

# Luku 8: Kvanttimekaniikan soveltaminen eri liiketyyppeihin:

- Translaatioliike (hiukkanen laatikossa)
- Vibraatio eli värähdysliike
- Rotaatio eli pyörimisliike

Vapaan hiukkasen ( $V = 0$ ) Schrödingerin yhtälön ratkaisuna saatiin aaltofunktio ja kokonaisenergia:

$$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (\text{tiettyä } k\text{-arvoa vastaava energia})$$

Havaitaan, että vapaan hiukkasen energia ei ole kvantittunut

Kvantittuminen aiheutuu hiukkasen liikkeeseen kohdistuvista reunaehdoista

Yksinkertaisin reunaehdot sisältävä malli on hiukkanen 1-ulotteisessa laatikossa

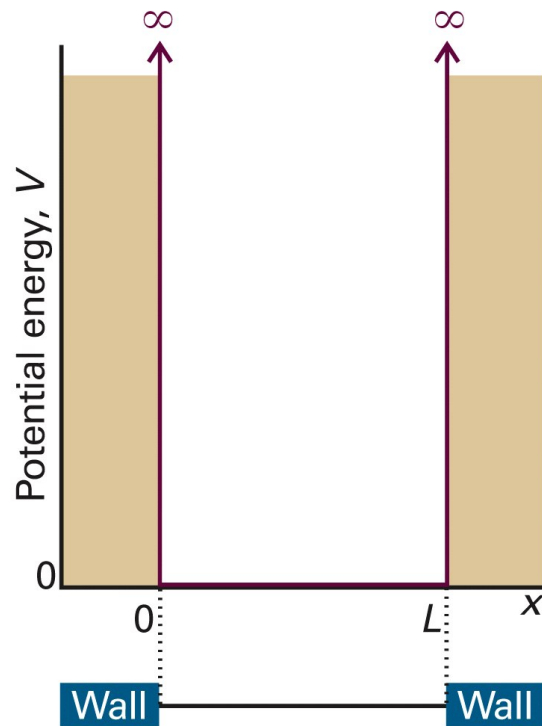


Figure 9-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Potentiaalienergia  $V = 0$   
laatikon sisällä

$V = \infty$  seinämällä

→ Hiukkanen ei voi mennä seinälle  
Seinä on lisäksi äärettömän paksu

Aaltofunktio alueessa, jossa  $V = 0$

$$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = A(\cos kx + i \sin kx) + B(\cos kx - i \sin kx) = (A + B)\cos kx + (A - B)i \sin kx$$

Merkitään:  $(A+B) = C$  ja  $(A-B)i = D$

$$\psi_k = C \sin kx + D \cos kx$$


---

Koska hiukkanen ei voi mennä seinälle (sen potentiaalienergia olisi ääretön), täytyy seuraavien reunaehtojen olla voimassa:

$$\psi_k(0) = \psi_k(L) = 0$$

Annetut reunaehdot toteuttaa sini –funktio:

$$\sin(0) = 0, \text{ ja } \sin(kL) = 0 \text{ kun } kL = n\pi, \text{ n}=0,1,2,\dots$$

→  $k = n\pi / L$  eli tässä tapauksessa kvantittunut

$n = 0$  ei kelpaa, koska aaltofunktion amplitudi pitää olla  $\neq 0$

Kvantittumisesta johtuen aaltofunktio ja energia lausutaan k:n asemasta n:n funktiona

$$\psi_n = C \sin(n\pi x / L) \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1,2,\dots$$

Vakio C saadaan normittamalla aaltofunktio:

$$\int_0^L \psi^2 dx = C^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} = \frac{C^2 L}{2} = 1 \quad \longrightarrow \quad C = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

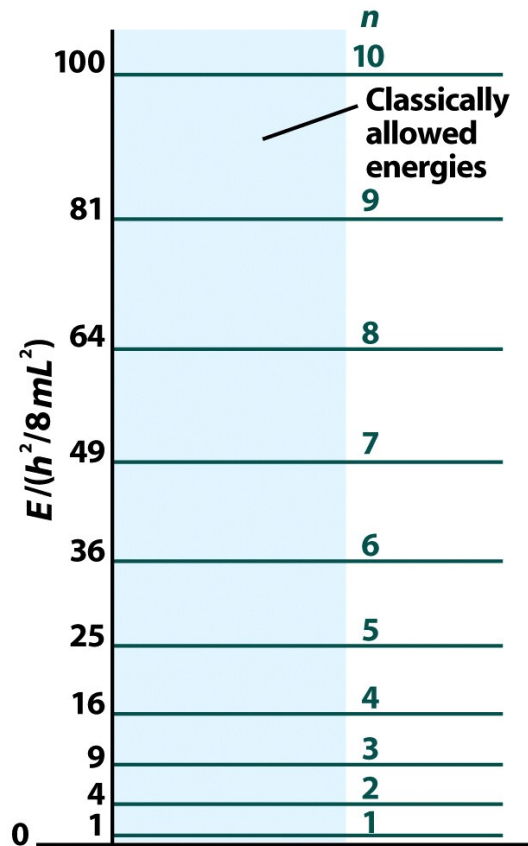


Figure 9-2  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Tilojen välinen energiaero:

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

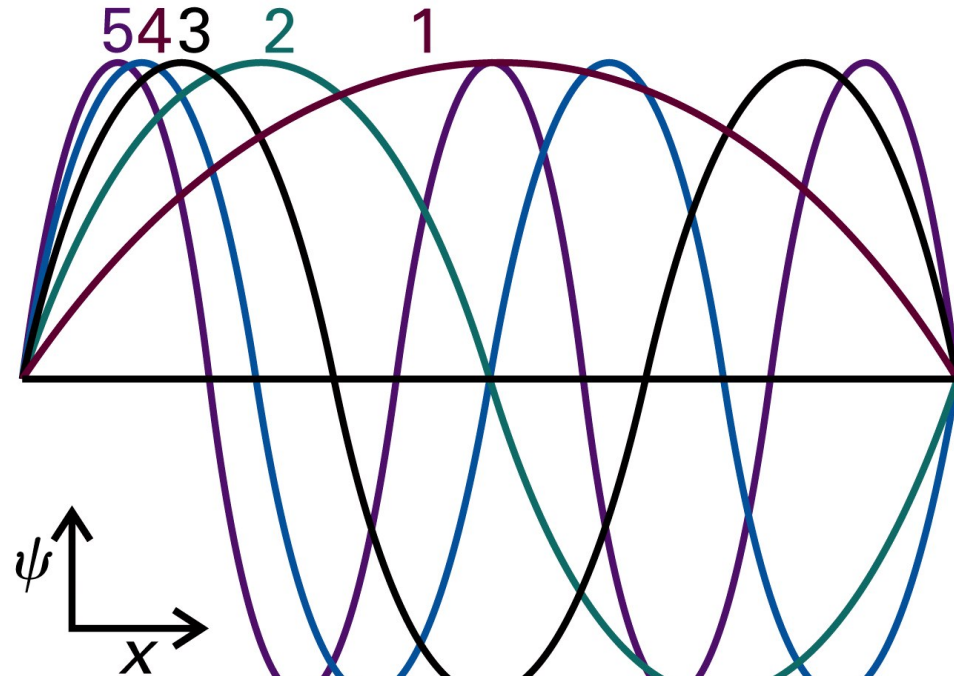


Figure 9-3  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

ratkaisut ovat ns. seisovia aaltoja  
(reaalinen aaltofunktio) vrt.  
vapaan hiukkasen ratkaisu (komp-  
leksinen aaltofunktio)

Johtamamme aaltofunktiot eivät ole liikemääräoperaattorin ominaisfunktioita:

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

$$\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \left( \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \frac{\hbar}{i} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Onko liikemäärä määritelty?

Sinimuotoinen aaltofunktio voidaan kirjoittaa superpositiona kahdesta liikemääräoperaattorin ominaisfunktioista

(vrt. Schrödingerin kissa):

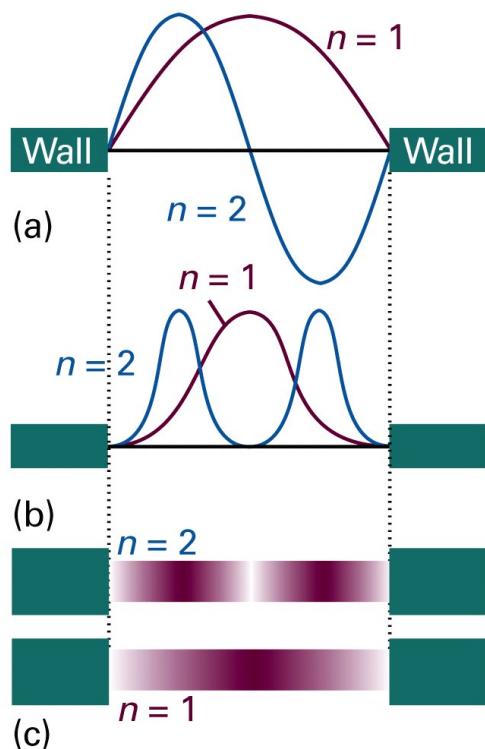
$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{L} = \frac{1}{2i} \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \left( e^{ikx} - e^{-ikx} \right) \quad k = \frac{n\pi}{L}$$

$$p_x = +\hbar k \quad p_x = -\hbar k$$

Koska molempien ominaisarvojen todennäköisyydet ovat samat, saadaan klassisen mekaniikan kuvaa vastaava tulos jossa hiukkanen liikkuu edes takaisin seinien väliä

Merkittävä ero klassiseen mekaniikkaan on se, että hiukkasen alin energia

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \neq 0 \quad \text{ns. nollapiste-energia}$$



Hiukkasen paikan todennäköisyystiheys saadaan:

$$|\psi|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi x}{L}$$

Figure 9-4  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kutakin energian ominaisarvoa  $E_n$  vastaavat aaltofunktiot ovat keskenään ortogonaalisia:

$$\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 0$$

esim. 
$$\int_0^L \psi_1^* \psi_3 d\tau = \frac{2}{L} \int_0^L \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{3\pi x}{L} dx = 0$$

