

# Fysikaalinen kemia 2 (KEMA225, 4 op) syksy 2016

- Luennot: Henrik Kunttu, Nanoscience Center, huone YN213;  
puh: 050-5996134; [henrik.m.kunttu@jyu.fi](mailto:henrik.m.kunttu@jyu.fi)  
Vastaanotto torstaisin klo 13-15
- Laskuharjoitukset: FM Akseli Mansikkamäki
- Luennot ma ja to 10.15-12.00; alkaen 24.10
- Laskuharjoitukset ke 12.15-13.45; to 12.15-13.45 (alk. 2.11)
- Oppikirja: Atkins' Physical Chemistry 10. painos, myös muut
- Kurssin kotisivu: <http://users.jyu.fi/~hekunttu/KEMA225>

## Oppimistavoitteet:

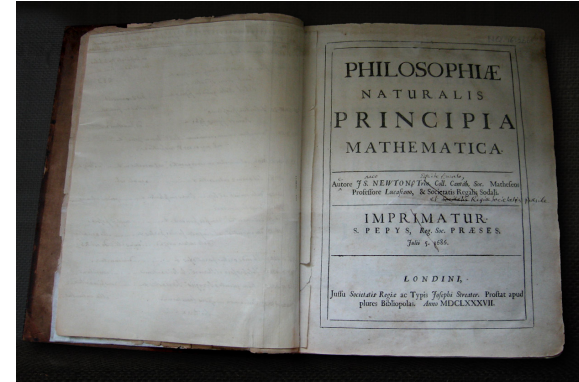
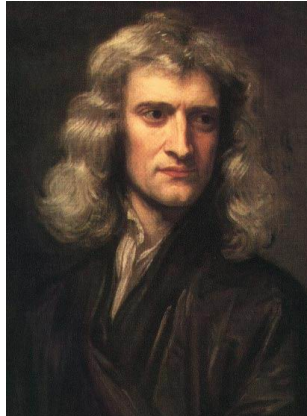
- ✓ Ymmärtää kvanttimekaniikan teoriarakennetta (aaltofunktio, operaattori, todennäköisyystulkinta)
- ✓ teorian yhteys kokeellisiin havaintosuureisiin
  
- ✓ teorian soveltaminen yksinkertaisiin mallisysteemeihin (hiukkanen laatikossa, harmoninen värähtelijä, jäykkä pyörä)
- ✓ ymmärtää kvanttimekaniikan yhteys spektroskopiaan (energiatasot, siirtymät)
- ✓ ymmärtää sähkömagneettisen säteilyn vaikutus molekyylin sisäisiin vapausasteisiin
- ✓ ymmärtää mitä informaatiota eri spektroskopian lajeilla voidaan saada molekyyleistä
- ✓ tulkita yksinkertaisia spektrejä

# Luku 7

## Johdanto kvanttiteoriaan

Mikä johti uuden teorian  
kehittämiseen vuosisadan  
(1800/1900) vaihteessa

# Newtonin (1642-1727) kehittämä mekaniikka selittää täydellisesti suurten kappaleiden liikkeen

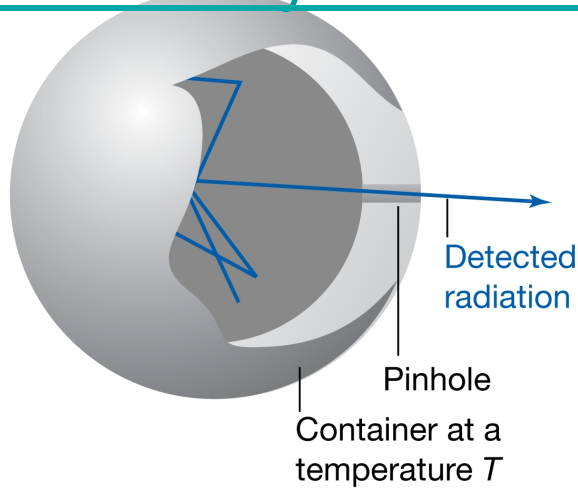


1687

Tultaessa 1900-luvulle tehtiin merkittäviä kokeellisia havaintoja siitä, että klassinen (Newtonin) mekaniikka ei toimi pienten kappaleiden liikkeen kuvaajana:

1. mustan kappaleen lähettämän säteilyn intensiteettijakauma
2. lämpökapasiteetin käyttäytyminen matalissa lämpötiloissa
3. atomien ja molekyylien spektrien diskreettisyys (viivaspektri)
4. aalto-hiukkan dualismi (valosähköinen efekti, elektronien diffraktio)

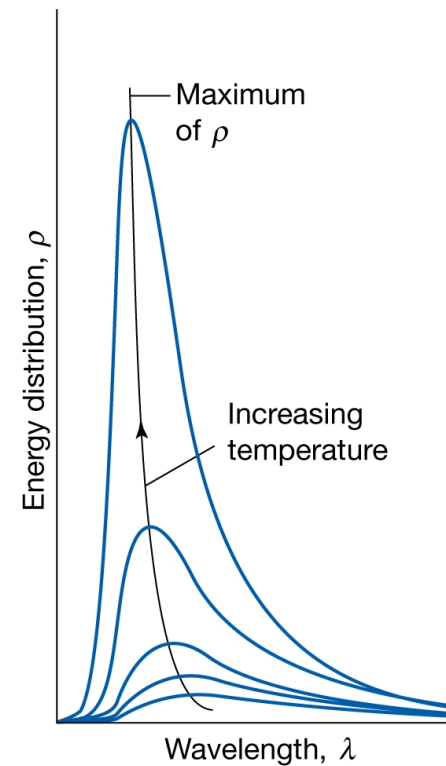
[https://www.youtube.com/watch?v=IQvJ4gHs\\_sg](https://www.youtube.com/watch?v=IQvJ4gHs_sg)



Kokeellisen havainnon mukaan kuumen kappaleen säteilemän valon aallonpituusjakauma (väri) muuttuu lämpötilan funktiona

Ideaalista termistä säteilijää kutsutaan mustaksi kappaleeksi

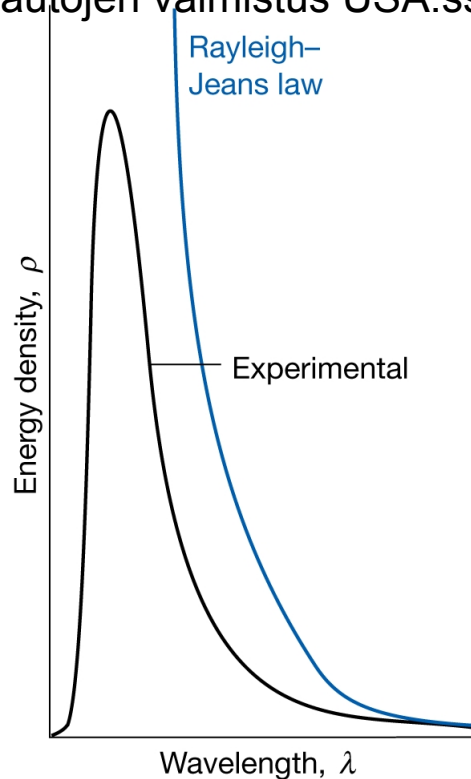
Mustan kappaleen säteily oli kova pähkinä teoreetikoille



Rayleigh esitti, että sähkömagneettisen säteilyn lähteenä olevat mikroskooppiset värähtelijät (atomit, molekyylit) voivat värähdellä kaikilla mahdollisilla taajuuksilla

Rayleighin ja Jeansin laki (1905):  
(samaa aikaan aloitettiin  
autojen valmistus USA:ssa)

$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (\text{energiatiheys eri aallonpituuksilla})$$



Teoria ei kuitenkaan toiminut lyhyillä aallonpituuksilla (ns. ultraviolettikatastrofi)

Teorian mukaan myös kylmät kappaleet säteilevät näkyvillä aallonpituuksilla  
→ pimeyttä ei ole (???)

Max Planck ratkaisi ongelman esittämällä, että energia voi saada vain diskreettejä arvoja, ts. energia on kvantittunut:

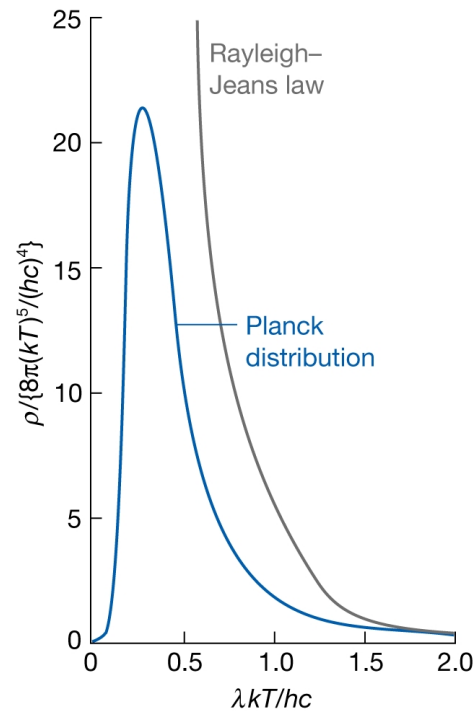
$$E = nh\nu$$

$n$  = kvanttiluku,  $h$  = Planckin vakio,  
 $\nu$  = taajuus

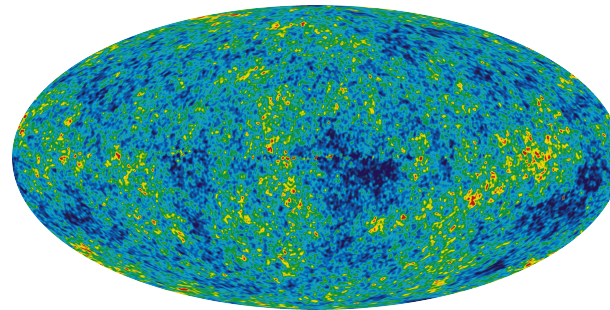
Planckin jakauma

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)}$$

vastaa hyvin kokeellisia havaintoja mustan kappaleen säteilystä



Planckin työ oli erittäin merkittävä askel kvanttiteorian kehittämässä



Avaruuden lämpötilakartta, keskilämpötila 2.7 K

Klassisen fysiikan mukaan kiinteän monoatomisen aineen lämpökapasiteetti on vakio

$$U_m = 3N_A kT = 3RT$$

molaarinen sisäenergia

$$C_{V,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R$$

molaarinen lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa

Tehtiin kuitenkin havainto, että lämpökapasiteetti ei ole matalissa lämpötiloissa vakio vaan  $C_{V,m} \rightarrow 0$  kun  $T \rightarrow 0$ .

