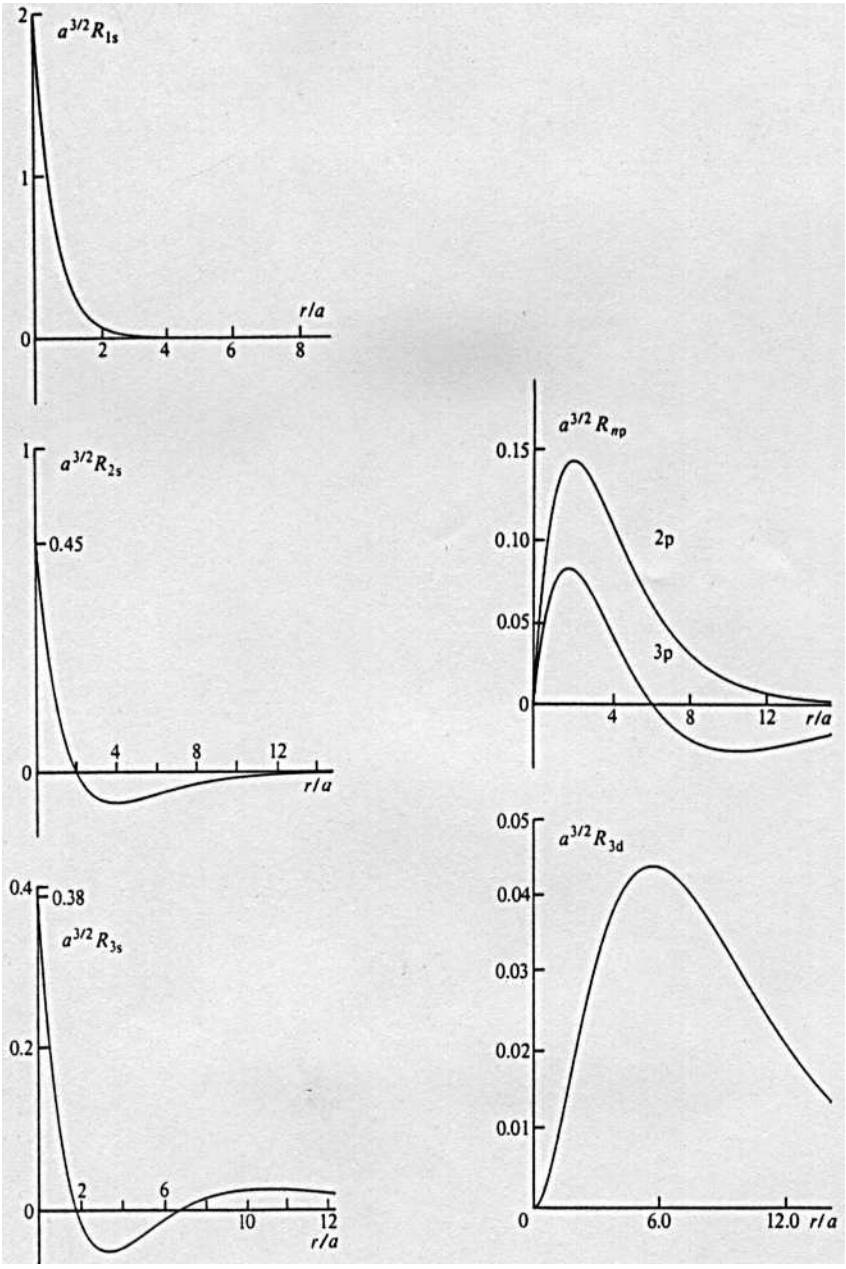




Kun $\ell = 0$ (ns. s-tila), on S-yhtälön (4.3.4) ratkaisu muotoa $P \sim Ar + Br^2$, kun $r \to 0$ ja silloin $R = P/r \to A$, eli elektronin tn. tiheys ytimessä on $A^2 \neq 0$.

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

Vetyatomin aaltofunktiot voidaan esittää ns. Laguerren liitto-funktioiden avulla.



Vetyatomin tilojen energiat ovat

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

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

4.4. Atomiorbitaalit

Vetyatomin aaltofunktiot ovat siis muotoa

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

ja niitä kutsutaan elektronin orbitaaleiksi.