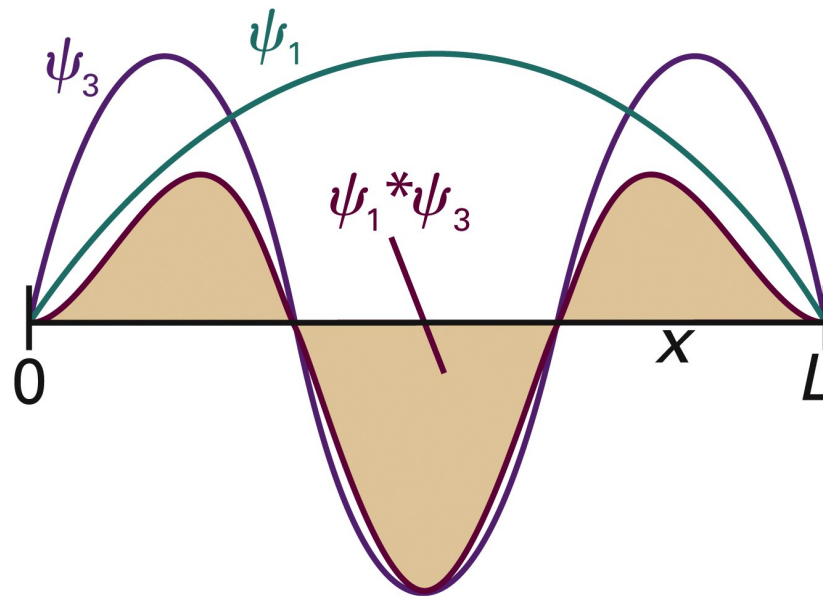


Figure 9-5  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Tarkastellaan seuraavaksi hiukkasta 2-ulotteisessa ”laatikossa”,  
ts. hiukkasta, joka on vangittu pinnalle:

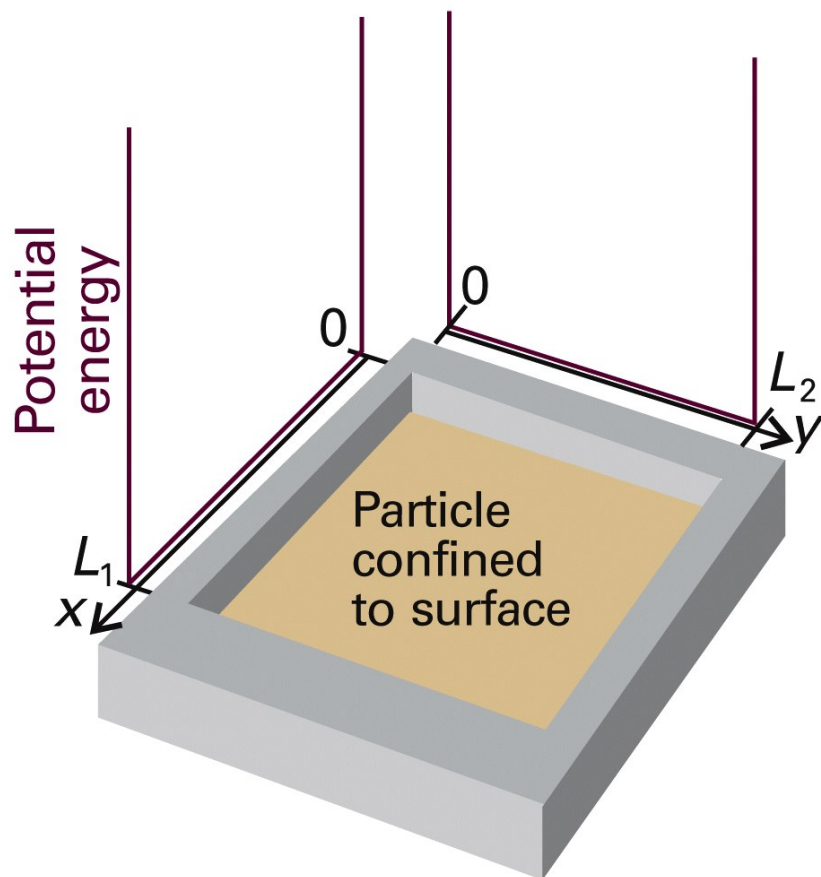


Figure 9-6  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Schrödingerin yhtälö saa nyt muodon:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) = E\psi$$

Yhtälö ratkaistaan siten, että kirjoitetaan aaltofunktio tulona kahdesta funktiosta, joista toinen riippuu x:stä ja toinen y:stä (muuttujien separoiminen)

$$\psi(x,y) = X(x)Y(y) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = Y \frac{d^2 X}{dx^2}; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = X \frac{d^2 Y}{dy^2}$$

sij. Schrödingerin yhtälöön:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( Y \frac{d^2 X}{dx^2} + X \frac{d^2 Y}{dy^2} \right) = EXY$$

$$\longrightarrow \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

x- ja y-suuntaiset liikkeet ovat toisistaan riippumattomia, jolloin  $E = E_x + E_y$  ja ongelma palautuu kahdeksi normaaliksi differentiaaliyhtälöksi:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2}$$

ratkaisut identtisiä 1-ulotteisen tapauksen kanssa:

$$X_{n_1}(x) = \left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1}; Y_{n_2}(y) = \left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2}$$

$n_1$  kvanttiluku  
liittyy x-suuntaan  
 $n_2$  kvanttiluku  
liittyy y-suuntaan

Kokonaisaaltofunktio saadaan tulona:

$$\psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{(L_1 L_2)^{1/2}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2} \quad 0 \leq x \leq L_1; 0 \leq y \leq L_2$$

Kokonaisenergia saadaan summana:  $E_{n_1, n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right) \frac{\hbar^2}{8m}$

<http://www.tau.ac.il/~hdiamant/teaching/2005/physchem2/2Dbox.html>

$$n_1 = 1; n_2 = 1$$

$$n_1 = 1; n_2 = 2$$

$$n_1 = 2; n_2 = 1$$

$$n_1 = 2; n_2 = 2$$

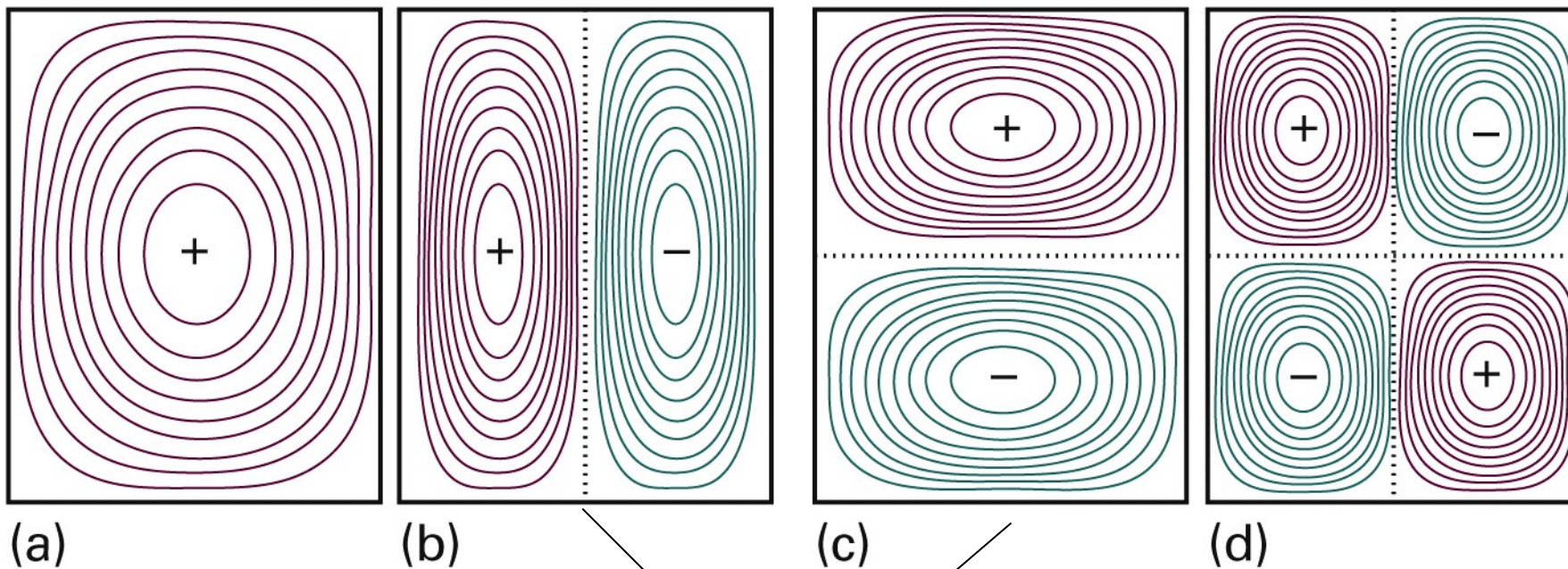


Figure 9-7  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

sama energia  
kahdesti degeneroitunut tila

aaltofunktiot  $\psi_{1,2}$  ja  $\psi_{2,1}$  ovat keskenään degeroituneita eli niillä on sama energian ominaisarvo

degeneraatio aiheutuu tarkasteltavan systeemin symmetriasta. Degeneroituneet aaltofunktiot voidaan muuttaa toisikseen symmetriaoperaatioiden avulla