Einstein otti huomioon, että kidehilassa olevat atomit värähtelevät ja johti lausekkeen sisäenergialle ja lämpökapasiteetille:

$$U_m = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

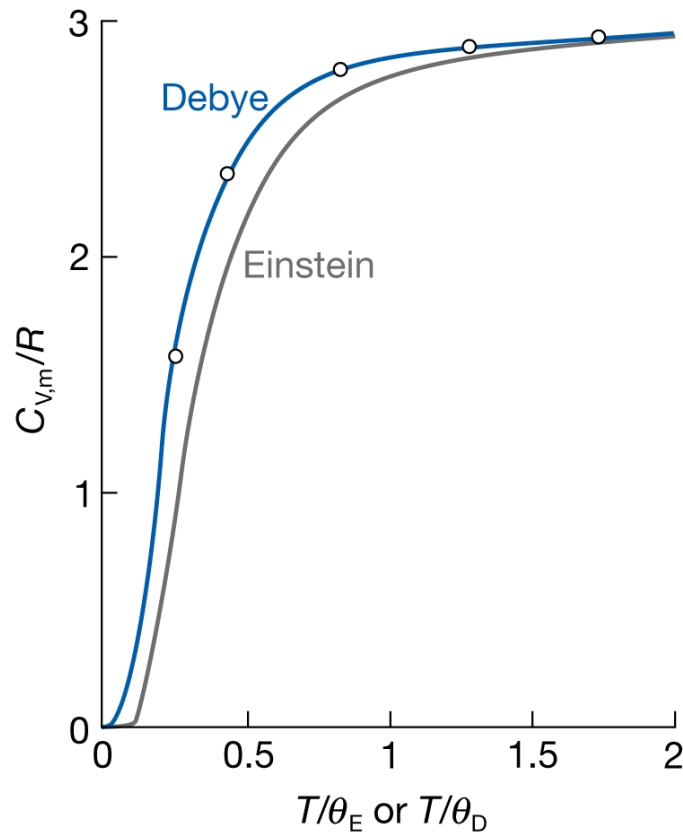
$$C_{V,m} = 3Rf$$

$$f = \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \left( \frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T} - 1} \right)$$

Einsteinin lämpötila ( $h\nu/k$ )

$\nu$  = atomien värähtelytaajuus (oletus: vain yksi)





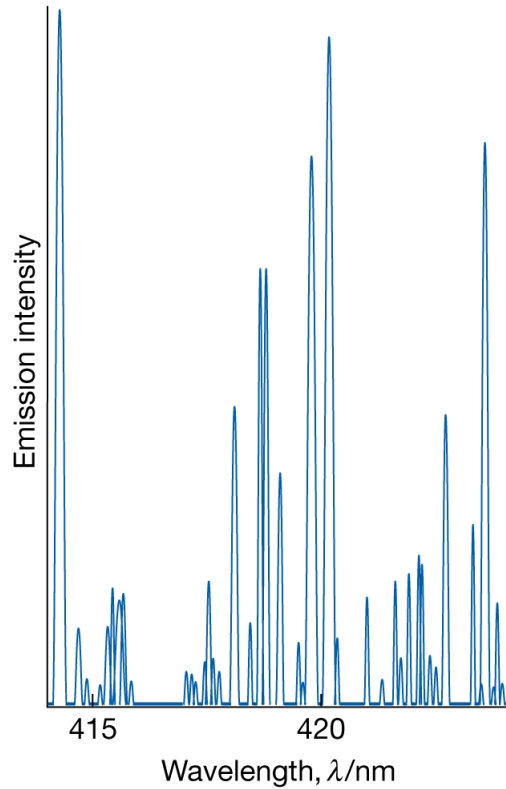
Einsteinin malli toimii vain kvalitatiivisesti.

Tulos paranee jos huomioidaan atomien kaikki värähtelytaajuudet ja lasketaan niistä keskimääräinen värähtelytaajuus ( $\nu_D$ , Debyen taajuus)

Parannettu malli on Debyen malli (1912) ja siihen liittyvä lämpötila ns. Debyen lämpötila

$$\theta_D = h\nu_D / k$$

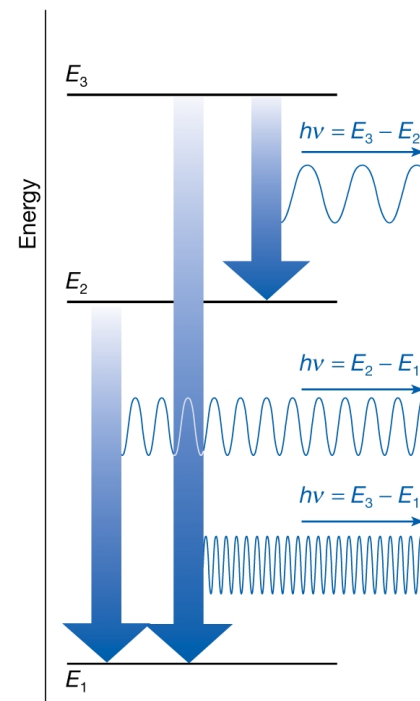
Debyen mallissa kidehilan värähtelyjä käsitellään kuten kuutioon vangittuja akustisia aaltoja (vrt. mustankappaleen säteily)



Atomien spektrit ovat diskreettejä,  
ts. ne koostuvat kapeista viivoista

Kukin viiva vastaa siirtymää kvantittuneiden  
energiatilojen välillä

Bohrin taajuusehto:  $\Delta E = h\nu = hc / \lambda$

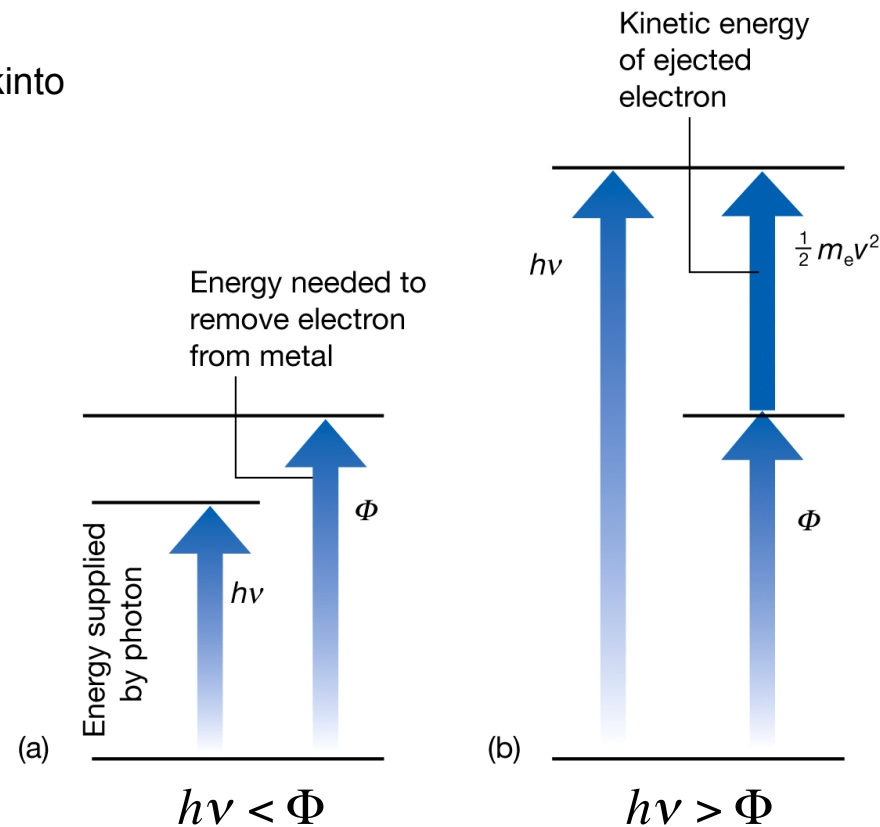


## Sähkömagneettisella säteilyllä on hiukkasluonnetta:

Valosähköisessä ilmiössä fotonit irrottavat elektroneja metallista. Vapautuneiden elektronien energia riippuu metallin työfunktio ( $\Phi$ ) sekä fotonin taajuudesta (ei siis intensiteetistä)