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

Vetyatomin tilat ovat n^2 -kertaisesti degeneroituneita ja jos elektronin spin otetaan huomioon, niin $2n^2$ -kertaisesti. $(2\ell+1)$-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.

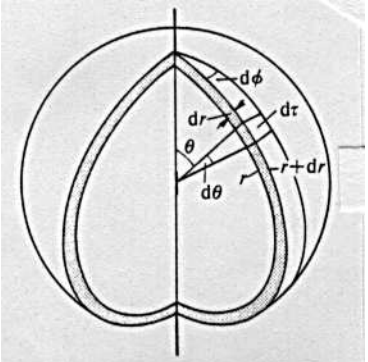


Fig. 4.16. The volume element in spherical polar coordinates.

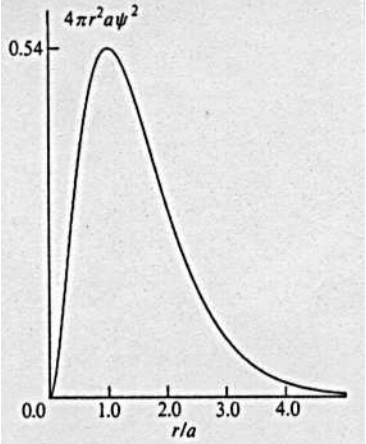


Fig. 4.17. The radial distribution function for the hydrogen 1s-orbital.

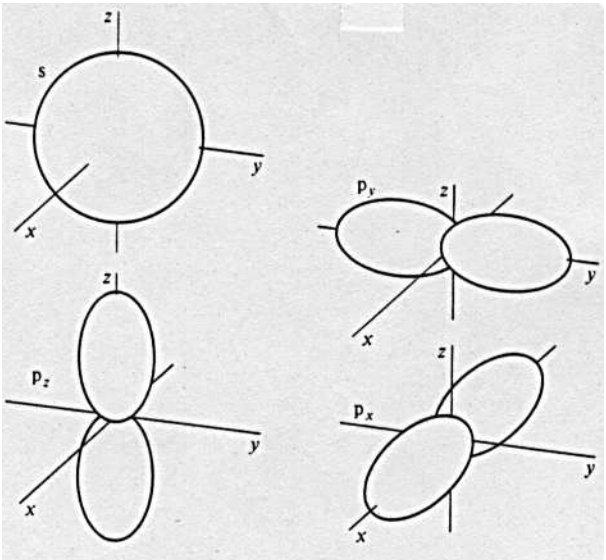


Fig. 4.21. Boundary surfaces of s- and p-orbitals.

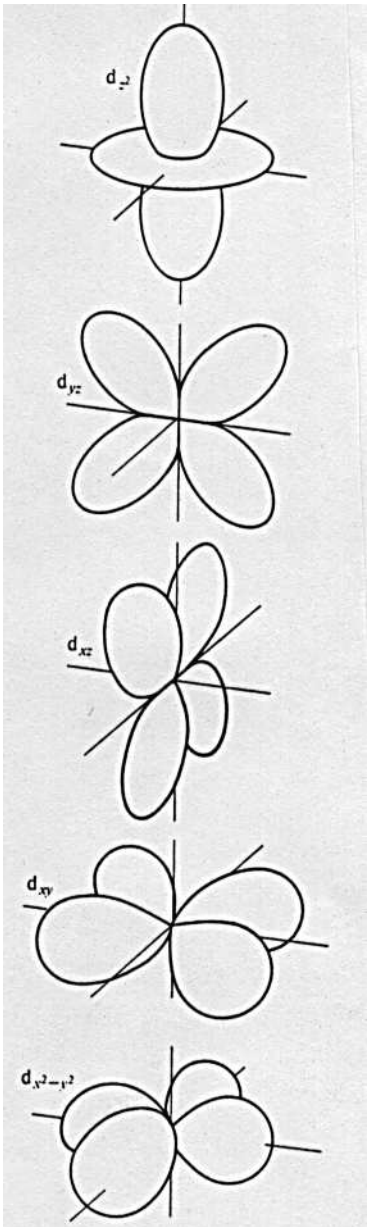


Fig. 4.22. Boundary surfaces for d-orbitals.