$\psi_{1,2}$  ja  $\psi_{2,1}$  muuntuvat toisikseen 90 asteen kierron avulla

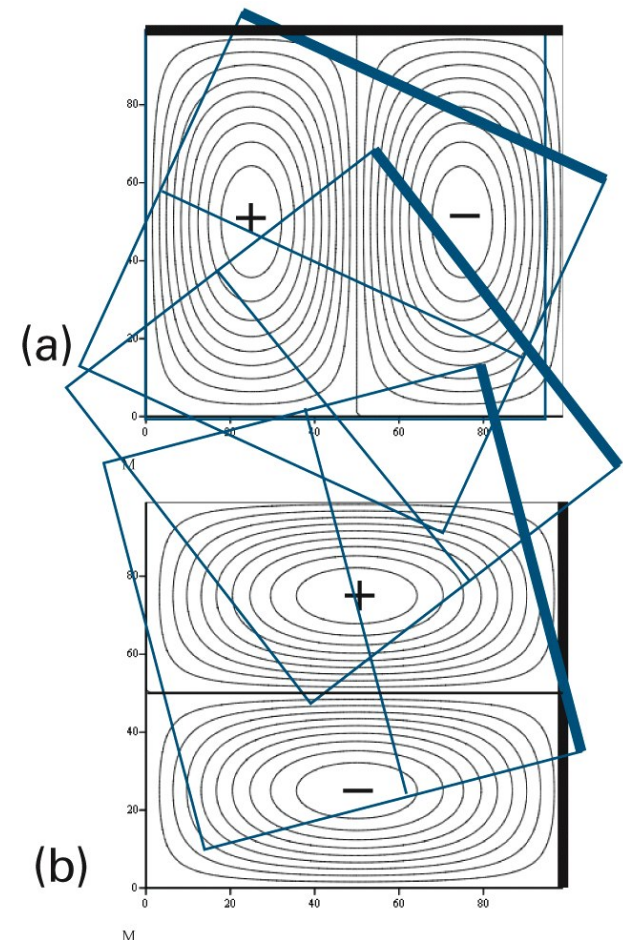


Figure 9-8  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Mielenkiintoinen ilmiö havaitaan tilanteessa, jossa potentiaalienergia on äärellinen seinällä. Nyt aaltofunktion ei tarvitse noudattaa ehtoa  $\psi(\text{seinällä}) = 0$

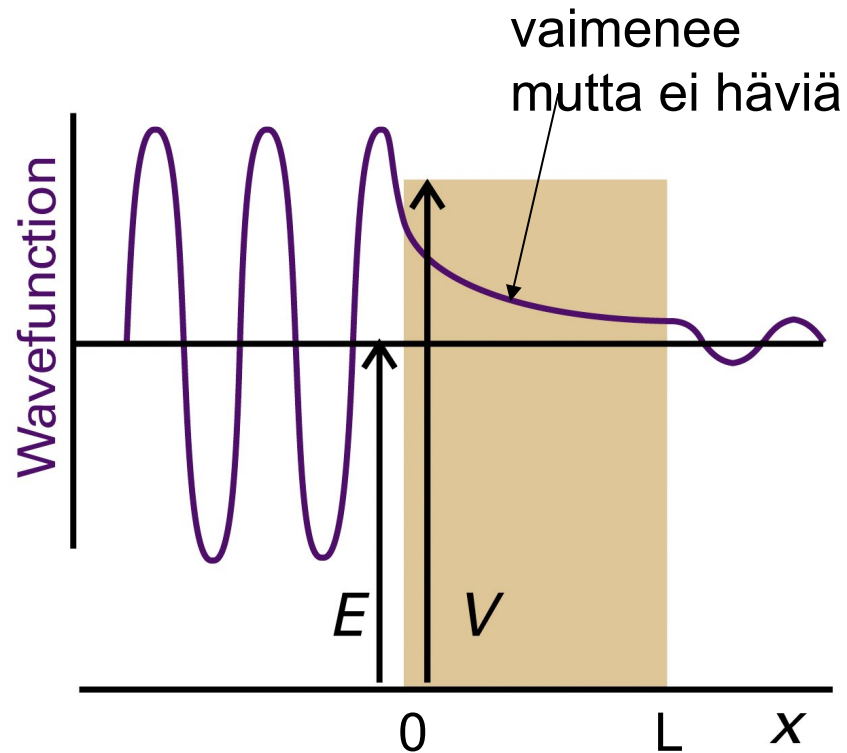


Figure 9-9  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Ilmiötä kutsutaan tunneloitumiseksi ja sen mukaan hiukkanen voi mennä potentiaaliseinämän läpi vaikka hiukkasen energia  $E < V$ .

Aaltofunktio alueessa  $x < 0$  vastaa vapaan hiukkasen tilannetta:

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k\hbar = (2mE)^{1/2}$$

Tarkastellaan tilannetta seinämän sisällä tapauksessa  $E < V$ :

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

Ratkaisuna saadaan superpositio kahdesta reaalisesta funktiosta:

$$\psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad \kappa\hbar = \{2m(V - E)\}^{1/2}$$

Seinämän ulkopuolella ( $x > L$ ) ratkaisu on taas tuttu:

$$\psi = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \quad k\hbar = (2mE)^{1/2}$$

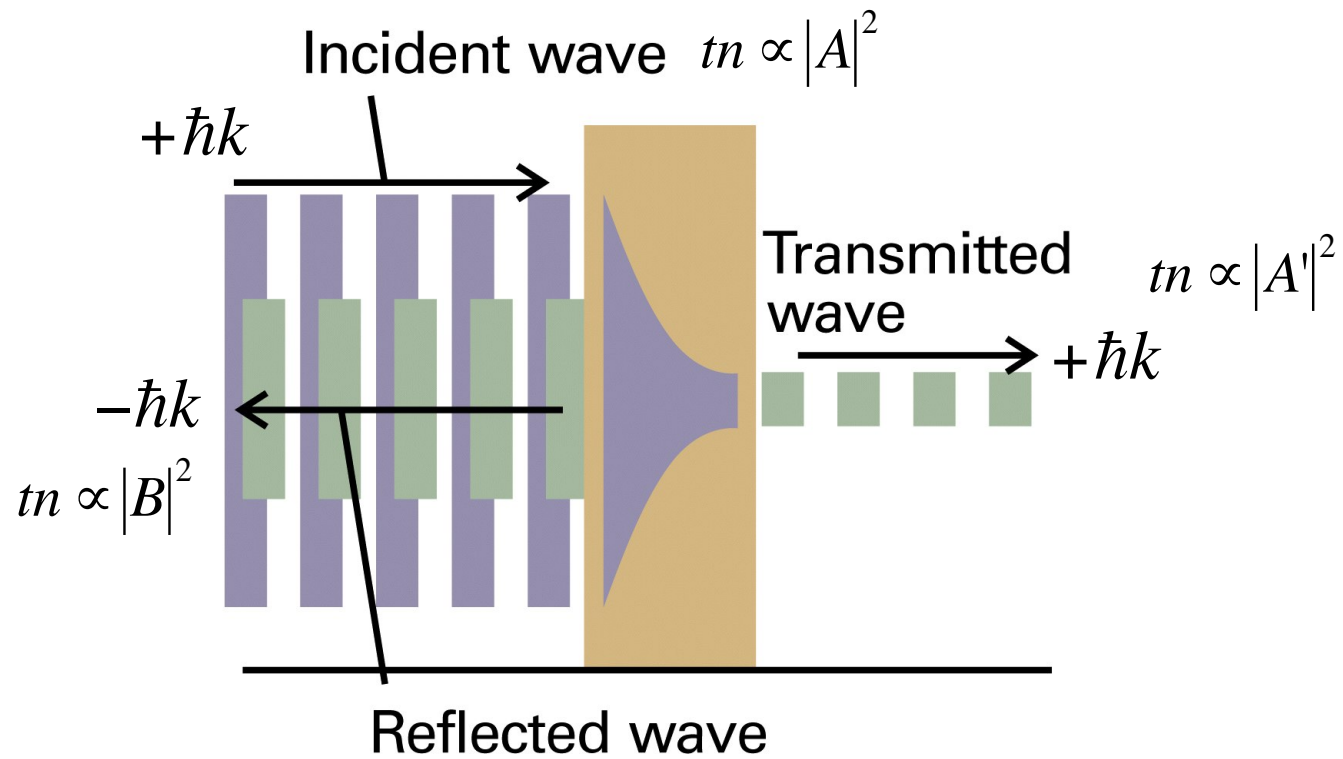


Figure 9-10  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kokonaisaaltofunktio saadaan ehdoista, että aaltofunktion tulee olla jatkuva ja derivoituva pisteissä  $x=0$  ja  $x=L$



$$\left. \begin{array}{l} \text{pisteessä } x=0 \quad e^0 = 1 \longrightarrow A + B = C + D \\ \text{pisteessä } x=L \quad Ce^{\kappa L} + De^{-\kappa L} = A'e^{ikL} + B'e^{-ikL} \end{array} \right\} \text{jatkuvuusehdot}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{pisteessä } x=0 \quad ikA - ikB = \kappa C - \kappa D \\ \text{pisteessä } x=L \quad \kappa Ce^{\kappa L} - \kappa De^{-\kappa L} = ikA'e^{ikL} - ikB'e^{-ikL} \end{array} \right\} \text{derivoituvuusehdot}$$

Fysikaalisista syistä  $B' = 0$

Tunnetun todennäköisyys (transmission probability)

$$T = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \left\{ 1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1 - \varepsilon)} \right\}^{-1} \quad \varepsilon = E / V$$

Tapauksessa jossa  $\kappa L \gg 1$ , ts potentiaalivalli on korkea

$$T = 16\varepsilon(1 - \varepsilon)e^{-2\kappa L}$$

Tunneloitumistodennäköisyys pienenee eksponentiaalisesti potentiaali-seinämän paksuuden funktiona

Tunneloitumistodennäköisyys riippuu hiukkasen massasta ( $T \propto m^{1/2}$ )

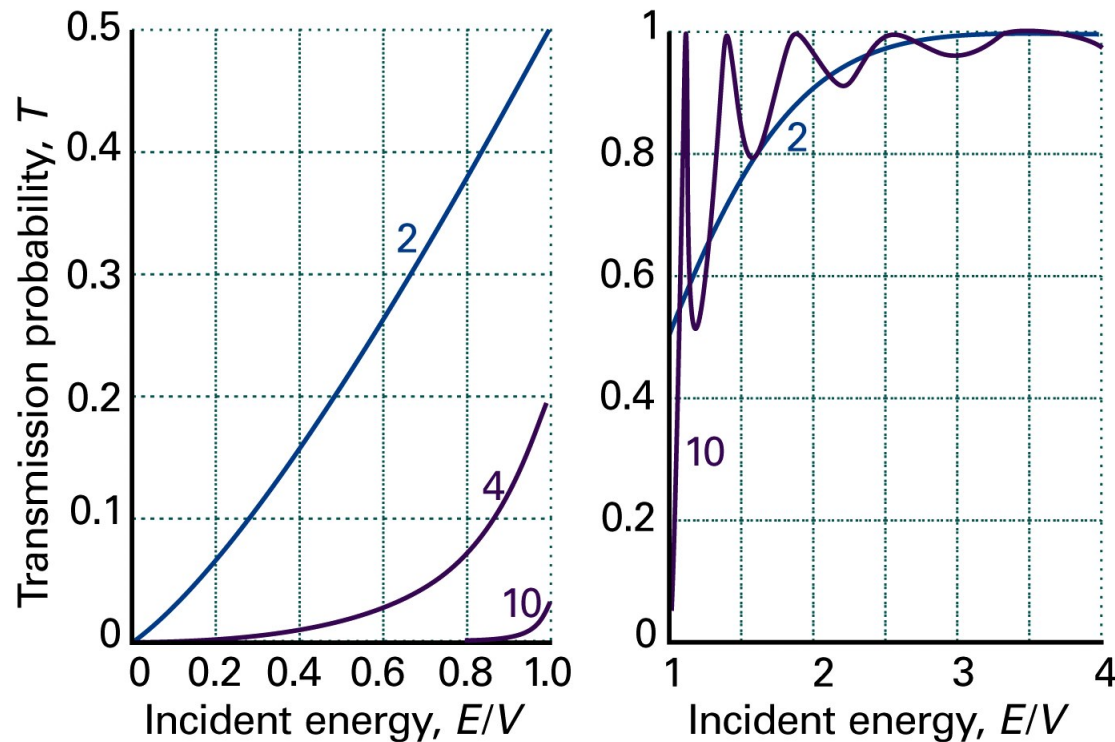


Figure 9-12  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

numerot viittaavat  
suureen  
 $L(2mV)^{1/2}/\hbar$  arvoon

Huomaa, että  
vaikka  $E > V$  hiukkanen  
ei kuitenkaan etene  
esteettä vallin yli !