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi$$

Einstein, Nobel-palkinto  
1921



## Hiukkasilla on aaltoluonnetta:

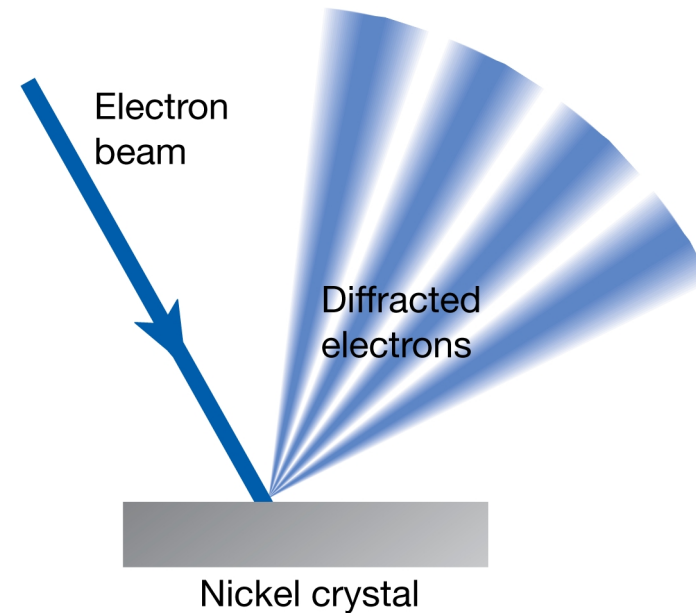
Elektronisuihkun sirotessa metallipinnalta havaitaan interferenssi

de Broglien hypoteesi (1923):

$$\lambda = \frac{h}{p} \leftarrow \text{liikemäärä}$$

100 V elektronille  $\lambda = 0.12 \text{ nm}$   
pesäpallolle (40 m/s)  $\lambda = 10^{-34} \text{ m}$

Louis de Broglie  
Nobel 1929

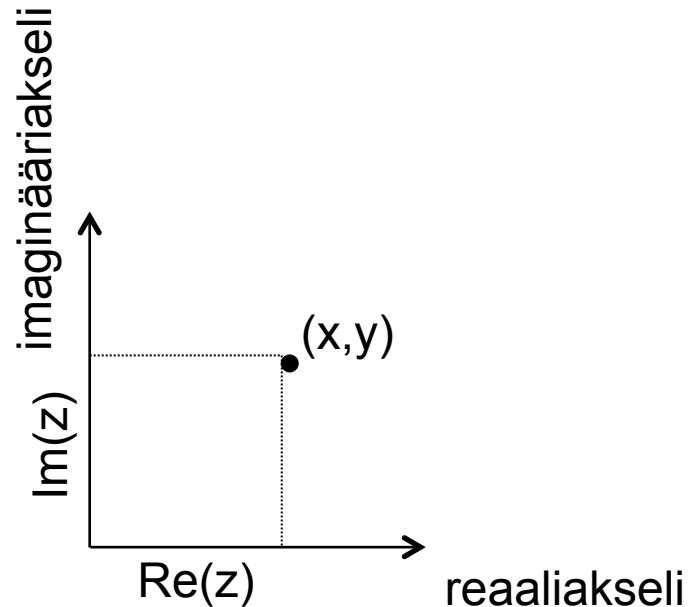


Davissonin ja Germerin  
koe (1927) osoitti de Broglien  
hypoteesin oikeaksi

[https://www.youtube.com/watch?v=Ho7K27B\\_Uu8](https://www.youtube.com/watch?v=Ho7K27B_Uu8)

<https://www.youtube.com/watch?v=7GTCus7KTb0>

## Kvanttimekaniikan kuvaamiseen tarvitaan kompleksilukuja



Kompleksiluku  $z = x + iy$  on piste koordinaatistossa, jonka akselit ovat reaaliakseli ja imaginääriakseli

$i = \text{imaginääriyksikkö} = \sqrt{-1}$  eli  $i^2 = -1$   
 $x = \text{Re}(z)$  ; reaaliosa  
 $y = \text{Im}(z)$  ; imaginääriososa

Laskusääntöjä:

$$z_1 = 2 + 3i \quad z_2 = 1 - 4i \quad z_1 - z_2 = (2 - 1) + (3 + 4)i = 1 + 7i$$

$$2z_1 + 3z_2 = 2(2 + 3i) + 3(1 - 4i) = 4 + 6i + 3 - 12i = 7 - 6i$$

$$(2 - i)(-3 + 2i) = -6 + 4i + 3i - 2i^2 = -4 + 7i$$

$z = x + iy$ ; kompleksikonjugaatti  $z^* = x - iy$

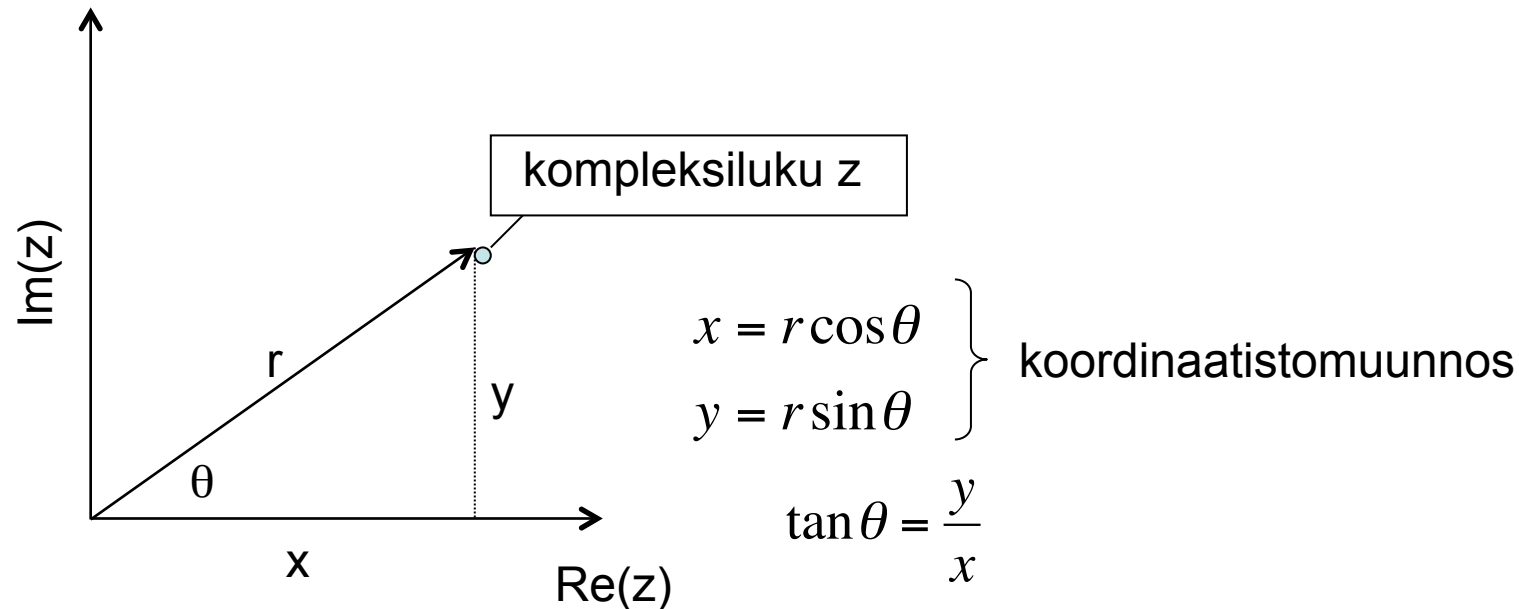
$$zz^* = (x + iy)(x - iy) = x^2 - i^2 y^2 = x^2 + y^2$$

$$|z| = \sqrt{zz^*} \quad \text{kompleksiluvun itseisarvo}$$

kompleksilukuja jaetaan keskenään siten, että osoittaja ja nimittäjä kerrotaan nimittäjän kompleksikonjugaatilla

$$z = \frac{2+i}{1+2i} = \frac{(2+i)(1-2i)}{(1+2i)(1-2i)} = \frac{2-4i+i-2i^2}{1-2i+2i-4i^2} = \frac{4-3i}{5} = \frac{4}{5} - \frac{3}{5}i$$

Kompleksiluku voidaan suorakulmaisen koordinaatiston asemasta esittää napakoordinaatistossa: kulma  $\theta$  (vaihekulma) ja säde  $r$



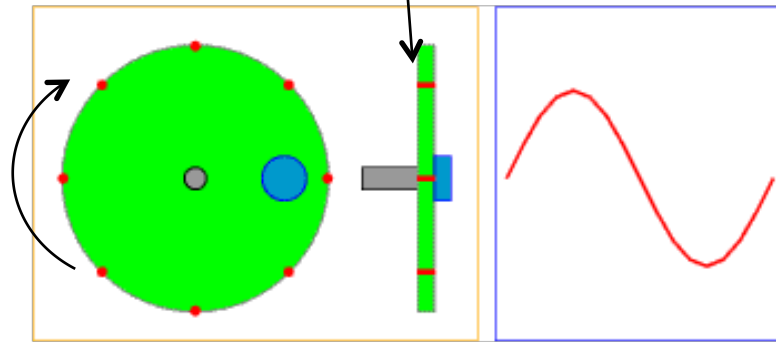
$$z = x + iy = r \cos \theta + ir \sin \theta$$

Eulerin kaava:  $\cos \theta + i \sin \theta = e^{i\theta}$

$$\longrightarrow z = r e^{i\theta} \quad z^* = r e^{-i\theta} \quad z z^* = r^2 e^{i\theta} e^{-i\theta} = r^2$$

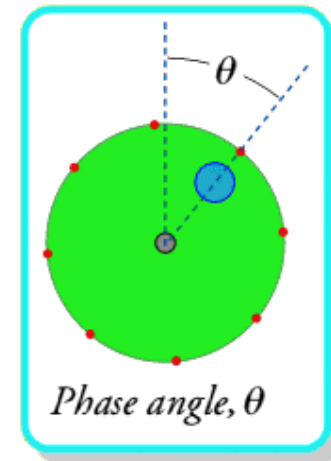
Kompleksilukujen käyttö on erittäin voimallinen tapa kuvailla fysiikkaa. Kompleksi- ja reaalitykjesityksen eroa voi havainnollistaa seuraavalla kuvalla pyörivästä kiekosta, jossa on sininen nappi

yksiulotteisessa esityksessä (vastaa reaalitykua) nappi näyttää oskilloivan yhdessä suunnassa. Meillä ei ole tietoa vaihekulmasta

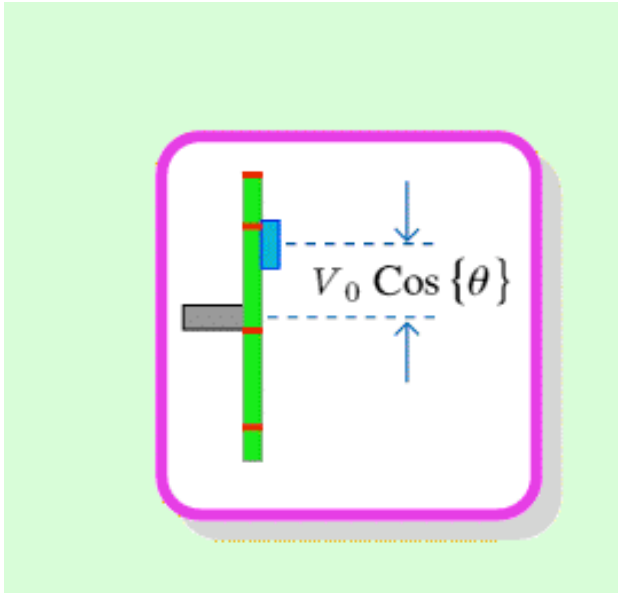


nupin paikka ajan funktiona 1-ulotteisesta esityksestä

kaksiulotteisessa esityksessä (vastaa kompleksitasoa) näemme nupin paikan muutoksen täydellisesti (myös vaihekulman)





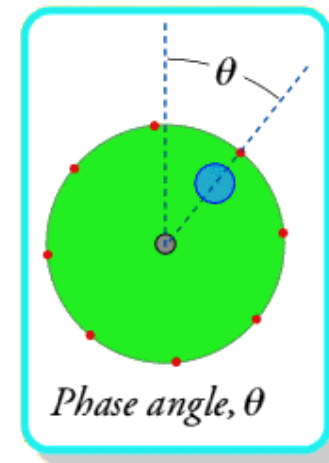


Reaaliosa ("näkyvä")=  $V_0 \cos \theta$

Imaginaariosa ("näkymätön")=  $V_0 \sin \theta$

Kompleksiesitys=  $V_0(\cos \theta + i \sin \theta) = V_0 e^{i\omega t}$

$\omega$  = kulmanopeus



Kurssin aihepiiriin liittyy paljon verkkomateriaalia

Luentoja voit hakea esim MIT:n (Massachusetts Institute of Technology) opetustarjonnasta

<http://ocw.mit.edu/courses/physics/8-04-quantum-physics-i-spring-2013/lecture-videos/>

Aaltoluonteesta johtuen hiukkasten kuvaamiseen tarvitaan teoria, joka poikkeaa klassisesta mekaniikasta. 1926 Erwin Schrödinger esitti kuuluisan yhtälönsä hiukkasten kuvaamiseksi aaltoina (ns. aineaallot, matterwaves):

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

yhden hiukkasen 1-ulotteinen  
ajasta riippumaton  
Schrödingerin yhtälö

$$\hbar = h/2\pi = 1.054 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$m$  = hiukkasen massa

$\psi$  = aaltofunktio

$V(x)$  = hiukkasen potentiaalienergia paikan  $x$  funktiona

$E$  = hiukkasen kokonaisenergia

aaltofunktio sisältää kaiken informaation tarkasteltavasta systeemistä

Huomaa, että esitetty yhtälö on ajasta riippumaton

**Table 8.1** The Schrödinger equation

For one-dimensional systems:

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

Where  $V(x)$  is the potential energy of the particle and  $E$  is its total energy. For three-dimensional systems

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

where  $V$  may depend on position and  $\nabla^2$  ('del squared') is

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

In systems with spherical symmetry three equivalent forms are

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2\end{aligned}$$

where

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

In the general case the Schrodinger equation is written

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

where  $\hat{H}$  is the hamiltonian operator for the system:

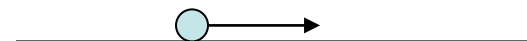
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

For the evolution of a system with time, it is necessary to solve the time-dependent Schrödinger equation:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Tarkastellaan hiukkasen liikettä pitkin x-akselia tilanteessa jossa potentiaalienergia on vakio, ts.  $V(x) = V$ : esim  $V=0$

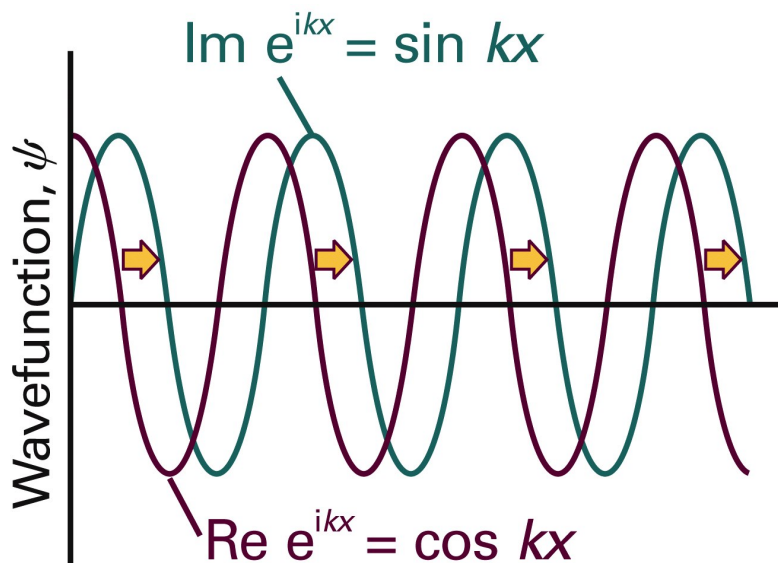
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi$$



ratkaisu:  $\psi = e^{ikx} ; k = \left\{ \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \right\}^{1/2}$

Kompleksinen aaltofunktio voidaan jakaa reaali- ja imaginaariosaan:

$$\psi = \cos kx + i \sin kx$$



reaali ja imaginaariosan välinen vaihe-ero kertoo hiukkasen liikesuunnan

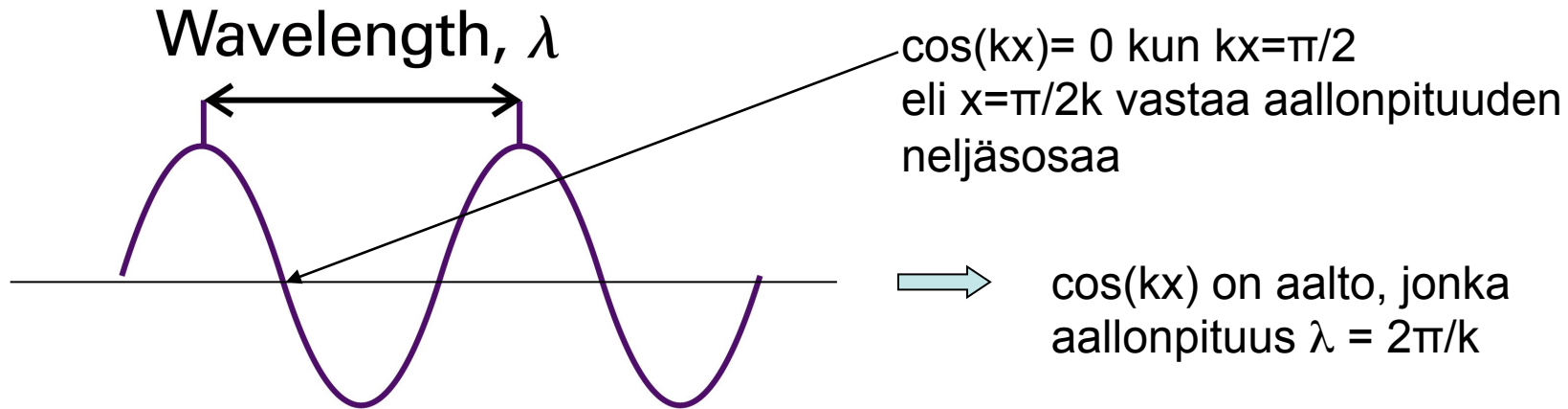


Figure 8-1a  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

termi  $E - V = E_K =$  kineettinen energia

$$\Rightarrow k = \left\{ \frac{2mE_K}{\hbar^2} \right\}^{1/2} \Rightarrow E_K = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

Klassisen mekaniikan mukaan voimme lausua kineettisen energian liikemäärän avulla:

$$E_K = \frac{p^2}{2m}$$

yhdistämällä tulokset:  $p = \hbar k$  ja  $k = 2\pi / \lambda$

$$\Rightarrow p = \frac{h}{\lambda} \quad \text{de Broglien tulos}$$

Max Bornin tulkinnan mukaan aaltofunktio on eräänlainen todennäköisyysamplitudi:

Jos hiukkasen aaltofunktio pisteessä  $x$  on  $\psi$  niin todennäköisyys sille, että hiukkanen sijaitsee välillä  $x$  ja  $x + dx$  on verrannollinen aaltofunktion neliöön  $|\psi|^2$