Tunneleittumista hyödynnetään STM (scanning tunnelling microscopy) mikroskopiassa, joka on eräs SPM (scanning probe microscopy) mikroskopian laji

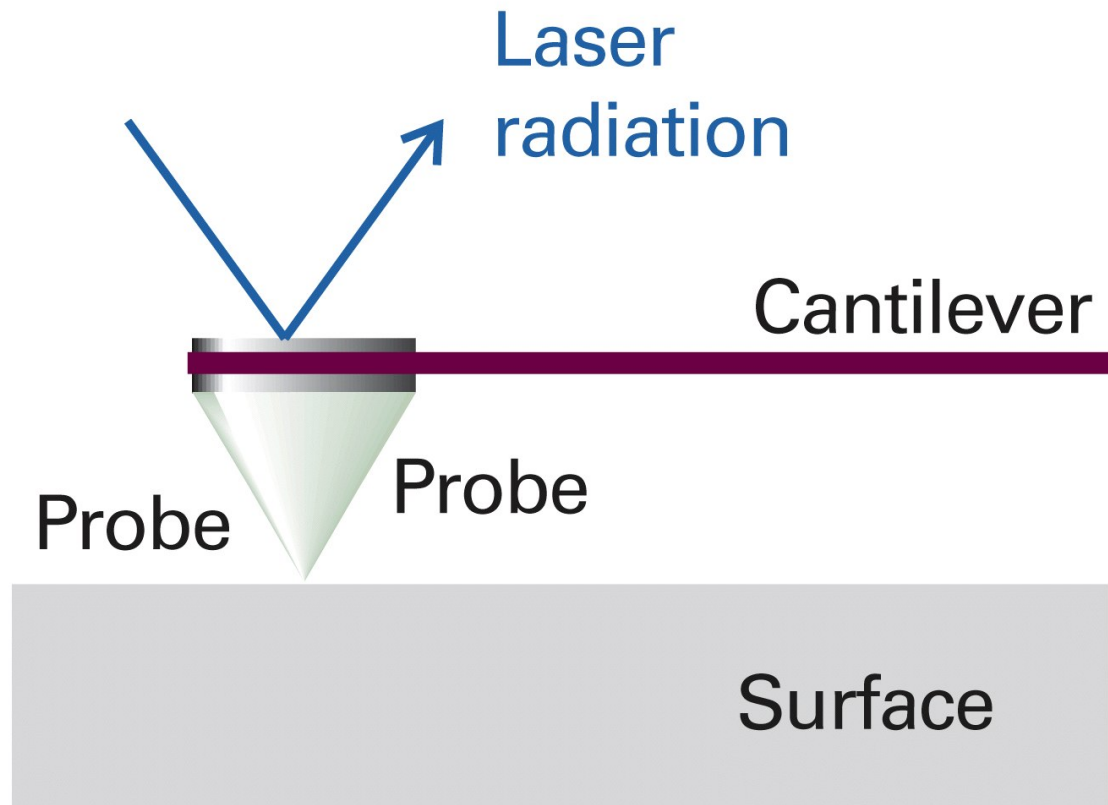


Figure 9-18  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

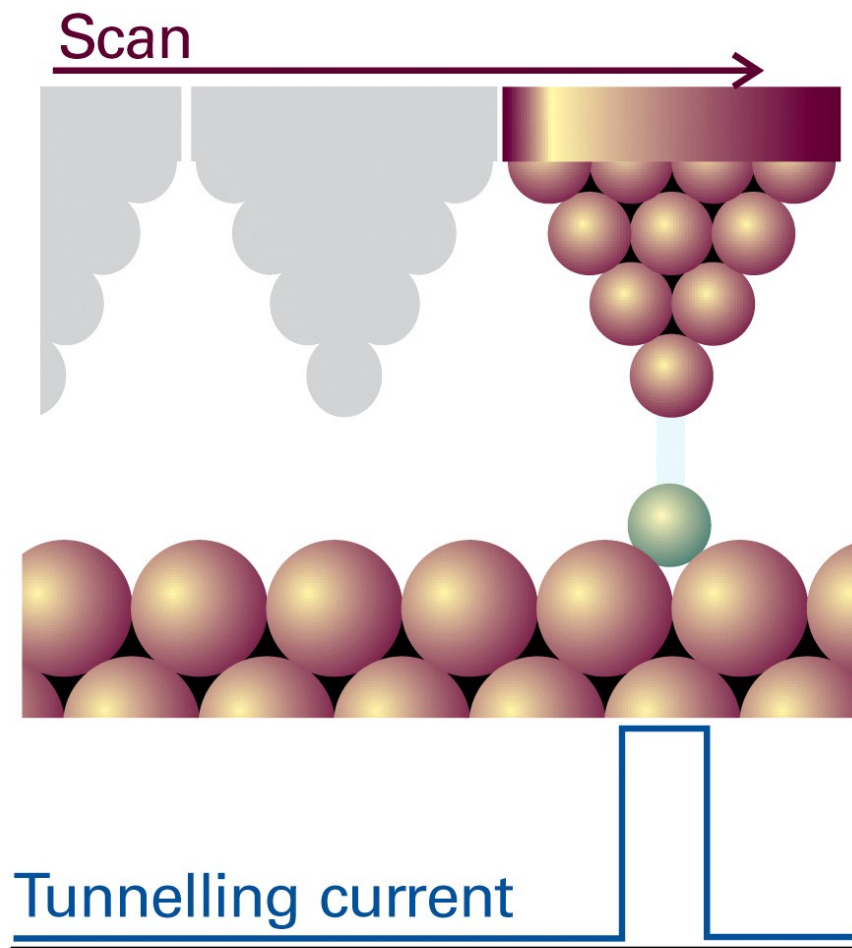


Figure 9-16  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

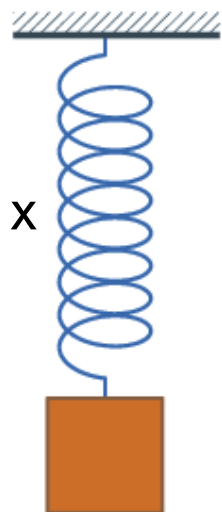
elektronit tunnelloituvat  
pinnan ja kärjen välillä

tunnelloitumisvirta on  
riippuvainen pinnan  
topografiasta. Saadaan  
erittäin tarkka kuva  
pinnan rakenteesta

<https://www.youtube.com/watch?v=K64Tv2mK5h4>

## Värähdys (vibraatio) liike

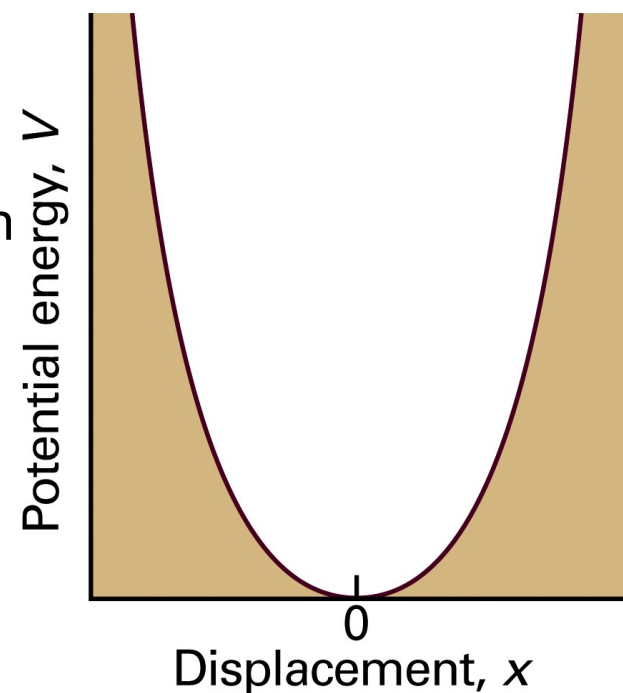
Yksinkertainen lähtökohta on olettaa, että värähtely noudattaa Hooken lakia:



Palauttava voima  $F = -kx$ ;  $k$  = jousivakio

Potentiaalienergia  $V = 1/2 kx^2$

Tällaista värähtelijää kutsutaan harmoniseksi värähtelijäksi. Harmoninen värähtelijä on yksinkertainen malli atomien värähtelylle molekyyleissä



<https://www.youtube.com/watch?v=T7fRGXc9SBI>

Figure 9-20  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kvanttimekaanista harmonista värähtelijää kuvaa Schrödingerin yhtälö:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

Yhtälön ratkaisuna saadaan värähtelijän energiatilat

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$\omega$  = kulmataajuus =  $2\pi f$

$k$  = potentiaalin muotoa

kuvaava voimavakio

$$k = \frac{d^2}{dx^2} V(x)$$

Alin energia (nollapisteeenergia):