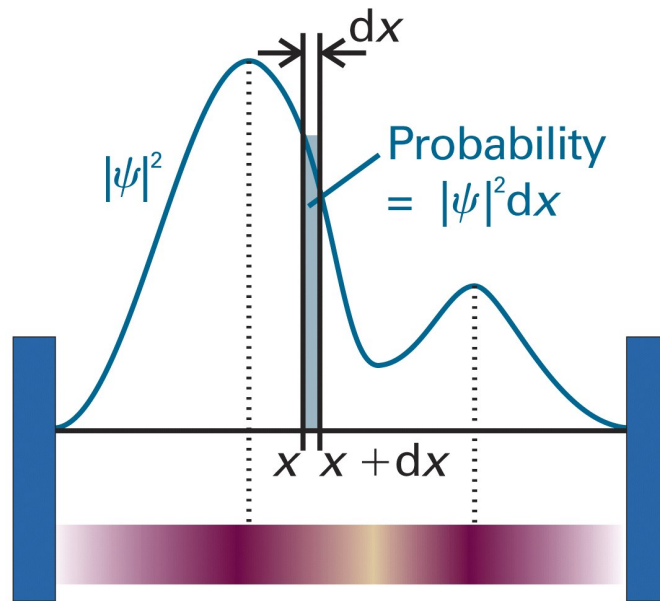


Figure 8-19  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$|\psi|^2$  on todennäköisyystiheys

todennäköisyys =  $|\psi|^2$  x tilavuus

3-ulotteisessa avaruudessa:  
tn. sille, että hiukkanen sijaitsee tilavuus-  
alkiossa  $d\tau = dxdydz$

$|\psi|^2 d\tau$

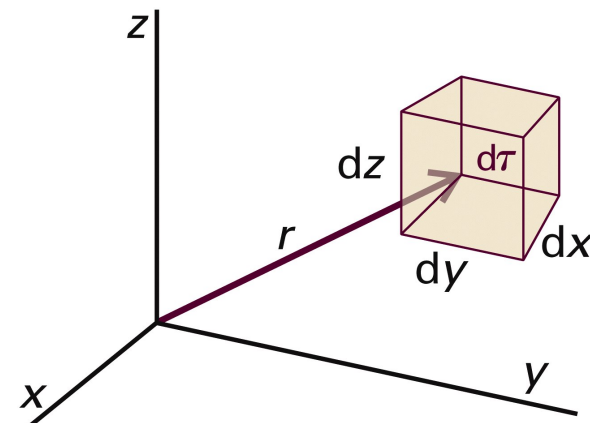


Figure 8-20  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

<https://www.youtube.com/watch?v=7GTCus7KTb0>

aaltofunktion merkillä ei ole fysikaalista merkitystä

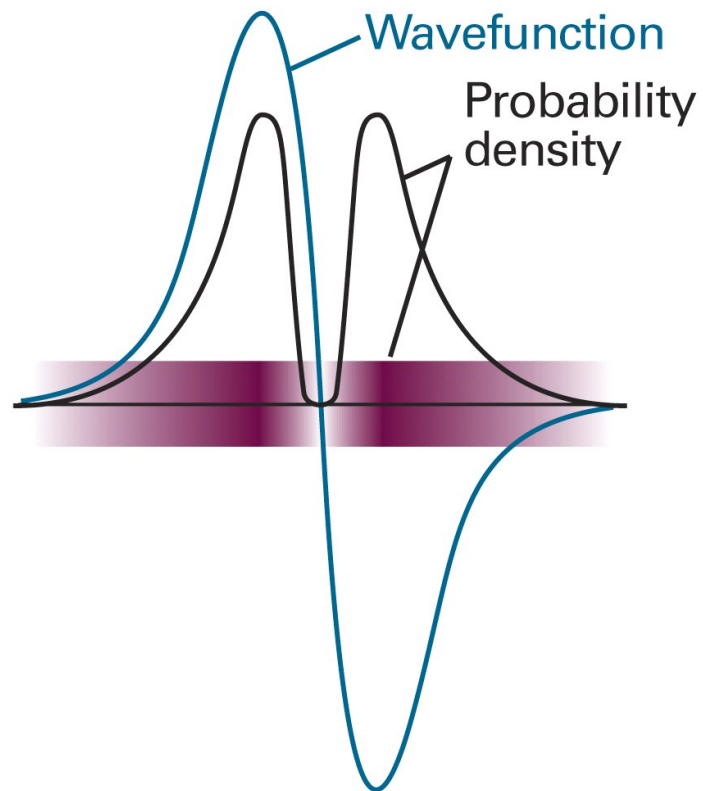


Figure 8-21  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Aaltofunktio kerrotaan yleensä ns. normitusvakiolla N siten, että todennäköisyystiheys integroituna koko avaruuden yli saa arvon 1 (ts. todennäköisyys on 1 sille, että hiukkanen on jossain!)

$$\int_{-\infty}^{\infty} N\psi^* N\psi dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1 \quad \text{1-ulotteinen tapaus (* viittaa kompleksikonjugaattiin)}$$

$$N = \frac{1}{\left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx \right)^{1/2}}$$

Mikäli toisin ei mainita, voidaan  $\psi$  olettaa normitetuksi aaltofunktioksi

$$\longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx dy dz = \int \psi^* \psi d\tau = 1$$

suorakulmainen eli karteesinen avaruus

Tarkasteltavat systeemit ovat usein pallosymmetrisiä, jolloin on käytännöllisempää käyttää pallokoordinaatteja = pallon säde  $r$  ja kulmat  $\theta$  ( $0 - \pi$ ) ja  $\phi$  ( $0 - 2\pi$ )

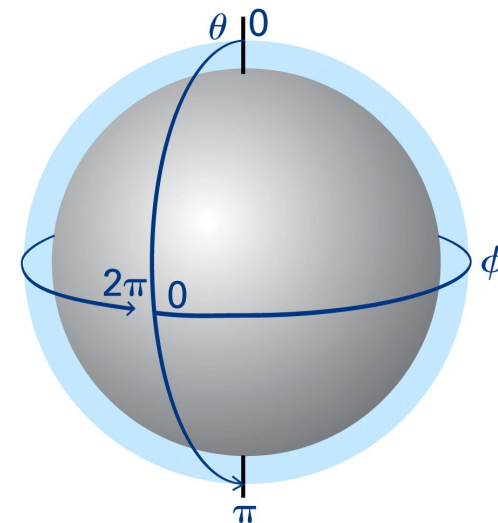


Figure 8-23  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Tilavuuselementti pallokoordinaatistossa

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

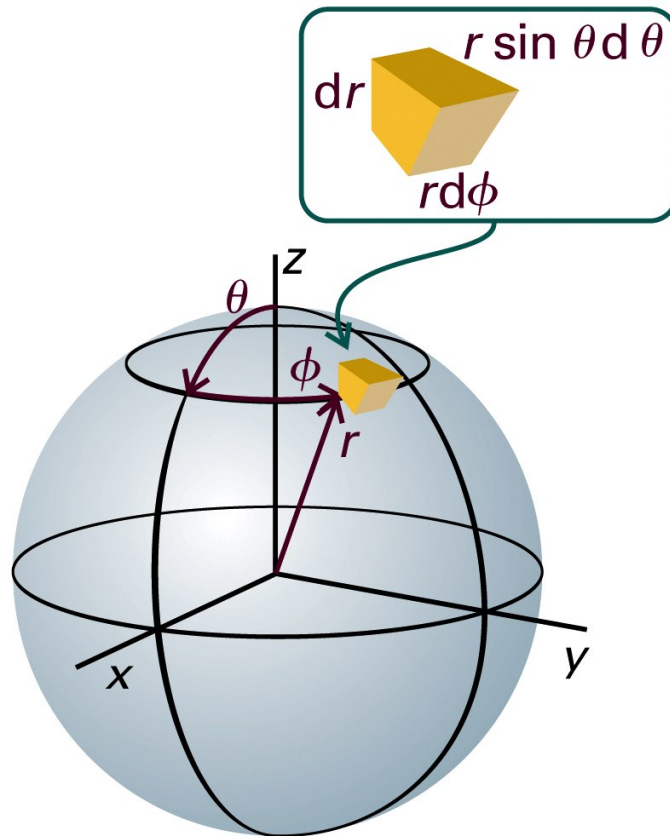


Figure 8-22  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Normitetulle aaltofunktiolle  
pätee pallokoordinaatistossa:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi^* \psi r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 1$$

kaikki pallon  
säteet

päiväntasaajan ympäri

pohjoisnavalta  
etelänvalle

Todennäköisyystulkinnasta johtuen vain tietyt aaltofunktiot ovat hyviä Schrödingerin yhtälön ratkaisuja

(a) - (d) eivät johda fysikaalisesti järkevään todennäköisyystiheyteen

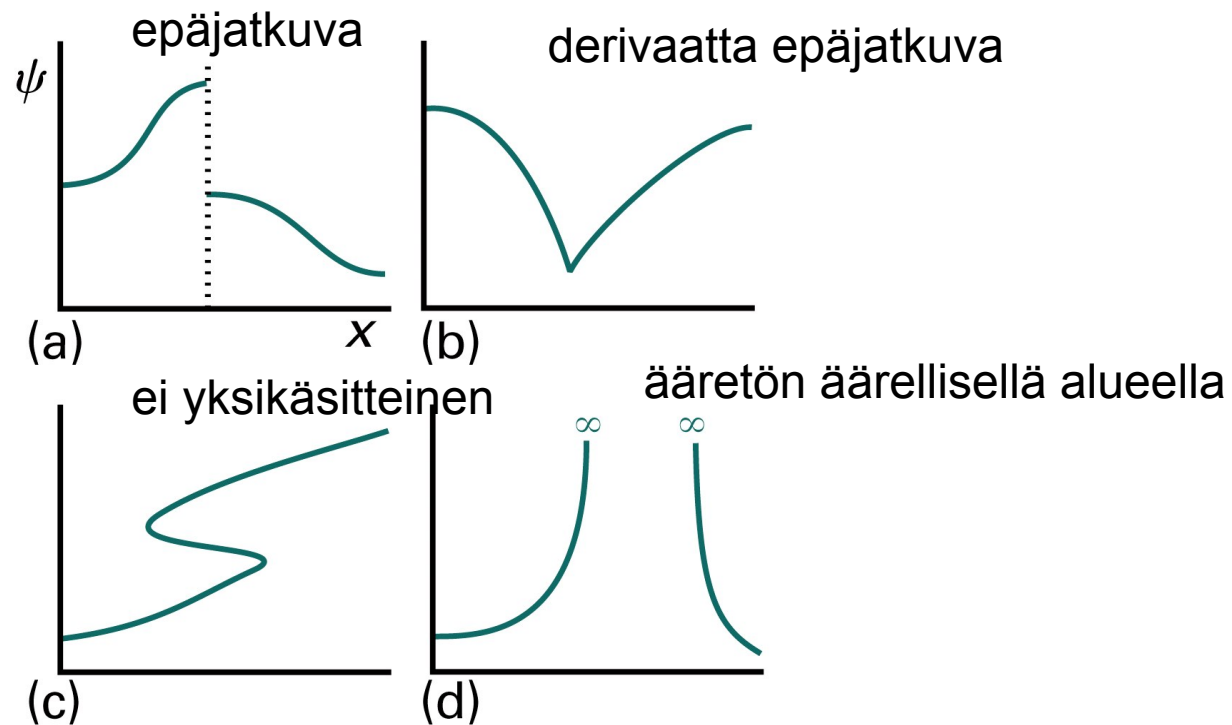


Figure 8-24  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Fysikaalisesti hyvän aaltofunktion tulee olla:

- jatkuva
- sen derivaatan tulee olla jatkuva
- yksikäsitteinen
- neliöllisesti integroituva (normittuva)

Kvantittuminen aiheutuu siitä, että vain tietyt aaltofunktiot ja niitä vastaavat energiat ovat sallittuja

x-akselia pitkin vapaasti liikkuvan hiukkasen Schrödingerin yhtälö:

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

ratkaisuna aaltofunktio ja energia:  $\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$        $E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$

Oletetaan huvin vuoksi, että  $B = 0$ , jolloin  $\psi = Ae^{ikx}$

Todennäköisyystiheys saa nyt muodon:  $|\psi|^2 = A^* e^{-ikx} A e^{ikx} = |A|^2 = \text{vakio}$



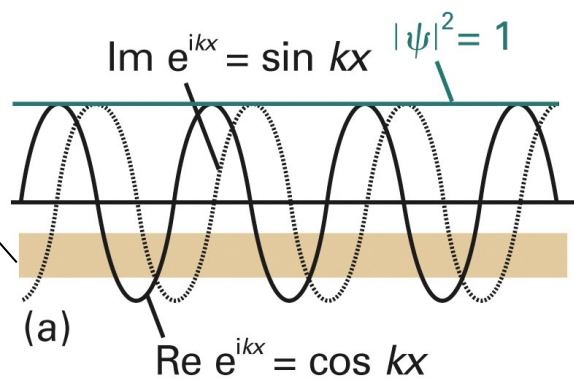
todennäköisyystiheys on paikasta riippumaton, ts. hiukkasen paikkaa ei voida ennustaa jos valitsemme vain yhden aallon (k:n, liikemäärän)

Tarkastellaan tilannetta jossa  $A = B$       (  $k$  ja  $-k$  mukana)

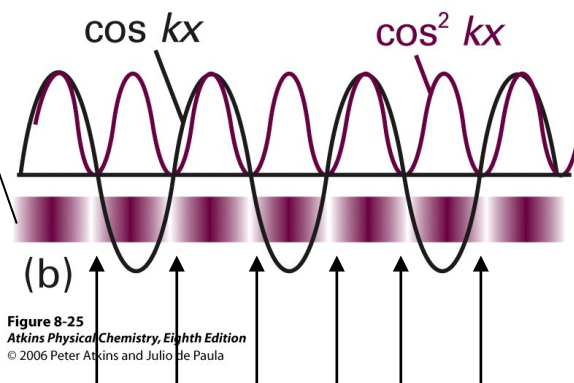
nyt  $\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = A(\cos(kx) + i\sin(kx) + \cos(kx) - i\sin(kx)) = 2A\cos kx$

$|\psi|^2 = 4A^2 \cos^2 kx$       ei siis vakio (riippuu paikasta  $x$ )

tn tiheys



(a)



(b)

Figure 8-25  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

solmukohtia

Tapaus B=0  
liikemäärä →  
etenevä aalto

Tapaus A=B  
liikemäärä →←  
seisova aalto

Schrödingerin yhtälö on ominaisarvoyhtälö:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad \text{Hamiltonin (kokonaisenergia) operaattori}$$

E = energia = Hamiltonin operaattorin ominaisarvo

$\psi$  = Hamiltonin operaattorin ominaisfunktio

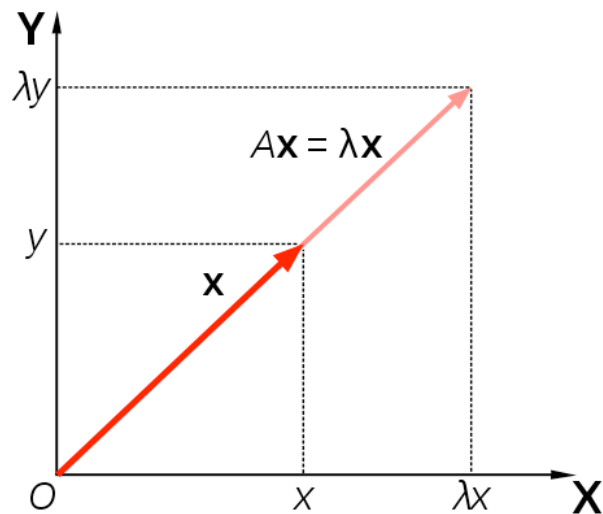
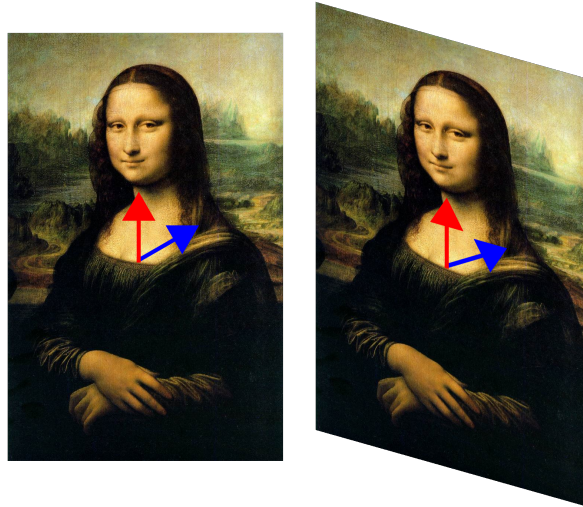
Operaattori on matemaattinen operaatio, joka kohdistetaan funktioon. Mikäli tuloksena saadaan sama funktio kerrottuna vakiolla (=ominaisarvo), funktio on tämän operaattorin ominaisfunktio.

Kutakin fysikaalista havaintosuuretta vastaa kvanttimekaniikassa matemaattinen operaattori. Ominaisarvo on vastaavasti tämän havaintosuureen arvo systeemissä, jota kuvaa aaltofunktio  $\psi$ . Kutakin ominaisarvoa vastaa yksi tai useampi ominaisfunktio

Hamiltonin operaattoria vastaava havaintosuure on kokonaisenergia ja sen ominaisarvo on kokonaisenergian arvo

Punaisen vektorin suunta ei muutu taulua käännettäessä, se on kääntöoperaattorin ominaisvektori (ominaisfunktio)

Koska punaisen vektorin pituus pysyy muuttumattomana, sitä vastaava ominaisarvo kääntöoperaatiossa = 1



Operaattori  $A$  venyttää vektoria  $x$ :n suunta ei muutu joten se on  $A$ :n ominaisfunktio



Kvanttimekaniikan teorian rakenne pohjautuu siihen, että hiukkasen paikkaa ja liikemäärää kuvaavat operaattorit ovat:

$$\hat{x} = x \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

Muodostetaan kineettisen energian operaattori käyttämällä hyväksi kineettisen energian ja liikemäärän välistä relaatiota:

$$E_K = \frac{p^2}{2m}$$

Kineettisen energian operaattori saadaan:

$$\hat{E}_K = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

aaltofunktion kaarevuus (toinen derivaatta) liittyy kineettiseen energiaan

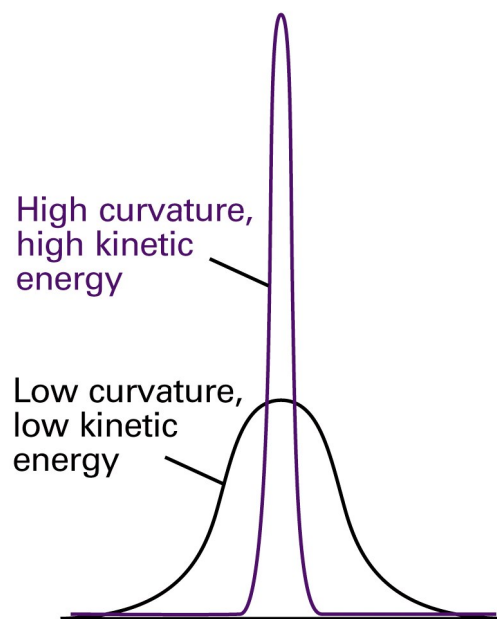


Figure 8-26  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

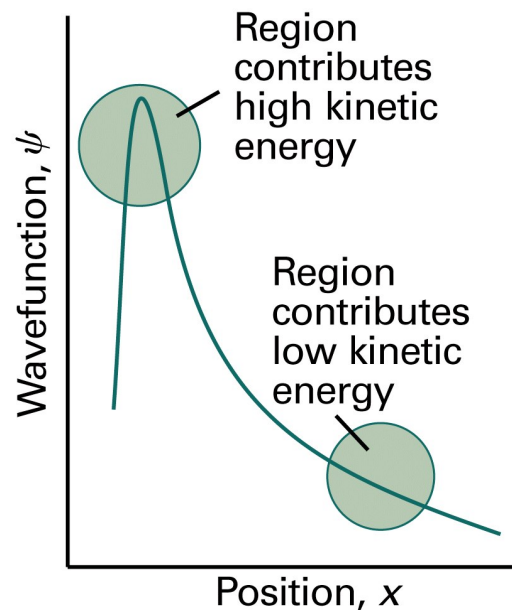


Figure 8-27  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

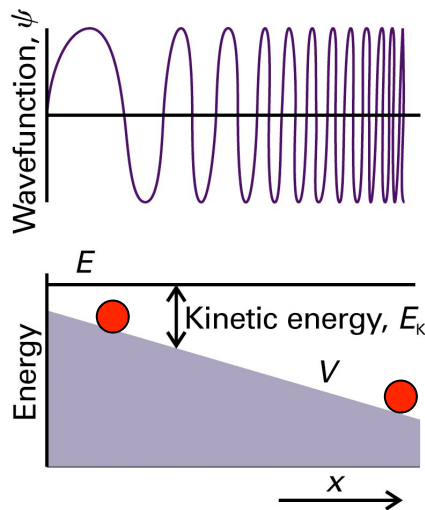


Figure 8-28  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Tässä esimerkissä  
potentiaalienergia pienenee lineaarisesti,  
kineettinen energia kasvaa vastaavasti  
(kokonaisenergia on vakio)

Kvanttimekaanisilla operaattoreilla, jotka liittyvät fysikaalisiin havaintosuureisiin on matemaattinen ominaisuus, jota kutsutaan hermiittisyydeksi

Hermiittiselle operaattorille pätee:

$$\int \psi_i^* \hat{\Omega} \psi_j dx = \left\{ \int \psi_j^* \hat{\Omega} \psi_i dx \right\}^*$$

integraalin kompleksikonjugaatti

$\psi_i^*$  on funktion  $\psi_i$   
kompleksikonjugaatti

Hermiittisillä operaattoreilla on kaksi tärkeää ominaisuutta:  
(Kvanttimekaaniset operaattorit ovat hermiittisiä)

1. Niiden ominaisarvot ovat reaalisia
2. Niiden ominaisfunktiot ovat keskenään ortogonaalisia

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (\text{ortogonaalisuus})$$

Funktiot  $\psi_m(x)$  ja  $\psi_n(x)$  ovat keskenään ortogonaalisia, jos integraali

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = 0 \quad m \neq n$$

Integraali kuvaa funktioiden kokonaispeittoa . Funktioiden ortogonaalisuus on samankaltainen ominaisuus kuin vektoreiden geometrinen ortogonaalisuus (kohtisuoruus). Käsitteitä ei kuitenkaan saa sekoittaa.

Vektorit ovat keskenään ortogonaalisia jos niiden välinen pistetulo = 0

Esim.  $\vec{x} \cdot \vec{y} = 0$

Totea, että  $\sin x$  ja  $\sin 2x$  ovat ortogonaalisia

Avaa sovellus [wolframalpha.com](https://www.wolframalpha.com) ja syötä operaatio *integrate sinxsin2x*

Kirjassa on osoitettu funktioiden  $\sin x$  ja  $\sin 2x$  (molemmat hermiittisen operaattorin  $d^2/dx^2$  ominaisfunktioita) ortogonaalisuus

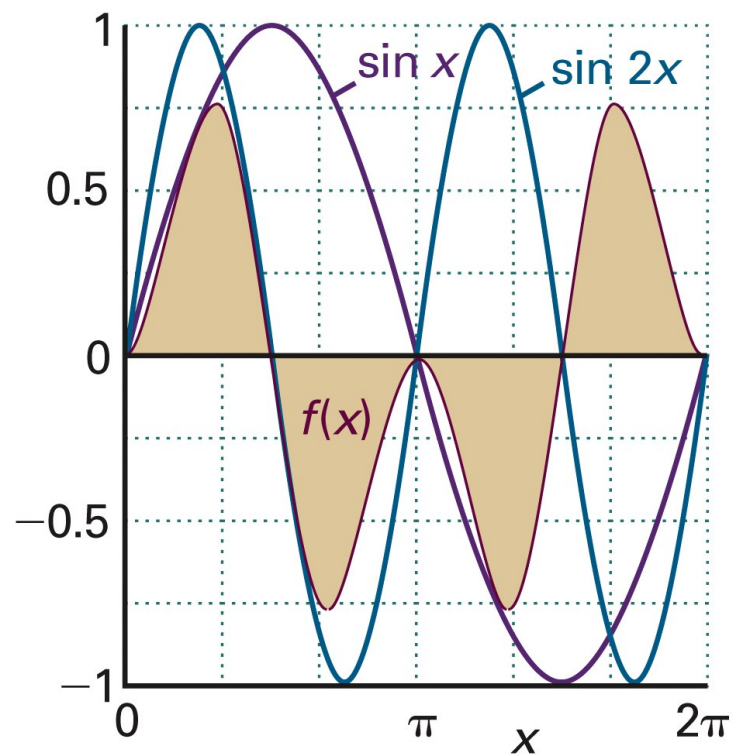


Figure 8-29  
Atkins *Physical Chemistry, Eighth Edition*  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kaikki hiukkasta kuvaavat aaltofunktiot eivät ole operaattoreiden ominaisfunktioita, tämä johtaa klassisen mekaniikan maailmasta poikkeavaan tilanteeseen

Tarkastellaan vapaan hiukkasen aaltofunktiota  $\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$   
 tilanteessa jossa  $A = B$ ,  $\psi = 2A \cos(kx)$

Pyritään nyt määrittämään liikemäärän ominaisarvo (operoidaan  $\hat{p}_x$ :llä )

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{2\hbar}{i} A \frac{d \cos kx}{dx} = -\frac{2k\hbar}{i} A \sin kx$$

aaltofunktiomme ei ole  $p_x$ :n ominaisfunktio

Voimmeko tehdä mitään päätelmiä hiukkasemme liikemäärästä?

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos kx$$

koostuu kahdesta funktiosta, joista kumpikin on  $p_x$ :n ominaisfunktio (ominaisarvot  $+\hbar k$  ja  $-\hbar k$ )

Aaltofunktiomme on kahden aaltofunktion superpositio

$$\psi = \underbrace{\psi}_{+\hbar k} \rightarrow + \underbrace{\psi}_{-\hbar k} \leftarrow$$

Superposition  $\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos kx$  tulkinta:

Jos teemme joukon mittauksia, saamme liikemäärän arvoksi joko  $+\hbar k$

tai  $-\hbar k$  yhtä suurella todennäköisyydellä. Emme kuitenkaan voi ennustaa kumpi arvoista tulee seuraavalla kerralla (vrt kolikon heittäminen).

Yleisesti:

Aaltofunktion voidaan ilmaista jonkun operaattorin (esim. liikemäärä) ominaisfunktioiden superpositiona

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots = \sum_k c_k \psi_k \quad \sum_k |c_k|^2 = 1$$

Jos mittaamme suureen (esim. liikemäärä), saamme tulokseksi jonkin  $\psi_k : n$  ominaisarvon. Emme kuitenkaan tiedä etukäteen minkä

Jos teemme sarjan mittauksia niin havaitsemme, että todennäköisyys saada tietty ominaisarvo riippuu tekijästä  $|c_k|^2$

Laajassa mittaussarjassa suuren keskimääräinen arvo saadaan odotusarvona

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau \quad \left( \hat{\Omega} \text{ on symboli yleiselle operaattorille} \right)$$





Lasketaan odotusarvo  $\langle \Omega \rangle$  tapauksessa, jossa (a)  $\psi$  on operaattorin ominaisfunktio (ominaisarvo  $\omega$ ) ja (b) tapauksessa jossa  $\psi$  on superpositio kahdesta operaattorin ominaisfunktioista

$$\text{a) } \langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau = \int \psi^* \omega \psi d\tau = \omega \int \psi^* \psi d\tau = \omega$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \langle \Omega \rangle &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* \hat{\Omega} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) d\tau \\ &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* (c_1 \hat{\Omega} \psi_1 + c_2 \hat{\Omega} \psi_2) d\tau \\ &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* (c_1 \omega_1 \psi_1 + c_2 \omega_2 \psi_2) d\tau \\ &= c_1^* c_1 \omega_1 \int \psi_1^* \psi_1 d\tau + c_2^* c_2 \omega_2 \int \psi_2^* \psi_2 d\tau + c_1^* c_2 \omega_1 \int \psi_1^* \psi_2 d\tau \\ &\quad + c_2^* c_1 \omega_2 \int \psi_2^* \psi_1 d\tau = c_1^* c_1 \omega_1 + c_2^* c_2 \omega_2 = |c_1|^2 \omega_1 + |c_2|^2 \omega_2 \end{aligned}$$

Paul Diracin mukaan: Superpositio tarkoittaa sitä, että systeemi on yhtäaikaan useilla tiloilla (esim.  $\psi_1$  ja  $\psi_2$ ). Mittaustapahtuma häiritsee systeemiä niin, että se pakottaa systeemin yhdelle superposition kantana olevalle ominaistilalle, jolloin havaitaan tätä tilaa vastaava ominaisarvo (esim.  $\omega_1$  tai  $\omega_2$ )