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$$

$v=0,1,2,\dots$  värähdyskvanttiluku

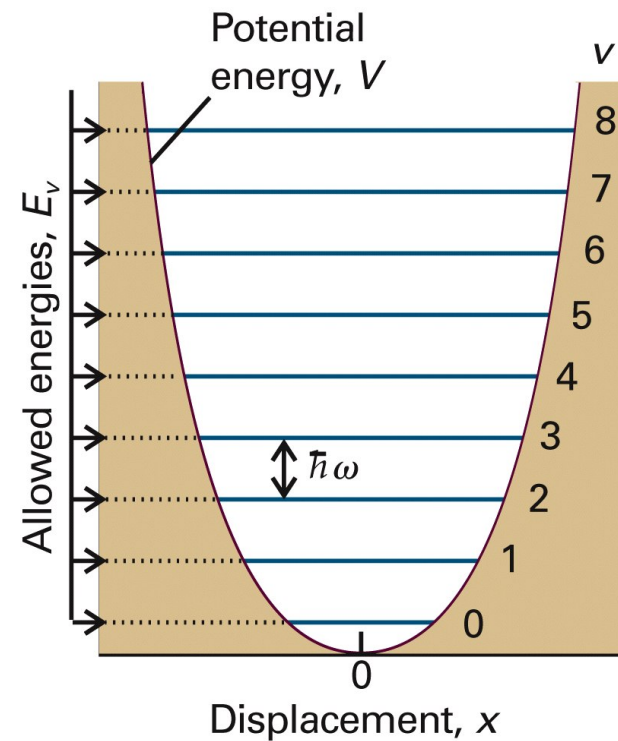


Figure 9-21  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Harmonisen värähtelijän Schrödingerin yhtälön ratkaisuna saadaan aaltofunktiot, jotka ovat tyyppiä:

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \quad y = x / \alpha \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$

$N_v$  = normitusvakio;  $H_v$  = Hermiten polynomi

Hermiten polynomit ovat differentiaaliyhtälön

$$H_v'' - 2yH_v' + 2vH_v = 0 \quad \text{ratkaisuja}$$

Hermiten polynomien rekursiorelaatio:  $H_{v+1} - 2yH_v + 2vH_{v-1} = 0$

Hermiten polynomien ortogonaalisuus:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'} H_v e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0, & \text{jos } v' \neq v \\ \pi^{1/2} 2^v v! & \text{jos } v' = v \end{cases}$$

**Table 9.1** The Hermite polynomials

$H_V(y)$

---

V	$H_V(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

---

**Table 9-1**  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Aaltofunktio  $\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2}$  koostuu Hermiten  
polynomien lisäksi Gaussin funktiosta

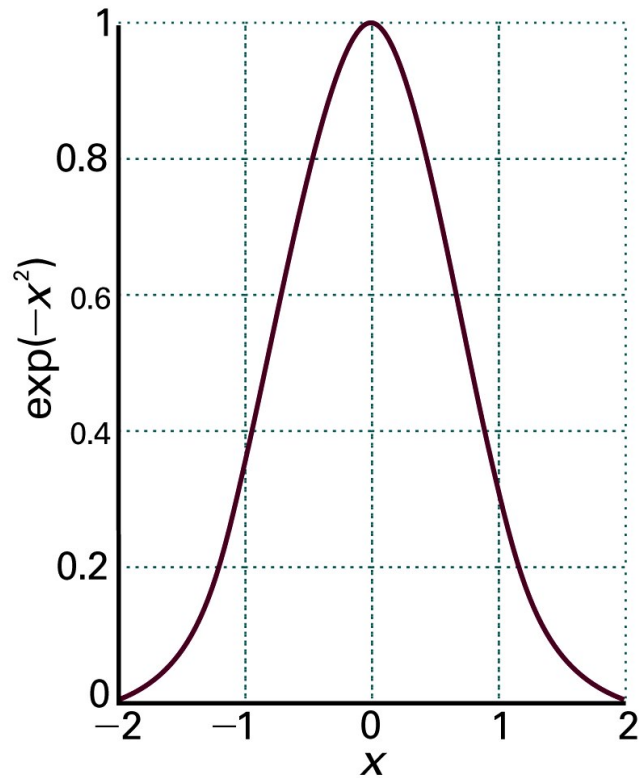


Figure 9-22  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

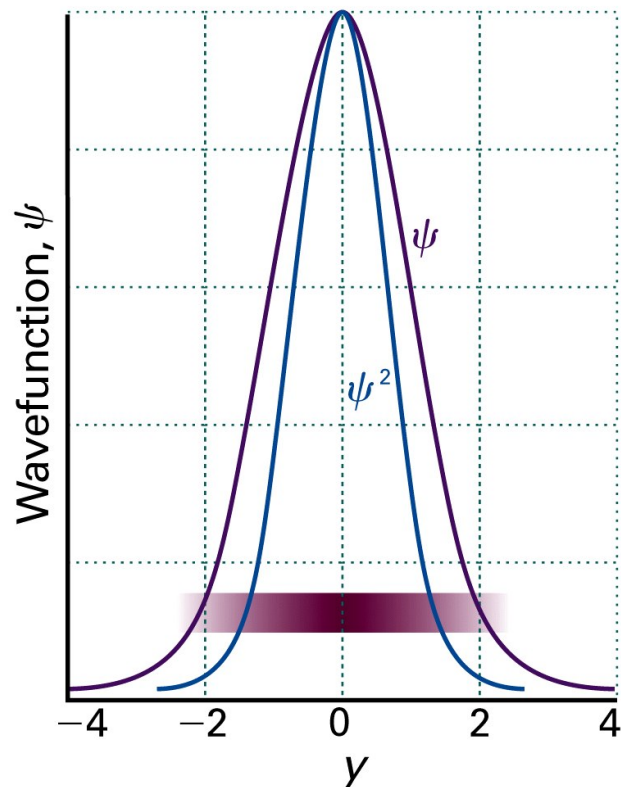


Figure 9-23  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Perustilan aaltofunktio:

$$\psi_0(x) = N_0 H_0(y) e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2\alpha^2}$$

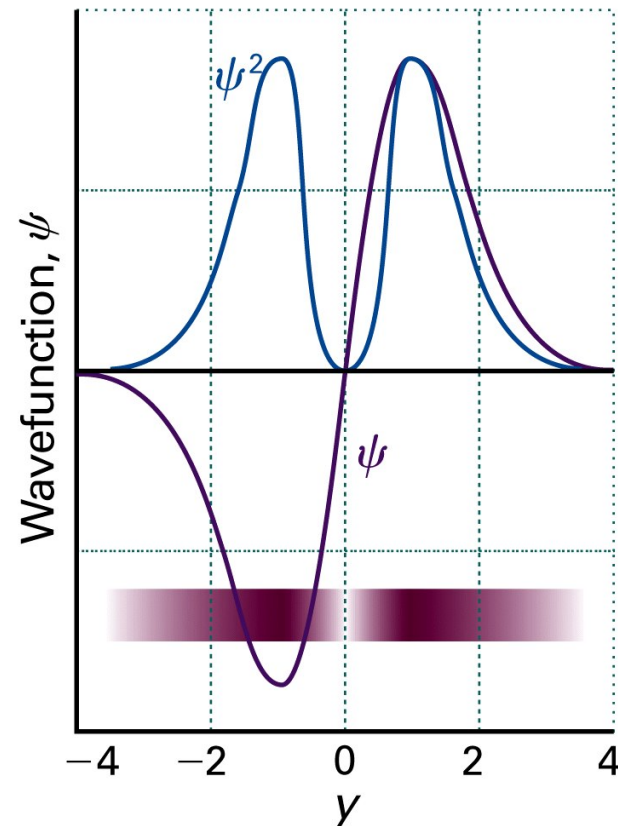


Figure 9-24  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

1. Viritystilan (v=1) aaltofunktio

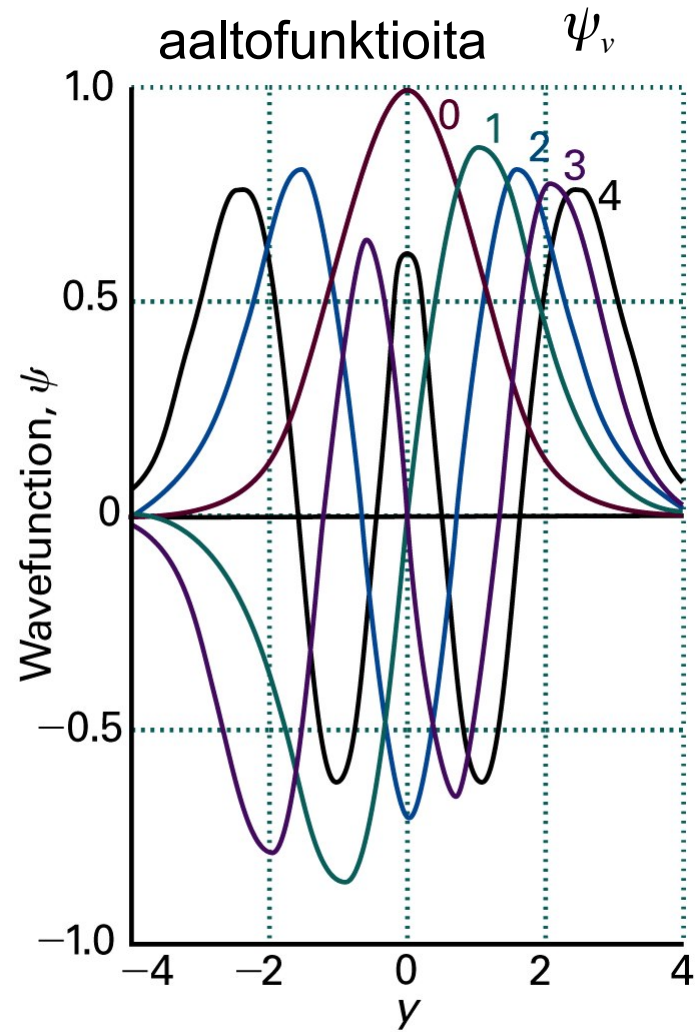


Figure 9-25  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

todennäköisyystiheyksiä

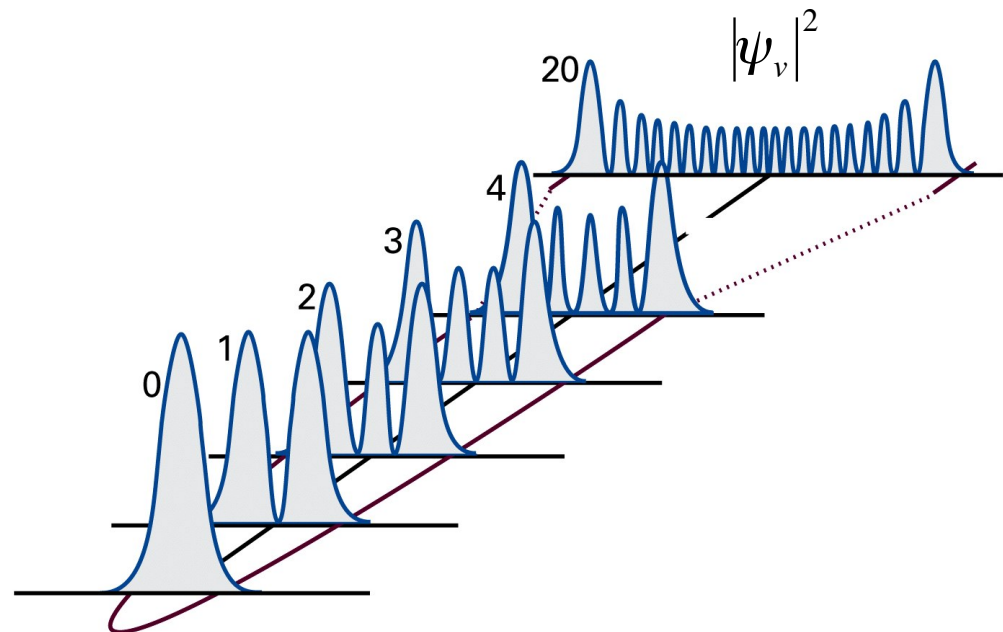
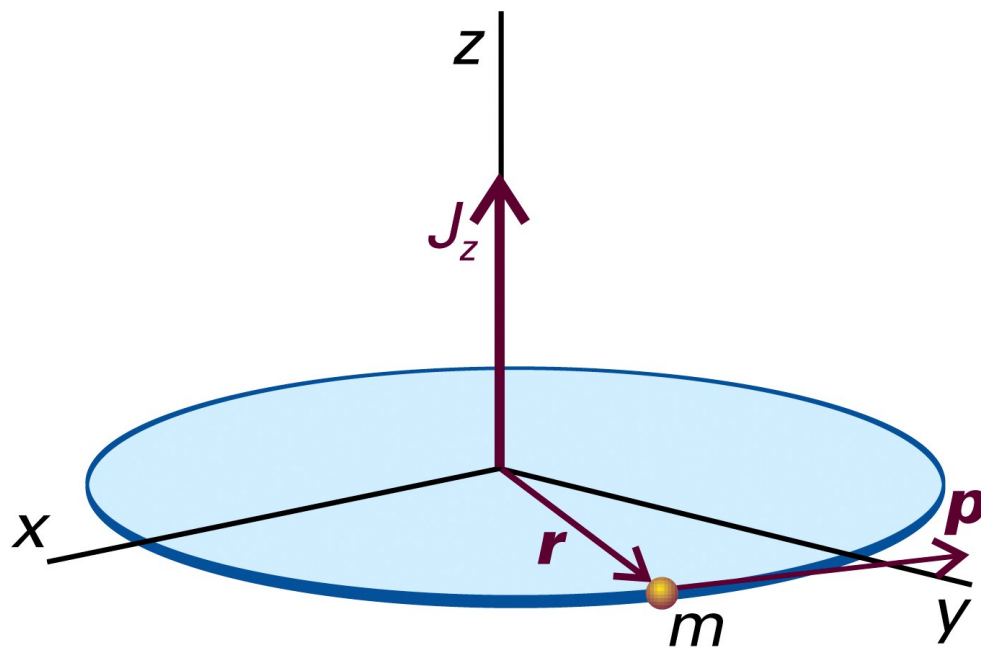


Figure 9-26  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## Pyörimis- eli rotaatioliike

1. Pyöräminen 2-ulotteisessa renkaassa
2. Pyöräminen pallon pinnalla (3-ulotteinen tapaus)

Pyörimisliikkeen kuvaamisessa käytetään liikemäärän asemasta pyörimismäärää  $J$  ja massan asemasta hitausmomenttia  $I$



$$E = \frac{J_z^2}{2I}$$

$$J_z = \pm pr$$

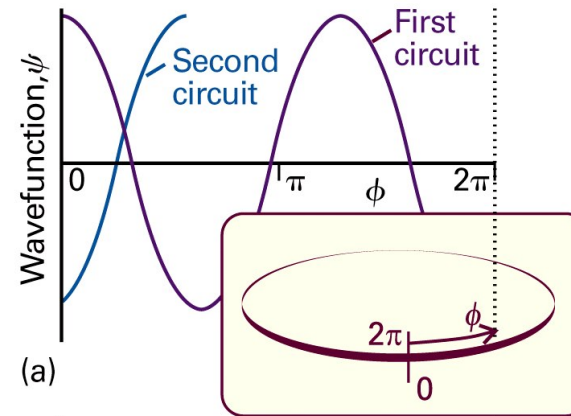
Figure 9-27  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Voimme ymmärtää pyörimisliikkeen kvantittumisen sijoittamalla deBroglie'n tuloksen  $J_z$ :n lausekkeeseen:

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$$

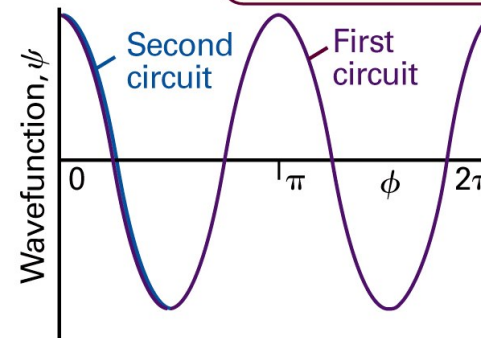
Ympyräradalla liikkuvaa hiukkasta voidaan siis kuvata aallolla. Reuna-ehdona on kuitenkin, että aallon pitää toistaa itsensä täydellä ( $2\pi$ ) kierroksella

huono ratkaisu



(a)

hyvä ratkaisu



(b)

Figure 9-28  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

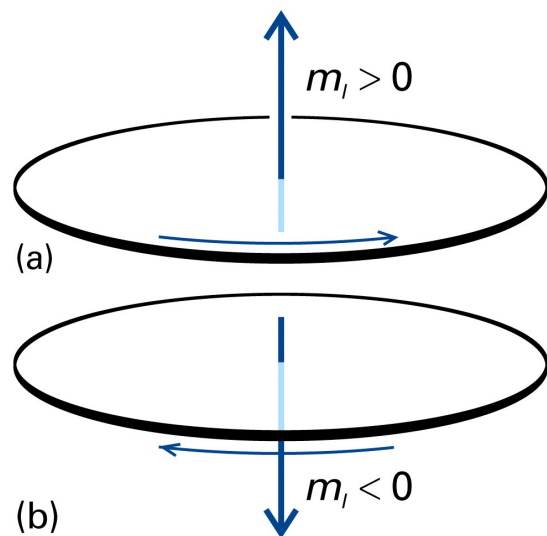
Vain tietyt sopivat aallonpituudet toteuttavat tämän ehdon:

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Sijoittamalla tämä tulos:  $J_z = \pm \frac{hr}{\lambda} = \frac{m_l hr}{2\pi r} = \frac{m_l h}{2\pi} = m_l \hbar$

Vastaavasti pyörimisenergia:  $E = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$

huomaa, että tapausta  $m_l = 0$  lukuunottamatta energiatilat ovat kahdesti degeneroituneita ( $+ m_l$  ja  $- m_l$  antavat saman energian)



2-uloitteista pyörimistä  
(hiukkanen renkaan kehällä)  
kuvaava aaltofunktio:

$$\psi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{im_l \phi}$$

Ongelmaamme on yksinkertaisinta tarkastella ns. sylinterikoordinaatissa

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

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}}_0 + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

0 (koska r on vakio)

$$= -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2} = \frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

I = hitausmomentti

ratkaisuna aaltofunktio:  $\psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}$

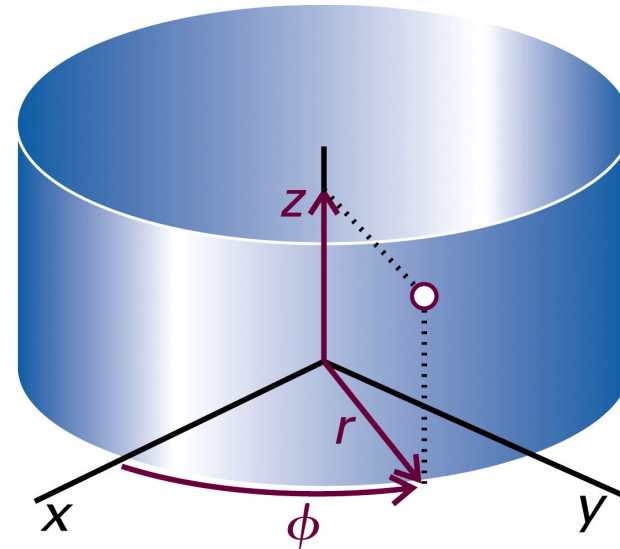


Figure 9-30  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$$x = r \cos \phi \quad y = r \sin \phi$$

Aaltofunktion tulee noudattaa syklistä reunaehtoa:

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = \psi_{m_l}(\phi)$$

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = \frac{e^{im_l(\phi+2\pi)}}{(2\pi)^{1/2}} = \frac{e^{im_l\phi} e^{2\pi im_l}}{(2\pi)^{1/2}} = \psi_{m_l}(\phi) e^{2\pi im_l}$$

$$e^{i\pi} = \cos\pi - i\sin\pi = -1$$

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = (-1)^{2m_l} \psi_{m_l}(\phi)$$

jotta tämä ehto toteutuisi täytyy  $(-1)^{2m_l} = 1$

$$\longrightarrow \underline{m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots}$$

$$E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2mr^2}$$

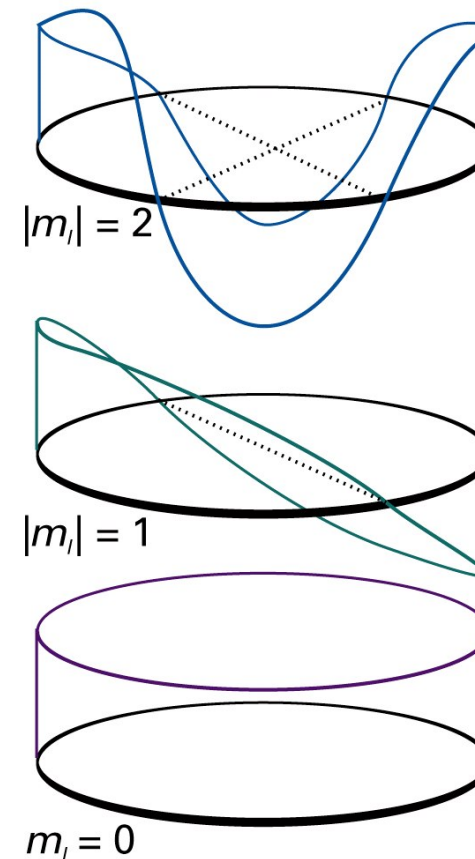


Figure 9-31  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Kvanttimekaanisen pyörijän pyörimismäärä on kvantittunut

2-ulotteisessa tapauksessa (hiukkanen renkaassa) pyörimismäärävektori osoittaa aina z-akselin suuntaan

→ riittää kun määrittelemme pyörimismääräoperaattorin z-suunnassa:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Ominaisarvoyhtälö, joka antaa pyörimismäärän:

$$\hat{l}_z \psi_{m_l} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi} \psi_{m_l} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi} \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} = im_l \frac{\hbar}{i} \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} = m_l \hbar \psi_{m_l}$$

Tästä saadaan energia:  $E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2mr^2}$

Pyörimisliikkeelle pätee aivan sama superpositiotarkastelu kuin mitä olemme oppineet aikaisemmin

esim. 
$$\psi = A(e^{im_l\phi} + e^{-im_l\phi})$$

on superpositio, jossa hiukkanen on samanaikaisesti kahdella tilalla (vrt Schrödingerin kissa)

Jos mitataan tämän hiukkasen pyörimismäärä niin saadaan arvoja  $\pm m_l \hbar$

Jos tehdään suuri joukko mittauksia, niin pyörimismäärän odotusarvoksi saadaan 0

3-ulotteinen pyörimisliike (hiukkanen pallon pinnalla) edellyttää aaltofunktiolta kahta syklistä reunaehtoa

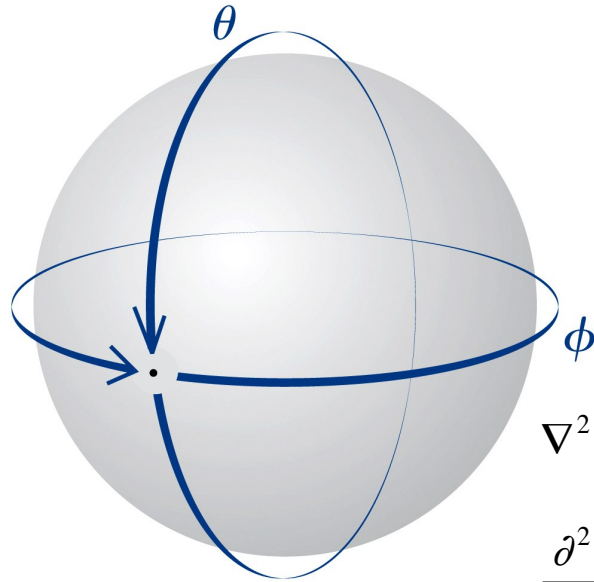


Figure 9-34  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Schrödingerin yhtälö on muotoa:

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

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

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

$\Lambda^2$

Koska  $r = \text{vakio}$ : 
$$\frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi = \frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

ratkaisuna saadaan kulmista riippuva funktio:  $\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$   
jolle voidaan tehdä muuttujien separointi

Ratkaisut sisältävät nyt kaksi kvanttilukua:

$l = 0, 1, 2, \dots$  ratapyörimismäärä kvanttiluku (orbital angular momentum quantum number)  $\rightarrow$  pyörimismäärävektorin pituus

$m_l = l, l-1, \dots, -l$  magneettinen kvanttiluku  $\rightarrow$  pyör.määrävektorin projektiio Z-akselilla

Normitettuja aaltofunktioita kutsutaan palloharmonisiksi funktioiksi

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

Palloharmoniset funktiot ovat keskenään ortogonaalisia:

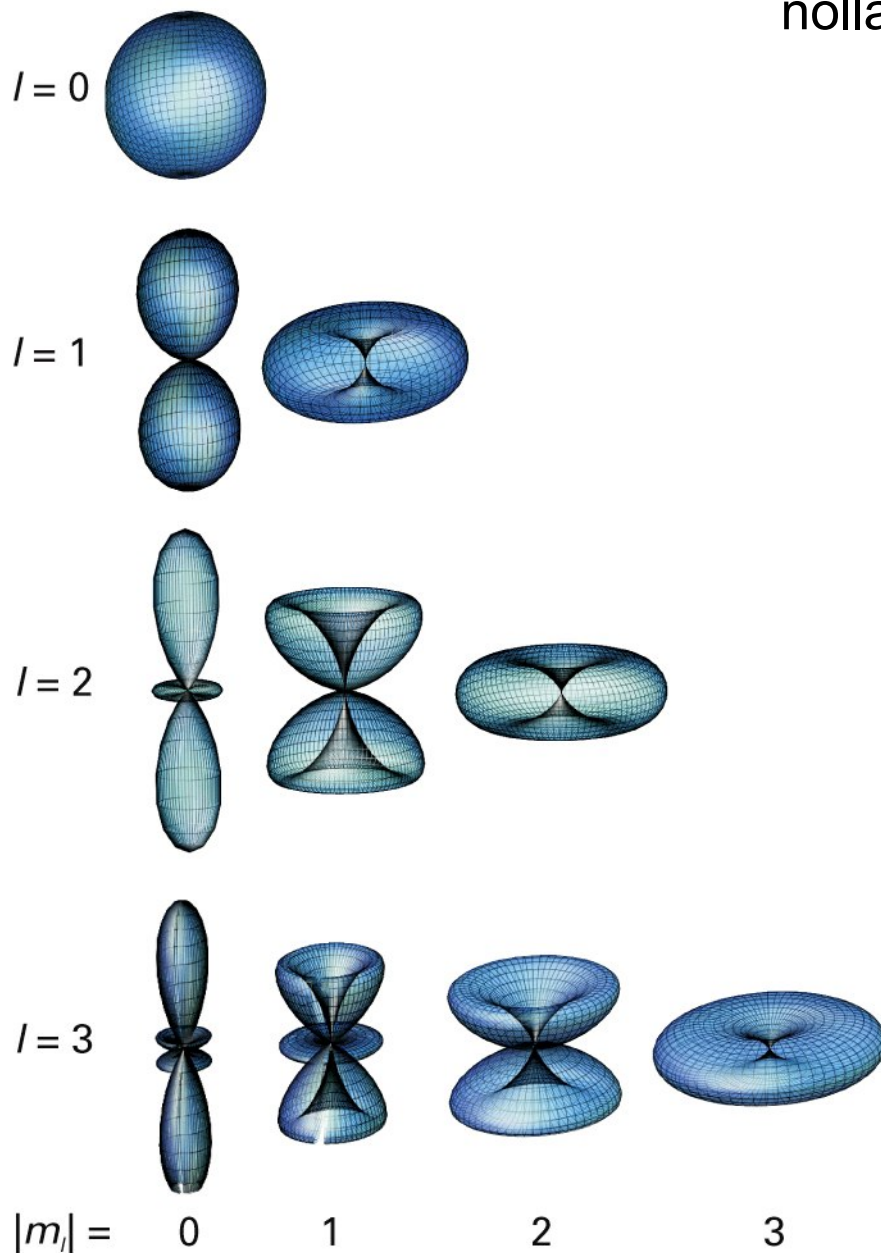
$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l',m_{l'}}(\theta, \phi) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = 0$$

**Table 9.3** The spherical harmonics

$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
	$\pm 3$	$\mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

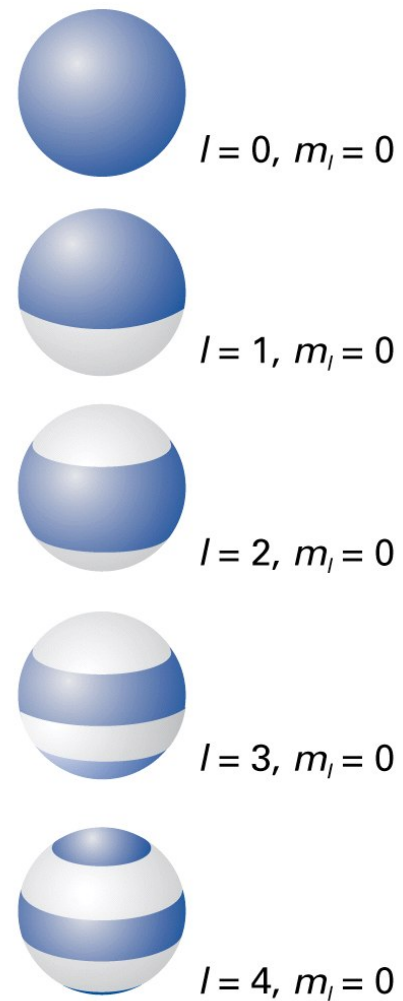
**Table 9-3**  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Varsinaiset  
funktiot



**Figure 9-37**  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

nollakohdat (solmutasot)



**Figure 9-36**  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kvantittuneen pyörimismäärävektorin kuvaamiseen tarvitaan kaksi operaattoria:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

Ominaisarvoyhtälöt:

$$\hat{l}_z \psi = \hat{l}_z \Theta \Phi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} = \Theta \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi} \Phi = \Theta m_l \hbar \Phi = m_l \hbar \psi$$