”You can tell what the system is doing unless you observe it”

### Systemin tila

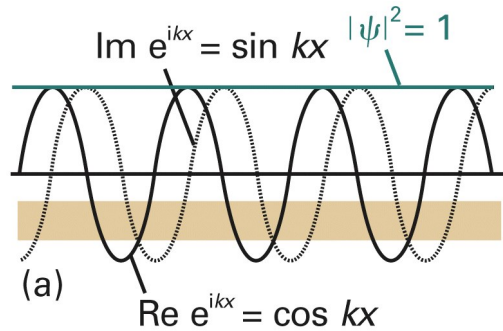
Systemin tila on sen häiriötön liike, johon kohdistuu tietty määrä reunaehtoja jotka eivät ole keskenään ristiriidassa. Tilaa kuvaavat ominaisuudet ja vuorovaikutukset. Esim. vedyn 1s tila: massat, varaukset, Coulombin vuorovaikutus

### Superpositio

Jos systeemi on yhdessä tilassa, voidaan se käsittää olevan samanaikaisesti myös muissa tiloissa

[https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_superposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_superposition)

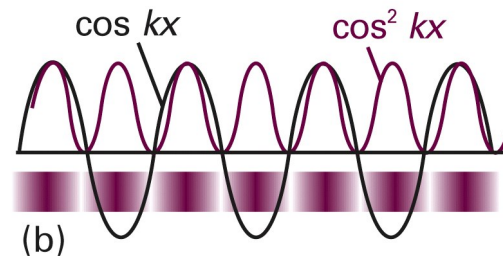
Tarkastellaan hiukkasen paikkaa eri aaltofunktioiden avulla



$$\psi = Ae^{ikx}$$

tarkasti määritelty liikemäärä (yksi  $k$ )

→ hiukkasen paikkaa ei tiedetä



$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx})$$

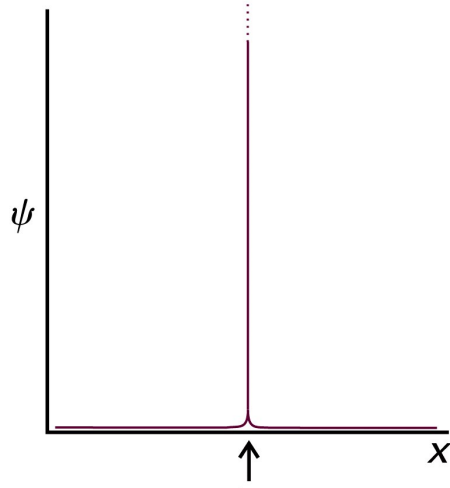
liikemäärä ei tarkasti määritelty (kaksi  $k$ :ta)

→ ensimmäiset merkit hiukkasen lokalisoitumisesta näkyvissä

Figure 8-25  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Jos halutaan tietää hiukkasen paikka tarkasti, täytyy muodostaa aaltofunktio, joka on superpositio suuresta määrästä eri  $k$ :n arvoihin liittyvistä liikemäärän ominaisfunktioista, näin muodostettua superpositiota kutsutaan aaltopaketiksi. Aaltopaketti on kvanttimekaaninen vastine klassisen mekaniikan kuvaukselle lokalisoituneesta hiukkasesta.

Terävä aaltofuntio kuvaa lokalisoitunutta hiukkasta



Terävä aaltofuntio (aaltopaketti) saadaan usean ominaisfunktion (jokaisella oma  $k$ ) superpositiona

Figure 8  
Atkins Pt  
© 2006 Pt

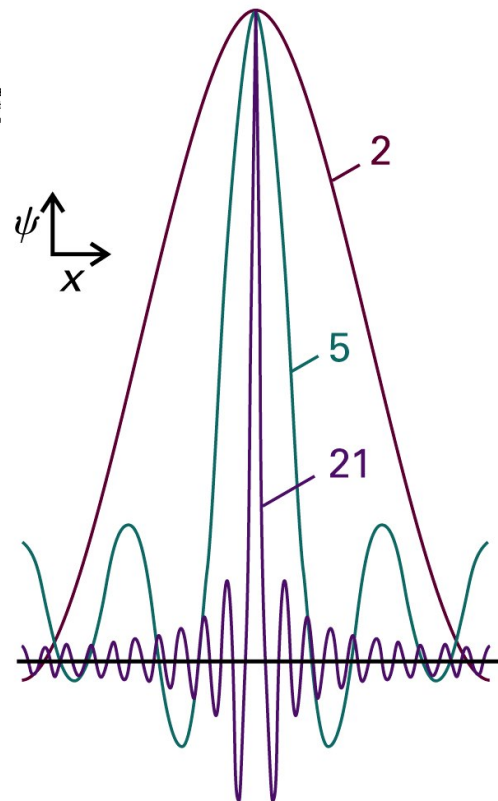


Figure 8-31  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Olemme havainneet, että hiukkasen kvanttimekaaninen lokalisoituminen edellyttää, että sisällytämme aaltofuntioon suuren määrän  $k$ :n arvoja



jos lisäämme tarkkuutta paikan suhteen niin samalla lisäämme epätarkkuutta liikemäärän suhteen (jokainen lisätty  $k$ :n arvo kasvattaa Liikemäärän epätarkkuutta)

Paikan ja liikemäärän epätarkkuuksien välillä on Heisenbergin epätarkkuusrelaatio:

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar$$

$$\Delta p = \left\{ \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \right\}^{1/2}$$

$$\Delta q = \left\{ \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 \right\}^{1/2}$$

neliöllinen keskipoikkeama

Epätarkkuusperiaate ei rajoitu vain paikkaan ja liikemäärään vaan vallitsee kaikkien ns. komplementaaristen suureiden välillä

Mistä tiedämme ovatko kaksi suuretta keskenään komplementaarisia?

Suureiden komplementaarisuus voidaan todeta tarkastelemalla niitä vastaavien kvanttimekaanisten operaattoreiden kommutaatiota

Tarkastellaan kahta operaattoria  $\hat{\Omega}_1$  ja  $\hat{\Omega}_2$  jotka liittyvät fysikaalisiin havaintosuureisiin

Mikäli operaattoreiden yhteisvaikutus ei riipu siitä missä järjestyksessä operaattorit operoivat funktioon, sanotaan operaattoreiden kommutoivan keskenään. Päinvastaisessa tapauksessa operaattorit eivät kommutoi keskenään

$$\hat{\Omega}_1(\hat{\Omega}_2\psi) = \hat{\Omega}_2(\hat{\Omega}_1\psi) \quad \text{operaattorit kommutoivat}$$

$$\hat{\Omega}_1(\hat{\Omega}_2\psi) \neq \hat{\Omega}_2(\hat{\Omega}_1\psi) \quad \text{operaattorit eivät kommutoi}$$

Määrittelemme kommutaattorin:  $[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1\hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2\hat{\Omega}_1$

Kvanttimekaniikan mukaan kahden havaintosuureen välillä vallitsee Heisenbergin epätarkkuusrelaatio mikäli näitä suureita vastaavien operaattoreiden kommutaattori  $\neq 0$

Mikäli operaattorit kommutoivat, voidaan niitä vastaavien suureiden arvot mitata toisistaan riippumatta, miten tarkasti hyvänsä

Testataan tätä ajatusta laskemalla paikan ja liikemäärän operaattoreiden välinen kommutaattori

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx}$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(x\psi) = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{d\psi}{dx} + \psi \right)$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \frac{\hbar}{i} x \frac{d}{dx} - \frac{\hbar}{i} x \frac{d}{dx} - \frac{\hbar}{i} = -\frac{\hbar}{i} = i\hbar$$

Tämä kommutaattori on keskeinen koko kvanttiteorian kannalta.

Table 7C.1 Constraints of the uncertainty principle\*

		Variable 1				
Variable 2	$x$	$y$	$z$	$p_x$	$p_y$	$p_z$
$x$				■		
$y$					■	
$z$						■
$p_x$	■					
$p_y$		■				
$p_z$			■			

\* Pairs of observables that cannot be determined simultaneously with arbitrary precision are marked with a blue rectangle; all others are unrestricted.

## Kvanttimekaniikan postulaatit

1. Systeemin (atomi, molekyyli) tilaa kuvataan aaltofunktiolla  $\psi$ .  $\psi$  on hiukkasen koordinaattien (ja ajan) funktio. Aaltofunktio on matemaattinen käsite eikä sillä ole välitöntä yhteyttä fysikaaliseen todellisuuteen.
2. Operaattorit vastaavat klassisen mekaniikan havaintosuureita. Operaattorit valitaan siten, että paikka- ja liikemääräoperaattoreiden välillä on kommutaatiorelaatio  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$
3. Havaintosuureen  $\omega$  keskimääräinen arvo saadaan vastaavan operaattorin odotusarvona  $\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau$
4. Jos  $\psi$  on operaattorin  $\hat{\Omega}$  ominaisfunktio, niin havaintosuureen arvo saadaan ominaisarvoyhtälön  $\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$  ratkaisuna



Jos  $\psi$  ei ole operaattorin ominaisfunktio, niin se voidaan kirjoittaa ominaisfunktioiden  $\psi_k$  superpositiona:

$$\psi = \sum_{k=1}^N c_k \psi_k$$

kullekin ns. kantafunktiolle pätee:  $\hat{\Omega} \psi_k = \omega_k \psi_k$

Havaintosuureen odotusarvolle saadaan:  $\langle \Omega \rangle = \sum_k |c_k|^2 \omega_k$

5. Todennäköisyys hiukkasen löytymiselle tilavuuselementistä  $d\tau$  pisteessä  $r$ , saadaan lausekkeesta  $|\psi(r)|^2 d\tau$