Z-komponentti

$$\hat{l}^2 \psi = l(l+1) \hbar^2 \psi$$

pituuden neliö

Pyörimismäärävektorin pituuden neliöstä saadaan pyörimisenergia:

$$E_{l,m_l} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

Solmutasojen (nodal plane) lukumäärä kasvaa  $l$ :n funktiona.  $m_l = 0$  ratkaisuihin ei esiinny solmuja tasossa johon kuuluu  $z$ -akseli. Fysikaalinen tulkinta on, että näissä tiloissa ei ole  $z$ -akselin suuntaista pyörimismäärää

Pyörimisenergia on kvantittunut kvanttiluvun  $l$  suhteen:

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

Kutakin  $l$ -arvoa vastaa  $2l+1$   $m_l$  arvoa, joten kukin energiatila on  $(2l+1)$ -kertaisesti degeneroitunut

Pyörivän kappaleen energia voidaan aina liittää sen pyörimismäärään. Kvanttimekaniikan mukaan :

$$\text{pyörimismäärävektorin pituus} = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar$$

$$\text{vektorin } z \text{ -komponentin pituus} = m_l \hbar$$



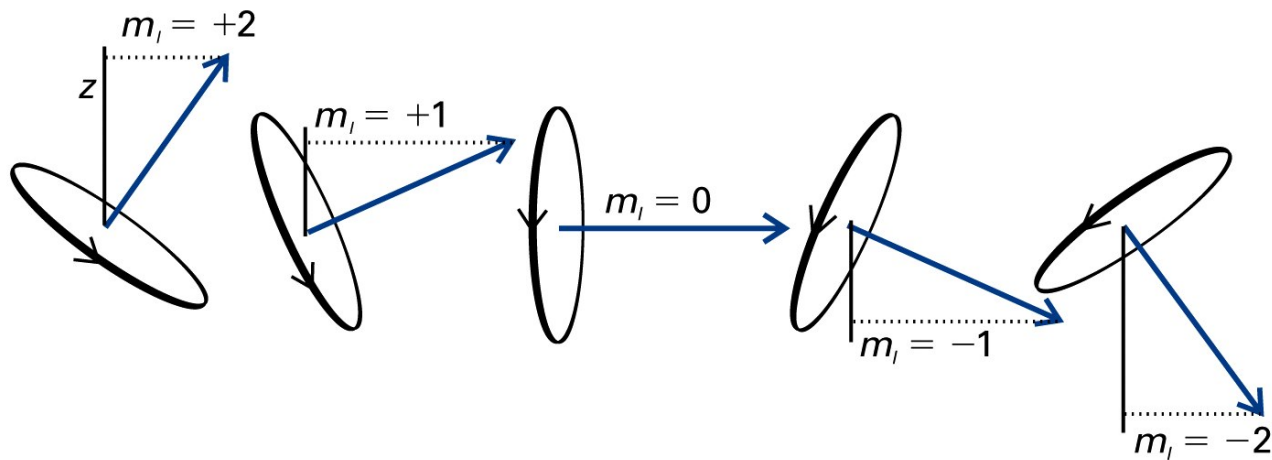


Figure 9-38  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

z-komponentin kvantittuminen vastaa klassisessa fysiikassa tilannetta, että pyöriminen olisi sallittu vain tietyissä pyörimistasoissa.

Ilmiötä kutsutaan avaruuden kvantittumiseksi (space quantization)

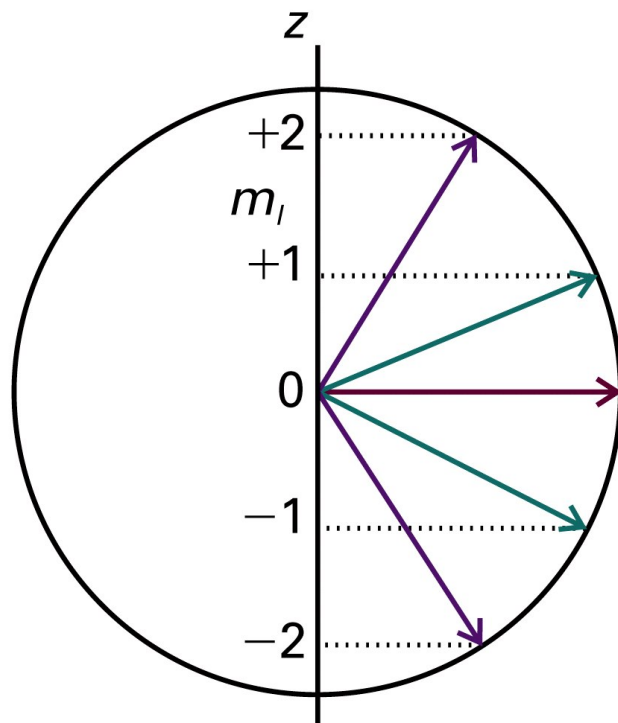


Figure 9-40a  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

vain pyörimismäärän z-komponentti  
 on kiinnitetty

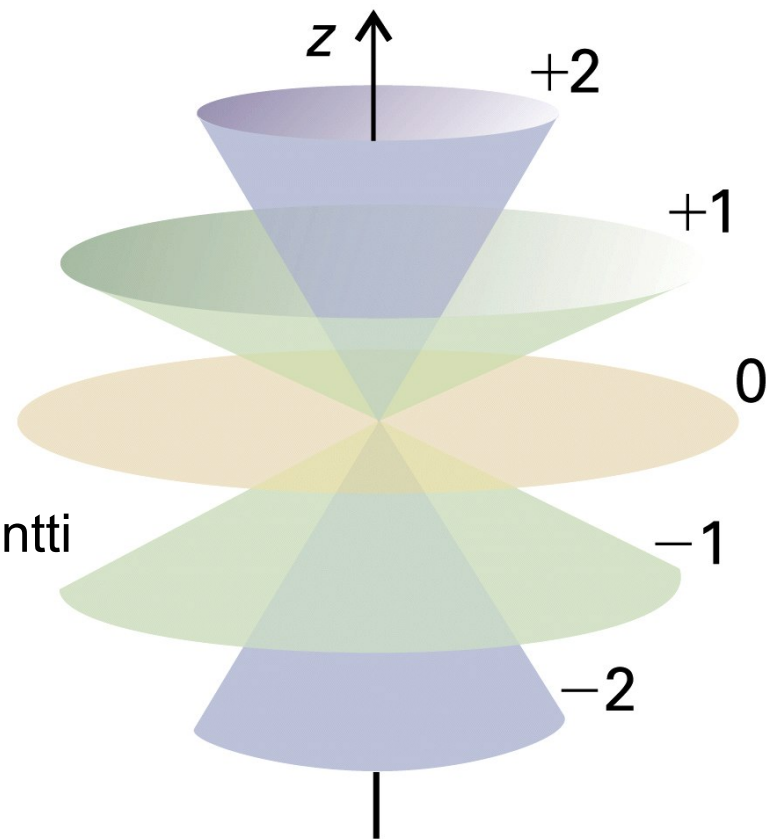
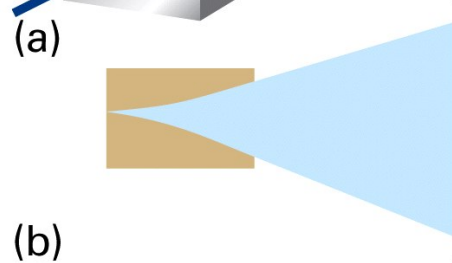
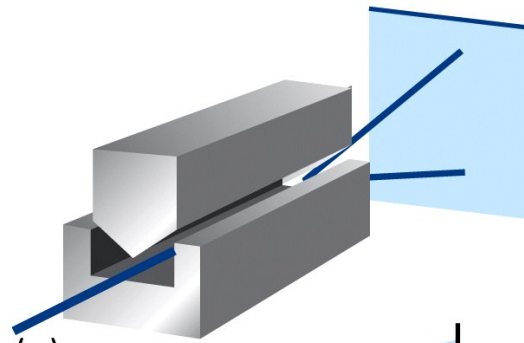
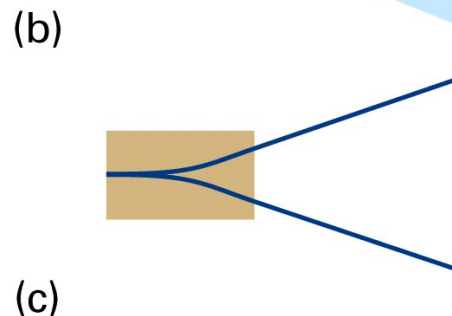


Figure 9-40b  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Stern ja Gerlach tutkivat Ag atomien muodostamaa suihkua epähomogeenisessa magneettikentässä



klassisen fysiikan ennustama tulos



kokeellinen havainto. Näytteessä on ikään kuin kahdenlaisia atomeita, jotka vuorovaikuttavat magneettikentän kanssa eri tavoin

Figure 9-39  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Tulos tulkittiin johtuvaksi pyörimismäärän z-komponentit kvantittumisesta  
Mutta kokeessa havaittiin vain kaksi orientaatiota, ts. se vastaisi tilannetta missä  $l=1/2$

Pian ymmärrettiin, että havainto liittyy elektronin sisäiseen pyörimismäärään, jota kutsutaan spinniksi

Elektronin spin  $s=1/2$  ja sen komponentit  $m_s=\pm 1/2$

Joskus käytetään merkintöjä  $\uparrow$  (spin ylös) ja  $\downarrow$  (spin alas)

Spin ei rajoitu elektroneihin. Hiukkaset, joiden spin on puoliluku ovat fermioneja. Hiukkaset, joiden spin on kokonaisluku (tai nolla) ovat bosoneja

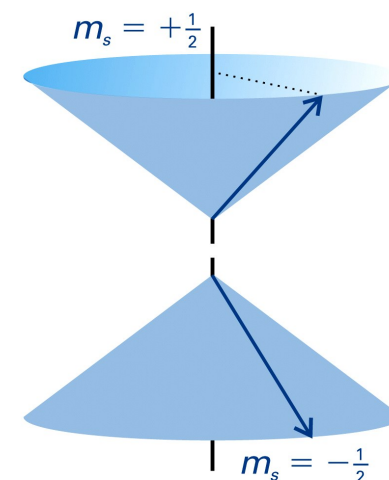


Figure 9-41  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula