

KVANTTIMEKANIikka I Johdatus
alkuaineiden jaksolliseen järjestelmään
763312A/S

Mikko Saarela

5. syyskuuta 2012

Oppimateriaali

Cohen-Tannoudji, Diu ja Laloë: *Quantum Mechanics (volume one)*, 1977

Powell & Crasemann: *Quantum Mechanics* (Addison-Wesley), 1965

Messiah: *Quantum Mechanics osa I*

L. Schiff: *Quantum Mechanics* . (McGraw-Hill), 1965

Landau & Lifshitz: *Quantum Mechanics* (Pergamon), 1958

Matthews: *Introduction to Quantum Mechanics* (McGraw-Hill)

Feynman: *Lectures on Physics III* (Addison-Wesley)

Gasiorowicz, Stephen: *Quantum physics* (John Wiley & Sons, Inc), 1974

Sisältö

1 Johdanto	2
1.1 Makromaailma ja klassinen mekaniikka	2
1.2 Valon hiukkas- ja aaltoluonteet	2
1.3 Hiukkasten aaltoluonne	2
1.4 Koe ammuksilla	4
1.5 Koe aalloilla	5
1.6 Koe elektroneilla	8
1.7 Elektroneja vahtimassa	9
1.8 Yhteenveto kokeista	11
2 Schrödingerin yhtälö	13
2.1 Kertausta hiukkasmekaniikasta	13
2.2 Schrödingerin yhtälö	14
2.3 Vapaa hiukkanen	15
2.4 Aaltofunktion normitus	17
2.5 Todennäköisyysvirta	18
2.6 Dynaamisten suureiden odotusarvot	20
2.7 Odotusarvot ja klassiset liikeyhtälöt	23
2.8 Energian ominaisfunktiot ja stationaariset tilat	26
3 Yksiulotteisia ongelmia	29
3.1 Ääretön potentiaali	29
3.2 Porraspotentiaali	31
3.2.1 Todennäköisyysvirrat, kun $E > V_0$	34
3.2.2 Heijastus ja läpäisykertoimet	35
3.2.3 Tunkeutuminen porraspotentiaaliin, kun $E < V_0$	35
3.3 Symmetrinen potentiaali	37
3.3.1 Pariteetti	38
3.3.2 Logaritminen derivaatta	40
3.3.3 Energian ominaisarvot	41
3.3.4 Sidotun tilan degeneraatio	43
3.3.5 Tunneloituminen	45
3.4 Symmetrinen potentiaali, jatkuva spektri	46
3.4.1 Todennäköisyysvirrat	48
3.4.2 Heijastus ja läpäisykertoimet	49
3.4.3 Resonanssitilat	50
4 Kvanttimekaniikan peruskäsitteet ja Hilbertin avaruus	52
4.1 Yleistetyt postulaatit	52
4.2 Hilbertin avaruuden ominaisuudet	53
4.2.1 Schwarzin epäyhtälö	54
4.2.2 bra- ja ket-tilavektorit	55
4.2.3 Skalaaritulo	55
4.2.4 Matriisielementti	56

4.2.5	Adjungoitu operaattori	56
4.2.6	Hermiittinen operaattori	57
4.3	Ominaisarvojen reaalisuus ja ominaisfunktioiden ortogonaalisuus	57
5	Energian ominaisfunktiot	60
5.1	Mielivaltaisen funktion kehittäminen sarjaksi	60
5.2	Closure-ominaisuus	60
5.3	Dirac'in delta-funktio	61
5.4	Dirac'in delta-funktion ominaisuuksia	62
5.5	Todennäköisyysfunktio ja odotusarvot	63
6	Liikemäärän ominaisarvot ja ominaisfunktiot	65
6.1	Periodiset reunaehdot ja normitus L-särmäisessä kuutiossa	66
6.2	Metallien Fermi-kaasumalli	68
6.2.1	Tilatiheys $g(E)$	71
6.2.2	Kokonaisenergia	71
6.3	Tasoaallon normitus Dirac'in delta-funktion avulla	72
6.4	Aaltopaketti	73
6.4.1	Yksiulotteinen Gaussin aaltopaketti	74
6.4.2	Gaussin aaltopaketin aikakehitys	75
7	Kahden suureen yhtäaikainen mittaus ja epätarkkuusperiaate	77
7.1	Kommutoitavat operaattorit	77
7.2	Epätarkkuusperiaate	78
7.2.1	Epätarkkuusperiaatteen todistus	80
8	Energiaan liittyvä epätarkkuus ja aikakäsite	83
8.1	Kahden tilan systeemi	83
8.2	Jatkuva spektri	84
8.3	Tilojen elinikä	85
8.4	Hajoavan systeemin kvanttimekaaninen käsittely	85
9	Korrespondenssiperiaate ja peruskommutaatio säännöt	87
9.1	Sulkusuureet klassisessa mekaniikassa	87
9.2	Kommutaattorit kvanttimekaniikassa	88
9.3	Ehrenfestin teoreema	89
10	Yhteenvedo kvanttimekaniikan postulaateista ja periaatteista	92
11	Harmoninen oskillaattori ja kvanttirengas	93
11.1	Harmoninen oskillaattori	93
11.1.1	Hamiltonin operaattori	93
11.1.2	Frobeniuksen sarjamenetelmä	94
11.1.3	Hermitén polynomit	97
11.1.4	Normitetut aaltofunktiot	98
11.1.5	Viriaaliteoreema	100
11.1.6	Klassinen ja kvanttimekaaninen todennäköisyysjakautuma	101

11.2	Kvanttirengas	103
11.2.1	Klassinen Hamilton funktio	103
11.2.2	Kvanttimekaaninen käsittely	104
11.2.3	L_z -operaattori ja sen ominaisarvot ja -funktiot	106
11.2.4	Aaltofunktion normitus	107
11.2.5	Todennäköisyystiheys ja degeneraatio	108
11.2.6	Yhteenvedo	110
12	Pallosymmetriset potentiaalit Schrödingerin yhtälössä	112
12.1	Kulmayhtälön ratkaiseminen	113
12.1.1	Pallofunktioiden ominaisuuksia	116
12.2	Radiaalisen yhtälön ratkaiseminen	121
13	Kulmaliikemäärä	123
13.1	L_z -operaattori ja sen ominaisarvot ja -funktiot	123
13.2	Operaattoreiden L_x , L_y ja L_z sekä L^2 kommutaattorit	125
13.3	L^2 -operaattorin ominaisarvot ja -funktiot	127
14	Harmoninen oskillaattori kolmessa dimensiossa	129
14.1	Kartesinen koordinaatisto	129
14.2	Pallokoordinaatisto	131
14.2.1	Frobeniuksen sarjamenetelmä	132
14.2.2	Harmonisen oskillaattorin aaltofunktio	136
14.3	Oskillaatoripotentiaalin tärkeimmät sovellutukset	139
15	Monen kappaleen systeemit	140
15.1	Kaksi vuorovaikuttamatonta hiukasta	140
15.2	Yleinen tapaus	141
16	Vetyatomi	143
16.1	Massakeskusjärjestelmä	143
16.2	Suhteellisen liikkeen yhtälö	144
16.2.1	Frobeniuksen menetelmä	146
16.2.2	Radiaalisen yhtälön ratkaisu	147
16.3	Fotonin absorptio ja emissio	150
17	Ajasta riippumaton häiriölasku (Rayleigh-Schrödinger)	153
17.1	Degeneroitumaton tapaus	153
17.1.1	Ensimmäisen kertaluvun häiriölasku	154
17.1.2	Toisen kertaluvun häiriölasku	154
17.2	Esimerkkejä	156
17.2.1	Lineaarinen häiriö; varattu värähtelijä sähkökentässä	157
17.2.2	Neliöllinen häiriö	159
17.2.3	Epäharmoninen häiriö	160
17.2.4	van der Waals voima kahden vetyatomin välillä	162

18 Raskaammat atomit ja kuorimalli	165
18.1 Kuorimalli	165
18.1.1 Jalokaasut efektiivisen varauksen kentässä	167
18.2 Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä	168

Kuvat

1	Koe luodeilla	4
2	Interferenssikoe vesiaalloilla	5
3	Koe yhdellä raolla ja interferenssikuvio	6
4	Koe kahdella raolla ja interferenssikuvio	6
5	Interferenssikoe elektroneilla	8
6	Toinen elektronikoe	10
7	Tilavuus V	17
8	Tilavuuden V pinta A	19
9	Hiukkasen energiaspektri	28
10	Ääretön potentiaalikuoppa	29
11	Normitetut aaltofunktiot	31
12	Porraspotentiaali	32
13	Todennäköisyystiheys porraspotentiaalissa.	37
14	Symmetrinen kuoppapotentiaali	38
15	Graafinen ratkaisu	42
16	Kolmen alimman tilan aaltofunktiot	44
17	Symmetrisen potentiaalikuopan kolme alinta tilaa	45
18	Jatkuva spektri potentiaalikuopassa	46
19	Sironnan aaltofunktion reaalisosa	48
20	Heijastus- ja läpäisykertoimet	51
21	Diracin delta-funktio	62
22	Harmonisen oskillaattorin aaltofunktiot	99
23	Todennäköisyysjakautumat	104
24	Tilojen $\pm m = 1$ ja $\pm m = 2$ aaltofunktiot	109
25	Tilojen $m = 1$ ja $m = 2$ parametrikuvaukset	109
26	Tilojen $m = 1$ ja $m = 2$ tasa-arvokäyrästöt	111
27	Legendren polynomi, $P_{10}(z)$	115
28	Pallofunktioiden $ Y_0^1(\theta, \varphi) $ ja $ Y_0^2(\theta, \varphi) $ itseisarvo.	118
29	Pallofunktion $ Y_0^1(\theta, \varphi) $ parametriesitys	119
30	Pallofunktion $ Y_0^2(\theta, \varphi) $ parametriesitys	120
31	Harmonisen oskillaattorin energiatasokaavio.	135
32	Normitetut aaltofunktiot $R_{N\ell}(r)$ tiloissa 0s, 1p ja 2d.	139
33	Vetyatomin aaltofunktiota	149
34	Vetyatomin todennäköisyystiheys tilassa $l = 4, m = 1$	150

1 Johdanto

1.1 Makromaailma ja klassinen mekaniikka

Klassisessa mekaniikassa hiukkasten liikkeitä kuvataan Newtonin yhtälöillä. Yhtälöt voidaan kirjoittaa yleisempään ja matemaattisesti elegantimpaan muotoon käyttäen Analyytisen mekaniikan kurssissa esitettyjä menetelmiä, joiden tuloksena saatiin Lagrangen ja Hamiltonin liikeyhtälöt.

Valon ja kaiken muun sähkömagneettisen säteilyn eteneminen noudattaa Maxwellin yhtälöitä, kuten Valo-opin ja Sähköopin kurseissa esitetään. Valo on sen mukaan aaltoliikettä, jonka taipuminen ja interferointi havaitaan jokapäiväisessä elämässä hiloissa, linseissä ja peileissä. Maxwellin yhtälöiden tarkka ratkaiseminen materiaalien rajapinnoilla on matemaattisesti haastava tehtävä ja sen vuoksi taipumis- ja interferenssi-ilmiöt esitetään Huygenssin periaatetta käyttäen. Huygenssin periaate sanoo, että jokainen piste avaruudessa on palloaallon keskus ja valoallon eteneminen noudattaa palloaaltojen rintaman etenemistä. Optiikan syventävissä kurseissa osoitetaan, että Huygenssin periaate on Maxwellin yhtälöiden ratkaisun yksinkertainen aproksimaatio, joka pitää hyvin paikkansa käytännön elämässä.

1.2 Valon hiukkas- ja aaltoluonteet

<http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/en/index.html>

Valon eteneminen poikkeaa muun aaltoliikkeen, kuten ääniaaltojen tai vaikkapa veden laineiden etenemisestä siinä, ettei se tarvitse värähtelevää väliainetta. Valo etenee aaltopaketeina, valokvantteina, kuten hiukkanen. Valoa voidaan mitata esimerkiksi valokuvaamalla, jolloin aaltopaketti, foton, aiheuttaa valokuvauslevyn yhdessä molekyyllisessä kemiallisen reaktion, tai muuttamalla fotonivuo sähköiseksi signaaliksi puolijohhteessa, kuten CCD-kameroissa (charged coupled device). Aaltopakettilla on siis energia, liikemäärä ja mittauksessa se voidaan paikantaa, kuten hiukkanen.

Ajatuksen aaltopaketeista esitti ensimmäisenä Planck vuonna 1900 johtaessaan mustan kappaleen säteilyä koskevan yhtälönsä. Aaltopakettien energia on verrannollinen sen värähtelyn taajuuteen ja verrannollisuuskerroin on Planckin vakio h . Samaan aaltopakettiajatuksen perustuu Einsteinin fotosähköiselle ilmiölle antama selitys vuodelta 1905.

1.3 Hiukkasten aaltoluonne

<http://www.Colorado.EDU/physics/2000/index.pl>

Tapahtumista atomaarisen pienissä puitteissa on vaikea tehdä suoria yksittäisiä hiukkasia koskevia havaintoja. Vasta aivan viimeaikoina on saatu rakennettua esimerkiksi yhden elektronin käyttäytymiseen perustuvia transistoreita.

Elektronin löysi J. J. Thomson 1897 mitatessaan sähköisesti varattujen kaasujen käyttäytymistä elektroniputken tapaisessa laitteessa. Hän löysi hiukkasen, jonka varauksen suhde massaansa oli sama kaikissa kaasuissa ja nimesi sen elektroniksi. Rutherford puolestaan osoitti, että atomi muodostuu elektroneista ja positiivisesti varatusta ytimestä, jonka säde on 1/10000 osa atomin säteestä.

Vetyatomin spektrin

$$\sigma = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

Balmerin sarja $m = 2$ ja Paschen sarja $m = 3$ tunnettiin jo tuossa vaiheessa. Kerroin R_H on Rydbergin vakio. Mitään selitystä, miksi vetyatomi säteili tällä tavalla, ei ollut ennenkuin Bohr esitti atomimallinsa 1913. Bohrin mallissa elektroni liikkuu radalla, joka määräytyy kvanttiehdosta

$$\oint p ds = nh,$$

eli liikemäärän viivaintegraali elektronin ympyrärataa pitkin on Planckin vakion monikerta.

Vuonna 1924 de Broglie esitti hypoteesin, että elektronia ja kaikkia muita hiukkasia, joilla on energia E ja liikemäärä p voidaan kuvata tasoaallolla,

$$\psi = Ae^{2\pi i(x/\lambda - \nu t)}$$

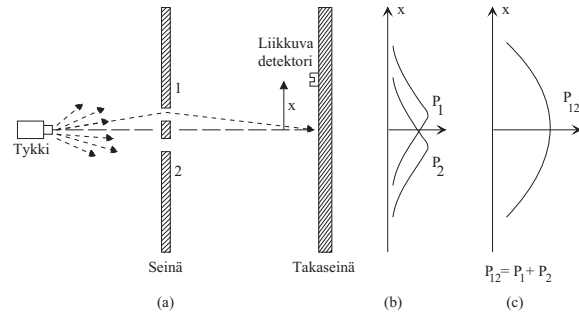
missä

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E}{h} \\ \lambda &= \frac{h}{p} \end{aligned} \tag{1}$$

Davisson ja Germer havaitsivat vuonna 1925 että elektronit taipuivat nikkeli-kiteessä kuten Röntgen säteet ja määrittivät interferenssikuvioista elektronien aallonpituudeksi de Broglien ennustaman arvon.

Sitä mukaa, kun tieto atomaarisista, pienen mittakaavan, ilmiöistä lisääntyi vuosisadan ensimmäisellä neljänneksellä, lisääntyi myös hämminki näiden ilmiöiden selitettämisessä ns. vanhan kvanttimekaniikan avulla (Bohrin atomimalli) kunnes vuosina 1926-1927 Schrödinger, Heisenberg, Bohr ja Born loivat nykyisen kvanttimekaniikan todennäköisyystulkinnan.

Kaikki atomaariset hiukkaset (elektronit, protonit, neutronit, fotonit, jne.) ovat hiukkas- eli materia-aaltoja. Nykyisin puhutaan jopa atomilaserista, josta ulos tulevilla hiukkasilla on sama aallonpituus. Elektronien kvanttimekaaninen käsittely, johon tässä kurssissa pääasiassa keskitytään, pätee yhtä hyvin kaikkiin muihinkin mikrohiukkasiin, kuten neutriinoin, mesoneihin jopa kvarkkeihin, vaikka niihin kaikkiin liittyy lisäksi lisäksi monia muita mielenkiintoisia ilmiöitä.



Kuva 1: Koe luodeilla

Atomaariset ilmiöt tuntuvat oudoilta sekä vasta-alkajasta että kokeneesta fyysikosta. Tämä on luonnollista, koska kaikki välitön inhimillinen kokemus ja intuitio perustuu aineen makroskooppiseen käyttäytymiseen. Atomaariset ilmiöt on sen vuoksi opittava abstraktilla tavalla käyttäen mielikuvitusta. Ennen kuin aloitamme kvanttimekaniikan matemaattisen koneiston käsittelyn, käymme läpi yksinkertaisen kahden raon kokeen avulla hiukkasluonteen ja aaltoluonteen välisiä eroja.

1.4 Koe ammuksilla

Ymmärtääksemme elektronien kvanttimekaanista käyttäytymistä vertaamme sitä klassisten hiukkasten esim. luotien käyttäytymiseen ja toisaalta aaltoliikkeen esim. veden aaltoiluun, käyttämällä sopivaa koejärjestelyä. Tarkastelemme ensin luotien käyttäytymistä kuvan 1 mukaisessa laitteessa. Siinä on vasemmalla konekivääri, joka ampuu luotisuihkun. Ase ei ole erityisen tarkka ja niinpä luodit lähtevät satunnaisesti tiettyyn avaruuskulmaan.

Tämän koejärjestelyn avulla voimme määrätä todennäköisyyden $P_{12}(x)$ sille, että luoti, joka kulkee raon 1 tai 2 läpi, iskee seinään kohdassa x . Mittaus voidaan suorittaa seinään kiinnitetyllä detektorilla, joka laskee aikayksikössä tulevien luotien lukumäärän. Käyrä (c) P_{12} antaa todennäköisyyden sille, että luoti kulkee joko raosta 1 tai 2. Saadun käyrän muodon ymmärtämiseksi teemme toisen kokeen (b), jossa vuorotellen peitetään raot 2 ja 1, jolloin saadaan todennäköisyyskäyrät P_1 ja P_2 . Vertaamalla mittaustuloksia todetaan:

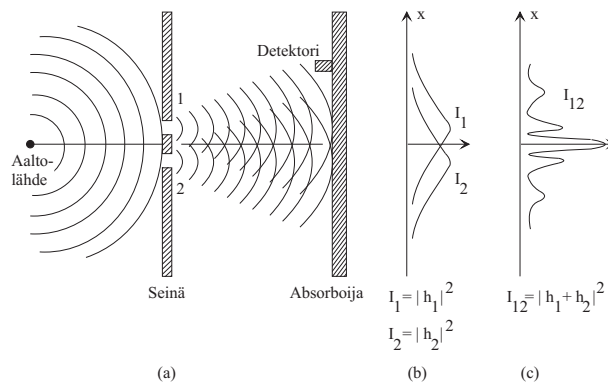
$$P_{12} = P_1 + P_2,$$

ts. todennäköisyys on osatodennäköisyyksien summa. Kutsumme tätä interferenssittömäksi tapaukseksi.

1.5 Koe aalloilla

Tarkastelemme seuraavaksi veden aaltoilua kuvan 2 mukaisella laitteella. Aaltojen lähteessä vasemmalla synnytetään ympyrämäisiä aaltoja pienen moottorin avulla, joka liikuttaa esinettä veden pinnalla ylös ja alas. Lähteestä oikealla on seinämä, jossa on jälleen kaksi aukkoa ja siitä oikealle seinämä, jossa on detektor. Detektor on laite, joka mittaa aaltoliikkeen intensiteetin seinämän kohdalla. Tämä taas saadaan mittaamalla aaltoliikkeen amplitudin (so. korkeuden) neliö kohdassa x . Toisaalta intensiteetti on verrannollinen aikayksikössä kohtaan x saapuvaan energiaan.

<http://www.ngsir.netfirms.com/englishhtm/Interference.htm>



Kuva 2: Interferenssikoe vesiaalloilla

Mittaustulokseksi saamme kohdan c mukaisen interferenssikuvion I_{12} . Tämän kuvion ymmärtämiseksi teemme jälleen kokeen, jossa raot 1 ja 2 vuorotellen peitetään, jolloin saadaan kohdan b mukaiset käyrät I_1 ja I_2 . Nyt kysymme: Mikä on näiden kolmen käyrän välinen yhteys? Erikoisesti näemme, että

$$I_{12} \neq I_1 + I_2.$$

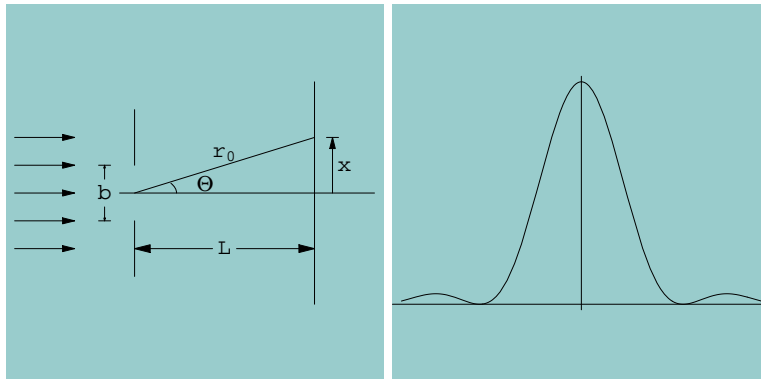
Tämän inteterferenssin matemaattinen esitys tapahtuu seuraavasti: <http://scienceworld.wolfram.com/physics/>

Merkitsemme rakojen 1 ja 2 aiheuttamien aaltojen amplitudeja kohdassa x :

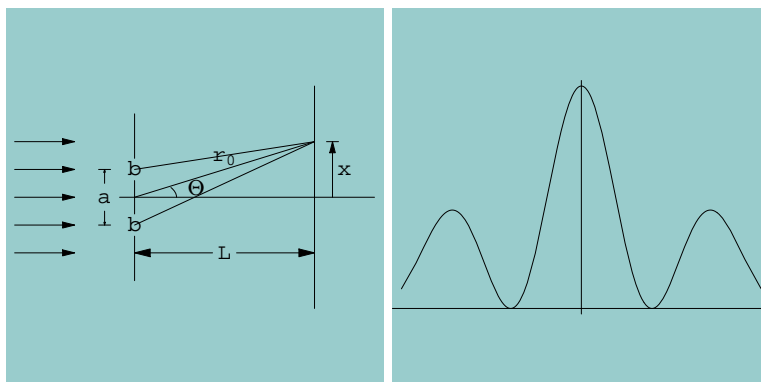
$$\begin{aligned} h_1 &= Ae^{iw} & A &= A(x) ; & w &= w(x) \\ h_2 &= Be^{i(w+\delta)} & B &= B(x) ; & \delta &= \delta(x) \end{aligned}$$

Kun aukot ovat vuorotellen suljettuja saamme intensiteetit

$$\begin{aligned} I_1 &= |h_1|^2 = A^2 \\ I_2 &= |h_2|^2 = B^2 \end{aligned}$$



Kuva 3: Koe yhdellä raolla ja interferenssikuvio



Kuva 4: Koe kahdella raolla ja interferenssikuvio

Molempien aukkojen ollessa avoimina saamme aaltoliikkeen amplitudiksi summan (superpositioperiaate)

$$h = h_1 + h_2 = e^{iw}(A + Be^{i\delta}).$$

Intensiteetti on siten

$$\begin{aligned} I_{12} &= |h|^2 = |h_1 + h_2|^2 \\ &= (h_1^* + h_2^*)(h_1 + h_2) \\ &= e^{-iw}(A + Be^{-i\delta})(A + Be^{i\delta})e^{iw} \\ &= A^2 + B^2 + AB(e^{i\delta} + e^{-i\delta}) \\ &= A^2 + B^2 + 2AB \cos \delta \\ &= |h_1|^2 + |h_2|^2 + 2|h_1| \cdot |h_2| \cos \delta \end{aligned}$$

Tässä vaihe-ero δ määrää interferenssin muodon. Voimme kirjoittaa tuloksen myös intensiteettien avulla

$$I_{12} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta$$

Jos lisäksi oletetaan, että molempiin aukkoihin tulevilla aalloilla on sama intensiteetti $I = I_1 = I_2$, niin

$$I_{12} = 2I(1 + \cos \delta) = 4I \cos^2(\delta/2)$$

Kuvan 4 merkintöjä käyttäen aukoista 1 ja 2 lähteneiden aaltojen vaihe-ero varjostimella pisteessä x on

$$\delta = \frac{2\pi(l_2 - l_1)}{\lambda},$$

missä $l_2 - l_1$ on kuljettujen matkojen ero ja λ on valon aallonpituus.

Jos oletetaan, että rakojen välinen ero a ja matka x varjostimella (kuvapisteen ja rakojen välisen keskipisteen etäisyys) ovat pieniä verrattuna varjostimen ja raon väliseen etäisyyteen L , niin

$$\begin{aligned} l_2 - l_1 &= \sqrt{\left(\frac{a}{2} + x\right)^2 + L^2} - \sqrt{\left(\frac{a}{2} - x\right)^2 + L^2} \\ &\approx \frac{xa}{L}, \end{aligned} \tag{2}$$

joten

$$\delta = 2\pi \frac{xa}{L\lambda} \tag{3}$$

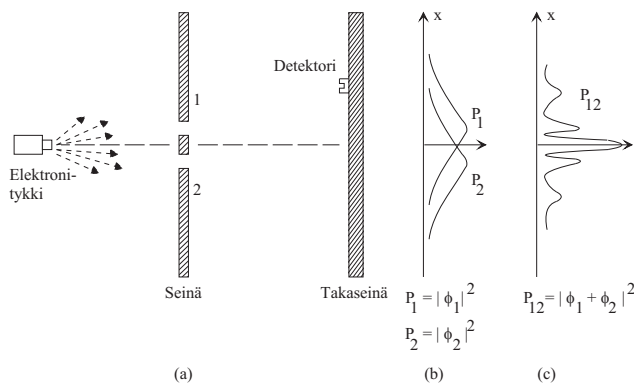
Intensiteetillä on siten maksimi aina, kun $\cos^2(\delta/2) = 1$ eli

$$x = n \frac{L\lambda}{a}, \quad n = 0, \dots$$

1.6 Koe elektroneilla

Seuraavaksi teemme kokeen elektroneilla käyttämällä kuvan 5 mukaista laitetta. Elektronit irtautuvat hehkulangasta, jonka potentiaali on negatiivinen ympäröivään metallikapseliin nähden. Kapselissa olevan reiän kautta elektronit pääsevät ulos ja niillä on sama energia ($= e \cdot \Delta V$). Detektorina on geiger-mittari tai elektronimonistinputki, joka on yhdistetty kovaääniseen. Laitteiston muut osat eivät ole realisoitavissa käytännössä tässä muodossaan, ja siksi kokeemme on ajatuskoe.

Kokeessa huomaamme, että aina elektronin iskiessä detektoriin, kuulemme äänen kovaäänisestä: ”klik”!. Koska elektroneilla on sama energia, kuulemme aina samanlaisen äänen, ts. ei ole olemassa mitään ”puoliklikkejä”.



Kuva 5: Interferenssikoe elektroneilla

Kokeen tuloksena on käyrän (c) mukainen todennäköisyyskäyrän P_{12} . Jos raosta vuorotellen peitetään toinen, niin tuloksena saadaan käyrät (b) P_1 ja P_2 . Koetulosten analysoimiseksi teemme seuraavan oletuksen:

Oletus A: Jokainen elektroni menee läpi joko raosta 1 tai raosta 2. Tämän oletuksen mukaisesti elektronit jakautuvat kahteen ryhmään:

- raosta 1 menevät hiukkaset ja
- raosta 2 menevät hiukkaset

Aivan kuten luotikokeessakin tuloksen pitäisi olla

$$P_{12} = P_1 + P_2,$$

mutta näin ei ole, vaan saamme interferenssikäyrän kuten aaltojen tapauksessa.

Osoittautuu, että myös elektroneja voidaan kuvata kompleksisella amplitudilla, ns. todennäköisyysamplitudilla ϕ . Matematiikka tulee olemaan muodollisesti

sama kuin aaltojen tapauksessa. Sulkemalla raot 2 ja 1 vuorotellen saamme amplitudit ϕ_1 ja ϕ_2 kohdassa x . Vastaavat todennäköisyydet ovat

$$P_1 = |\phi_1|^2 \quad \text{ja} \quad P_2 = |\phi_2|^2.$$

Kun molemmat raot ovat auki, niin todennäköisyydeksi saadaan

$$P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2.$$

Kvanttimekaniikan kurssin tarkoituksena on selittää, millä tavoin todennäköisyysamplitudi voidaan määrätä eri tilanteissa.

Kokeen perusteella on ilmeistä, että oletus A ei ole oikea, ts. **ei ole totta, että elektronit menevät joko raon 1 tai raon 2 kautta.**

Mitä muita mahdollisia reittejä elektroneilla on kulkea lähteestä varjostimelle? Voisi ajatella seuraavia:

- Mennessään rakojen läpi elektroni jakautuu kahteen osaan. Tämä kaatuu siihen, että elektronit saapuvat varjostimelle kokonaisina (aina samanlainen ”klik”)
- Elektroni kulkee monimutkaisempia teitä (sisään raosta 1, ulos raosta 2 ja uudelleen sisään raosta 2 jne.) Tämä ei voi toteutua, koska molempien rakojen ollessa avoimia, vain hyvin vähän elektroneja osuu määrättyihin kohtiin x . Kun toinen rako suljetaan, elektronien määrä tällaisen P_{12} -käyrän minimin kohdalla **lisääntyy**. Vastaavasti voidaan todeta maksimien kohdalla toisen reiän sulkemisen **vähentävän** elektronien lukumäärää, joten molempien selittäminen monimutkaisella reitillä tuntuu mahdottomalta.

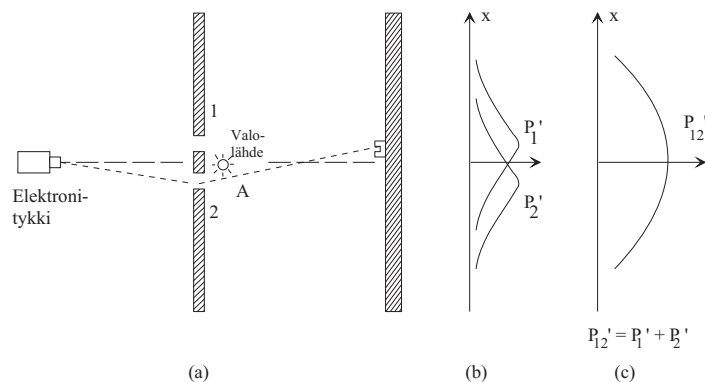
Todetaan, että kokeen perusteella emme pysty sanomaan, miten elektronit siirtyvät lähteestä detektoriin.

1.7 Elektroneja vahtimassa

Seuraavaksi järjestämme uuden kokeen kuvan 6 mukaan. Siinä pyritään ”vakoi- lemaan”, kumman raon kautta kukin elektroni kulkee ja näemme, että elektroni **muuttaa** tämän koejärjestelyn johdosta käyttäytymistään.

Sen johdosta, että elektroneilla on varaus, tiedämme, että ne sirottavat valoa. Lisäämme koejärjestelyyn valolähteen, jonka avulla voimme testata kumman raon kautta elektroni kulkee. Jos esim. se kulkee raon 2 kautta, näemme väläyksen kohdassa A (kuva 6).

Koetulos on seuraava: joka kerta, kun kuulemme äänen ”klik” koväänisestä, näemme valon välähtävän joko raolla 1 tai 2, mutta ei koskaan yhtä aikaa molemmissa. Kokeen perusteella otaksuma A on välttämättä voimassa. Tämän jälkeen merkitsemme eri sarakkeisiin (kullekin kohdalle x) rakojen 1 ja 2 kautta kulkeneet elektronit ja saamme käyrät P'_1 ja P'_2 . Tulos on sama kuin edellisessä



Kuva 6: Toinen elektronikoe

kokeessa rakojen ollessa vuorotellen peitettynä. Tämä todistaa, että **elektronit eivät kulje monimutkaisia teitä**.

Toisaalta, koska tässä kokeessa molemmat raot olivat avoinna, saamme kokonaistodennäköisyydet laskemalla yhteen P'_1 ja P'_2 ts.

$$P'_{12} = P'_1 + P'_2.$$

Tulosta tarkasteltaessa toteamme, että emme saakaan interferenssiä:

Elektronit interferoivat vain silloin, kun niitä ei havaita aukkojen kohdalla. On siis ilmeistä, että valolähde häiritsee elektronien kulkua ja hävittää interferenssikuvion.

Nyt voisi kuvitella, että **himentämällä valolähdettä** häiritsemme elektroneja vähemmän. Pidämme valon aallonpituuden samana, mutta vähennämme intensiteettiä ja suoritamme kokeen uudestaan.

Koska valo on muodostunut fotoneista, elektronien häiriö aiheutuu elektronin ja fotonin törmäyksestä (Compton sironta). Intensiteetin (=fotonien luku/pinta-ala/aikayks.) pienessä sironnan todennäköisyys pienenee ja osa elektroneista pääsee ”huomaamatta” läpi. Jokaista kohtaa x varten teemme kolmannen sarakkeen niitä elektroneja varten, jotka menevät näkemättä läpi detektoriin (kuuluu ”klik”, mutta ei näy väläystä!). Tulos on seuraava: raon 1 kautta kulkeneille saadaan jakautuma P'_1 ja 2:n kautta kulkeneille P'_2 (kuva 6). Sen sijaan niille, joita ei nähty kummallakaan raolla saadaan jakautuma P'_{12} (kuva 5). Jälleen siis vain ne elektronit, joita ei ”nähdä” raoilla, antavat interferenssi-kuvion.

Seuraavaksi teemme vielä yhden kokeen **pidentämällä valon aallonpituutta**. Tiedämme, että kunkin fotonin liikemäärä on kääntäen verrannollinen aallonpituuteen.

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (h = \text{Planckin vakio})$$

Näin ollen on otaksuttavissa, että fotonien vaikutus kuhunkin elektroniin on sitä pienempi mitä suurempi on aallonpituus. Pidennämme aallonpituutta ja mitään erikoista ei tapahdu, kunnes tulemme rajalle, jossa $\lambda \approx$ rakojen välimatka; tämän jälkeen emme enää pysty sanomaan kummalta raolta väläys tulee. Olemme tulleet laitteen **erotuskyvyn rajalle**. Näemme väläyksen, joka osoittaa, että elektroni on kulkenut jostain, mutta emme pysty sanomaan, kumman raon kautta se kulki. Samalla todetaan, että aallonpituuden kasvaessa jakaantuma P'_{12} alkaa yhä enemmän muistuttaa interferenssitapausta P_{12} .

1.8 Yhteenvedo kokeista

Olemme havainneet, että on mahdotonta suorittaa edellä kuvattuja mittauksia niin, että tietäisimme kumman raon kautta elektroni kulkee ja samalla havaita interferenssikuvio. Syvällinen selitys tälle ilmiölle on tarkoitus oppia ymmärtämään tämän kurssin aikana. Selitys on seuraava. Jos elektronilla on tietty liikemäärä p , kun se saapuu kaksoisrakoon, niin Heisenbergin epätarkkuusperiaatteesta johtuen sen paikka on täysin epämääräinen. Kahden raon x_1 ja x_2 jälkeen elektronin todennäköisyysamplitudista jää jäljelle kaksi komponenttia $\phi_p = \phi_p(x_1) + \phi_p(x_2)$. Nämä kaksi amplitudia voivat interferoida ja muodostaa siten interferenssikuvion. Mutta jos edelleen määräämme fotonisironnalla kummasta raosta elektroni menee, niin sen todennäköisyysamplitudiin jää enää yksi komponentti esimerkiksi $\phi_p = \phi_p(x_1)$, josta ei tietenkään enää voi muodostua interferenssikuvioita.

Interferenssi ei siis synny siitä, että yksi elektroni menee raosta 1 ja toinen elektroni raosta 2, koska ne eivät voi interferoida keskenään. **Interferenssi tapahtuu jokaiselle elektronille, jonka todennäköisyysamplitudi muodostuu useammasta kuin yhdestä komponentista.**

Interferenssikuvion muodostuminen varjostimelle (detektoriin) edellyttää elektronin paikan mittaamista siellä. Tätä varten meillä oli geiger mittari. Kun paikka x mitataan, niin kaikki muut todennäköisyysamplitudin komponentit häviävät. Mutta paikka x saadaan tuloksena vain tietyllä todennäköisyydellä. Seuraavan elektronin mittauksessa paikaksi saadaan jotain muuta. Kun tehdään riittävä määrä mittauksia, niin tuloksena saadaan esille paikan koko todennäköisyysjakautuma eli interferenssikuvio.

Kvanttimekaniikan perusteella voidaan tällaisten kokeiden lopputulosten todennäköisyydet laskea seuraavien periaatteiden mukaan:

- Todennäköisyysjakautuman $P_A = |\phi_A|^2$ määrää kompleksinen amplitudi ϕ_A , jota kutsutaan todennäköisyysamplitudiksi:
- Jos koetulos voidaan saada usealla vaihtoehtoisella tavalla on todennäköisyysamplitudi summa osa-amplitudeista:

$$\begin{aligned}\phi &= \phi_1 + \phi_2 \\ P &= |\phi_1 + \phi_2|^2\end{aligned}$$

Tämä on **koherentti** summa ja muodostaa interferenssikuvion.

- Jos lisäkokeilla määrätään, mikä vaihtoehto kulloinkin toteutuu, niin todennäköisyys on osatodennäköisyyksien summa. Tällöin kyseessä on **ei-koherentti** summa ja inteferenssikuvioita ei muodostu.

Nämä kolme sääntöä tulevat käyttöön esim. sirontakokeiden analyysissä. Muita esimerkkejä perusilmiöistä ovat alkeiskursseissa käsitellyt ilmiöt: fotosähköinen ilmiö, Compton sironta, neutronidiffraktio jne.

Tämän jälkeen voidaan vielä kysyä, miksi luotikokeessa ei havaita interferenssiä, vaikka lisäkokeella ei määrätty, kummasta raosta luoti menee? Tämä johtuu siitä, että interferenssikäyrä on niin hienojakoinen, että mittalaite ei pysty sitä konstruoimaan piste pisteeltä vaan saadaan esiin ainoastaan keskimääräinen käyrä.

2 Schrödingerin yhtälö

2.1 Kertausta hiukasmekaniikasta

Klassisen mekaniikan hiukkasen liike voimakentässä $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ saadaan ratkaisemalla liikeyhtälö

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m\mathbf{a} = \frac{d}{dt}(m\mathbf{v}) = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}, \quad (4)$$

missä $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ on **hiukkasen liikemäärä**.

Siinä tapauksessa, että voimakenttä on konservatiivinen, voima \mathbf{F} voidaan laskea potentiaalifunktiosta $V = V(\mathbf{r})$,

$$\mathbf{F} = -\nabla V \quad (5)$$

Potentiaalifunktio riippuu siis vain paikasta, joten systeemin mekaaninen kokonaisenergia säilyy,

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = \text{vakio}, \quad (6)$$

missä E on kokonaisenergia, kineettinen energia

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (7)$$

ja $V(\mathbf{r})$ on potentiaalienergia. Koska kokonaisaikaderivaatta voidaan kirjoittaa muodossa

$$\frac{d}{dt}f(\mathbf{r}(t), t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) f(\mathbf{r}(t), t), \quad (8)$$

ja $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ niin yllä oleva **energiayhtälö** voidaan kirjoittaa differentiaaliyhtälöksi (4).

Klassisen mekaniikan perussuureita ovat **Hamiltonin funktio**

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = T + V \quad (9)$$

ja **Lagrangen funktio**

$$L(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = T - V. \quad (10)$$

Hiukkasen paikkaa \mathbf{r} vastaava yleistetty liikemäärä \mathbf{p} saadaan derivoimalla Lagrangen funktio.

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \quad ; \quad p_y = \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} \quad ; \quad p_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{z}}.$$

Jos potentiaalifunktio ei riipu nopeudesta eli esimerkiksi kitkavoimia ei tarvitse huomioida, niin

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}.$$

Yhtälön (6) perusteella voimme ratkaista hiukkasen liikkeen annetuilla alkuehdoilla täydellisesti.

2.2 Schrödingerin yhtälö

Klassinen mekaniikka ei sovi mikrohiukkasten liikkeiden kuvaamiseen, koska niiden paikka ja liikemäärä tunnetaan vain tietyllä **todennäköisyydellä** tarkasti määrätyn radan sijasta. Sen sijaan mikrohiukkasten liikkeiden kuvaamiseen käytetään **Schrödingerin yhtälöä**.

Postulaatti: Schrödingerin yhtälö saadaan vastaavasta klassisen mekaniikan Hamiltonin yhtälöstä

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = E$$

korvaamalla dynaamiset suureet

$$H, \mathbf{p}, \mathbf{r} \text{ ja } E \quad (11)$$

operaattoreilla

$$\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{r}} \text{ ja } \hat{E}. \quad (12)$$

Energiaa ja liikemäärää vastaavat differentiaalioperaattorit

$$\begin{aligned} \hat{E} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{\mathbf{p}} &= -i\hbar \nabla. \end{aligned} \quad (13)$$

missä $\hbar = h/(2\pi)$ ja $h =$ Planckin vakio.

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} = \text{kertomisoperaattori}. \quad (14)$$

Operointi kohdistuu hiukkasen jakautumista kuvaavaan funktioon, aaltofunktioon $\psi(\mathbf{r}, t)$

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{r}})\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (15)$$

Näin muodostuu **Schrödingerin yhtälö**, differentiaaliyhtälö, jonka ratkaisuna saadaan aaltofunktio $\psi(\mathbf{r}, t)$.

Aaltofunktion itseisarvon neliö ilmoittaa hiukkasen **todennäköisyystiheyden**

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) \quad (16)$$

ts. $\rho(\mathbf{r}, t)dV$ on todennäköisyys sille, että hiukkanen on tilavuusalkiossa dV hetkellä t .

Historiallisista syistä Schrödingerin yhtälö usein ”johdetaan” käyttämällä hyväksi DeBroglie’n esittämää aineaalto-teoriaa, kuten Schrödinger aikoinaan teki. Hän ei kuitenkaan tulkinut oikein aaltofunktion fysikaalista merkitystä. Siirryttäessä klassisesta mekaniikasta kvanttimekaniikkaan joudumme kuitenkin jotain postuloimaan, ja edellä olemme postuloineet klassisen mekaniikan ja kvanttimekaniikan yhtälöiden välisen yhteyden, ns. **korrespondenssiperiaatteen, ja aaltofunktion todennäköisyystulkinnan**.

2.3 Vapaa hiukkanen

Klassinen yhtälö:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = E.$$

Schrödingerin yhtälö:

$$\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t},$$

koska $\nabla \cdot \nabla = \nabla^2$

$$\Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

eli

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

Yhtälö ratkaistaan muuttujat erottamalla käyttäen **tulomuotoista yritefunktiota**. Tuloksena saadaan (materia-)aalto.

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= \phi(\mathbf{r})\chi(t) \\ \frac{\partial\psi}{\partial t} &= \phi\frac{d\chi}{dt} \equiv \phi\dot{\chi} \\ \nabla^2\psi &= \chi\nabla^2\phi.\end{aligned}$$

Sijoitetaan nämä Schrödingerin yhtälöön ja jaetaan se aaltofunktiolla.

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2\phi}{\phi} = i\hbar\frac{\dot{\chi}}{\chi} = \text{vakio} = E,$$

koska vasen puoli on vain r :n funktio ja oikea vain t :n funktio on

$$\begin{cases} \nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\phi = -k^2\phi ; & k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \dot{\chi} = -\frac{iE}{\hbar}\chi \end{cases}.$$

Yhtälöiden ratkaisut ovat muotoa:

$$\phi(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (17)$$

$$\chi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = e^{-i\omega t}, \quad (18)$$

missä

$$\hbar\omega = E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (19)$$

Tuloksena on **tasoaalto**

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \quad (20)$$

joka etenee suuntaan \mathbf{k} .

Hiukkasen paikan määrää todennäköisyystiheys:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = A^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} A e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \\ &= A^* A = |A|^2 = \text{vakio}. \end{aligned}$$

Koska $\rho(\mathbf{r}, t)$ on vakio, hiukasta ei voida paikallistaa.

Klassisesti energialla, nopeudella ja liikemäärällä on lausekkeet

$$\begin{aligned} E_{kl} &= \frac{1}{2}mv_{kl}^2 = \text{vakio} \\ p_{kl} &= mv_{kl} = m\sqrt{\frac{2E_{kl}}{m}} = \sqrt{2mE_{kl}}. \end{aligned}$$

Aaltoliikkeelle erotetaan vaihenopeus

$$\mathbf{v}_{\text{ph}} = \frac{\omega}{\mathbf{k}} \quad (21)$$

ja ryhmänopeus,

$$\mathbf{v}_g = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} \quad \text{eli} \quad (v_g)_x = \frac{d\omega}{dk_x}, \quad \text{jne.} \quad (22)$$

Ryhmänopeudesta voidaan laskea aallon mukanaan kuljettama liikemäärä ja energia,

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{kl} &= m\mathbf{v}_g = m\frac{d\omega}{d\mathbf{k}} \\ E_{kl} &= \frac{1}{2}mv_g^2 = \frac{p_{kl}^2}{2m}. \end{aligned}$$

Toisaalta Schrödingerin yhtälön ratkaisusta vapaalle hiukkaselle (19) saadaan,

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} = \frac{\hbar}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2),$$

joten

$$p_x = m\frac{d\omega}{dk_x} = m\frac{\hbar}{2m}2k_x = \hbar k_x$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

joten energian ja liikemäärän välinen yhtälö on sama kuin klassisesti

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = E_{kl}.$$

Hiukkaseen liittyvä liikemäärä $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, on tarkka \Rightarrow virhe $\Delta\mathbf{p} = 0$. Epätarkkuusperiaatteen mukaan on silloin paikan epätarkkuus

$$\Delta\mathbf{r} = \infty$$

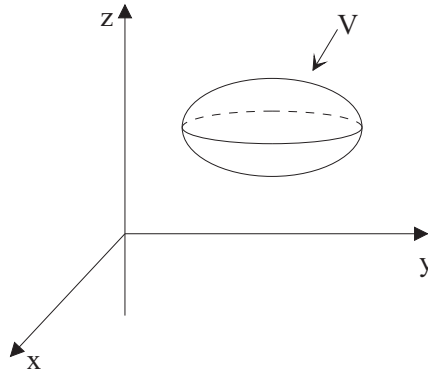
eli vapaata hiukkasta ei voida paikallistaa.

2.4 Aaltofunktion normitus

Edellä kuvattu vapaa hiukkanen on idealisoitu. Useimmissa tapauksissa hiukkanen on voimakentässä ja paikannettavissa sen ympäristöön, jolloin sillä ei ole tarkkaa liikemäärää, kuten vapaalla hiukkasella.

Todennäköisyys, että hiukkanen on tilavuudessa V on:

$$P_V = \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV. \quad (23)$$



Kuva 7: Tilavuus V

Jos yhtälö (23) integroidaan yli koko avaruuden, niin saadaan:

$$P = \int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV = 1.$$

Jotta integraalilla olisi vakio arvo, niin funktion $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ raja-arvon

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 0$$

täytyy hävitä riittävän nopeasti. Fysikaalisesti tämä tarkoittaa sitä, että hiukkanen on ”jossain”.

Esim. Määrää vakio A siten, että aaltofunktio

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \frac{e^{-a^2 r}}{r} e^{-i\omega t}$$

on normitettu:

Aaltofunktion neliö

$$|\psi|^2 = |A|^2 \frac{e^{-2a^2 r}}{r^2}.$$

Normitusintegraali

$$\begin{aligned} 1 &= |A|^2 \int_0^\infty r^2 dr \frac{e^{-2a^2 r}}{r^2} \int_\Omega d\Omega \\ &= 4\pi |A|^2 \int_0^\infty \frac{e^{-2a^2 r}}{-2a^2} = 4\pi |A|^2 \frac{1}{2a^2} \\ \Rightarrow |A|^2 &= \frac{a^2}{2\pi}; |A| = \frac{a}{\sqrt{2\pi}}. \end{aligned}$$

Tässä on huomattava, että saamme vain itseisarvon $|A|$ määräytyksi, mutta emme vaihetta. Kaikki fysikaaliset suureet tulevat olemaan riippumattomia vaiheen valinnasta.

Voimme siten ottaa vaiheen nollassi,

$$A = \frac{a}{\sqrt{2\pi}}$$

ja normitetulle aaltofunktiolle saadaan lauseke

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{a}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-a^2 r}}{r} e^{-i\omega t}.$$

Edellä käsiteltyä vapaan hiukkasen aaltofunktiota ei voida normittaa tavalliseen tapaan, koska integraali ei suppene. Sen normitus käsitellään myöhemmin.

2.5 Todennäköisyysvirta

Olettakaamme, että hiukkanen on potentiaal kentässä $V(\mathbf{r}, t)$ ja sitä kuvaa Schrödingerin yhtälö:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}, t) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (24)$$

Kompleksikonjugoitu yhtälö on

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^* + V(\mathbf{r},t)\psi^* = -i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t}. \quad (25)$$

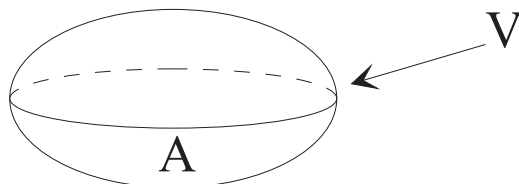
Tarkastelemme derivaattaa pinnan A sulkemassa tilavuudessa V :

$$\begin{aligned} D &= \frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi(\mathbf{r},t)|^2 dV \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \int_V \psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t) dV, \end{aligned} \quad (26)$$

joka kertoo, kuinka todennäköisyys löytää hiukkanen tilavuudesta V muuttuu ajan funktiona.

$$\begin{aligned} D &= \int_V \left(\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial\psi^*}{\partial t} \right) dV \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_V (\psi^* \nabla^2\psi - \psi \nabla^2\psi^*) dV. \end{aligned} \quad (27)$$

Jälkimmäinen muoto saadaan Schrödingerin yhtälöiden (24) ja (25) perusteella.



Kuva 8: Tilavuuden V pinta A

Toisaalta

$$\psi^* \nabla^2\psi - \psi \nabla^2\psi^* = \nabla \cdot [\psi^* \nabla\psi - \psi \nabla\psi^*],$$

kuten saadaan suoraan laskemalla:

$$\begin{cases} \nabla \cdot [\psi^* \nabla\psi] = \nabla\psi^* \cdot \nabla\psi + \psi^* \nabla^2\psi \\ \nabla \cdot [\psi \nabla\psi^*] = \nabla\psi \cdot \nabla\psi^* + \psi \nabla^2\psi^* \end{cases}.$$

Gaussin lauseen perusteella saadaan

$$\begin{aligned} D &= \frac{i\hbar}{2m} \int_V \nabla \cdot [\psi^* \nabla\psi - \psi \nabla\psi^*] dV \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_A [\psi^* \nabla\psi - \psi \nabla\psi^*] \cdot d\mathbf{A}. \end{aligned}$$

Määritelmät:

Todennäköisyysvirtatiheys $\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$

$$\begin{aligned}\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \\ &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^* \nabla \psi] \quad (\text{imaginaariosa}).\end{aligned}\tag{28}$$

Yhtälössä (16) määriteltiin todennäköisyystiheys

$$\rho(\mathbf{r}, t) \equiv |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$$

Yhtälöiden (26) ja (27) perusteella saadaan

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho(\mathbf{r}, t) dV &= - \int_V \nabla \cdot \mathbf{S} dV \\ &= - \int_A \mathbf{S} \cdot d\mathbf{A}.\end{aligned}\tag{29}$$

Yhtälö (29) sisältää todennäköisyyden säilymisen: Mikäli todennäköisyystiheys muuttuu jonkin rajapinnan A sulkemassa tilavuudessa V , niin todennäköisyysvirta rajapinnan läpi $\neq 0$. Siten, että

$$\int_V dV \left[\nabla \cdot \mathbf{S} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] = 0.\tag{30}$$

Koska rajapinta voi olla mielivaltainen, niin saadaan **kontinuiteetti yhtälö** differentiaalimuodossa

$$\nabla \cdot \mathbf{S} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.\tag{31}$$

2.6 Dynaamisten suureiden odotusarvot

Oletetaan, että Schrödingerin yhtälön ratkaisuna on saatu aaltofunktio $\psi(\mathbf{r}, t)$, joka sisältää kaiken tiedon hiukkasesta. Mikä on todennäköisin paikkavektorin, liikemäärän tai muun dynaamisen muuttujan arvo? Todennäköisyyslaskennan mukaan tämä on ns. odotusarvo, joka saadaan suorittamalla esim. paikan mittausta identtisille systeemeille ja laskemalla keskiarvo.

Koska $|\psi|^2$ on tiheysfunktio ja normitettu siten, että $\int |\psi|^2 dV = 1$, niin **paikkavektorin odotusarvo** on:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$$

Edellä postuloimme, että paikkavektori \mathbf{r} on operaattori $\hat{\mathbf{r}}$, joka operoi aaltofunktioon, joten yo yhtälö täytyy kirjoittaa muotoon

$$\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \int \psi(\mathbf{r}, t)^* \hat{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t) dV$$

eli

$$\begin{aligned}\langle \hat{x} \rangle &= \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{x} \psi(\mathbf{r}, t) dV \\ \langle \hat{y} \rangle &= \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{y} \psi(\mathbf{r}, t) dV \\ \langle \hat{z} \rangle &= \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{z} \psi(\mathbf{r}, t) dV.\end{aligned}$$

Paikkavektorin odotusarvo on ajan funktio ja edustaa hiukkasen todennäköisintä "rataa".

Yleisesti voimme määritellä operaattorin odotusarvon seuraavasti:

Määritelmä

$$\langle \hat{O}(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{O}(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) dV. \quad (32)$$

Liikemäärän odotusarvo:

$$\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \int \psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi dV = \int \psi^* (-i\hbar \nabla) \psi dV.$$

Tämän muodostamiseksi on laskettava funktion ψ gradientti, joka komponenttimuodossa on

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}_x \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dV \\ \langle \hat{p}_y \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} dV \\ \langle \hat{p}_z \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} dV.\end{aligned}$$

Energian odotusarvo:

$$\langle E \rangle = i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi dV.$$

Kineettisen energian odotusarvo:

$$\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \nabla^2 \psi dV.$$

Potentiaalienergian odotusarvo:

$$\langle \hat{V} \rangle = \int \psi^* \hat{V}(\mathbf{r}, t) \psi dV.$$

Koska aaltofunktio toteuttaa Schrödingerin yhtälön, niin

$$\langle \hat{E} \rangle = \langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle + \langle \hat{V} \rangle.$$

Tämän voi todistaa kertomalla Schrödingerin yhtälö puolittain funktiolla ψ^* ja integroimalla yli koko avaruuden:

$$\begin{aligned} \int \psi^* \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \hat{V} \psi \right] dV &= \int \psi^* \hat{E} \psi dV \\ &= \int \left[\psi^* \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi + \psi^* \hat{V} \psi \right] dV \\ &= \langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle + \langle \hat{V} \rangle = \langle \hat{E} \rangle . \end{aligned}$$

Huomautus:

Kaikissa tämän luvun kaavoissa on oletettu aaltofunktio ψ normitetuksi ts.

$$\int |\psi|^2 dV = 1 .$$

Mikäli näin ei ole, on kaikki odotusarvot jaettava normitusintegraalilla:

$$N = \int |\psi|^2 dV .$$

Esimerkki

Laske positiivisen z -akselin suuntaan etenevälle tasoaalolle

$$\psi = e^{ikz} e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

todennäköisyysvirta ja odotusarvot $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$ sekä $\langle \hat{E} \rangle$.

- Todennäköisyysvirta \mathbf{S}

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^* \nabla \psi] \\ S_x &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] = 0 \\ S_y &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} \right] = 0 \\ S_z &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[e^{-ikz} e^{i\frac{Et}{\hbar}} (ik) e^{ikz} e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \right] \\ &= \frac{\hbar k}{m} = \frac{p_{kl}}{m} = \frac{mv_{kl}}{m} = v_{kl} . \end{aligned}$$

Tasoaaltoon liittyvä todennäköisyysvirta on sama kuin hiukkasen klassinen nopeus: $\mathbf{S} = \mathbf{v}_{kl}$

- Odotusarvo $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \langle \hat{p}_y \rangle = 0$$

$$\langle \hat{p}_z \rangle = \frac{-i\hbar \int_V \psi^* \frac{\partial}{\partial z} \psi dV}{\int_V |\psi|^2 dV}$$

Valitsemme ensin äärellisen tilavuuden V ja otamme raja-arvon $V \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \int_V \psi^* \frac{\partial}{\partial z} \psi dV &= \int_V e^{-ikz} e^{i\frac{Et}{\hbar}} (ik) e^{ikz} e^{-i\frac{Et}{\hbar}} dV \\ &= ik \int_V \psi^* \psi dV = ikN, \end{aligned}$$

missä

$$N = \int_V |\psi|^2 dV$$

on normitusintegraali tilavuudessa V . Saamme

$$\langle p_z \rangle = (-i\hbar) \cdot ik = \hbar k = p_{kl}$$

kuten materia-aalto-periaatteestakin saatu tulos.

- Odotusarvo $\langle \hat{E} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \hat{E} \rangle &= \frac{1}{N} \int_V \psi^* i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi dV \\ &= i\hbar \left(\frac{-iE}{\hbar} \right) \frac{1}{N} \int_V \psi^* \psi dV \\ = E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p_{kl}^2}{2m} \\ &= E_{kl} \end{aligned}$$

2.7 Odotusarvot ja klassiset liikeyhtälöt

Ehrenfestin teoreema:

Odotusarvot noudattavat liikeyhtälöitä.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle &= \frac{\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{m} \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle &= \langle \hat{\mathbf{F}} \rangle \end{aligned}$$

Operaattorimerkintä on jätetty pois paikkavektorin yläpuolelta, mutta sen luonne on tärkeä pitää mielessä.

Todistus

Oletamme, että $\psi(\mathbf{r}, t)$ on Schrödingerin yhtälön ratkaisu

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (33)$$

ja

$$N = \int_V |\psi|^2 dV = 1.$$

Jotta normitusintegraali suppenisi, on välttämättä oltava

$$\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} \psi(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Osoitamme ensin, että

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle = \frac{\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{m} \quad (34)$$

vastaten klassista yhtälöä

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}}{m}. \quad (35)$$

Tarkastellaan x -komponenttia yhtälöä (33) hyväksi käyttäen

$$\begin{aligned} \frac{d \langle x \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int \psi^* x \psi dV \\ &= \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} dV + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi dV \\ &= \frac{-i}{\hbar} \int \psi^* x \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \right] dV \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V \psi^* \right) x \psi dV \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int [\psi^* x (\nabla^2 \psi) - \psi x (\nabla^2 \psi^*)] dV \end{aligned} \quad (36)$$

Lasketaan divergenssien

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [\psi x \nabla \psi^*] &= x \nabla \psi \cdot \nabla \psi^* + \psi \hat{e}_x \cdot \nabla \psi^* + \psi x \nabla^2 \psi^* \\ \nabla \cdot [\psi^* x \nabla \psi] &= x \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi + \psi^* \hat{e}_x \cdot \nabla \psi + \psi^* x \nabla^2 \psi \end{aligned}$$

erotus. Suure \hat{e}_x on x -akselin suuntainen yksikkövektori,

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [\psi x \nabla \psi^* - \psi^* x \nabla \psi] &= \hat{e}_x \cdot [\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi] \\ &\quad + \psi x \nabla^2 \psi^* - \psi^* x \nabla^2 \psi \end{aligned}$$

Näin yhtälön (36) viimeisellä rivillä oleva integrandi voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} \psi^* x \nabla^2 \psi - \psi x \nabla^2 \psi^* &= -\nabla \cdot [\psi x \nabla \psi^* - \psi^* x \nabla \psi] \\ &\quad + \hat{e}_x \cdot \nabla [\psi \psi^*] \\ &\quad - 2\hat{e}_x \cdot \psi^* \nabla \psi \end{aligned}$$

Integroitaessa yli koko avaruuden ensimmäinen termi häviää Gaussin lauseen perusteella

$$\int_A [\psi x \nabla \psi^* - \psi^* x \nabla \psi] \cdot d\mathbf{A} = 0$$

Samoin toinen termi häviää,

$$\int \nabla |\psi|^2 dV = 0,$$

edellyttäen, että aaltofunktio häviää riittävän nopeasti ääretön säteisen pallon pinnalla.

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} [\psi x \nabla \psi^* - \psi^* x \nabla \psi] &= 0 \\ \lim_{r \rightarrow \infty} |\psi|^2 &= 0 \end{aligned}$$

Jäljelle jää siten

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{-i\hbar}{m} \hat{e}_x \cdot \int \psi^* \nabla \psi dV \\ &= \frac{1}{m} \int \psi^* \hat{p}_x \psi dV = \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{m} \end{aligned}$$

Vastaavasti harjoituksissa osoitetaan, että

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = - \langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle = \langle F_x \rangle$$

Huomautus:

Ehrenfestin teoreema liittää toisiinsa kahden eri operaattorin odotusarvot.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle &= \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m} \\ \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle &= - \langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (37)$$

Jotta hiukkasen paikan odotusarvo noudattaisi klassista Newtonin liikeyhtälöä, niin silloin

$$m \frac{d^2 \langle \mathbf{r} \rangle}{dt^2} = \mathbf{F}_{kl} = -\nabla V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\langle \mathbf{r} \rangle} \quad (38)$$

Sijoittamalla odotusarvo $\langle \mathbf{p} \rangle$ yhtälöön (37) saadaan yhtälön (38) vasen puoli, mutta yleisesti ottaen

$$\langle \nabla V \rangle \neq \nabla V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\langle \mathbf{r} \rangle}$$

Kehittämällä potentiaali Taylorin sarjaksi voidaan todeta, että

$$\langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle = \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{\mathbf{x}=\langle x \rangle}$$

pitää tarkasti paikkansa vain potentiaaleille, jotka ovat korkeintaan neliöllisiä muuttujan x suhteen,

$$V'(x) = V'(x)|_{x=\langle x \rangle} + (x - \langle x \rangle)V''(x)|_{x=\langle x \rangle} + \frac{1}{2}(x - \langle x \rangle)^2V'''(x)|_{x=\langle x \rangle} + \dots$$

Kun kehitelmän odotusarvo lasketaan, niin sen ensimmäinen termi on klassinen voima, joka kohdistuu paikan odotusarvoon. Toinen termi häviää odotusarvoa laskettaessa, mutta kolmas termi ja siitä korkeammat termit eivät yleisesti ottaen häviä, vaan antavat klassiseen tulokseen korjauksen. Ne häviävät vain, jos potentiaali on korkeintaan neliöllinen muuttujan x funktio.

2.8 Energian ominaisfunktiot ja stationaariset tilat

Jos potentiaalifunktio on ajasta riippumaton, $V = V(\mathbf{r})$, niin klassisen mekaniikan mukaan kokonaisenergia E on vakio. Tässä tapauksessa Schrödingerin yhtälössä

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\mathbf{r})\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (39)$$

voidaan aika- ja paikkamuuttujat erottaa kirjoittamalla aaltofunktio tulomuotoon

$$\begin{aligned} \psi &= \psi(\mathbf{r}, t) \equiv u(\mathbf{r})f(t) \\ \nabla^2\psi(\mathbf{r}, t) &= f(t)\nabla^2u(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= u(\mathbf{r})\frac{df(t)}{dt} \end{aligned}$$

Jaetaan Schrödingerin yhtälö aaltofunktiolla, jolloin muuttujat erottuvat yhtälön eri puolille, kuten vapaankin hiukkasen tapauksessa.

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} &= \frac{1}{u(\mathbf{r})}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2u(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})u(\mathbf{r})\right) \\ &= \text{vakio} = E \end{aligned}$$

eli

$$\begin{cases} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar}f(t) ; f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2u(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})u(\mathbf{r}) = Eu(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (40)$$

Saatu aaltofunktio on siis muotoa

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Jos ainoastaan aaltofunktion vaihe riippuu ajasta, niin tila on stationaarinen tila. Silloin todennäköisyystiheys

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r})|^2 = |u(\mathbf{r})|^2$$

on ajasta riippumaton ja sen aikaderivaatta häviää. Kontinuiteettiyltälöstä (31) seuraa, että todennäköisyysvirran divergenssin täytyy myös hävitä, $\nabla \cdot \mathbf{S} = 0$.

Tarkastellaan yhtälöistä (40) jälkimmäistä ja kirjoitetaan se operaattorimuotoon

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] u(\mathbf{r}) = Eu(\mathbf{r}) ; \quad \hat{p} = -i\hbar\nabla \quad (41)$$

Vasemmalla puolella oleva operaattori on Hamiltonin operaattori

$$\hat{H}(\hat{p}, \hat{\mathbf{r}}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

joten yhtälö (41) on muotoa

$$\hat{H}u(\mathbf{r}) = Eu(\mathbf{r})$$

Yleisesti ottaen se on muotoa

operaattori \times **ominaisfunktio** = **ominaisarvo** \times **ominaisfunktio**

Ratkaisuja $u(\mathbf{r})$ kutsutaan siis ominaisfunktioiksi ja energiaa E ominaisarvoksi.

Koska yhtälö (41) on toisen kertaluvun differentiaaliyhtälö,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})u(\mathbf{r}) = Eu(\mathbf{r}),$$

on funktion $u(\mathbf{r})$ ja sen ensimmäisen derivaatan oltava jatkuvia. Todennäköisyystiheyden $\rho(\mathbf{r}, t) = |u(\mathbf{r})|^2$ ja todennäköisyysvirran $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{m} \text{Im}[u^* \nabla u]$ määritelmistä (16) ja (28) nähdään, että myös ko. suureet tulevat olemaan jatkuvia.

Reunaehdot:

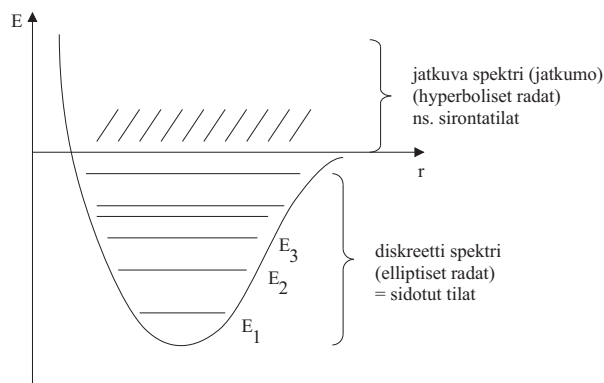
Ominaisarvoproblemaan liittyvät oleellisesti ominaisfunktion reunaehdot tarkastelualueen rajoilla. Vaaditaan esimerkiksi, että aaltofunktiolla on äärellinen arvo origossa tai että se suppenee eksponentiaalisesti, kun $|\mathbf{r}|$ lähenee ääretöntä.

Ominaisarvoprobleeman ratkaisuna saadaan **energian ominaisarvot** $E = E_1, E_2, \dots, E_n$ ja niitä vastaavat **ominaisfunktiot** $u_1(\mathbf{r}), u_2(\mathbf{r}), \dots, u_n(\mathbf{r})$. Ominaisarvojen joukkoa kutsutaan Hamiltonin operaattorin \hat{H} **spektriiksi**. Yleisimmässä tapauksessa Hamiltonin operaattorin spektri koostuu diskreetistä osasta ja jatkuvasta osasta, josta puhutaan myöhemmin. **Diskreetit tilat** ovat sidottuja tiloja. Niissä hiukkasen vapaata liikettä rajoittaa potentiaalfunktion aiheuttama vetovoimakenttä. **Jatkumotiloissa** hiukkasen kineettinen energia on riittävän suuri irrottamaan hiukkasen tästä vetovoimakentästä.

Nimitykset jatkuva ja diskreetti spektri ovat lähtöisin atomin lähettämän valon laadusta systeemin siirtyessä energiatilasta toiseen. Emittoituvan valokvantin frekvenssi on

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}, \quad (42)$$

missä $\Delta E = E_i - E_j$ on energiatilojen erotus. Diskreettien tilojen väliset transiitiot muodostavat viivaspektrin.

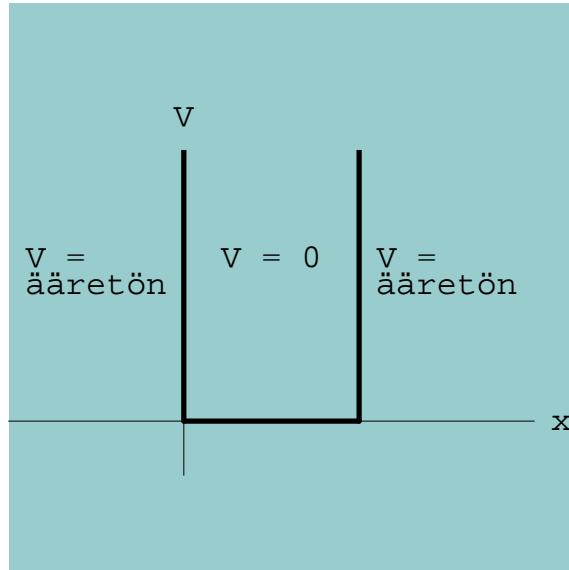


Kuva 9: Hiukkasen energiaspektri

Klassisessa mekaniikassa sidottuja tiloja ovat esimerkiksi planeettojen elliptiset radat tai jousivoiman sitomat tilat, mutta ne eivät muodosta diskreettejä tiloja, sillä jos potentiaalienergia $V(\mathbf{r})$ paikassa \mathbf{r} ja kokonaisenergia E ovat annettuja, niin hiukkasen liikemäärä saadaan aina laskettua yhtälöstä.

$$\frac{p^2}{2m} = E - V(\mathbf{r}). \quad (43)$$

Sen sijaan aaltoliikeopissa diskreetit tilat ovat yleisiä. Siihenhän perustuu esimerkiksi musiikki.



Kuva 10: Ääretön potentiaaliukuoppa

3 Yksiulotteisia ongelmia

Tässä luvussa ratkaistaan Schrödingerin yhtälö tapauksissa, joissa potentiaali-funktio on yksinkertainen.

3.1 Ääretön potentiaaliukuoppa

Schrödingerin yhtälön (40) ajasta riippumaton osa voidaan **yksiulotteisessa tapauksessa** kirjoittaa muodossa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x)u(x) = Eu(x),$$

Differentiaaliyhtälö yksinkertaistuu, kun otetaan käyttöön merkinnät

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$v(x) = \frac{2mV(x)}{\hbar^2}$$

ja kootaan kaikki termit vasemmalle puolelle,

$$u''(x) + [k^2 - v(x)] u(x) = 0. \quad (44)$$

Kun potentiaalifunktioksi valitaan ääretön potentiaaliukuoppa

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & \text{muulloin} \end{cases} \quad (45)$$

niin aaltofunktion täytyy olla nolla niissä alueissa, missä potentiaali on ääretön. Tästä saadaan aaltofunktion **reunaehdot**

$$u(0) = u(a) = 0$$

Ehdot vastaavat päistään kiinnitetyn värähtelevän kielen reunaehtoja.

Sisäalueessa $0 < x < a$ potentiaali on nolla, jolloin yhtälö kuvaa vapaata hiukasta,

$$u'' + k^2 u = 0 .$$

Tämän **yleinen ratkaisu**, kun k on reaalinen, on muotoa

$$u(x) = C \sin(kx) + D \cos(kx) ,$$

tai toisin kirjoitettuna

$$u(x) = A \sin(kx + \delta) ,$$

kuten differentiaaliyhtälöiden teoriasta tiedetään.

Reunaehdot määräävät mahdolliset parametrin k arvot ja siten myös **energian arvot**

$$\begin{aligned} u(0) &= A \sin \delta = 0 \Rightarrow \delta = 0 \\ u(a) &= A \sin ka = 0 \Rightarrow ka = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

joten kutakin **kvanttiluvun** n arvoa kohti saadaan aaltoluvulle k_n , energialle E_n ja aaltofunktiolle $u_n(x)$ seuraavat lausekkeet.

$$\begin{aligned} k_n &= \frac{n\pi}{a} \\ E_n &= \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \\ u_n(x) &= A_n \sin \frac{n\pi x}{a} \end{aligned}$$

Vakio A_n määrätään normitusehdosta

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} |u_n(x)|^2 dx = |A_n|^2 \int_0^a (\sin k_n x)^2 dx \\ &= |A_n|^2 \int_0^a \frac{1}{2} (1 - \cos 2k_n x) dx \\ &= \frac{|A_n|^2}{2} \left[x - \frac{\sin 2k_n x}{2k_n} \right]_0^a \\ &= \frac{|A_n|^2}{2} \left[a - \frac{\sin 2k_n a}{2k_n} \right] \end{aligned}$$

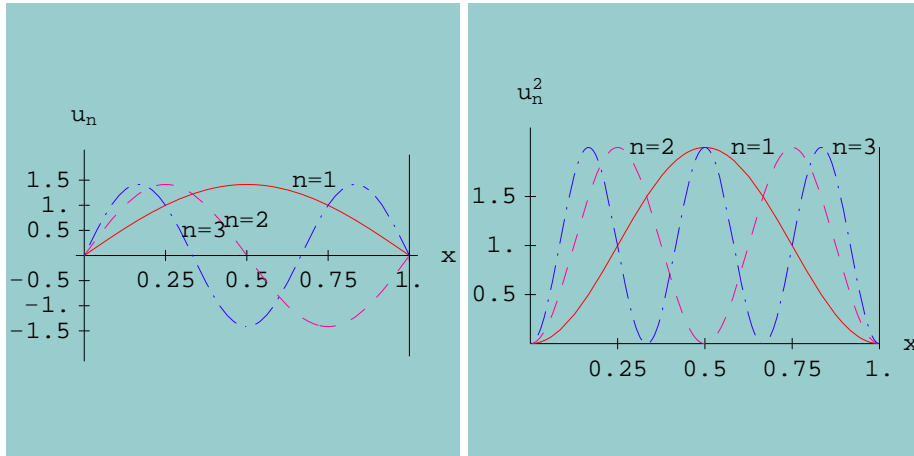
$$= \frac{|A_n|^2}{2} a = 1 \Rightarrow A_n = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Edellä on huomioitu rajaehto

$$\sin(2k_n a) = \sin\left(\frac{2n\pi a}{a}\right) = 0$$

Normitettu aaltofunktio kokonaisuudessaan:

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (46)$$



Kuva 11: Normitetut aaltofunktiot

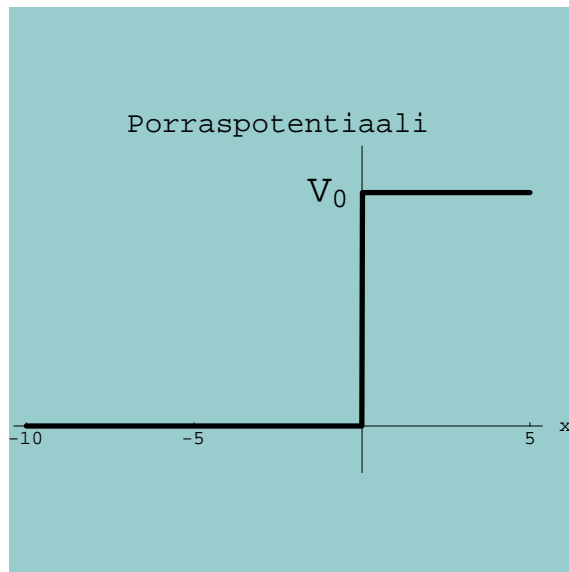
3.2 Porraspotentiaali

Toinen yksinkertainen esimerkki on kuvan 12 mukainen porraspotentiaali

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0; & \text{alue I} \\ V_0, & 0 < x; & \text{alue II} \end{cases}$$

Klassisessa mekaniikassa tämä kuvaa tilannetta, jossa hiukkanen törmää esteeseen ja kimpoaa takaisin, jos energiaa ei ole riittävästi esteen ylittämiseen, $E \leq V_0$. Jos taas $E > V_0$, niin hiukkanen ylittää esteen ja jatkaa matkaansa pienemmällä nopeudella.

Valo-opista tilanne on tuttu, sillä porraspotentiaali on kahden eri taitekertoimen omaavan aineen rajapinta. Rajapinnalla osa aallosta läpäisee rajapinnan ja osa heijastuu takaisin, jos $E > V_0$. Mutta, jos $E \leq V_0$, niin tapahtuu kokonaisheijastus.



Kuva 12: Porraspotentiaali

Tarkastelemme hiukkasta, joka lähestyy kuvan 12 porraspotentiaalia äärettömän kaukaa alueelta I nopeudella $v = \frac{\hbar k}{m}$. Hiukkasen kineettinen energia on $T_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Oletetaan, että hiukkanen on stationaarisessa tilassa eli sen energia ja kulmafrequenssi, $E = \hbar\omega = T_{\text{kin}} + V_0$, ovat täsmälleen määrättyjä. Muistetaan, että alueessa I potentiaalienergia on nolla ja alueessa II V_0 .

Positiiviseen x -akselin suuntaan vaihenopeudella nopeudella

$$v = \frac{\omega}{k}$$

etenevää vapaata hiukkasta kuvataan aaltofunktiolla

$$\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

ja negatiiviseen suuntaan etenevän hiukkasen aaltofunktio on

$$\psi(x, t) = e^{-i(kx + \omega t)}$$

Stationaarisessa tilassa olevan hiukkasen aaltofunktioon aikariippuvuus antaa vain vaihetekijän, sillä aika- ja paikkariippuvuudet voidaan erottaa toisistaan, kuten luvussa 2.8 esitettiin.

$$\psi(x, t) = u(x)e^{-i\omega t}$$

Alue I ($x < 0$)

Schrödingerin yhtälö, kun $V_0 = 0$

$$u'' + k^2 u = 0$$

missä

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (47)$$

Koska $E > 0$, niin myös k on reaalinen. Differentiaaliyhtälön ratkaisu on

$$u(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Ensimmäinen ratkaisusta (+-merkki) kuvaa aaltoa, joka etenee positiivisen x -akselin ja toinen (-merkki) negatiivisen x -akselin suuntaan etenevää aaltoa.

Alue II, ($0 < x$)

Schrödingerin yhtälö on

$$u'' + \kappa^2 u = 0 \quad (48)$$

kun merkitään, että

$$\kappa^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \quad (49)$$

Yhtälön ratkaisu on jälleen muotoa

$$u(x) = Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x}$$

Jos $E \geq V_0$, niin κ on reaalinen. Jos taas $E < V_0$, niin κ on imaginaarinen.

Koko ratkaisuksi saadaan siten

$$u(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & \text{alue I} \\ Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x}, & \text{alue II} \end{cases} \quad (50)$$

Tämä sisältää neljä tuntematonta vakiota A, B, C ja D , jotka täytyy määrätä rajaehdoista ja normituksesta.

Jos oletetaan, että aalto tulee vasemmalta ($x < 0$) ja etenee oikealle ($x > 0$) niin portaan jälkeen vain positiiviseen x -akselin suuntaan etenevä aalto on mahdollinen, joten kerroin $D = 0$. Valitaan normitus tällä kertaa siten, että vasemmalta tulevan aallon kerroin $A = 1$.

Jäljelle jää kaksi kerrointa B ja C , jotka määrätään siten, että **aaltofunktio ja sen derivaatta ovat jatkuvia** rajapisteessä $x = 0$. Näistä ehdoista saadaan yhtälöryhmä,

$$\begin{aligned} 1 + B &= C \\ ik(1 - B) &= i\kappa C \end{aligned}$$

Kertoimiksi saadaan

$$B = \frac{k - \kappa}{k + \kappa}; \quad \text{ja} \quad C = \frac{2k}{k + \kappa}$$

Kertoimet riippuvat energiasta ja potentiaalista, koska

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{ja} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}$$

3.2.1 Todennäköisyysvirrat, kun $E > V_0$

Tarkastellaan ensin tapausta, jossa $E > V_0$. Tulevat ja sironneet hiukkaset havaitaan kaukana potentiaaliportaan vaikutuksen ulkopuolella ns. asympotoottisilla alueilla I ja II. Mittaustulokseksi saadaan todennäköisyysvirrat

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [u^* \nabla u]$$

näissä alueissa.

Alue I ($x \leq 0$)

$$\begin{aligned} S_I &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \{ [A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx}] ik [A e^{ikx} - B e^{-ikx}] \} \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \{ |A|^2 - |B|^2 + \underbrace{B^* A e^{2ikx} - B A^* e^{-2ikx}}_{f - f^* = \text{imagin.}} \} \\ &= \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) \end{aligned}$$

joten positiivisen ja negatiivisen x -akselin suuntaan kulkevat virrat ovat

$$\begin{cases} S_I^+ = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 = v |A|^2 \\ S_I^- = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2 = -v |B|^2 \end{cases}$$

Samalla tavalla saadaan sironneen hiukkasen virrat **alueessa II**.

$$S_{II} = \frac{\hbar \kappa}{m} (|C|^2 - |D|^2)$$

Todennäköisyysvirrat eivät riipu paikasta ja sironnassa, jossa ei tapahdu absorptiota **todennäköisyysvirta säilyy**.

$$S_I = S_{II}$$

Näin ollen

$$\frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) = \frac{\hbar \kappa}{m} (|C|^2 - |D|^2)$$

Edellä valitsimme, että $A = 1$ ja $D = 0$, joten virran säilymisestä seuraa ehto

$$\frac{\hbar k}{m} (1 - |B|^2) = \frac{\hbar \kappa}{m} |C|^2$$

Sijoitetaan kertoimien lausekkeet ja todetaan, että yo yhtälö pitää paikkansa

$$\begin{aligned} |B|^2 &= 1 - \frac{4k\kappa}{(k + \kappa)^2} \\ |C|^2 &= \frac{4k^2}{(k + \kappa)^2} \end{aligned}$$

ja edelleen itse todennäköisyysvirrat ovat,

$$S_I = S_{II} = \frac{\hbar}{m} \frac{4k^2\kappa}{(k + \kappa)^2}$$

johtuen käytetystä normituksen valinnasta ($A = 1$).

3.2.2 Heijastus ja läpäisykerroimet

Tavallisesti mittauksissa ei havainnoida yhtä hiukkasta kerrallaan, vaan **intensiiteettiä**. Hiukkassuihkun intensiteetti saadaan kertomalla todennäköisyysvirran itseisarvo hiukkastiheydellä N [kpl/cm].

$$I_I^+ = N|S_I^+| \quad ; \quad I_I^- = N|S_I^-| \quad ; \quad I_{II} = N|S_{II}^+|$$

Jos absoluuttisia intensiteettejä ei voida mitata, niin mitataan **heijastumiskerroin** R , joka on heijastuneen ja tulevan intensiteetin suhde, ja **läpäisykerroin** T , joka on läpäisseen ja tulevan intensiteetin suhde.

$$R = \frac{I_I^-}{I_I^+} = \left| \frac{B}{A} \right|^2$$

$$T = \frac{I_{II}^+}{I_I^+} = \frac{\kappa}{k} \left| \frac{C}{A} \right|^2$$

Todennäköisyysvirran säilymisestä seuraa, että

$$R + T = 1.$$

Mittaamalla R tai T saadaan tietoa heijastusta aiheuttavasta potentiaalikuopasta eli siitä, miten R ja T riippuvat suureista V_0 ja E . Koska edellä asetimme, $A = 1$, niin heijastus- ja läpäisykerroimiksi energian avulla lausuttuna saadaan

$$R = |B|^2 = 1 - \frac{4\sqrt{E(E - V_0)}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0})^2}$$

$$T = \frac{\kappa}{k}|C|^2 = \frac{4\sqrt{E(E - V_0)}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0})^2} \quad (51)$$

3.2.3 Tunkeutuminen porraspotentiaaliin, kun $E < V_0$

Kun $E < V_0$, niin virta ei pääse etenemään porraspotentiaalin sisällä, sillä aaltofunktio alueessa II on

$$u(x) = Ce^{-hx}$$

missä h on reaalinen ja positiivinen

$$ih = \kappa = i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$$

Virraksi saadaan yksinkertaisesti

$$S_{II} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[u^*(x) \frac{du(x)}{dx} \right] = 0.$$

Tapahtuu siis **kokonaisheijastus**.

Aaltofunktion ja sen derivaatan täytyy kuitenkin olla jatkuvia rajapinnalla ($x = 0$), joten ehdot

$$\begin{aligned} 1 + B &= C \\ ik(1 - B) &= -hC \end{aligned}$$

määrittävät kertoimet

$$\begin{aligned} B &= \frac{k - ih}{k + ih} = e^{-2i\theta} \\ C &= \frac{2k}{k + ih} = 2 \cos \theta e^{-i\theta} \end{aligned}$$

Ne ovat kompleksisia ja voidaan kirjoittaa vaiheen θ avulla,

$$\tan \theta = \frac{h}{k} = \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}; \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$$

Aaltofunktioksi saadaan silloin

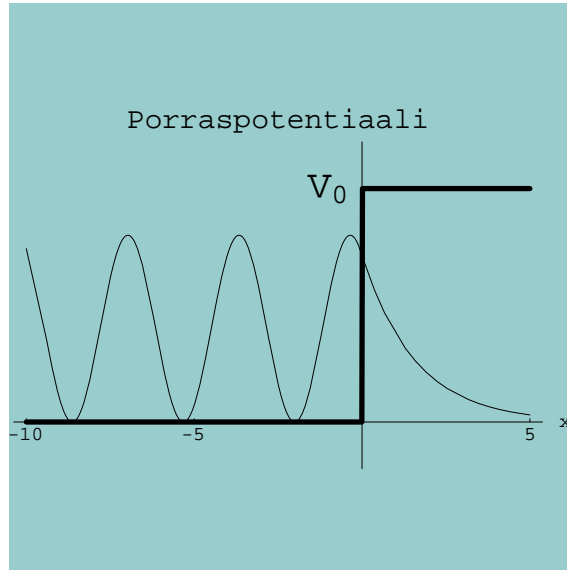
$$\begin{aligned} u(x) &= e^{ikx} + e^{-i(kx+2\theta)}, & \text{alue I} \\ u(x) &= 2 \cos \theta e^{-hx} e^{-i\theta}, & \text{alue II} \end{aligned}$$

Aaltofunktion tunkeutuminen alueeseen II aiheuttaa siis alueessa I vaihesiirron tulevan ja heijastuneen aallon välille. Toisaalta rajapinnan läheisyydessä alueessa II pitäisi olla sisäänmenevä ja palaava virta, mutta yksiulotteisessa systeemissä ne kumoavat toisensa, joten kokonaisvirta alueessa II on nolla. Ilmiö on tuttu sähkömagneettisen aallon tunkeutumisesta metalliin.

Kuvassa 13 on esitetty todennäköisyystiheys $|u(x)|^2$, kun energia $E < V_0$ eikä aalto pääse etenemää portaan sisällä.

Tunkeutumissyvyys on paikan odotusarvo alueessa II

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty x |u(x)|^2 dx \\ &= \frac{4 \cos^2 \theta}{N} \int_0^\infty x e^{-2hx} dx = \frac{1}{2h} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m(V_0 - E)}} \end{aligned}$$



Kuva 13: Todennäköisyystiheys porraspotentiaalissa.

missä

$$N = \int_0^{\infty} |u(x)|^2 dx = 4 \cos^2 \theta \frac{1}{2h}$$

on normitusintegraali alueessa II.

3.3 Symmetrinen potentiaalikuoppa, sidotut tilat

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < a \\ V_0, & |x| \geq a \end{cases} \quad (52)$$

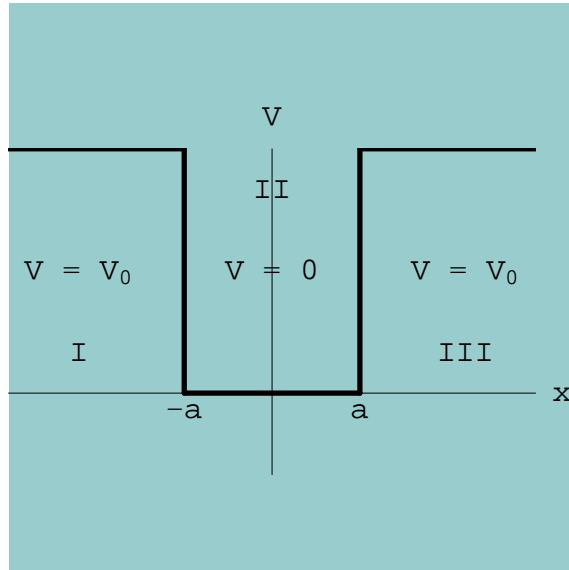
Schrödingerin yhtälön

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x)u(x) = Eu(x) \quad (53)$$

ratkaisemisessa voimme hyödyntää potentiaalin **symmetriaominaisuuksia**
Merkitään

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad ; \quad \beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (54)$$

Sidotuille tiloille on voimassa ehto $V_0 > E > 0$.



Kuva 14: Symmetrinen kuoppapotentialiaali

Schrödingerin yhtälöt ja niiden ratkaisut eri alueissa ovat

Alue I, $x < -a$

$$u_I'' - \beta^2 u_I = 0; \quad u_I = C e^{\beta x}$$

Alue II, $-a < x < a$

$$u_{II}'' + \alpha^2 u_{II} = 0; \quad u_{II} = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x$$

Alue III, $x > a$

$$u_{III}'' - \beta^2 u_{III} = 0; \quad u_{III} = D e^{-\beta x}$$

Edellä on huomioitu, että vain eksponentiaalisesti häviävät ratkaisut rajoilla

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} u(x) = 0$$

ovat fysikaalisesti mielekkäitä.

3.3.1 Pariteetti

Potentiaalifunktio on valittu siten, että se on symmetrinen funktio

$$V(-x) = V(x)$$

Olkoon $u(x)$ yhtälön

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x)u(x) = E u(x) \quad (55)$$

energian arvoon E kuuluva **ainoa ratkaisu**. Vaihtamalla x :n merkkiä todetaan, että myös $u(-x)$ on saman yhtälön ratkaisu

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

Koska $u(x)$ ja $u(-x)$ ovat saman homogeenisen lineaarisen differentiaaliyhtälön ainoita ratkaisuja, niin toinen ratkaisu saadaan toisesta kertomalla mielivaltaisella vakiolla ε ,

$$u(-x) = \varepsilon u(x)$$

ja vaihtamalla x :n merkkiä

$$u(x) = \varepsilon u(-x).$$

Vakio ε saadaan määrättyä, kun yo yhtälöt kerrotaan puolittain.

$$\varepsilon^2 = 1 \quad \text{eli} \quad \varepsilon = \pm 1$$

Energiaan E kuuluva aaltofunktio voi siis olla joko **symmetrinen**

$$\varepsilon = +1; \quad u(-x) = u(x)$$

tai **antisymmetrinen**

$$\varepsilon = -1; \quad u(-x) = -u(x)$$

Symmetrisen tapauksen pariteetti on plus eli tila on **parillinen** ja antisymmetrisen tapauksen pariteetti on miinus eli tila on **pariton**.

Olemme saaneet tärkeän tuloksen:

Jos yksiulotteisessa Schrödingerin yhtälössä potentiaali on symmetrinen ja ominaistila degeneroitumaton, niin ratkaisuna saatava aaltofunktio on joko symmetrinen tai antisymmetrinen.

Degeneroitumaton ominaistila on sellainen, että sen ominaisarvo saadaan vain yhdellä aaltofunktiolla.

Symmetrisessä tapauksessa Schrödingerin yhtälön (53) ratkaisu on

$$u_I(x) = Ce^{\beta x}; \quad u_{III} = +Ce^{-\beta x}; \quad u_{II} = B \cos \alpha x$$

ja antisymmetrisessä tapauksessa

$$u_I(x) = Ce^{\beta x}; \quad u_{III} = -Ce^{-\beta x}; \quad u_{II} = A \sin \alpha x$$

Jos normitetaan ratkaisut siten, että $C = 1$, niin silloin

$$u_I(x) = e^{\beta x}; \quad u_{III} = e^{-\beta x}; \quad u_{II} = B \cos \alpha x$$

tai

$$u_I(x) = e^{\beta x}; \quad u_{III} = -e^{-\beta x}; \quad u_{II} = A \sin \alpha x$$

Symmetrisen aaltofunktion ja sen derivaatan jatkuvuudesta pisteissä $x = \pm a$ seuraa, että

$$\begin{aligned} e^{-\beta a} &= B \cos \alpha a \\ -\beta e^{-\beta a} &= -B \alpha \sin \alpha a \end{aligned}$$

Kun yhtälöt jaetaan puolittain, niin kerroin B häviää ja jäljelle jää yhtälö

$$\alpha \tan \alpha a = \beta, \quad (56)$$

joka määrää mahdolliset energian arvot E_n , kun potentiaali kuopan leveys ja syvyys ovat annettuja. Tilat numeroidaan kvanttiluvun $n = 1, 2, \dots$, avulla.

Kutakin ominaisarvoa E_n vastaa kertoimen B arvo

$$B_n = \frac{e^{-\beta_n a}}{\cos \alpha_n a} \quad (57)$$

joka määrää **symmetrisen aaltofunktion** $u_n(x)$. Normitettuna siis siten, että $C = 1$.

Vastaavasti **antisymmetriselle aaltofunktiolle** saadaan energian ominaisarvot yhtälöstä

$$\alpha \cot \alpha a = -\beta, \quad (58)$$

ja kutakin ominaisarvoa E_n vastaa kertoimen A arvo

$$A_n = -\frac{e^{-\beta_n a}}{\sin \alpha_n a} \quad (59)$$

joka määrää **antisymmetrisen aaltofunktion** $u_n(x)$.

3.3.2 Logaritminen derivaatta

Jos $u(x)$ ja $u'(x)$ ovat jatkuvia, myös logaritminen derivaatta

$$D(x) = \frac{u'(x)}{u(x)} = \frac{d}{dx} \log u(x)$$

on jatkuva. Lisäksi se on riippumaton määräämättömästä kertoimesta aaltofunktion edessä.

Esimerkiksi edellä esitettyssä symmetrisessä tapauksessa saamme logaritmisestä derivaatan jatkuvuudesta pisteessä $x = a$

$$\left. \frac{u'_{II}}{u_{II}} \right|_{x=a} = \left. \frac{u'_{III}}{u_{III}} \right|_{x=a}$$

suoraan ehdon

$$\alpha \tan \alpha a = \beta$$

riippumatta siitä, onko valittu $C = 1$ vai ei.

3.3.3 Energian ominaisarvot

Yhtälöt (56) ja (58) voidaan ratkaista graafisesti merkitsemällä $\xi = \alpha a$ ja $\eta = \beta a$, jolloin α :n ja β :n määritelmistä (54) seuraa, että

$$\xi^2 + \eta^2 = a^2(\alpha^2 + \beta^2) = \frac{2m}{\hbar^2} a^2 V_0 \equiv R^2$$

Huomataan, että ξ ja η ovat ympyrän kehän pisteitä. Toisaalta niiden täytyy toteuttaa ominaisarvot määräävä yhtälö.

Symmetrisessä tapauksessa

$$\xi \tan \xi = \eta$$

ja **antiymmetrisessä tapauksessa**

$$\xi \cot \xi = -\eta$$

Tämä yhtälö voidaan ratkaista graafisesti piirtämällä käyrät $\xi^2 + \eta^2 = R^2$, $\xi \tan \xi = \eta$ ja $\xi \cot \xi = -\eta$ sekä etsimällä näiden käyrien leikkauspisteet. Leikkauspisteistä saadaan mahdolliset ξ :n arvot ja edelleen α :n arvot

$$\alpha = \frac{\xi}{a}$$

Aaltofunktioksi **alueessa II** saadaan

$$u_{II}^{\text{symm}}(x) = \frac{e^{-\beta_{ns}a}}{\cos \alpha_{ns}a} \cos \alpha_{ns}x \quad (60)$$

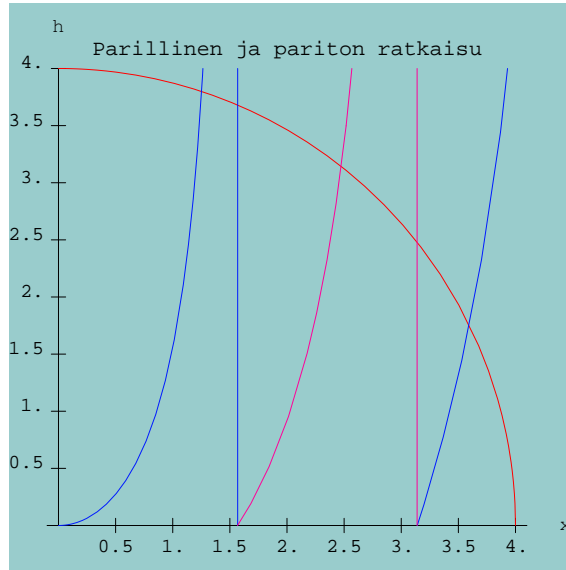
$$u_{II}^{\text{anti}}(x) = -\frac{e^{-\beta_{na}a}}{\sin \alpha_{na}a} \sin \alpha_{na}x \quad (61)$$

jotka yhtyvät **alueiden I ja III** exponenttiratkaisuihin pisteissä $-a$ ja a .

Jos numeroidaan ratkaisut siten, että $ns = 1, 3, 5, \dots$ ja $na = 2, 4, 6, \dots$, niin ominaistilojen energiat

$$E_n = \frac{\hbar^2 \alpha_n^2}{2m}$$

voidaan numeroida järjestyksessään **kvanttiluvun** $n = 1, 2, \dots$ avulla.



Kuva 15: Graafinen ratkaisu

Alin energiatila tulee olemaan symmetrinen eli + pariteettitila. Alimman tilan aaltofunktiolla ei ole nollakohtia, koska alueen II ratkaisun (60) aallonpituus λ_1 on suurempi kuin potentiaaliukuopan leveys, sillä

$$\lambda_1 = \frac{2\pi}{\alpha_1}$$

ja toisaalta yhtälöparin

$$\xi^2 + \eta^2 = R^2 \quad (62)$$

$$\xi \tan \xi = \eta \quad (63)$$

ratkaisuna saadaan

$$\xi_1 = \alpha_1 a = \arccos \frac{\xi_1}{R} \leq \frac{\pi}{2}$$

joten

$$\alpha_1 \leq \frac{\pi}{2a} \text{ ja}$$

$$\lambda_1 \geq 4a$$

Funktiolla $\cos(\frac{2\pi}{\lambda_1}x)$ ei siis ole nollakohtaa välillä $(-a, a)$. Tämän alueen ulkopuolella ratkaisut ovat eksponenttifunktioita, joilla ei ole nollakohtia.

Alin antisymmetrinen eli pariton tila saadaan, kun

$$R > \frac{\pi}{2} \quad (64)$$

eli kun

$$a^2 V_0 > \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{\pi^2}{4} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m}. \quad (65)$$

Samoin kuin edellä voidaan osoittaa, että tilalla on yksi nollakohta.

3.3.4 Sidotun tilan degeneraatio

Degeneraatiolla tarkoitetaan sitä, että kahdella tai useammalla eri tilalla on sama energia. Todistetaan, että

Lause:

Yksiulotteinen sidottu tila on **degeneroitumaton**.

Todistus:

Olko Ψ_1 ja Ψ_2 kaksi samaan ominaisarvoon E kuuluvaa Schrödingerin yhtälön ratkaisua.

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} + V(x) \Psi_1 &= E \Psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_2}{dx^2} + V(x) \Psi_2 &= E \Psi_2 \end{aligned}$$

eli oletetaan, että tila, jonka ominaisarvo on E on kaksinkertaisesti degeneroitunut.

Kerrotaan ensimmäinen yhtälö Ψ_1 :llä ja toinen Ψ_2 :lla ja vähennetään yhtälöt toisistaan.

$$\Psi_1 \frac{d^2 \Psi_2}{dx^2} - \Psi_2 \frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} = 0$$

tai

$$\frac{d}{dx} \left(\Psi_1 \frac{d\Psi_2}{dx} - \Psi_2 \frac{d\Psi_1}{dx} \right) = 0$$

joten

$$\Psi_1 \frac{d\Psi_2}{dx} - \Psi_2 \frac{d\Psi_1}{dx} = C$$

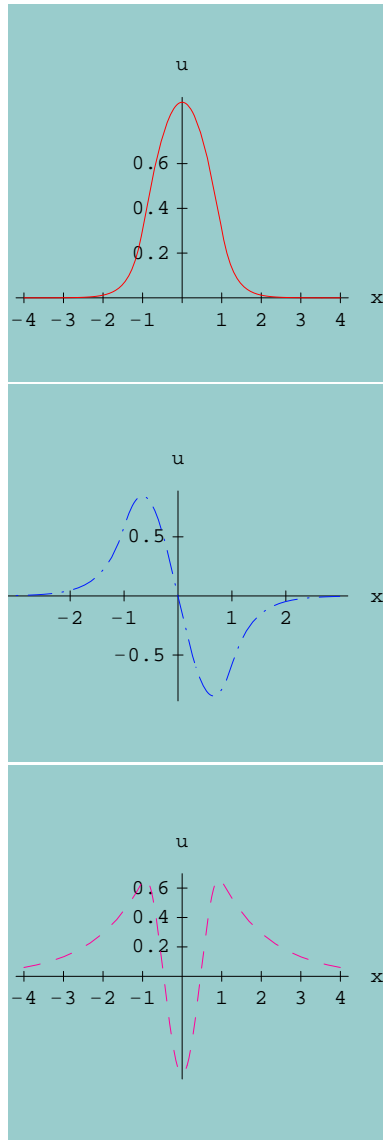
missä C on vakio, joka voidaan määrätä, kun $|x| \rightarrow \infty$. Sidotun tilan aaltofunktiot häviävät tällöin, $\Psi_1(\infty) = \Psi_2(\infty) = 0$, joten vakio $C = 0$.

Differentiaaliyhtälö

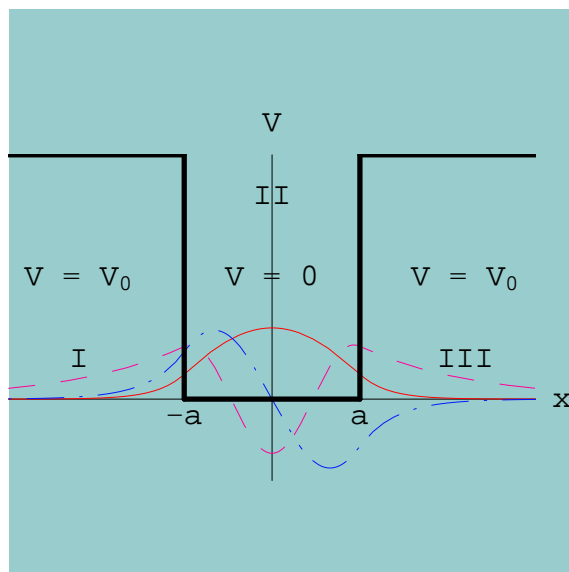
$$\Psi_1 \frac{d\Psi_2}{dx} - \Psi_2 \frac{d\Psi_1}{dx} = 0$$

voidaan helposti ratkaista

$$\begin{aligned} \log \Psi_1 &= \log \Psi_2 + d \text{ ja} \\ \Psi_1(x) &= e^d \Psi_2(x) \end{aligned}$$



Kuva 16: Kolmen alimman tilan aaltofunktiot



Kuva 17: Symmetrisen potentiaaliukuopan kolme alinta tilaa

missä d on integrointivakio. Ratkaisu Ψ_1 saadaan ratkaisusta Ψ_2 kertomalla vakiolla, joten ne edustavat samaa tilaa vain eri tavalla normitettuna. Näin ollen ei löydy kahta eri tilaa, joilla on sama energia. Siten yksiulotteinen sidottu tila on degeneroitumaton, **m.o.t.**

3.3.5 Tunneloituminen

Klassisessa mekaniikassa, jos hiukkasen energia $E < V_0$, niin se liikkuu välillä $-a < x < a$ törmäten seinästä kimmoisesti. Liikkeen **klassiset käänne pisteet**, jossa liikesuunta vaihtuu, ovat $x_1 = -a$ ja $x_2 = +a$. Välillä $(-a, a)$ hiukkanen käyttäytyy, kuten vapaan hiukkasen noudattaen yhtälöitä

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} \\ p &= \sqrt{2mE} = mv \\ x &= x_0 + \frac{\sqrt{2mE}}{m}t \end{aligned}$$

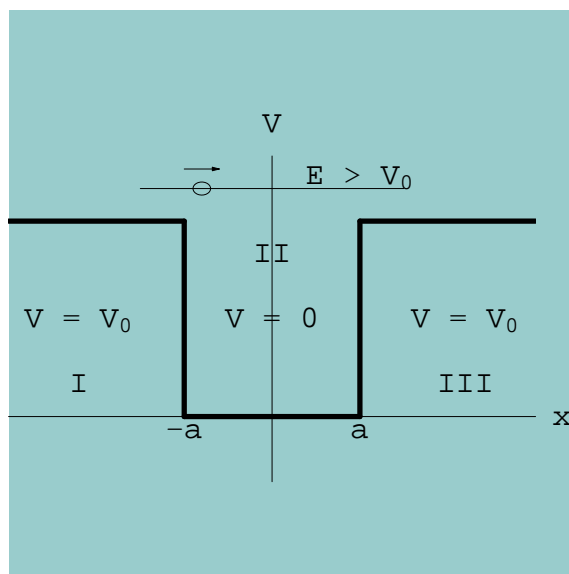
Kvanttimekaniikan mukaan hiukkanen **tunkeutuu** osittain potentiaalivallin sisään. **Todennäköisyys** sille, että hiukkanen on vallin sisällä, on

$$\begin{aligned} P(|x| > a) &= \frac{2}{N} \int_a^\infty |u_{III}(x)|^2 dx \\ &= 1 - \frac{1}{N} \int_{-a}^a |u_{II}(x)|^2 dx \end{aligned}$$

missä N on koko aaltofunktion $u(x)$ normitusintegraali

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx$$

3.4 Symmetrinen potentiaaliukuoppa, jatkuva spektri



Kuva 18: Jatkuva spektri potentiaaliukuopassa muodostuu, kun hiukkasen energia on suurempi kuin potentiaaliukuopan syvyys ($E > V_0$).

Edellä käsitelimme sidottuja tiloja ja diskreettiä spektriä, mutta useimmissa tapauksissa systeemillä on myös jatkuva spektri, ns. sirontatilat. Voimme ajatella, että hiukkanen, jonka massa on m tulee potentiaaliukuoppaan vasemmalta. Oletetaan, että sen energia $E > V_0$, joten se ei putoa potentiaalin sidottuun tilaan. Kun hiukasta käsitellään aaltona, niin osa siitä heijastuu takaisin potentiaalin seinämistä ja osa jatkaa matkaansa potentiaaliukuopan toiselle puolelle. Samoin kuin porraspotentiaalin tapauksessa tapahtuu heijastusta ja läpäisyä, mutta tässä tapauksessa kahdesta rajapinnasta. Kokeellisesti heijastus- ja läpäisykertoimet voidaan mitata ja siten saada tietoa potentiaalin ominaisuuksista.

Systeemin tilaa kuvaava aaltofunktio ratkaistaan Schrödingerin yhtälöstä

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

Otetaan jälleen käyttöön merkinnät

$$\begin{aligned} k^2 &= \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0) \\ \kappa^2 &= \frac{2mE}{\hbar^2}, \end{aligned} \quad (66)$$

joten Schrödingerin yhtälöt alueissa I, III ja II ovat

$$\begin{aligned} u''_{I,III} + k^2 u_{I,III} &= 0 \\ u''_{II} + \kappa^2 u_{II} &= 0 \end{aligned}$$

Aaltofunktioille saadaan ratkaisut

$$\begin{aligned} u_I(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ u_{II}(x) &= Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x} \\ u_{III}(x) &= Fe^{ikx} \end{aligned} \quad (67)$$

Funktio Fe^{ikx} edustaa kuopan ohi mennyttä positiiviseen x -akselin suuntaan etenevää ratkaisua, mikä on **ainoa ratkaisu alueessa III**. Sen sijaan **alueessa I on kaksi ratkaisua, joilla on sama energia**. Positiiviseen suuntaan etenevä ratkaisu Ae^{ikx} sekä kuopan reunoista heijastunut negatiiviseen suuntaan etenevä ratkaisu Be^{-ikx} .

Aaltofunktion ja sen derivaatan jatkuvuudesta pisteissä $x = -a$ ja $x = a$ saadaan neljä yhtälöä, joista saadaan kertoimet A , B , C ja D ratkaistua.

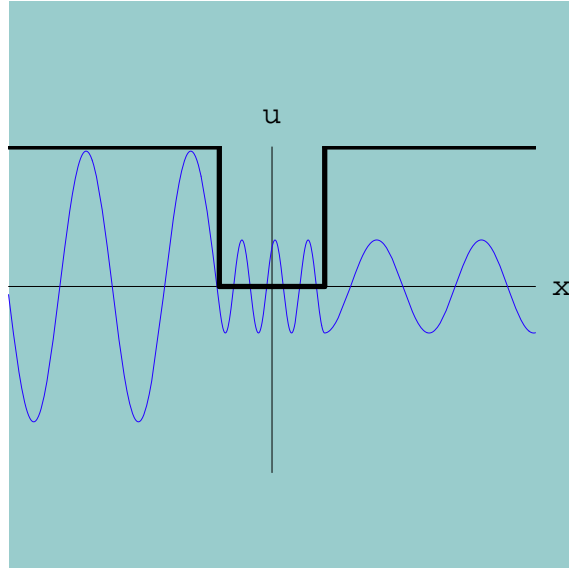
$$\begin{aligned} Ae^{-ika} + Be^{ika} &= Ce^{-i\kappa a} + De^{i\kappa a} \\ k[Ae^{-ika} - Be^{ika}] &= \kappa[Ce^{-i\kappa a} - De^{i\kappa a}] \\ e^{ika} &= Ce^{i\kappa a} + De^{-i\kappa a} \\ ke^{ika} &= \kappa[Ce^{i\kappa a} - De^{-i\kappa a}] \end{aligned}$$

Kerroin F voidaan sitten vapaasti käyttää normituksen valintaan, olkoon $F = 1$. Ratkaisuna saadaan kompleksiset kertoimet

$$\begin{aligned} A &= -\frac{1}{4k\kappa} e^{2i(k-\kappa)a} [-(k+\kappa)^2 + (k-\kappa)^2 e^{4i\kappa a}] \\ B &= \frac{i}{2k\kappa} \sin(2\kappa a) (\kappa^2 - k^2) \\ C &= \frac{1}{2\kappa} e^{i(k-\kappa)a} (\kappa + k) \\ D &= \frac{1}{2\kappa} e^{i(k+\kappa)a} (\kappa - k) \end{aligned}$$

Nämä toteuttavat rajaehdot kaikilla energian arvoilla, joten **energia ei ole kvantittunut**.

Aaltofunktio eri alueissa saadaan sijoittamalla kertoimet A , B , C ja D yhtälöön (67). Havaitaan, että alueessa II, jolloin hiukkanen on potentiaalikuopassa, värähtelyn aallonpituus lyhenee.



Kuva 19: Sironnan aaltofunktion reaaliosta, kun $a = 10$ ja $E = 1$ sekä $V_0 = 0.9$ yksiköissä $\hbar^2/2m$.

3.4.1 Todennäköisyysvirrat

Tulevat ja sironneet hiukkaset havaitaan kaukana potentiaalivallin vaikutuksen ulkopuolella ns. asymptoottisilla alueilla I ja III. Mittaustulokseksi saadaan todennäköisyysvirrat

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [u^* \nabla u]$$

näissä alueissa. Yksiulotteisessa tapauksessa virta on

$$S = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[u^*(x) \frac{\partial u(x)}{\partial x} \right].$$

Alueessa I virraksi saadaan

$$\begin{aligned} S_I &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \{ [A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx}] ik [A e^{ikx} - B e^{-ikx}] \} \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \{ |A|^2 - |B|^2 + \underbrace{B^* A e^{2ikx} - B A^* e^{-2ikx}}_{f - f^* = \text{imagin.}} \} \\ &= \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) \end{aligned}$$

joten positiivisen ja negatiivisen x -akselin suuntaan kulkevat virrat ovat

$$\begin{cases} S_I^+ = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 = v |A|^2 \\ S_I^- = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2 = -v |B|^2 \end{cases}$$

Samalla tavalla saadaan sironneen hiukkasen virrat **alueissa II ja III**.

$$\begin{aligned} S_{II} &= \frac{\hbar \kappa}{m} (|C|^2 - |D|^2) \\ S_{III} &= \frac{\hbar k}{m} |F|^2 \end{aligned}$$

Todennäköisyysvirrat eivät riipu paikasta ja siroonnassa, jossa ei tapahdu absorptiota **todennäköisyysvirta säilyy**.

$$S_I = S_{II} = S_{III}$$

Näin ollen

$$\frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) = \frac{\hbar \kappa}{m} (|C|^2 - |D|^2) = \frac{\hbar k}{m} |F|^2$$

Todetaan virran säilyminen laskemalla kertoimien itseisarvojen neliöt

$$\begin{aligned} |A|^2 &= \frac{1}{8k^2\kappa^2} [k^4 + \kappa^4 + 6k^2\kappa^2 - (k^2 - \kappa^2)^2 \cos(4\kappa a)] \\ |B|^2 &= \frac{1}{8k^2\kappa^2} (1 - \cos(4\kappa a)) (\kappa^2 - k^2)^2 \\ |C|^2 &= \frac{1}{4\kappa^2} (k + \kappa)^2 \\ |D|^2 &= \frac{1}{4\kappa^2} (\kappa - k)^2 \\ |F|^2 &= 1; \quad \text{normituksen valinta} \end{aligned}$$

ja edelleen itse todennäköisyysvirrat,

$$S_I = S_{II} = S_{III} = \frac{\hbar k}{m} = v$$

3.4.2 Heijastus ja läpäisykertoimet

Kuten luvussa 3.2.2 esitettiin mittauksissa ei havainnoida yhtä hiukasta kerrallaan, vaan **intensiteettiä**. Hiukkassuihkun intensiteetti saadaan kertomalla todennäköisyysvirran itseisarvo hiukkastiheydellä N [kpl/cm].

$$I_I^+ = N|S_I^+| \ ; \ I_I^- = N|S_I^-| \ ; \ I_{III} = N|S_{III}^+|$$

Edelleen **heijastus- ja läpäisykertoimet** ovat

$$R = \frac{I_I^-}{I_I^+} = \left| \frac{B}{A} \right|^2$$

$$T = \frac{I_{III}^+}{I_I^+} = \left| \frac{F}{A} \right|^2$$

ja todennäköisyysvirran säilymisestä seuraa, että

$$R + T = 1.$$

Sijoitetaan lasketut kertoimet A ja B heijastus- ja läpäisykertoimien lausekkeisiin

$$R = \frac{\frac{1}{4}V_0^2 \sin^2(2\kappa a)}{E(E - V_0) + \frac{1}{4}V_0^2 \sin^2(2\kappa a)}$$

$$T = \frac{E(E - V_0)}{E(E - V_0) + \frac{1}{4}V_0^2 \sin^2(2\kappa a)} \quad (68)$$

Edellä on käytetty k :n ja κ :n määritelmiä (66) muodossa

$$\frac{k^2}{\kappa^2} = 1 - \frac{V_0}{E}$$

Heijastus- ja läpäisykertoimet ovat oskilloivia energian funktioita. Kun energian sijasta käytetään muuttujaa $\gamma = E/V_0$, niin $\kappa a = r\sqrt{\gamma}$ ja r on edellä esiintynyt ympyrän säde,

$$r = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} a^2 V_0}$$

Näillä merkinnöillä

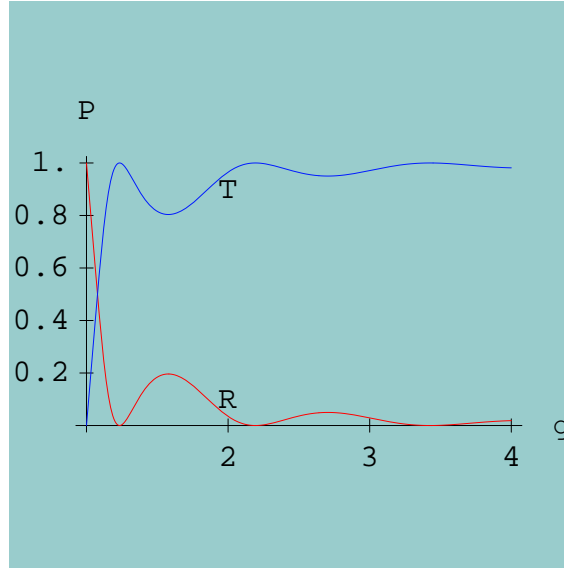
$$R = \frac{\sin^2(2r\sqrt{\gamma})}{4\gamma(\gamma - 1) + \sin^2(2r\sqrt{\gamma})}$$

$$T = \frac{4\gamma(\gamma - 1)}{4\gamma(\gamma - 1) + \sin^2(2r\sqrt{\gamma})} \quad (69)$$

3.4.3 Resonanssitilat

Yhtälöistä (69) voi todeta, että heijastusta ei tapahdu lainkaan, jos $2\kappa_n a = n\pi$ eli, kun tulevan hiukkasen energia

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{4a^2} \geq V_0, \quad n = n_c, n_c + 1, \dots$$



Kuva 20: Heijastus- ja läpäisykertoimet

missä n_c on pienin kokonaisluku, jolle

$$n_c > \sqrt{\frac{8ma^2V_0}{\hbar^2\pi^2}}.$$

Nämä ovat potentiaaliukuopan resonanssitiloja. Ne ovat samoja kuin energiatiilat äärettömässä potentiaaliukuopassa, kun muistetaan, että potentiaaliukuopan leveys on $2a$.

Resonanssitilan **aaltofunktion itseisarvo** on

$$|u_I(x)| = |u_{II}(x)| = 1,$$

koska heijastuskertoimen häviämisestä seuraa, että kerroin $B = 0$. Potentiaaliukuopassa aaltofunktio on

$$u_{II}(x) = \frac{1}{2\kappa_n} e^{ika} \left[(\kappa_n + k) e^{i\kappa_n(x-a)} + (\kappa_n - k) e^{-i\kappa_n(x-a)} \right]$$

Tästä on helppo todeta, että potentiaalin reunoilla pisteissä $-a$ ja a aaltofunktion itseisarvo $|u_{II}(\pm a)| = 1$ ja sen derivaatta $\left. \frac{d|u_{II}(x)|}{dx} \right|_{x=\pm a} = 0$.

4 Kvanttimekaniikan peruskäsitteet ja Hilbertin avaruus

4.1 Yleistetyt postulaatit

Edellä olemme tutustuneet Hamiltonin operaattorin H ominaisarvoihin E_n , ja niitä vastaaviin ominaisfunktioihin $\psi_n(\mathbf{r})$, jotka määräytyvät Schrödingerin yhtälöstä

$$H\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}) .$$

Olemme myös ottaneet käyttöön aaltofunktion $\psi_n(\mathbf{r})$ todennäköisyystulkinnan ja määritelleet operaattorin odotusarvon käsitteen.

Edellä olevat ajatukset voidaan **postuloida** seuraavasti:

- Fysikaalisen systeemin jokaista tilaa vastaa Hilbert-avaruuden funktio $\psi_n(\mathbf{r}, t)$, **aaltofunktio**, ja jokainen aaltofunktio systeemin Hilbert-avaruudessa vastaa jotain systeemin fysikaalista tilaa.
- Aaltofunktion aikariippuvuus määräytyy **Schrödingerin yhtälöstä**.

$$H\psi_n(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt}\psi_n(\mathbf{r}, t) , \quad (70)$$

missä H on Hamiltonin operaattori.

Hamiltonin operaattorin esitys paikka-avaruudessa

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

saatiin aikaiseksi vaatimalla vastaavuus klassisen mekaniikan Hamiltonin funktion kanssa, $H = T + V$, ja olettamalla, että liikemääräoperaattorin esitys on $\hat{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$.

Seuraavassa laajennamme todennäköisyystulkinnan koskemaan mielivaltaisen operaattorin ominaisfunktioita ja yleistämme asetetut postulaatit.

Yleistetyt postulaatit:

- Systeemin jokaiseen mitattavaan ominaisuuteen α liittyy **lineaarinen hermiittinen operaattori** A .

$$A(a\psi_1 + b\psi_2) = aA\psi_1 + bA\psi_2$$

Operaattori A toteuttaa ominaisarvoyhtälön

$$Au_n = a_n u_n , \quad (71)$$

joka määrittelee **reaaliset** ominaisarvot a_n ja **ortogonaaliset ominais-tilat** u_n .

- **Mitattaessa** suuretta α mittaustuloksina voivat esiintyä vain sitä vastaavaan operaattorin A **ominaisarvot** a_n . Mittauksessa systeemi **siirtyy** operaattorin A **ominaistilaan**.
- **Superpositioperiaate**: Systeemin mikä tahansa tila ψ voidaan esittää jonkin dynaamisen operaattorin A ominaistilojen u_n superpositiona.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n u_n(\mathbf{r}) \quad (72)$$

Todennäköisyys sille, että mitattaessa suuretta α mittaustuloksena saadaan sitä vastaavan operaattorin A ominaisarvo a_m , on

$$P(\alpha = a_m) = |b_m|^2 \quad (73)$$

kun

$$A u_m(\mathbf{r}) = a_m u_m(\mathbf{r})$$

4.2 Hilbertin avaruuden ominaisuudet

Ennen näiden postulaattien tarkempaa käsittelyä on syytä määritellä niiden funktioiden ja operaattoreiden joukko, joiden avulla kvanttimekaniikka esitetään, sekä niihin liittyvät käsitteet bra- ja ket-vektorit, skalaaritulo ja matriisielementti.

Olkoot $\psi_n(\mathbf{r})$ kompleksifunktio, jonka neliö $|\psi_n(\mathbf{r})|^2$ kuvaa hiukkasen todennäköisyysjakautumaa. Näiden **aaltofunktioiden** joukon muodostavat neliöllisesti integroitavissa olevat funktiot, joille integraali

$$\int_V d^3r |\psi_n(\mathbf{r})|^2$$

on olemassa. Matemaattisesti tätä funktioiden joukkoa kutsutaan L^2 -joukoksi.

Niiden avulla voidaan virittää lineaarinen vektoriavaruus, sillä jos esimerkiksi funktiot $\Psi_1(\mathbf{r})$ ja $\Psi_2(\mathbf{r})$ ovat neliöllisesti integroituvia, niin niiden lineaarikombinaatio

$$\Psi(\mathbf{r}) = a\Psi_1(\mathbf{r}) + b\Psi_2(\mathbf{r})$$

on myös neliöllisesti integroituva, kuten alla esitetyn Schwarzin epäyhtälön perusteella helposti todetaan. Näille funktioille on siis määritelty **skalaaritulo**. Lisäksi käytännössä vaaditaan, että aaltofunktiot ovat jatkuvia ja derivoituvia.

Täydellinen aaltofunktioiden joukko muodostaa **ortogonaalisen kannan**, joka virittää lineaarisen vektoriavaruuden, **Hilbertin avaruuden**. Yleisesti voidaan osoittaa (Matriisilaskenta), että jos operaattori toteuttaa ehdon

$$AA^\dagger = A^\dagger A,$$

niin sen ominaisfunktiot muodostavat tällaisen täydellisen kannan. Kvanttimekaniikan kannalta tärkeimpiä ovat hermiittiset ja unitaariset operaattorit, jotka toteuttavat edellä esitetyn ehdon. Esimerkiksi Hamiltonin operaattori on aina tällainen operaattori.

Seuraavassa tutustaan lähemmin Hilbertin avaruuden funktioiden ja hermiittisten matriisien ominaisuuksiin.

4.2.1 Schwarzin epäyhtälö

Olkoot $f(x)$ ja $g(x)$ kaksi neliöllisesti integroituvaa kompleksiarvoista funktiota. **Schwarzin epäyhtälö** sanoo, että

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx \int_{-\infty}^{\infty} |g(x)|^2 dx - \left| \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)g(x) dx \right|^2 \geq 0$$

Todistus: Otetaan käyttöön toinen muuttuja ja kirjoitetaan integraalit kaksinkertaisiksi integraaleiksi.

$$\begin{aligned} I &= \int \int_{-\infty}^{\infty} [f^*(x)f(x)g^*(y)g(y) - f^*(x)g(x)f(y)g^*(y)] dx dy \\ &= \int \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)g^*(y)[f(x)g(y) - f(y)g(x)] dx dy \end{aligned}$$

Muuttamalla integrointimuuttujat keskenään saadaan

$$I = \int \int_{-\infty}^{\infty} f^*(y)g^*(x)[f(y)g(x) - f(x)g(y)] dx dy$$

Koska integraalit ovat yhtä suuria, niin otetaan kummastakin puolikas ja lasketaan ne yhteen. Tuloksena saadaan

$$I = \frac{1}{2} \int \int_{-\infty}^{\infty} |f(y)g(x) - f(x)g(y)|^2 dx dy \geq 0$$

m.o.t.

Schwarzin epäyhtälön perusteella integraali

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)g(x) dx \right|^2 \leq \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx \int_{-\infty}^{\infty} |g(x)|^2 dx$$

joten, jos $f(x)$ ja $g(x)$ ovat neliöllisesti integroituvia, niin silloin integraalit

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)g(x) dx \quad \text{ja} \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x)g^*(x) dx$$

ovat olemassa.

Harjoituksissa osoitetaan, että lineaarikombinaatio

$$\psi(x) = a f(x) + b g(x)$$

on silloin myöskin neliöllisesti integroitava.

4.2.2 bra- ja ket-tilavektorit

Systeemin jokaiseen ominaistilaan n (kvantttila) liittyy **tilavektori** $|\psi_n\rangle$, joka on yksi tila-avaruuden vektori. Tilavektori on yleisempi käsite kuin paikkakoordinaatista riippuva aaltofunktio, koska aina ei ominaistilaa voida esittää tässä muodossa. Esimerkiksi spin-tiloja, joista kurssin lopulla puhutaan, ei voi esittää paikka-avaruudessa. Merkitään kvantttilojen muodostamaa avaruutta nimellä \mathcal{E} .

Merkintää $|\ \rangle$ kutsutaan **ket-vektoriksi**.

Toisaalta jokaiseen ket-vektoriin liittyy ns dualiavaruuden \mathcal{E}^* vektori $\langle\psi_n|$, jota kutsutaan **bra-vektoriksi**.

Ket- ja bra-vektorit muodostavat kaksi hiukan erilaista vektoriavaruutta, sillä jos λ on kompleksiluku, niin silloin

$$\begin{aligned} |\lambda\psi\rangle &= \lambda|\psi\rangle \\ \langle\lambda\psi| &= \lambda^*\langle\psi| \end{aligned}$$

Sanotaan, että näiden avaruuksien välinen relaatio on **antilineaarinen**, sillä ket-avaruuden lineaarikombinaatiosta saadaan bra-avaruuden lineaarikombinaatio seuraavasti

$$\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \Rightarrow \lambda_1^*\langle\psi_1| + \lambda_2^*\langle\psi_2|$$

4.2.3 Skalaaritulo

Bra- ja ket-vektoreiden **skalaaritulolla** on seuraavat ominaisuudet

$$\begin{aligned} \langle\phi|\psi\rangle &= \langle\psi|\phi\rangle^* \\ \langle\phi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle &= \lambda_1\langle\phi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\phi|\psi_2\rangle \\ \langle\lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2|\psi\rangle &= \lambda_1^*\langle\phi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\phi_2|\psi\rangle \end{aligned}$$

Lisäksi $\langle\psi|\psi\rangle$ on reaalinen ja positiivinen. Se on nolla vain siinä tapauksessa, että $|\psi\rangle = 0$.

Skalaaritulo paikka-avaruudessa:

Olko $\psi_1(\mathbf{r})$ ja $\psi_2(\mathbf{r})$ kaksi aaltofunktiota. Määrittelemme niiden skalaaritulon tilavektoreiden avulla paikka-avaruuden integraalina

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int \psi_1^*(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r})d^3r$$

Suure $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$ on siis kompleksiluku, jonka kompleksikonjugaatti on

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^* = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int \psi_2^*(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) d^3r$$

Jos $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$ niin sanotaan, että ψ_1 ja ψ_2 ovat ortogonaalisia funktioita.

4.2.4 Matriisielementti

Olkoot $\psi_1(\mathbf{r})$ ja $\psi_2(\mathbf{r})$ kaksi aaltofunktiota ja A jokin operaattori. Operaattorin A matriisielementti tilojen $|\psi_1\rangle$ ja $|\psi_2\rangle$ välillä on paikka-avaruuden integraali

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | A \psi_2 \rangle &\equiv \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle \\ &= \int \psi_1^*(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned}$$

Tämä määritelmä voidaan ymmärtää seuraavasti: Kun operaattori A vaikuttaa tilaan $|\psi_2\rangle$, saadaan jokin toinen tila $|\phi_2\rangle$

$$|\phi_2\rangle = |A\psi_2\rangle$$

tai paikka-avaruudessa

$$\phi_2(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r})$$

Matriisielementti on siten sama kuin skalaaritulo

$$\langle \psi_1 | A \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \phi_2 \rangle$$

4.2.5 Adjungoitu operaattori

Kun lineaarinen operaattori A operoi tilaan $|\psi\rangle$ niin saadaan uusi tila-avaruuden \mathcal{E} tila $|\phi\rangle$.

$$|\phi\rangle = |A\psi\rangle$$

Duaali-avaruudessa \mathcal{E}^* operaattoria A vastaa adjungoitu operaattori A^\dagger , joka suorittaa muunnoksen tilasta $\langle\psi|$ tilaan $\langle\phi|$.

$$\langle\phi| = \langle\psi|A^\dagger$$

Operaattorin A^\dagger matriisielementiksi saadaan siten

$$\langle\psi|A^\dagger|\psi'\rangle = \langle\phi|\psi'\rangle = \langle\psi'|\phi\rangle^* = \langle\psi'|A\psi\rangle^* .$$

Paikka-avaruudessa sama matriisielementti on integraali

$$\begin{aligned}\langle \psi | A^\dagger | \psi' \rangle &= \langle \psi' | A \psi \rangle^* \\ &= \left[\int [\psi'(\mathbf{r})]^* A(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3 r \right]^*\end{aligned}$$

Usein käytetään merkintöjä

$$|A\psi\rangle = A|\psi\rangle; \quad \langle \psi | A^\dagger = \langle A\psi |$$

4.2.6 Hermiittinen operaattori

Hermiittiselle operaattorille on voimassa yhtälö

$$\begin{aligned}A^\dagger &= A \\ \Rightarrow \langle \psi_1 | A^\dagger | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle\end{aligned}$$

Toisaalta matriisielementin ominaisuuksista seuraa, että

$$\langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | A | \psi_1 \rangle^*$$

Kirjoitetaan tämä ominaisuus paikka-avaruuden integraalina,

$$\begin{aligned}\int \psi_1^*(\mathbf{r}) [A\psi_2(\mathbf{r})] d^3 r &= \left[\int \psi_2^*(\mathbf{r}) [A\psi_1(\mathbf{r})] d^3 r \right]^* \\ &= \int [A\psi_1(\mathbf{r})]^* \psi_2(\mathbf{r}) d^3 r.\end{aligned}$$

4.3 Ominaisarvojen reaalisuus ja ominaisfunktioiden ortogonaalisuus

Yleistetyn postulaatin 2 perusteella operaattorien ominaisarvot ovat ainoita mahdollisia mittaustuloksia. Tämän vuoksi ominaisarvojen on oltava reaalisia ja mitattavia suureita kuvaavien operaattoreiden hermiittisiä, sillä niille on voimassa seuraava lause

Lause:

Hermiittisen operaattorin A ominaisarvot ovat reaalisia ja ominaisfunktiot ortogonaalisia.

Todistus

Olkoot ψ_k ja ψ_l kaksi operaattorin A ominaisfunktiota. Silloin

$$\begin{cases} A|\psi_k\rangle = a_k|\psi_k\rangle \\ A|\psi_l\rangle = a_l|\psi_l\rangle \\ \langle \psi_l | A^\dagger = a_l^* \langle \psi_l | = \langle \psi_l | A \end{cases} \quad (74)$$

Viimeinen yhtälö on saatu käyttämällä hyväksi hermiittisyyttä $A^\dagger = A$. Kerrotaan ensimmäinen yhtälö vasemmalta $\langle \psi_\ell |$:llä ja viimeinen yhtälö oikealta $|\psi_k\rangle$:llä,

$$\begin{cases} \langle \psi_\ell | A | \psi_k \rangle = a_k \langle \psi_\ell | \psi_k \rangle \\ \langle \psi_\ell | A | \psi_k \rangle = a_\ell^* \langle \psi_\ell | \psi_k \rangle \end{cases} \quad (75)$$

Vähennetään yhtälöt toisistaan

$$(a_k - a_\ell^*) \langle \psi_\ell | \psi_k \rangle = 0 \quad (76)$$

Jos $k = \ell$, niin silloin $\langle \psi_\ell | \psi_k \rangle = \langle \psi_\ell | \psi_\ell \rangle > 0$ ja $a_\ell = a_\ell^*$ eli **ominaisarvot reaalisia**.

Jos taas $k \neq \ell$ ja tila on **degeneroitumaton** eli $a_k \neq a_\ell = a_\ell^*$, niin $\langle \psi_\ell | \psi_k \rangle = 0$, joten **ominaisvektorit ovat ortogonaalisia**.

m.o.t.

Todistus esitettiin degeneroitumattomalle tapaukselle, mutta sama voidaan todistaa myös degeneroituneelle tapaukselle yleisesti.

Aaltofunktiolle, jotka on normitettu

$$\langle \psi_m | \psi_m \rangle = \int |\psi_m(\mathbf{r})|^2 d^3 \mathbf{r} = 1$$

ortonormaalisuus voidaan kirjoittaa muodossa

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn} = \begin{cases} 1, & \text{kun } n = m \\ 0, & \text{kun } n \neq m \end{cases}$$

missä δ_{mn} on ns. **Kroneckerin** δ .

Esimerkki: Lasketaan äärettömän potentiaaliuopan aaltofunktioiden normitus.

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \\ \langle \psi_n | \psi_m \rangle &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi}{a} x \sin \frac{m\pi}{a} x dx \\ &= \frac{2}{a} \frac{1}{2} \int_0^a \left[\cos \left(\frac{n-m}{a} \pi x \right) \right. \\ &\quad \left. - \cos \left(\frac{n+m}{a} \pi x \right) \right] dx \\ &= \frac{1}{a} \left[\sin \left(\frac{n-m}{a} \pi x \right) \frac{a}{(n-m)\pi} \right. \\ &\quad \left. - \sin \left(\frac{n+m}{a} \pi x \right) \frac{a}{(n+m)\pi} \right] \end{aligned}$$

$$= \begin{cases} 0; & n \neq m \\ \frac{1}{a} \Big|_0^a \left[x - \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n}{a} \pi x \right] = 1; & n = m \end{cases}$$

5 Energian ominaisfunktiot

Koska Hamiltonin operaattori on hermiittinen, saamme Schrödingerin yhtälön ratkaisuna täydellisen järjestelmän ortonormitettuja funktioita: $u_{E_1}(\mathbf{r})$, $u_{E_2}(\mathbf{r})$

...

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u_E(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})u_E(\mathbf{r}) = E u_E(\mathbf{r})$$

Normitetaan ne seuraavasti

$$\langle u_E | u_{E'} \rangle \equiv \int_V u_E^*(\mathbf{r}) u_{E'}(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{EE'}$$

5.1 Mielivaltaisen funktion kehittäminen sarjaksi

Ortonormaalien ominaisfunktioiden joukko muodostaa kannan, joten mielivaltainen aaltofunktio $\psi(\mathbf{r})$ voidaan esittää näiden funktioiden lineaarikombinaationa

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_E A_E u_E(\mathbf{r})$$

Kerrotaan yhtälö $u_{E'}^*(\mathbf{r})$:llä ja integroidaan puolittain eli muodostetaan skalaaritulo,

$$\begin{aligned} \langle u_{E'} | \psi \rangle &= \sum_E A_E \underbrace{\int_V u_{E'}^*(\mathbf{r}) u_E(\mathbf{r}) d^3r}_{\delta_{EE'}} \\ &= A_{E'} \end{aligned}$$

Saamme siten kertoimelle A_E lausekkeen

$$A_E = \langle u_E | \psi \rangle = \int_V u_E^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r$$

5.2 Closure-ominaisuus

Edellisen perusteella mielivaltaisen funktion $\psi(\mathbf{r})$ ortogonaalikehitelmä :

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sum_E A_E u_E(\mathbf{r}) = \sum_E \int u_E^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3r' u_E(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3r' \psi(\mathbf{r}') \sum_E u_E^*(\mathbf{r}') u_E(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Valitsemalla $\psi(\mathbf{r})$ vakioksi saamme

$$\int d^3r' \sum_E u_E^*(\mathbf{r}') u_E(\mathbf{r}) = 1$$

Suure $\sum_E u_E^*(\mathbf{r}') u_E(\mathbf{r})$ täyttää Diracin δ -funktion perusominaisuudet.

$$\Rightarrow \sum_E u_E^*(\mathbf{r}') u_E(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

joka on **closure-ominaisuus**.

5.3 Dirac'in delta-funktio

- Määritelmä:

Jos $f(x)$ on jatkuva ja äärellinen pisteessä x' , niin δ -funktio toteuttaa ehdon

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') f(x) dx = f(x')$$

- δ -funktion integraali,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') dx = 1,$$

saadaan määritelmästä asettamalla $f(x) = 1$.

- δ -funktion esityksiä

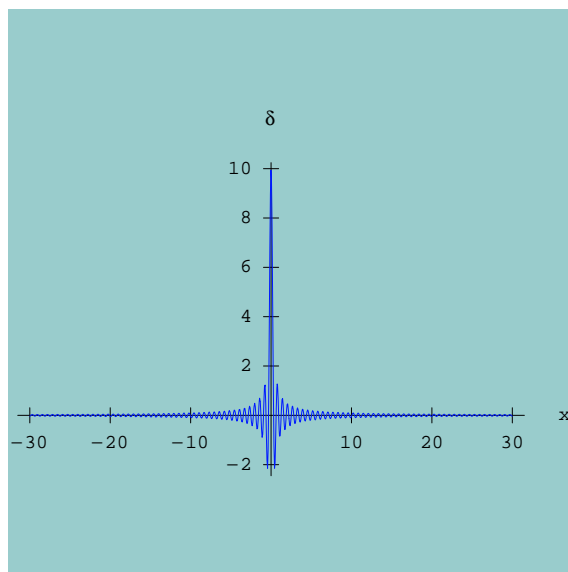
$$\delta(x) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon}, & \text{kun } -\frac{\epsilon}{2} < x < \frac{\epsilon}{2} \\ 0, & \text{kun } |x| > \frac{\epsilon}{2} \end{cases}$$

missä ϵ on niin pieni, että $f(x)$ voidaan olettaa vakioksi välillä $-\frac{\epsilon}{2} < x < \frac{\epsilon}{2}$. δ -funktiolla on myös useita muita esityksiä

$$\delta(x) = \lim_{g \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin gx}{x} = \lim_{g \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-g}^g e^{iyx} dy$$

Raja-arvo otetaan vasta sitten, kun tarvittavat integraalit on laskettu. Harjoituksissa osoitetaan, että

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin gx}{x} dx = \pi$$



Kuva 21: Diracin delta-funktio

5.4 Dirac'in delta-funktion ominaisuuksia

- $\delta(x) = \delta(-x)$
- $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$
- $\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2a} [\delta(x - a) + \delta(x + a)] \quad a > 0$
Tulos voidaan osoittaa suoraan määritelmästä

$$\delta(x^2 - a^2) = \lim_{g \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin g(x^2 - a^2)}{x^2 - a^2}$$

kehittämällä

$$\frac{1}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2a} \left[\frac{1}{x - a} - \frac{1}{x + a} \right]$$

ja laskemalla raja-arvot pisteissä $x = \pm a$.

- $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d^3k$
 $= \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z')$

Esimerkki: Osoitetaan closure-ominaisuus äärettömän potentiaaliuopan kantafunktiolle

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x; \quad 0 \leq x \leq a; \quad n = 1, 2, \dots$$

Osoitettava, että

$$\begin{aligned}\sum_{n=1}^{\infty} u_n^*(x') u_n(x) &= \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi}{a} x' \sin \frac{n\pi}{a} x \\ &= \delta(x - x').\end{aligned}\tag{77}$$

Muutetaan summaus integraaliksi ja valitaan integrointimuuttujaksi $k_n = n\pi/a$.

Koska k_n :n arvot ovat tasavälein, niin

$$\begin{aligned}&\frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi}{a} x' \sin \frac{n\pi}{a} x \\ &= \frac{2}{a} \frac{a}{\pi} \int_0^{\infty} dk_n \sin k_n x \sin k_n x' \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk_n [\cos k_n(x - x') - \cos k_n(x + x')] \\ &= \frac{1}{\pi} \lim_{K \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin K(x - x')}{(x - x')} - \frac{\sin K(x + x')}{(x + x')} \right] \\ &= \delta(x - x') - \delta(x + x')\end{aligned}$$

Jälkimmäinen δ -funktio on nolla, koska x ja x' ovat samanmerkkisiä, joten yhtälö (77) pitää paikkansa.

5.5 Todennäköisyysfunktio ja odotusarvot

Kolmas yleistetyistä postulaateista (73) antaa menetelmän laskea mielivaltaisen suureen mittaustuloksen todennäköisyyden. Tarkastelkaamme esimerkkinä energian mittausta. Kehitetään tilafunktio $\psi(r)$ ominaisfunktioiden avulla sarjaksi.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_E A_E u_E(\mathbf{r})$$

Kolmas postulaatti sanoo, että mittaustuloksen E todennäköisyys on

$$P_E = |A_E|^2.$$

Edellä osoitettiin, että $A_E = \langle u_E | \psi \rangle$.

Todennäköisyys sille, että hiukkanen on jossakin energiatilassa, on yksi. Tämä seuraa automaattisesti $\psi(\mathbf{r})$:n normituksesta.

$$P = \sum_E |A_E|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

Todennäköisyyslaskennan mukaan energian E odotusarvoksi jakautumafunktiolle P_E silloin, kun E on diskreetti, saadaan

$$\langle E \rangle = \sum_E E P_E$$

Toisaalta energian odotusarvo on Hamiltonin operaattorin odotusarvo

$$\langle E \rangle = \langle \psi | H \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle$$

Kehitetään funktio ϕ ominaisfunktioden avulla,

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= H \sum_E A_E u_E(\mathbf{r}) = \sum_E A_E H u_E(\mathbf{r}) \\ &= \sum_E A_E E u_E(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Edelleen:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \phi \rangle &= \sum_E A_E E \langle \psi | u_E \rangle; & \langle \psi | u_E \rangle &= A_E^* \\ &= \sum_E A_E E A_E^* = \sum_E E |A_E|^2 \\ &= \sum_E E P_E = \langle E \rangle, \end{aligned}$$

joten tämä todennäköisyyslaskennan tulos pätee myös kvanttimekaniikassa. Sama voidaan todistaa mielivaltaiselle hermiittiselle operaattorille.

6 Liikemäärän ominaisarvot ja ominaisfunktiot

Tarkastellaan tilannetta, jossa potentiaali $V(\mathbf{r}) = 0$. Systeemin Hamiltonin operaattorin ominaisfunktiot ovat tasoaaltoja, kuten luvussa 2.3 on osoitettu, mutta samalla ne ovat liikemääräoperaattorin

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

ominaisfunktioita. Tämä johtuu siitä, että avaruus on homogeeninen ja silloin liikemäärä on säilyvä suure ja systeemin mahdolliset tilat voidaan indeksoida liikemäärän avulla.

Postulaatin 1 (71) perusteella saamme ominaisarvoyhtälön

$$-i\hbar\nabla\psi_p(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\psi_p(\mathbf{r}) \quad (78)$$

(Harjoituksissa osoitetaan, että $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ on hermiittinen operaattori.)

Merkitään

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$$

Komponentteittain yhtälö (78) on

$$\begin{aligned} \frac{\partial\psi_p}{\partial x} &= ik_x\psi_p \\ \frac{\partial\psi_p}{\partial y} &= ik_y\psi_p \\ \frac{\partial\psi_p}{\partial z} &= ik_z\psi_p \end{aligned}$$

Ratkaisu näille yhtälöille saadaan muuttujat erottamalla $\psi_p(\mathbf{r}) = u(x)v(y)w(z)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow u'(x) &= ik_x u(x) \\ v'(y) &= ik_y v(y) \\ w'(z) &= ik_z w(z), \end{aligned}$$

joten

$$\begin{aligned} u(x) &= Ae^{ik_x x} \\ v(y) &= Be^{ik_y y} \\ w(z) &= Ce^{ik_z z}. \end{aligned}$$

Liikemäärän ominaisfunktio on siis tasoaalto

$$\psi_p(\mathbf{r}) = D e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

6.1 Periodiset reunaehdot ja normitus L-särmäisessä kuutiossa

Kuten aikaisemmin on käynyt ilmi tasoaallon normitus ei onnistu samalla tavalla kuin sidotun tilan aaltofunktion normitus, sillä integrointi yli koko avaruuden ei suppene, vaan tuloksena on Dirac'n δ -funktio. Voimme kuitenkin menetellä seuraavasti: suljetaan hiukkanen kuutioon, jonka keskipiste on origossa ja särmän pituus on L . Kuution reunoilla aaltofunktion täytyy toteuttaa ns. **periodiset reunaehdot**. Eli ajatellaan, että samanlaisia kuutioita ladotaan rinnakkain ja rajapinnoilla aaltofunktioiden ja niiden derivaattojen täytyy olla jatkuvia.

Toisin sanoen kuution vastakkaisilla sivuilla aaltofunktiot ja niiden derivaatat ovat yhtäsuuret:

$$\psi\left(-\frac{L}{2}, y, z\right) = \psi\left(\frac{L}{2}, y, z\right) \quad \text{jne.}$$

$$\left.\frac{d\psi(x, y, z)}{dx}\right|_{x=-L/2} = \left.\frac{d\psi(x, y, z)}{dx}\right|_{x=L/2} \quad \text{jne.}$$

Näistä aaltofunktion **periodisista reunaehdoista** seuraa **kvanttiehtot aaltoluville** k_x , k_y ja k_z . Alunperin jatkuva ominaisarvojen \mathbf{k} joukko muuttuu diskreetiksi. Ominaisarvojen väli voidaan tehdä mielivaltaisen pieneksi kasvattamalla kuution särmää ja rajalla $L \rightarrow \infty$ saadaan jatkuva spektri.

Lasketaan kvanttiehto x -komponentille

$$u\left(-\frac{L}{2}\right) = u\left(\frac{L}{2}\right)$$

$$\left.\frac{du(x)}{dx}\right|_{x=-L/2} = \left.\frac{du(x)}{dx}\right|_{x=L/2}$$

Aaltoluvun k_x täytyy siis toteuttaa ehto

$$e^{-ik_x \frac{L}{2}} = e^{ik_x \frac{L}{2}}$$

Eulerin kaavan avulla ehto voidaan kirjoittaa erikseen reaali- ja imaginaariosille.

$$\cos k_x \frac{L}{2} - i \sin k_x \frac{L}{2} = \cos k_x \frac{L}{2} + i \sin k_x \frac{L}{2}$$

Yhtälö toteutuu, jos

$$\sin k_x \frac{L}{2} = 0$$

$$\Rightarrow k_x \frac{L}{2} = n_x \pi,$$

joten

$$k_x = \frac{2n_x \pi}{L}.$$

Vastaavasti saadaan muut kvanttiehtot

$$\begin{aligned} k_x &= n_x \frac{2\pi}{L} & n_x &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_y &= n_y \frac{2\pi}{L} & n_y &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_z &= n_z \frac{2\pi}{L} & n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

kuitenkin niin, että kaikkien kvanttilukujen arvo ei voi olla yhtäaikaan nolla. Aaltofunktio on normitusta vaille laskettu

$$\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{N} e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = \mathcal{N} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

Normitus lasketaan L -särmäisessä kuutiossa V_L

$$\int_{V_L} d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2 = 1$$

Integraali lasketaan komponenttimuodossaan

$$\begin{aligned} |\mathcal{N}|^2 \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} dx \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} dy \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} dz |e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}|^2 &= |\mathcal{N}|^2 L^3 = 1 \\ \Rightarrow |\mathcal{N}| &= \sqrt{\frac{1}{L^3}} \end{aligned}$$

Liikemäärän ominaisfunktiot ovat siis

$$\psi_{n_x n_y n_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (79)$$

missä

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y; \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z;$$

Nämä tasoaalot ovat myöskin vapaata hiukkasta kuvaavan Hamiltonin operaattorin ominaisfunktioita

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{n_x n_y n_z}(\mathbf{r}) = E_{n_x n_y n_z} \psi_{n_x n_y n_z}(\mathbf{r})$$

ja energian ominaisarvoiksi saadaan tuttu lauseke.

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Mutta on tärkeä huomata, että kukin tiloista $E_{n_x n_y n_z}$ on kaksinkertaisesti degeneroitunut, sillä ominaisarvo

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

ei riipu kvanttilukujen (n_x, n_y, n_z) merkistä.

6.2 Metallien Fermi-kaasumalli

Edellä käsitellyt periodiset reunaehdot tulevat käyttöön, kun tarkastellaan äärettömiä systeemejä. Esimerkiksi metallien johde-elektronit esiintyvät kvanttikaasuna ionien muodostamassa positiivisesti varatussa taustassa. Yksinkertaisin tätä systeemiä kuvaava malli on ns. **vapaa Fermi-kaasumalli**. Siinä huomioidaan se, että elektronit ovat **fermioneja**, mutta positiivisten ionien aiheuttama monimutkainen potentiaali korvataan keskimääräisellä vakiokentällä, joka asetetaan nolaksi. Fermionit ovat hiukkasia, jotka toteuttavat ns. Paulin kieltosäännön.

Paulin kieltosääntö sanoo, että kussakin monen samanlaisen hiukkasen (elektronin) muodostamassa systeemissä yksittäisten hiukkasten tilat miehitetään siten, että yhdessä kvanttilassassa voi olla vain yksi hiukkanen.

Tarkastellaan vuorovaikuttamatonta elektronikaasua, jonka tilavuus on $V = L^3$ ja jossa elektronien lukumäärä on N . Tällaista systeemiä voidaan kuvata klassisesti Hamiltonin funktiolla

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = E$$

Kvanttimekaniikassa Hamiltonin funktiota vastaa Schrödingerin yhtälö, joka saadaan siten, että \mathbf{p}_i korvataan operaattorilla $-i\hbar\nabla_i$. Aaltofunktio, $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, johon operointi kohdistuu riippuu kaikkien hiukkasten paikoista.

$$-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Koska ∇_i^2 riippuu vain yhdestä koordinaatista, niin yhtälö voidaan ratkaista muuttujat erottamalla

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N)$$

Yksihiukkastilat ja niiden aaltofunktiot saadaan yhtälöstä

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}_i) = E_{n_x, n_y, n_z} \phi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}_i).$$

Paikkaan viittaava indeksi i saa arvot $i = 1, 2, \dots, N$, koska hiukkasia on N -kpl. Tilat indeksoidaan kvanttilukujen n_x , n_y ja n_z avulla

$$n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Koska jokainen hiukkanen on jossakin tilassa, niin tilaan viittaavia indeksejä täytyy olla myös N -kpl.

Kirjoitetaan yksihiukkasenergia aaltovektorin avulla

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 k_{n_x, n_y, n_z}^2}{2m}$$

$$k_{n_x, n_y, n_z}^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

jolloin saadaan tuttu yhtälö kullekin hiukkaselle i .

$$\nabla_i^2 \phi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}_i) + k_{n_x, n_y, n_z}^2 \phi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}_i) = 0.$$

Edellä johdettiin tälle yhtälölle normitetut ratkaisut periodisilla reunaehdoilla,

$$\phi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

missä siis

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y; \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z;$$

Kokonaisenergiaksi saadaan yksihiukkasenergioiden summa,

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N}.$$

Kokonaisenergia on sitä pienempi mitä alhaisemmille yksihiukkastasoille hiukaset pannaan. Elektronikaasun alin tila eli ns. perustila saadaan, kun kaikki yksihiukkastilat arvosta $E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2}$ arvoon

$$E_{\max} = E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

täytetään. Koska elektronit ovat siis fermioneja ja ne noudattavat **Paulin kieltoääntöä**, niin niitä kaikkia ei voi panna alimpaan $E = E_{\min}$ tilaan. Toisaalta elektronin spinkvanttiluku voi saada kaksi eri arvoa (ylös ja alas), joten kuhunkin liikemäärän ominaistilaan (n_x, n_y, n_z) voi sijoittaa kaksi elektronia.

Kolmiulotteisessa k -avaruudessa k_F on sen pallon (**Fermi-pallon**) säde, joka sulkee sisäänsä hiukkasten miehittämien tilojen aaltovektorit.

$$k_F^2 \geq k_{n_x, n_y, n_z}^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

$$= \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Koska käytännössä elektroneja on hyvin paljon, esimerkiksi 10^{20} kpl/cm³ metalleissa, niin Fermi-pallon sädettä ei määrätä kvanttilukujen n_x, n_y, n_z avulla vaan hiukkastiheyden

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3}$$

avulla.

Hiukkasten lukumäärä on sama kuin miehitettyjen tilojen lukumäärä.

$$N = 2 \sum_{k_n < k_F} 1,$$

missä kerroin 2 seuraa spinistä.

Summa voidaan muuttaa integraaliksi, kun muistetaan, että karteesisessa k_x, k_y, k_z -avaruudessa sallitut aaltoluvun arvot ovat tasavälein, $k_x = n_x \frac{2\pi}{L}$, $k_y = n_y \frac{2\pi}{L}$ ja $k_z = n_z \frac{2\pi}{L}$. Kullekin koordinaatille erikseen

$$\int_{-k_{Fx}}^{k_{Fx}} dk_x = \frac{2\pi}{L} \sum_{n_x} 1$$

Summausindeksi saa arvot $n_x = \pm 1, \pm 2 \dots$ väliltä $-\frac{k_{Fx}L}{2\pi} \leq n_x \leq \frac{k_{Fx}L}{2\pi}$. Kolmiulotteisessa systeemissä saadaan

$$\int_{V_F} d^3k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \sum_{n_x, n_y, n_z} 1.$$

Koska energiltaan ylin tila E_F , mihin hiukkanen voidaan asettaa, määrittää **Fermi-pallon** säteen neliön $k_F^2 = 2mE_F/\hbar^2$, niin integrointirajat sulkevat sisäänsä k_F -säteisen pallon, jonka tilavuus on

$$V_F = \frac{4}{3}\pi k_F^3.$$

Tämän pallon sisäänsä sulkemien tilojen n_x, n_y, n_z lukumäärä on siten

$$\begin{aligned} N &= 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} 1 = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{V_F} d^3k \\ &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3}\pi k_F^3 = \frac{V k_F^3}{3\pi^2}, \end{aligned} \quad (80)$$

missä $V = L^3$ on systeemin tilavuus.

Elektronitiheydeksi saadaan silloin

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2},$$

ja edelleen Fermi-pallon säteeksi tiheyden avulla lausuttuna,

$$k_F = (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}}.$$

6.2.1 Tilatiheys $g(\mathbf{E})$

Tilatiheys on tilojen lukumäärä ΔN annetulla energiavälillä ΔE ja annetussa tilavuudessa V .

$$g(E) = \frac{\Delta N}{V \Delta E} \rightarrow \frac{dN}{V dE}$$

Yhtälössä (80) hiukkasten lukumäärä on laskettu aaltoluvun avulla, mutta se voidaan laskea myös energian avulla, koska

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \Rightarrow d^3k &= k^2 dk d\Omega = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^3} \sqrt{E} dE d\Omega . \end{aligned}$$

Energiaan E saakka täytettyjen tilojen lukumäärä on

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^3} \int_{\Omega} \int_0^E \sqrt{E'} dE' d\Omega \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^3} E^{3/2} . \end{aligned}$$

Näin tilatiheydelle saadaan lauseke

$$g(E) = \frac{dN}{V dE} = \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^3} \sqrt{E} .$$

6.2.2 Kokonaisenergia

Yksihiukkasenergia riippuu ainoastaan aaltovektorin itseisarvosta. Tällöin Fermi-pallon ts. k_F -säteisen pallon pinnalla hiukkasen energia on **Fermi-energia**,

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} .$$

Vapaan Fermi-kaasun kokonaisenergia saadaan summana yksihiukkasenergioista:

$$\begin{aligned} E &= 2 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k_n < k_F} k_n^2 = 2 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 d^3k \\ &= \frac{3}{5} \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{3}{5} N E_F . \end{aligned}$$

Todellisilla metalleilla Fermi-pinnat ovat pallon pintoja monimutkaisempia ionien periodisen kentän vuoksi. Myös yksihiukkasaaaltofunktiot muuttuvat tasoaalloista ns. Blochin aalloiksi.

6.3 Tasoallon normitus Dirac'in delta-funktion avulla

Tarkastelemme, mitä tapahtuu liikemäärän ominaisfunktioille, kun $L \rightarrow \infty$. Yhtälön (79) normituksesta seuraa, että $u(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, kun $L \rightarrow \infty$. Sen vuoksi tilat normitetaan uudelleen,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Funktioiden $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ja $u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ skalaaritulo on

$$\begin{aligned} \langle u_{\mathbf{k}'} | u_{\mathbf{k}} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx e^{i(k_x - k'_x)x} \\ &\times \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dy e^{i(k_y - k'_y)y} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dz e^{i(k_z - k'_z)z}, \end{aligned}$$

missä

$$\begin{aligned} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx e^{i(k_x - k'_x)x} &= \left[\frac{e^{i(k_x - k'_x)x}}{i(k_x - k'_x)} \right]_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \\ &= 2 \frac{1}{2i} \frac{e^{i(k_x - k'_x)\frac{L}{2}} - e^{-i(k_x - k'_x)\frac{L}{2}}}{k_x - k'_x} = 2 \frac{\sin \frac{L}{2}(k_x - k'_x)}{k_x - k'_x}. \end{aligned}$$

Raja-arvona, kun $L \rightarrow \infty$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{2 \sin \frac{L}{2}(k_x - k'_x)}{k_x - k'_x} = 2\pi \delta(k_x - k'_x),$$

saadaan **Diracin δ -funktio**.

Valitaan normitustekijäksi

$$\mathcal{N} = (2\pi)^3,$$

jolloin liikemäärän ominaisfunktioiksi saadaan

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

ja niiden skalaaritulo on

$$\begin{aligned} \langle u_{\mathbf{k}'} | u_{\mathbf{k}} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}} (2\pi)^3 \delta(k_x - k'_x) \delta(k_y - k'_y) \delta(k_z - k'_z) \\ &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \end{aligned}$$

Yhteenveto:

- Liikemäärän ominaisfunktiot normitettuina L -särmäisessä kuutiossa ovat

$$u_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}},$$

$$k_{n_x, n_y, n_z} = n_{x, y, z} \frac{2\pi}{L}$$

normitusehto

$$\langle u_{n_x, n_y, n_z} | u_{n'_x, n'_y, n'_z} \rangle = \delta_{k_x k'_x} \delta_{k_y k'_y} \delta_{k_z k'_z}$$

Periodisista reunaehdoista johtuen energiaspektri on diskreetti.

- δ -funktion avulla normitettuna,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\langle u_{\mathbf{k}} | u_{\mathbf{k}'} \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$$

Kaikki \mathbf{k} :n arvot ovat mahdollisia, joten energiaspektri on jatkuva.

6.4 Aaltopaketti

Luvussa 2.3 tarkastelimme vapaan hiukkasen käyttäytymistä kvanttimekaniikassa. Vapaa hiukkanen on sellainen, jonka tuntema potentiaali on nolla tai vakio, $V(\mathbf{r}) = \text{vakio}$. Osoitimme, että tällaisen tilan aaltofunktio on **tasoaalto**

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(k)t)},$$

joka etenee suuntaan \mathbf{k} . Normituskertoimeksi on valittu Dirac'in delta-funktion mukainen normitus.

Tämä aaltofunktio on myös liikemäärän $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ ominaisfunktio, kuten edellä todettiin. Tilan $\psi_{\mathbf{k}}$ liikemäärän ja energian ominaisarvoiksi saatiin

$$\mathbf{p}_{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}$$

$$E_{\mathbf{k}} = \hbar\omega(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Aaltofunktion aikariippuvuus saatiin ratkaisemalla ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö,

$$H\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t),$$

joka yleistettyjen postulaattiemme mukaan määrää systeemin aikakehityksen.

Mikä tahansa Hilbertin avaruuden aaltofunktio voidaan esittää tasoaaltojen muodostamassa kannassa. Tällainen kanta on onnistunut valinta silloin, kun

potentiaalifunktio on lähes vakio ja systeemillä ei ole sidottuja tiloja. Superpositioperiaatteen mukaan jokainen aaltofunktio voidaan esittää muodossa

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int d^3k g(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega(k)t)}. \quad (81)$$

Summaus yli kaikkien tilojen on muutettu integraaliksi, koska mahdolliset \mathbf{k} :n arvot muodostavat **jatkumon** eli spektri on jatkuva \mathbf{k} :n funktio. Kukin tila esiintyy painokertoimella $g(\mathbf{k})$. On tärkeä huomata, että painokertoimet eivät riipu ajasta.

6.4.1 Yksiulotteinen Gaussin aaltopaketti

Aaltopaketti muodostuu silloin, kun systeemin tila muodostetaan liikemäärän ominaistiloista siten, että tuloksena saadaan paikallisesti rajoitettu funktio. Esimerkkinä tällaisesta systeemistä tarkastellaan yksiulotteista Gaussin aaltopakettia,

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)}, \quad (82)$$

jolloin oletetaan, että painofunktio $g(k)$ on Gaussin funktio,

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} g(k) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2},$$

jonka maksimi on pisteessä k_0 . Hetkellä $t = 0$ aaltofunktioksi saadaan

$$\psi(x, 0) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{ikx}.$$

Täydentämällä eksponentti

$$\begin{aligned} & - \frac{a^2}{4}(k - k_0)^2 + ikx \\ & = - \left[\frac{a}{2}(k - k_0) - \frac{i}{a}x \right]^2 + ik_0x - \frac{x^2}{a^2} \end{aligned}$$

neliöksi, suorittamalla muuttujan vaihto $k \rightarrow k' + 2ix/a^2$ ja käyttämällä hyväksi Gaussin integraalia

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(k-k_0)^2} dk = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \quad (83)$$

aaltofunktioksi saadaan myöskin Gaussin funktio, jonka keskus on pisteessä $x = 0$.

$$\psi(x, 0) = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{1/4} e^{ik_0x} e^{-x^2/a^2}.$$

Tilan todennäköisyysjakautuma hetkellä $t = 0$ on siten Gaussin jakautuma

$$|\psi(x, 0)|^2 = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{1/2} e^{-2x^2/a^2}.$$

Aaltofunktion normitus on helpointa laskea suoraan yhtälöstä (82) integroimalla ensin x -koordinaatti,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i(k-k')x} = 2\pi\delta(k-k'),$$

joten

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 \\ &= \frac{1}{2\pi} \int \int dk dk' g(k)g(k') e^{-i(\omega(k)-\omega(k'))t} \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i(k-k')x} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk g^2(k) = 1. \end{aligned}$$

Aaltofunktion normi on selvästikin ajasta riippumaton, koska $g(k)$ on ajasta riippumaton.

6.4.2 Gaussin aaltopakettien aikakehitys

Palataan takaisin ajasta riippuvaan aaltofunktioon (81), joka on yhdessä ulottuvuudessa muotoa

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)}. \quad (84)$$

Sijoitetaan $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$ ja lasketaan integraali kuten edellä neliöksi täydentämällä (harjoitus). Tuloksena saadaan

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \left(\frac{2a^2}{\pi} \right)^{1/4} \left(a^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2} \right)^{-1/4} \\ & \times e^{i(k_0 x + \phi)} \exp \left\{ -\frac{\left[x - \frac{\hbar k_0 t}{m} \right]^2}{a^2 + \frac{2i\hbar t}{m}} \right\} \end{aligned}$$

missä

$$\begin{aligned} \phi &= -\theta - \frac{\hbar k_0^2}{2m} t \quad \text{ja} \\ \theta &= \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2\hbar t}{ma^2} \right) \end{aligned}$$

Aaltofunktion todennäköisyysjakautuma,

$$|\psi(x, t)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \left(1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}\right)^{-1/2} \\ \times \exp\left\{-\frac{2\left[x - \frac{\hbar k_0}{m}t\right]^2}{a^2 \left(1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}\right)}\right\},$$

on ajasta riippuva funktio. Jakautumafunktion maksimi

$$x_{\max} = \frac{\hbar k_0}{m}t$$

etenee nopeudella

$$v_0 = \frac{\hbar k_0}{m},$$

joka on tasoallon ryhmänopeus.

Gaussin jakautumafunktion leveys,

$$\Delta x(t) = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \\ = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}},$$

saadaan laskemalla integraali

$$\sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{2x^2}{a^2}} dx = \frac{a^2}{4}.$$

Näin ollen aaltopaketti leviää ajan funktiona rajatta. Samalla jakautuman korkeus pienenee

$$|\psi(x, t)|_{\max}^2 = \frac{1}{2\pi\Delta x(t)}.$$

Minimileveyden ja maksimikorkeuden aaltopaketti saavuttaa silloin, kun $t = 0$.

7 Kahden suureen yhtäaikainen mittaus ja epätarkkuusperiaate

Tässä luvussa tutkitaan, millä ehdolla kaksi suuretta α ja β voidaan mitata samanaikaisesti halutulla tarkkuudella ja toisaalta, milloin mittauksien tarkkuutta rajoittaa Heisenbergin epätarkkuusperiaate,

$$\Delta\alpha\Delta\beta \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Mitattaviin suureisiin α ja β liittyy kvanttimekaniikassa hermiittiset operaattorit A ja B . Mitattaessa suuretta α systeemi siirtyy operaattorin A johonkin ominaistilaan u , ja tulokseksi saadaan tarkka ominaisarvo a , jonka epätarkkuus $\Delta a = 0$. Mikäli haluamme samassa mittauksessa tarkan tuloksen myös suureelle β , niin A :n ominaistilan, johon systeemi on siirtynyt, täytyy olla myös B :n ominaistila. Mittaustuloksena β :lle saadaan silloin B :n ominaisarvo b .

$$\begin{cases} Au = au \\ Bu = bu \end{cases} \quad (85)$$

7.1 Kommutoivat operaattorit

Lause 1:

Kahdella operaattorilla A ja B on yhteiset ominaisfunktiot silloin ja vain silloin, kun ne kommutoivat $[A, B] = AB - BA = 0$, eli $AB = BA$.

Todistetaan **silloin** vaihtoehto:

Oletetaan, että

$$\begin{aligned} AB &= BA \quad \text{ja} \\ Au_n &= a_n u_n. \end{aligned}$$

Ominaisfunktiot u_n ovat ortogonaalisia $\langle u_n | u_{n'} \rangle = \delta_{n,n'}$ ja ominaisarvot a_n reaalisia.

Väite:

$$Bu_n = b_n u_n$$

Todistus:

$$\begin{aligned} BAu_n &= a_n Bu_n = ABu_n \\ \Rightarrow A(Bu_n) &= a_n (Bu_n) \end{aligned}$$

Suure Bu_n on siis A :n ominaisfunktio, johon liittyy ominaisarvo a_n , Jos a_n ei ole degeneroitunut, niin jokaiseen ominaisarvoon kuuluu vain yksi ominaisfunktio, joten

$$Bu_n = \text{vakio} \times u_n. \quad (86)$$

missä **vakio** on operaattorin B ominaisarvo b_n tilassa u_n , joten

$$Bu_n = b_n u_n \quad (87)$$

m.o.t.

Todistetaan **vain silloin** vaihtoehto.

Oletetaan, että operaattoreilla A ja B on samat ominaisfunktiot

$$\begin{cases} Au_n = a_n u_n \\ Bu_n = b_n u_n \end{cases}$$

Väitetään, että operaattorit kommutoivat,

$$AB = BA. \quad (88)$$

Todistus:

$$\begin{aligned} BAu_n &= a_n Bu_n = a_n b_n u_n \\ ABu_n &= b_n Au_n = b_n a_n u_n \\ \Rightarrow BAu_n &= ABu_n \end{aligned}$$

m.o.t.

Kvanttimekaniikka II kurssissa osoitetaan, että myös **degeneroituneessa tapauksessa** kommutoivien operaattoreiden ominaistiloista voidaan muodostaa sellaiset lineaariset kombinaatiot, jotka ovat yhteisiä ominaistiloja molemmille operaattoreille.

7.2 Epätarkkuusperiaate

Tarkastellaan Heisenbergin epätarkkuusperiaatetta aluksi yhdessä dimensiossa paikan x ja liikemäärän p yhtäaikaisessa mittauksessa. Koska p on derivaattaooperaattori, niin x ja p **eivät kommutoi**

$$[x, p] = xp - px = i\hbar$$

Tämä voidaan todistaa operoimalla kommutaattorilla aaltofunktioon

$$[x, p] \psi(x) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right) \psi(x) = i\hbar \psi(x)$$

Tällöin sanotaan, että x ja p ovat komplementaaraisia suureita tai kanonisesti konjugoituja suureita ja niiden yhtäaikaisen mittauksen tarkkuutta rajoittaa Heisenbergin epätarkkuusperiaate,

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (89)$$

Schrödingerin yhtälön ratkaisuna saadaan hiukkasen aaltofunktio $\psi(x)$ ja todennäköisyystiheys eli paikan jakautumafunktio $\rho(x) = |\psi(x)|^2$. Oletetaan, että $\psi(x)$ ei ole liikemäärän ominaistila.

Paikan odotusarvo (32) lasketaan yhtälöstä

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx$$

Normitus on valittu siten, että

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1$$

Paikan epätarkkuuden neliö $(\Delta x)^2$ määritellään jakautumafunktion avulla neliöllisenä keskipoikkeamana odotusarvosta,

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)(x - \langle x \rangle)^2 dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)(x^2 + \langle x \rangle^2 - 2x\langle x \rangle) dx \\ &= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)x^2 dx}_{\langle x^2 \rangle} + \langle x \rangle^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx}_1 \\ &\quad - 2\langle x \rangle \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)x dx}_{\langle x \rangle} \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \\ \Delta x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \end{aligned}$$

Liikemäärän epätarkkuus määritellään vastaavasti

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2,$$

Odotusarvoja laskettaessa p :n paikalle sijoitetaan sen operaattoriesitys,

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int \psi^*(x)(-i\hbar\nabla_x)\psi(x) dx \\ \langle p^2 \rangle &= \int \psi^*(x)(-\hbar^2\nabla_x^2)\psi(x) dx \end{aligned}$$

7.2.1 Epätarkkuusperiaatteen todistus

Merkitään

$$\begin{aligned}\hat{\alpha} &= x - \langle x \rangle \\ \hat{\beta} &= p - \langle p \rangle = -i\hbar \left(\frac{d}{dx} - \left\langle \frac{d}{dx} \right\rangle \right)\end{aligned}$$

Koska $[x, p] = i\hbar$ ja odotusarvot ovat lukuja, jotka kommutoivat x :n, p :n ja toistensa kanssa, $[\langle x \rangle, \langle p \rangle] = 0$, niin

$$[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = \hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha} = i\hbar$$

Lisäksi $\hat{\alpha}$ ja $\hat{\beta}$ ovat hermiittisiä operaattoreita, $\hat{\alpha} = \hat{\alpha}^\dagger$ ja $\hat{\beta} = \hat{\beta}^\dagger$, koska x ja p ovat hermiittisiä operaattoreita.

Tällöin

$$\begin{aligned}(\Delta p)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (p - \langle p \rangle)^2 \psi dx \\ &= \langle \psi | \hat{\beta}^2 \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\beta} (\hat{\beta} \psi) \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{\beta}^\dagger (\hat{\beta} \psi) \rangle = \langle \hat{\beta} \psi | \hat{\beta} \psi \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{\beta} \psi)^* \hat{\beta} \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{\beta} \psi|^2 dx\end{aligned}$$

Vastaavasti saadaan

$$(\Delta x)^2 = \langle \psi | \hat{\alpha}^2 \psi \rangle = \langle \hat{\alpha} \psi | \hat{\alpha} \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{\alpha} \psi|^2 dx .$$

Paikan ja liikemäärän epätarkkuuksien neliöiden tuloksi saadaan

$$\begin{aligned}(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{\alpha}^2 \psi dx \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{\beta}^2 \psi dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{\alpha} \psi|^2 dx \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{\beta} \psi|^2 dx\end{aligned}\tag{90}$$

Hilbertin avaruuden funktioille $f(x) = \hat{\alpha} \psi(x)$ ja $g(x) = \hat{\beta} \psi(x)$ on voimassa sivulla 54 esitetty Schwarzin epäyhtälö:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f|^2 dx \int_{-\infty}^{\infty} |g|^2 dx \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} f^* g dx \right|^2$$

Schwarzin epäyhtälöä käyttäen yhtälöstä (90) saadaan

$$(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{\alpha} \psi)^* (\hat{\beta} \psi) dx \right|^2$$

$$\begin{aligned}
&= |\langle \hat{\alpha}\psi | \hat{\beta}\psi \rangle|^2 = |\langle \psi | \hat{\alpha}^\dagger \hat{\beta}\psi \rangle|^2 \\
&= |\langle \psi | \hat{\alpha}\hat{\beta}\psi \rangle|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{\alpha}\hat{\beta}\psi dx \right|^2 \\
&= \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \underbrace{\left[\frac{1}{2}(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) + \frac{1}{2}(\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}) \right]}_{=\hat{\alpha}\hat{\beta}} \psi dx \right|^2
\end{aligned}$$

Kommutaattori laskettiin edellä,

$$[\hat{\alpha}, \hat{\beta}]\psi = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi = i\hbar\psi .$$

Oletetaan, että aaltofunktio on normitettu $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$, joten

$$\begin{aligned}
(\Delta x)^2(\Delta p)^2 &\geq \left| \frac{1}{2}i\hbar + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi dx \right|^2 \\
&= \frac{\hbar^2}{4} + \frac{1}{4} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi dx \right|^2 \\
&+ X \tag{91}
\end{aligned}$$

Ristitermi X häviää, koska operaattori $\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}$ on hermiittinen,

$$\begin{aligned}
X &= -\frac{i\hbar}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \psi^* [(\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi] \right. \\
&\quad \left. - \psi [(\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi]^* \right\} dx \\
&= -\frac{1}{4}i\hbar \left[\langle \psi | (\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi \rangle - \langle (\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi | \psi \rangle \right] \\
&= -\frac{1}{4}i\hbar \left[\langle \psi | (\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi \rangle - \langle \psi | (\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})^\dagger \psi \rangle \right] \\
&= 0
\end{aligned}$$

Koska integraalitermi on aina positiivinen, niin epäyhtälölle (91) saadaan alaraja:

$$\begin{aligned}
(\Delta x)^2(\Delta p)^2 &\geq \frac{\hbar^2}{4} + \frac{1}{4} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})\psi dx \right|^2 \\
&\geq \frac{\hbar^2}{4}
\end{aligned}$$

Ottamalla puolittain neliöjuuri saadaan Heisenbergin epätarkkuusperiaate:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

m.o.t.

Lausekkeen $(\Delta x)^2(\Delta p)^2$ arvo voidaan laskea tarkasti, jos aaltofunktio on koh-
tuullisen yksinkertainen. Sellainen on esimerkiksi ns. Gaussin aaltopaketti

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}d}} e^{ikx - \frac{x^2}{2d^2}}$$

Harjoituksissa osoitetaan, että tälle aaltofunktiolle

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= 0 \\ \langle x^2 \rangle &= \frac{d^2}{2} \\ \langle p \rangle &= \hbar k \\ \langle p^2 \rangle &= \frac{\hbar^2}{2d^2} + \hbar^2 k^2 \end{aligned}$$

Näistä tuloksista seuraa, että

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{d^2}{2} \\ (\Delta p)^2 &= \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{2d^2} \end{aligned}$$

ja Heisenbergin epätarkkuudeksi Gaussin jakautumalle saadaan

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}.$$

Epätarkkuusperiaatteen yleinen muoto

Olkoot A , B ja C kolme hermiittistä operaattoria siten, että

$$[A, B] \equiv AB - BA = iC$$

Tällöin jokaiselle tilalle ψ on voimassa

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle| = \frac{1}{2} |\langle \psi | C \psi \rangle|$$

8 Energiaan liittyvä epätarkkuus ja aikakäsite

Edellä Heisenbergin epätarkkuusrelaatio johdettiin mitattaville suureille, joita vastaavat hermiittiset operaattorit eivät kommutoi. Aika ei ole tässä mielessä mitattava suure. Se on systeemiin liittyvä parametri, jonka funktiona mitattavat suureet voidaan esittää. Aikaa vastaavaa hermiittistä operaattoria ei ole olemassa.

Kuitenkin tiedetään, että mitä suurempi energian epätarkkuus on sitä nopeammin systeemissä tapahtuu muutoksia eli systeemin "aika kuluu". Toisin sanoen, jos Δt on aikaväli, jona systeemi on muuttunut huomattavasti ja jos ΔE on energian epätarkkuus, niin

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

8.1 Kahden tilan systeemi

Olkoon systeemi aluksi Hamiltonin operaattorin H ominaistilassa, jolloin sen energia on tarkasti määrätty, $\Delta E = 0$. Tila on stationaarinen eikä se muutu ajan funktiona. Ajan epätarkkuus on silloin ääretön.

Seuraavaksi oletetaan, että systeemin tila $\psi(t_0)$ on kahden H :n ominaistilan $|\phi_1\rangle$ ja $|\phi_2\rangle$ lineaarinen superpositio. Tiloilla on eri energiat $E_1 = \hbar\omega_1$ ja $E_2 = \hbar\omega_2$:

$$|\psi(t_0)\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle,$$

ja ajasta riippuva aaltofunktio on

$$|\psi(t)\rangle = c_1 e^{-i\omega_1(t-t_0)}|\phi_1\rangle + c_2 e^{-i\omega_2(t-t_0)}|\phi_2\rangle.$$

ajasta riippuvan Schrödingerin yhtälön ratkaisu,

$$H|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle.$$

Jos mitataan energiaa, niin tuloksena saadaan joko E_1 tai E_2 ja energian epätarkkuus on silloin

$$\Delta E \simeq |E_1 - E_2|$$

Tarkastallaan mitattavaa suuretta B , joka ei kommutoi H :n kanssa. Todennäköisyys saada B :n mittauksessa hetkellä t ominaisarvo b_m joka liittyy ominaisvektoriin $|u_m\rangle$ on

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(b_m, t) &= |\langle u_m | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= |c_1|^2 |\langle u_m | \phi_1 \rangle|^2 + |c_2|^2 |\langle u_m | \phi_2 \rangle|^2 \\ &\quad + 2\Re[c_2^* c_1 e^{i(\omega_2 - \omega_1)(t-t_0)} \langle u_m | \phi_2 \rangle^* \langle u_m | \phi_1 \rangle] \end{aligned}$$

Viimeinen termi oskilloi ajan funktiona ääriarvojen välissä taaajuudella

$$\nu_{21} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{2\pi}$$

joka määrää systeemin tyypillisen aikakehityksen. Tällöin voidaan sanoa, että ajan epätarkkuus on

$$\Delta t \simeq \frac{1}{\nu_{21}} = \frac{h}{|E_2 - E_1|}.$$

Epätarkkuusrelaatioksi saadaan siten $\Delta E \Delta t \simeq h$.

8.2 Jatkuva spektri

Jos toisaalta oletamme, että H :n spektri on jatkuva ja degeneroitumaton, niin yleisimmässä tapauksessa

$$|\psi(t_0)\rangle = \int dE c(E) |\phi_E\rangle,$$

missä $|\phi_E\rangle$ on H :n ominaisarvoon E kuuluva ominaistila. Oletetaan lisäksi, että energian arvojen jakautumalla $|c(E)|^2$ on leveys ΔE arvon E_0 ympäristössä. Esimerkkinä tällaisesta on tuttu Gaussin jakautuma.

Ajasta riippuva aaltofunktio on

$$|\psi(t)\rangle = \int dE c(E) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} |\phi_E\rangle$$

Edellä tutkimme todennäköisyyttä $\mathcal{P}(b_m, t)$ saada mitattavalle suurelle B ominaisarvo b_m , kun systeemi on tilassa $|\psi(t)\rangle$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(b_m, t) &= |\langle u_m | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= \left| \int dE c(E) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \langle u_m | \phi_E \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

Yleensä skalaaritulot $\langle u_m | \phi_E \rangle$ eivät riipu paljon energiasta, jos ΔE on riittävän pieni, joten ne voidaan ottaa integroinnin ulkopuolelle. Jäljelle jää

$$\mathcal{P}(b_m, t) = |\langle u_m | \phi_{E_0} \rangle|^2 \left| \int dE c(E) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \right|^2,$$

missä E_0 on energiajakautuman $c(E)$ maksimi hetkellä t_0 .

Jakautumafunktion $\mathcal{P}(b_m, t)$ aikariippuvuus saadaan siten energian jakautuman $c(E)$ Fourier muunnoksesta. Tulos riippuu siis jakautumien muodosta, mutta kuten edellä osoitimme Gaussin jakautumalle saadaan tulos

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

8.3 Tilojen elinikä

Kvanttimekaanisen systeemin stationaaristen tilojen **elinikä** τ on ääretön. Näin ei kuitenkaan ole, sillä jos huomioimme systeemin tilan ja sähkömagneettisen kentän välisen vuorovaikutuksen, niin vain alin energiatila on stabiili ja muilla tiloilla on äärellinen elinikä. Viritystilojen purkautuessa systeemi siirtyy ylemmältä tilalta alemmalle emittoiden samalla valokvantin $h\nu$, jonka energia on yhtä suuri kuin tilojen energiaerotus. Tilan eliniän τ asemesta puhutaan usein **spektriviivan leveydestä** Γ . Nämä suureet liittävät toisiinsa edellä esitetty epätarkkuusrelaatio

$$\begin{aligned}\Delta E \Delta t &\geq \frac{\hbar}{2}; \\ \Delta t = \tau, \quad \Delta E &= \frac{\Gamma}{2}; \\ \Rightarrow \tau \Gamma &\geq \hbar.\end{aligned}$$

Luonnolliseksi viivaleveydeksi spontaanissa emissiossa määritellään

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$$

Transitiotodennäköisyys aikayksikköä kohden, $W = \frac{1}{\tau}$, voidaan siten määrittellä myös Γ :n avulla

$$W = \frac{\Gamma}{\hbar}.$$

8.4 Hajoavan systeemin kvanttimekaaninen käsittely

Olkoon hiukkasten lukumäärä viritystilassa $|\phi_n\rangle$ ajan funktiona

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$$

Ajan dt kuluttua viritystilasta on purkautunut perustilaan dN hiukkasta.

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\tau} N_0 e^{-t/\tau} = -\frac{1}{\tau} N$$

Hajoamistodennäköisyydeksi aikayksikössä saadaan siten

$$W = \left| \frac{dN}{N dt} \right| = \frac{1}{\tau}$$

Kvanttimekaanisessa käsittelyssä lasketaan todennäköisyystiheys $P_n(\mathbf{r}, t)$ löytää hiukkanen viritystilasta ϕ_n . Viritystilan energia ei ole enää reaalinen vaan siinä on imaginaariosa, $E = E_0 - i\frac{\Gamma}{2}$, joka liittyy transition todennäköisyyteen.

Olkoon systeemin aaltofunktio

$$\begin{aligned}\psi_n(\mathbf{r}, t) &= e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(\mathbf{r}) \\ &= e^{-iE_0 t/\hbar} e^{-\frac{\Gamma t}{2\hbar}} \varphi_n(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Tällöin

$$P(\mathbf{r}, t) = |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 e^{-\frac{\Gamma t}{\hbar}}$$

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{\Gamma P}{\hbar}$$

ja transiitodennäköisyys aikayksikössä on

$$W = \left| \frac{dP}{P dt} \right| = \frac{\Gamma}{\hbar}$$

kuten edellä esitettiin.

9 Korrespondenssiperiaate ja peruskommutaatio säännöt

Aiemmin postuloimme, että kvanttimekaniikassa mittauksen tuloksena saadaan hermiittisen operaattorin ominaisarvo. Itse hermiittisen operaattorin esitys saadaan **korrespondenssiperiaatteesta**:

Lähestyttäessä klassista rajaa kvanttimekaaninen systeemi palautuu klassiseksi systeemiksi.

Olemme toistaiseksi tutustuneet vain sellaisiin operaattoreihin, kuten Hamiltonin operaattori, kineettinen- ja potentiaalienergia, jotka ovat liikemäärän ja paikan funktioita. Olemme osoittaneet, että valitsemalla perusmuuttujille operaattoriesitykset

$$\mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}} \quad ; \quad \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$$

klassiset Newtonin liikeyhtälöt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle &= \frac{\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle}{m} \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle &= \langle\hat{\mathbf{F}}\rangle \end{aligned}$$

pitävät paikkansa operaattoreiden odotusarvoille.

Dirac yleisti korrespondenssiperiaatetta klassisen mekaniikan Poissonin sulkuosuureiden avulla ja postuloi, että klassisen mekaniikan fysikaaliset suuret korvataan kvanttimekaniikassa operaattoreilla siten, että **sulkusuureet** korvataan vastaavien operaattoreiden **kommutaattoreilla**,

$$\{f, g\} \rightarrow -\frac{i}{\hbar}[\hat{f}, \hat{g}]. \quad (92)$$

9.1 Sulkusuureet klassisessa mekaniikassa

Olkoot $f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ ja $g(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ kaksi dynaamista muuttujaa. Kolmedimensioiselle systeemille sulkusuure määritellään seuraavasti

$$\{f, g\} = \sum_{k=1}^3 \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_k} \frac{\partial g}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial x_k} \right\}$$

Vastaavasti yksidimensioinen sulkusuure on

$$\{f, g\} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial x}$$

Esim. Olkoon hiukkasen Hamiltonin funktio muotoa

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

$$\begin{aligned}\{x, H\} &= \frac{p}{m} = \frac{m\dot{x}}{m} = \dot{x} \quad \text{ja} \\ \{p, H\} &= -\frac{\partial V}{\partial x} = F = \frac{dp}{dt} = \dot{p}\end{aligned}$$

Hiukkasen **liikeyhtälöt** voidaan siis esittää muodossa:

$$\dot{x} = \{x, H\} \quad \dot{p} = \{p, H\},$$

Yleisesti dynaamisen muuttujan α liikeyhtälö on

$$\dot{\alpha} = \{\alpha, H\}$$

Lisäksi todetaan, että

$$\{x, p\} = 1$$

Kerätään tulokset yhteen

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{x}_i = \{x_i, H\} \\ \dot{p}_i = \{p_i, H\} \\ \{x_i, x_j\} = \{p_i, p_j\} = 0 \\ \{x_i, p_j\} = \delta_{ij} \end{array} \right. \quad (93)$$

9.2 Kommutaattorit kvanttimekaniikassa

Yhtälöiden (93) ja korrespondenssiperiaatteen (92) perusteella saadaan suoraan tutut paikan ja liikemäärän kommutaattorisäännöt kvanttimekaniikassa.

$$\begin{aligned}[x_i, x_j] &= [p_i, p_j] = 0 \\ [x_i, p_j] &= i\hbar\delta_{ij}\end{aligned}$$

Kuten edellä mainittiin operaattorit, jotka eivät kommutoi, ovat komplementaarisia (x ja p), ja noudattavat epätarkkuusperiaatetta.

Kommutaattoreiden yleisiä ominaisuuksia:

- $[A, B] = -[B, A]$
- $[A, (B + C)] = [A, B] + [A, C]$
- $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$
- $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$
- $[A, B]^\dagger = [B^\dagger, A^\dagger]$

Harjoituksissa osoitetaan, että nämä samat säännöt pitävät paikkansa, jos kommutaattorin paikalle kirjoitetaan Poissonin sulut.

9.3 Ehrenfestin teoreema

Klassisessa mekaniikassa paikka ja liikemäärä riipuvat ajasta. Näitä suureita vastaavat kvanttimekaaniset operaattorit ovat kuitenkin ajasta riippumattomia, joten klassisessa mekaniikassa dynaamisen suureen α liikeyhtälössä

$$\frac{d\alpha}{dt} = \dot{\alpha} = \{\alpha, H\}. \quad (94)$$

esiintyvä aikaderivaatta vaatii oman tulkintansa.

Postuloimme aiemmin, että tilan aikakehityksen kvanttimekaniikassa määrää Schrödingerin yhtälö

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

Operaattorin A odotusarvo tilassa ψ on

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

Operaattorin odotusarvon aikaderivaataksi saadaan

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} | A \psi \right\rangle + \langle \psi | A \frac{\partial \psi}{\partial t} \rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} \psi \rangle$$

Tässä ns. Schrödingerin kuvauksessa operaattori A muodostetaan siten, että se ei riipu explisiittisesti ajasta, jolloin viimeinen termi häviää. Aaltofunktion aikaderivaatta saadaan Schrödingerin yhtälöstä, joten

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\langle H\psi | A\psi \rangle - \langle \psi | AH\psi \rangle].$$

Koska H on hermiittinen operaattori, niin

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | HA - AH | \psi \rangle$$

joten

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle.$$

Näin on todistettu, **Ehrenfestin teoreema**: *Operaattoreiden odotusarvot noudattavat liikeyhtälöitä*

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle.$$

Jos operaattorin A odotusarvo on ajasta riippumaton, niin siitä muodostuu systeemin liikevakio. Tällainen operaattori kommutoi Hamiltonin operaattorin kanssa,

$$[A, H] = 0. \quad (95)$$

Operaattoreilla A ja H on tällöin yhteiset ominaistilat ja A :n ominaisarvot ovat ajasta riippumattomia vakiota, jotka ovat systeemin **hyviä kvanttilukuja**. Luvussa 2.7 jo totesimme, että Ehrenfestin teoreemassa liitetään toisiinsa kahden eri operaattorin odotusarvot, joten yleisesti ottaen kvanttimekaanisen hiukkasen paikan odotusarvo ei noudata klassista liiheyttä.

Esimerkki:

Klassista liikeyhtälöä, $\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F} = -\nabla V$, vastaa odotusarvoille kirjoitettu liikeyhtälö

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle = -\langle \nabla V \rangle$$

kvanttimekaniikassa.

Todistetaan tulos x -komponentille ja lähdetään liikkeelle kommutaattorista

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = \frac{i}{\hbar}\langle [H, p_x] \rangle.$$

Hamiltonin funktio ja sen kommutaattori p_x :n kanssa ovat

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \\ [H, p_x] &= \frac{1}{2m}[p^2, p_x] + [V, p_x] = [V, p_x] \end{aligned}$$

Odotusarvo tilassa $|\psi\rangle$ on

$$\begin{aligned} \langle [H, p_x] \rangle &= \int \psi^* \left\{ V \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (V\psi) \right\} dx \\ &= i\hbar \int \psi^* \left\{ -V \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x} \psi + V \frac{\partial \psi}{\partial x} \right\} dx \\ &= i\hbar \int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi dx, \end{aligned}$$

joten

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = - \int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi dx = -\langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle.$$

Esimerkki: Kulmaliikemäärä kvanttimekaniikassa.

Klassisen mekaniikan mukaan hiukkaseen liittyvä kulmaliikemäärä on

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\ L_x &= yp_z - zp_y \end{aligned}$$

L_x, L_y ja L_z komponenttien Poissonin sulkuuureet ovat $\{L_x, L_y\} = L_z$ (kaksi muuta saadaan syklisellä permutaatiolla.) Korrespondenssiperiaate antaa vastaaville operaattoreille kommutaatioäännöt

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z.$$

10 Yhteenveto kvanttimekaniikan postulaateista ja periaatteista

1. Fysikaalisen systeemin jokaista tilaa vastaa Hilbert-avaruuden funktio $\psi_n(\mathbf{r}, t)$, **aaltofunktio**, ja jokainen aaltofunktio systeemin Hilbert-avaruudessa vastaa jotain systeemin fysikaalista tilaa. Aaltofunktion itseisarvon neliö $|\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2$ on systeemin todennäköisyystiheys, eli kertoo sen, kuinka tila on jakautunut paikka-avaruudessa hetkellä t .
2. Aaltofunktion aikariippuvuus määräytyy **Schrödingerin yhtälöstä**.

$$H\psi_n(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt}\psi_n(\mathbf{r}, t), \quad (96)$$

missä H on Hamiltonin operaattori.

3. Systeemin jokaiseen mitattavaan ominaisuuteen α liittyy **lineaarinen hermiittinen operaattori** A . Operaattori A toteuttaa ominaisarvo-yhtälön

$$Au_n = a_n u_n, \quad (97)$$

joka määrittelee **reaaliset** ominaisarvot a_n ja **ortogonaaliset ominais-tilat** u_n .

4. **Mitattaessa** suuretta α mittaustuloksina voivat esiintyä vain sitä vastaavaan operaattorin A **ominaisarvot** a_n . Mittauksessa systeemi **siirtyy** operaattorin A **ominaistilaan**.
5. **Superpositioperiaate**: Systeemin mikä tahansa tila ψ voidaan esittää jonkin dynaamisen operaattorin A ominaistilojen u_n superpositiona.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n u_n(\mathbf{r}) \quad (98)$$

Todennäköisyys sille, että mitattaessa suuretta α mittaustuloksena saadaan sitä vastaavan operaattorin A ominaisarvo a_m , on

$$P(\alpha = a_m) = |b_m|^2 \quad (99)$$

6. **Korrespondenssioperaate**: Dynaamisiin muuttujiin $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ liittyvät lineaariset, hermiittiset operaattorit saadaan siten, että Poissonin sulkuuuretta vastaa kommutaattori, esimerkiksi

$$[A, B] = i\hbar\{\alpha, \beta\}.$$

11 Harmoninen oskillaattori ja kvanttirengas

Seuraavaksi perehdymme vielä yhteen tärkeään yksidimensioiseen systeemiin, lineaariseen harmoniseen oskillaattoriin, jolla on tärkeä merkitys kvanttimekaniikan sovellutuksissa. Sitä käytetään mm. sähkömagneettisen kentän kvantiteoriassa sekä kuvaamaan atomien vibraatiota molekyylissä, nukleonien liikettä atomiytimessä ja elektronien liikettä ns. kvanttipisteissä. Toisena esimerkkinä otamme kaksiulotteisen kvanttirenkaan, joita nykyään voidaan valmistaa keino-

11.1 Harmoninen oskillaattori

Harmonisen oskillaattorin Hamiltonin funktio **klassisessa mekaniikassa**:

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = E,$$

missä k on jousivakio. Oskillaattoripotentiaali kirjoitetaan usein myös muodossa:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Klassisen liikeyhtälön ratkaisuna on siniaalto $x = A \sin(\omega t + \delta)$, missä $A = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \sqrt{\frac{2E}{k}}$ ja käännepeisteet ovat $x = \pm A$. Vakio δ määräytyy alkuehdoista.

11.1.1 Hamiltonin operaattori

Kvanttimekaniikassa Hamiltonin funktiota vastaa Hamiltonin operaattori

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

jonka energiaominaisarvot ratkaistaan **Schrödingerin yhtälöstä**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \psi = E\psi \quad (100)$$

Valitaan x :n ja E :n tilalle uudet dimensiottomat muuttujat ξ ja λ siten, että $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \xi$ ja $E = \lambda \frac{1}{2} \hbar \omega$ ja merkitään $u(\xi) = \psi(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \xi)$.

Yhtälö (100) uusien muuttujien avulla lausuttuna

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \psi &= \lambda \frac{1}{2} \hbar \omega \psi \\ -\frac{\hbar^2}{m\hbar\omega} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{\hbar\omega} x^2 \psi &= \lambda \psi \\ \Rightarrow \frac{d^2u}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2) u &= 0 \end{aligned} \quad (101)$$

Tarkoituksemme on määrätä tämän yhtälön ominaisarvot ja ominaisfunktiot.

Suurilla ξ :n arvoilla $|\xi| \gg \lambda$ saamme **asymptoottisen yhtälön**

$$u'' - \xi^2 u = 0,$$

jonka approksimatiivinen ratkaisu on

$$u \cong e^{-\frac{1}{2}\xi^2}.$$

Aaltofunktion toiseksi derivaataksi saadaan

$$u'' = (\xi^2 - 1)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \approx \xi^2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2}.$$

u ja u'' toteuttavat asymptoottisen yhtälön

$$u'' - \xi^2 u \cong \xi^2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} - \xi^2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = 0.$$

11.1.2 Frobeniuksen sarjamenetelmä

Schrödingerin yhtälön tarkan ratkaisun löytämiseksi kirjoitetaan aaltofunktio muotoon

$$u(\xi) = H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (102)$$

missä $H(\xi)$ on toistaiseksi tuntematon funktio.

Frobeniuksen menetelmässä $H(\xi)$ korvataan sarjakehitelmällä

$$\begin{aligned} H(\xi) &= \xi^s (a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots) \\ &= \xi^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \end{aligned} \quad (103)$$

Koska aaltofunktion täytyy olla säännöllinen origossa, niin $s \geq 0$ ja $a_0 \neq 0$, joten

$$H(\xi) \rightarrow a_0 \xi^s, \quad \text{kun } \xi \rightarrow 0$$

Lasketaan H :n ensimmäinen ja toinen derivaatta.

$$\begin{aligned} H'(\xi) &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k (k+s) \xi^{k+s-1} \\ H''(\xi) &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k (k+s)(k+s-1) \xi^{k+s-2} \end{aligned}$$

Suoritetaan summausindeksin vaihto $k \rightarrow k + 2$, jolloin uusi indeksi saa arvot $k = -2, -1, 0, \dots$. Näin H'' :n kehitelmä voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} H''(\xi) &= \sum_{k=-2} a_{k+2}(k+s+2)(k+s+1)\xi^{k+s} \\ &= a_0s(s-1)\xi^{s-2} + a_1s(s+1)\xi^{s-1} \\ &+ \sum_{k=0} a_{k+2}(k+s+2)(k+s+1)\xi^{k+s} \end{aligned}$$

Sijoitetaan aaltofunktio (102) Schrödingerin yhtälöön (101), jolloin tuloksena saadaan differentiaaliyhtälö funktiolle $H(\xi)$

$$H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1)H = 0 \quad (104)$$

Sijoitetaan tähän funktion $H(\xi)$ ja sen derivaattojen summalausekkeet ja yhdistetään samaa kertalukua olevat termit,

$$\begin{aligned} &\sum_{k=0} \left\{ (\lambda - 1)a_k \right. \\ &- 2a_k(k+s) + a_{k+2}(k+s+2)(k+s+1) \left. \right\} \xi^{k+s} \\ &+ a_0s(s-1)\xi^{s-2} + a_1s(s+1)\xi^{s-1} = 0, \end{aligned} \quad (105)$$

Yhtälö toteutuu kaikilla ξ :n arvoilla, jos kunkin kertaluvun kerroin on nolla. Tästä ehdosta saadaan **kertoimien palautuskaava**

$$a_{k+2} = -\frac{\lambda - 1 - 2k - 2s}{(k+s+1)(k+s+2)} a_k \quad ; \quad k = 0, 1, \dots \quad (106)$$

Ensimmäiset kaksi kerrointa saadaan yhtälön (105) kahdesta viimeisestä termistä,

$$\begin{aligned} a_0s(s-1) = 0 &\Rightarrow s = 0, 1 \\ a_1s(s+1) = 0 &\Rightarrow s = 0 \quad \text{ja/tai} \quad a_1 = 0 \end{aligned} \quad (107)$$

Ratkaisulla on siis kaksi vaihtoehtoa, kun huomioidaan, että $a_0 \neq 0$ ja $s \geq 0$.

1. $s = 1$ ja $a_1 = 0$;
jolloin yhtälöstä (107) seuraa, että myös $a_3 = a_5 = \dots = 0$. Tuloksena saadaan pariton polynomi $H(\xi) = a_0\xi + a_2\xi^3 + \dots$
2. $s = 0$;
valitaan lisäksi $a_1 = a_3 = \dots = 0$ jne.
 \Rightarrow parillinen funktio $H = a_0 + a_2\xi^2 + \dots$

Ratkaisuna saamme siis joko parillisen tai parittoman funktion samoin kuin symmetrisen potentiaaliukuopan tapauksessa, sillä harmonisen oskillaattorin potentiaali on symmetrinen funktio ja tilat ovat degeneroitumattomia, koska ne ovat yksiulotteisen potentiaalin sidottuja tiloja.

Tarkastellaan funktion $H(\xi)$ kehittämän (103) käyttäytymistä silloin, kun ξ on suuri ja summausindeksi k on suuri. Osoitamme, että aaltofunktio $u(\xi) = H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ on **normittuva vain, kun $H(\xi)$ on polynomi**.

Suurilla k :n arvoilla palautuskaava on muotoa

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} \rightarrow \frac{2}{k} \quad (\text{muista } s = 0, 1)$$

Mikä on siis sarjakehitelmä, jonka peräkkäisten termien suhde on $\frac{2}{k}\xi^2$? Tutkitaan funktion

$$e^{\xi^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\xi^2)^n}{n!} = \sum_{k=0,2,\dots}^{\infty} \frac{\xi^k}{\left(\frac{k}{2}\right)!},$$

sarjakehitelmää. Siinä peräkkäisten termien suhde on

$$\frac{\left(\frac{k}{2}\right)!}{\left(\frac{k+2}{2}\right)!}\xi^2 = \frac{2}{k+2}\xi^2 \rightarrow \frac{2}{k}\xi^2$$

Siis, kun ξ on suuri ja k on suuri, niin

$$H(\xi) \cong \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\xi^2)^n \approx e^{\xi^2}$$

Sarjakehitelmä määrittelee funktion, joka kasvaa rajatta kuten e^{ξ^2} , joten aaltofunktio

$$u(\xi) = H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

ei ole normittuva.

Jotta aaltofunktiosta saataisiin normittuva, on sarjan (103) **katkettava**, mikä tapahtuu silloin, kun $a_{k+2} = 0$. Palautuskaavan (106) perusteella $a_{k+2} = 0$, kun

$$2k + 2s + 1 - \lambda = 0$$

eli

$$\lambda = 2k + 2s + 1$$

1. $s = 0$

$$\begin{aligned} \lambda_k &= 2k + 1 & k = 0, 2, 4, \dots \\ \lambda_k &= 1, 5, 9, \dots \end{aligned}$$

2. $s = 1$

$$\begin{aligned}\lambda_k &= 2k + 3 & k = 0, 2, 4, \dots & \text{ tai} \\ \lambda_n &= 2n + 1 & n = 1, 3, 5, \dots & \\ \lambda_n &= 3, 7, 11, \dots & & \end{aligned}$$

Yhdessä molemmat tapaukset antavat

$$\begin{aligned}\lambda_n &= 2n + 1 \text{ eli} \\ E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \text{ kun } n = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

joka on **energian kvantisointiehto**.

Funktiot $H_n(\xi)$ ovat siis n :nnen asteen parillisia tai parittomia polynomeja

$$\begin{aligned}H_0(\xi) &= a_0; & H_1(\xi) &= \bar{a}_0\xi \\ H_2(\xi) &= a_0 + a_2\xi^2; & H_3(\xi) &= \bar{a}_0\xi + \bar{a}_2\xi^3 \\ & \text{jne.}\end{aligned}$$

Sijoittamalla ominaisarvo $\lambda_n = 2n + 1$ potenssisarjan kertoimien palautuskaavaan todetaan, että parillisen potenssisarjan kertoimet a_k saadaan palautuskaavasta

$$a_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+1)(k+2)}a_k, \quad k = 0, 2, \dots,$$

kun taas parittoman potenssisarjan kertoimet noudattavat palautuskaavaa

$$\bar{a}_{k+2} = \frac{2(k-n+1)}{(k+2)(k+3)}\bar{a}_k, \quad k = 0, 2, \dots$$

11.1.3 Hermitén polynomit

Sijoitetaan ominaisarvo $\lambda_n = 2n + 1$ differentiaaliyhtälöön (104) ja tuloksena saadaan yhtälö,

$$H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2nH_n(\xi) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

jonka ratkaisut ovat **Hermitén polynomeja**. Nämä polynomit ovat ns. ortogonaalipolynomeja, joiden ominaisuudet matemaatikot ovat luokitelleet. Alla muutamia tämän kurssin kannalta tärkeimpiä ominaisuuksia.

Hermitén polynomien perusominaisuuksia

1. Ortonormaalisuus

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2}d\xi = \delta_{mn}2^n n! \sqrt{\pi}$$

2. Rodriquesin kaava

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$$

3. Palautuskaavat

$$H'_n(\xi) = 2nH_{n-1}; \quad H_{n+1} = 2\xi H_n - 2nH_{n-1}$$

4. Muodostaja- eli generoiva funktio

$$e^{-s^2+2s\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n$$

Polynomit ovat laskettavissa esimerkiksi kaavojen 2 ja 3 avulla.

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 & H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \end{aligned}$$

11.1.4 Normitetut aaltofunktiot

Edellisen perusteella aaltofunktioksi oikeissa yksiköissä

$$\xi = \alpha x, \quad \text{ja} \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

saadaan

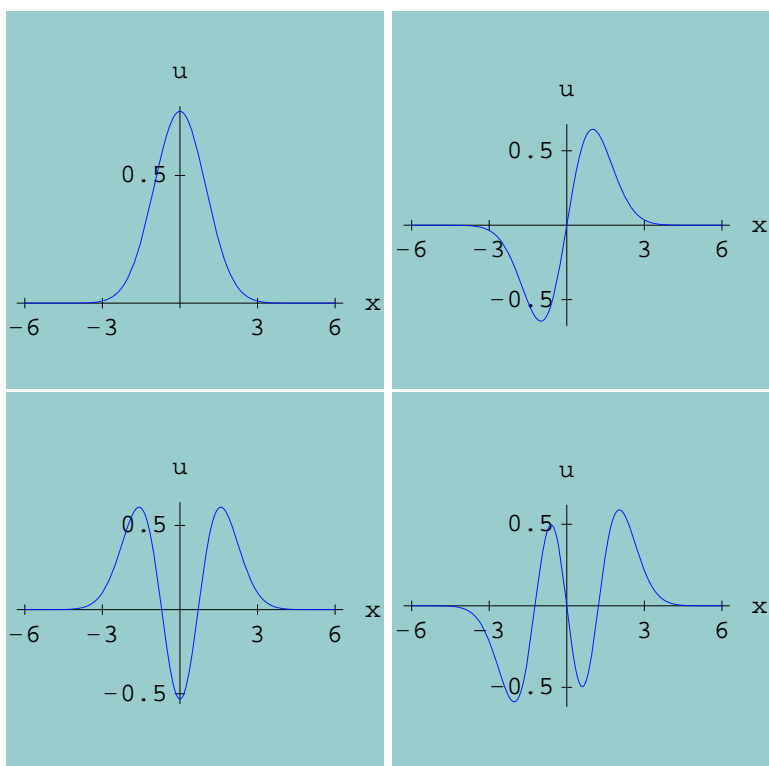
$$\psi_n(x) = N_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

ja energian ominaisarvoksi

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

Laskemme vielä normitustekijän N_n Hermiten polynomien ortogonaalisuuskaavaa käyttäen:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx \\ &= N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2} dx \\ &= \frac{N_n^2}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{\alpha} N_n^2 2^n n! \sqrt{\pi} \\ \Rightarrow N_n &= \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}} = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar}} \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \end{aligned}$$



Kuva 22: Harmonisen oskillaattorin normitetut aaltofunktiot, kun $n = 0, 1, 2$ ja 3

11.1.5 Viriaali-teoreema

Klassiselle oskillaattorille voidaan osoittaa, että kineettisen energian ja potentiaalienergian aikakeskiarvot \bar{T} ja \bar{V} ovat yhtäsuuret, kun muistetaan, että radan yhtälö on $x(t) = A \sin(\omega t + \delta)$.

$$\begin{aligned}\bar{T} &= \frac{1}{T} \int_0^T \frac{p^2}{2m} dt = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt \\ &= \bar{V} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{m\omega^2}{2} x^2 dt = \frac{1}{4} m\omega^2 A^2\end{aligned}$$

missä $T = 2\pi/\omega$ on jakson aika.

Kvanttimekaniikassa viriaali-teoreema on voimassa odotusarvoille:

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega .$$

Tämän todistamiseksi laskemme potentiaalienergian odotusarvot.

$$\begin{aligned}\langle V \rangle &= \frac{1}{2} m\omega^2 N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\alpha x) x^2 H_n(\alpha x) e^{-(\alpha x)^2} dx \\ &= \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{N_n^2}{\alpha^3} \int_{-\infty}^{\infty} \xi H_n(\xi) \xi H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi\end{aligned}$$

Hermitén polynomien palautuskaavan perusteella

$$\xi H_n = \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1} .$$

Siten

$$\begin{aligned}& \int_{-\infty}^{\infty} (\xi H_n)^2 e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{4} H_{n+1}^2 + n^2 H_{n-1}^2 + \underbrace{n H_{n+1} H_{n-1}}_{=0} \right) e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \frac{1}{4} 2^{n+1} (n+1)! \sqrt{\pi} + n^2 2^{n-1} (n-1)! \sqrt{\pi} \\ &= 2^{n-1} \sqrt{\pi} n! (n+1+n) = 2^{n-1} n! (2n+1) \sqrt{\pi}\end{aligned}$$

Potentiaalienergian odotusarvoksi saamme

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{1}{\alpha^3} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} 2^{n-1} n! (2n+1) \sqrt{\pi}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{1}{\alpha^2} \frac{1}{2}(2n+1) = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \\
&= \frac{1}{2}E_n
\end{aligned}$$

Toisaalta **kineettisen energian** ja potentiaalienergian summa on kokonaise-
nergia.

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E_n \quad \Rightarrow \quad \langle T \rangle = \frac{E_n}{2} = \langle V \rangle$$

Edellisen perusteella saadaan myös tulokset

$$\begin{aligned}
\langle x^2 \rangle &= \frac{E_n}{m\omega^2} \\
\langle p^2 \rangle &= mE_n
\end{aligned}$$

Harjoituksissa osoitetaan lisäksi, että

$$\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0 ,$$

joten epätarkkuuksien Δx ja Δp tuloksi saadaan lauseke

$$\Delta x \Delta p = \frac{E_n}{\omega} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar$$

Oskillaattorin alimmassa tilassa on

$$\Delta x \Delta p = \frac{1}{2} \hbar$$

Tulos on sama kuin edellä Gaussin aaltopakettia käyttäen saatu tulos, koska alinta tilaa vastaava aaltofunktio

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

on Gaussin funktio.

11.1.6 Klassinen ja kvanttimekaaninen todennäköisyysjakautuma

Jaksollista liikettä suorittavan hiukkasen klassisen paikan todennäköisyysjakau-
tuma saadaan laskemalla välillä $x, x + dx$ kuluvan ajan, dt , ja jakson ajan T
suhde.

$$P(x)dx = \frac{2dt}{T} \quad \text{eli} \quad P(x) = \frac{2}{T} \frac{1}{\frac{dx}{dt}} = \frac{2}{vT}$$

Todennäköisyystiheys on kääntäen verrannollinen nopeuteen

$$P(x) \propto \frac{1}{v(x)}$$

Värähtelevän hiukkasen radan ja nopeuden yhtälöiksi saadaan

$$\begin{aligned}x &= A \sin \omega t \Rightarrow \frac{x}{A} = \sin \omega t \\v(t) &= A\omega \cos \omega t = A\omega \sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}},\end{aligned}$$

kun alkuehdoiksi on valittu $x(t = 0) = 0$. Yhteen värähdysjaksoon, periodiin, kuuluu aikaa $T = \frac{2\pi}{\omega}$, joten todennäköisyydeksi löytää hiukkasen paikasta x saadaan

$$P(x) = \frac{\omega}{2\pi} \frac{2}{A\omega \sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}}} = \frac{1}{\pi A} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}}}$$

Hiukkanen värähtelee välillä $(-A \leq x \leq A)$. Rajoilla jakautumafunktio menee äärettömyyteen, koska siellä hiukkasen pysähtyy ja vaihtaa suuntaa, mutta siitä huolimatta jakautumafunktion integraali yli välin $(-A, A)$ on äärellinen ja todennäköisyydeksi löytää hiukkasen tältä väliltä saadaan yksi.

$$\begin{aligned}\int_{-A}^A P(x) dx &= \frac{1}{\pi A} \int_{-A}^A \frac{dx}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}}} \\&= \frac{1}{\pi} \frac{1}{A} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} A d\varphi = 1\end{aligned}$$

Integraali on laskettu tekemällä sijoitus $x = A \sin \varphi$,

Kvanttimekaaninen todennäköisyysjakautuma on

$$P_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = N_n^2 e^{-\alpha^2 x^2} H_n^2(\alpha x)$$

Tilan n klassinen käännealue $x = A_n$ saadaan asettamalla potentiaalienergia yhtäsuureksi kuin kokonaisenergia

$$\frac{1}{2} m \omega^2 A_n^2 = E_n,$$

joten

$$A_n = \sqrt{\frac{2E_n}{m\omega^2}} = \sqrt{2(n + \frac{1}{2})} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \frac{\sqrt{2n+1}}{\alpha}$$

Dimensiottomalle suurelle $\xi = \alpha x$ klassiset käännealueet ovat

$$\xi_n = \alpha A_n = \sqrt{2n+1}$$

Kvanttimekaniikan mukaan hiukkanen voi esiintyä myös välin $(-A_n, A_n)$ ulkopuolella, mutta siellä jakautumafunktio on eksponentiaalisesti laskeva funktio.

Koska $H_n(\xi)$ on n :nmen asteen polynomi, niin sillä on n nollakohtaa ja kaikki nämä nollakohdat sijaitsevat välillä $(-A_n, A_n)$. Nollakohtien keskimääräiseksi etäisyydeksi saadaan siten

$$\frac{2A_n}{n} = \frac{2\sqrt{2n+1}}{\alpha n} \rightarrow \frac{2\sqrt{2}}{\alpha\sqrt{n}}, \text{ kun } n \gg 1$$

joten

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2A_n}{n} = 0$$

Kvanttimekaaninen systeemi lähestyy klassista rajaa silloin, kun tilaa kuvaava kvanttiluku kasvaa suureksi. Jos ajatellaan, että mitataan oskillaattorin paikkaa ja nopeutta yhtäaikaa ja halutaan tarkkuudet δx ja δp , niin paikan mittauksessa väliin Δx mahtuu useita nollakohtia, kun n on riittävän suuri. Aaltofunktion neliölle voidaan tällöin johtaa asymptoottinen lauseke,

$$|\psi_n(x)|^2 \approx \frac{2\alpha}{\pi\sqrt{2n - (\alpha x)^2}} \cos^2 \left[\left(2n + \frac{1}{2}\right) \frac{\alpha x}{\sqrt{2n}} - \frac{n\pi}{2} \right],$$

jonka nollakohdat saadaan kosini toiseen termistä. Jos paikan mittauksessa tarkkuus Δx , niin silloin tuloksena saadaan keskiarvo kosini termin yhden jakson yli, joka on $1/2$, kuten edellä osoitettiin.

Tämän keskiarvosuureen todennäköisyysjakautumaksi saadaan

$$|\psi_n(x)|^2|_{ka} \approx \frac{1}{\pi\sqrt{\frac{2n}{\alpha^2} - x^2}} = \frac{1}{\pi\sqrt{A_n^2 - x^2}}$$

joten se lähestyy klassista rajaa.

11.2 Kvanttirengas

11.2.1 Klassinen Hamilton funktio

Tarkastellaan m massaista kappaletta, joka kiertää r_I -säteistä ympyrärataa. Kappaleen hitausmomentti on

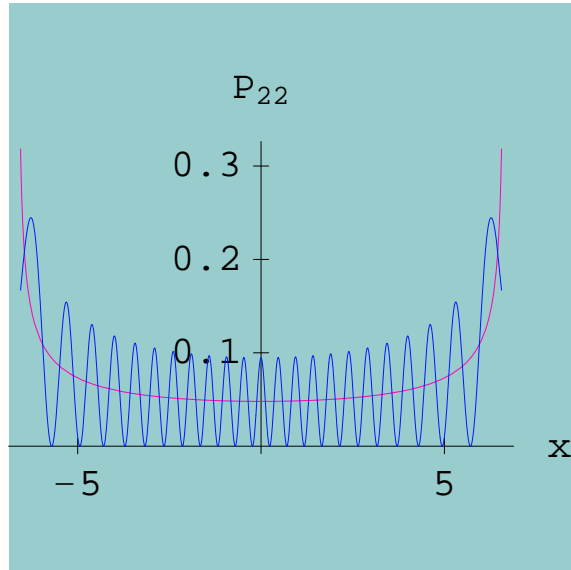
$$I = mr_I^2.$$

Oletetaan, että rataliikkeeseen ei vaikuta muita voimia, joten kulmaliikemäärä \mathcal{L} ja kulmanopeus ω_I ovat vakioita,

$$|\mathcal{L}| = mr_I^2\omega_I = I\omega_I.$$

Kappaleen kokonaisenergia on ympyräliikkeen liike-energia

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}I\omega_I^2,$$



Kuva 23: Klassinen ja kvanttimekaaninen todennäköisyysjakautuma, kun $n = 22$

joka myös voidaan kirjoittaa muotoon

$$\mathcal{H} = \frac{\mathcal{L}^2}{2I} = \frac{\mathcal{L}^2}{2mr_I^2}.$$

11.2.2 Kvanttimekaaninen käsittely

Korrespondenssiperiaatteen mukaan systeemin Hamiltonin operaattori muodostuu pelkästään kineettisen energian operaattorista

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,$$

ja lisäksi liike rajoitetaan ympyräradalle. Sen seurauksena aaltofunktio $\psi = \psi(\phi)$ on vain napakulman ϕ funktio ja Schrödingerin yhtälöksi saadaan,

$$H\psi(\phi) = E\psi(\phi).$$

Kirjoitetaan ∇^2 napakoordinaateissa

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}.$$

Koska liike on rajoitettu r_I -säteiselle ympyräradalle, niin kaksi ensimmäistä termiä häviävät ja Schrödingerin yhtälöksi jää

$$-\frac{\hbar^2}{2mr_I^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi(\phi) = E \psi(\phi)$$

Valitaan uusi dimensioton ominaisarvo

$$m_I^2 = \frac{2mr_I^2 E}{\hbar^2} = \frac{2IE}{\hbar^2} \quad (108)$$

jolloin ratkaistavaksi jää yhtälö

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi(\phi) = -m_I^2 \psi(\phi)$$

Koska kineettinen energia on positiivinen, niin m_I on reaalinen, ja yhtälön (108) ratkaisut ovat

$$\psi(\phi) = Ae^{im_I \phi} + Be^{-im_I \phi}$$

Kun ympyrärengasta kierretään, niin aina kun napakulma kasvaa 2π verran palataan takaisin samaan paikkaan. Jotta aaltofunktio ja sen derivaatta olisivat yksiarvoisia paikan suhteen, niin niiden täytyy toteuttaa ehdot

$$\begin{aligned} \psi(\phi + 2\pi) &= \psi(\phi) \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(\phi + 2\pi) &= \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(\phi) \end{aligned} \quad (109)$$

Edellä saadulle ratkaisulle tämä tarkoittaa, että

$$\begin{aligned} Ae^{im_I \phi} e^{2im_I \pi} + Be^{-im_I \phi} e^{-2im_I \pi} \\ = Ae^{im_I \phi} + Be^{-im_I \phi} \end{aligned}$$

ja

$$\begin{aligned} Ae^{im_I \phi} e^{2im_I \pi} - Be^{-im_I \phi} e^{-2im_I \pi} \\ = Ae^{im_I \phi} - Be^{-im_I \phi} \end{aligned}$$

Yhtälöiden täytyy toteutua kaikille ϕ :n arvoille. Jos $\phi = 0$ niin

$$\begin{aligned} Ae^{2im_I \pi} + Be^{-2im_I \pi} &= A + B \\ Ae^{2im_I \pi} - Be^{-2im_I \pi} &= A - B \end{aligned}$$

joten $e^{\pm 2im_I \pi} = 1$ ja $m_I = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Ympyräliikkeen jaksollisuudesta johdettuen olemme saaneet näin kvanttiehdon energialle

$$E = m_I^2 \frac{\hbar^2}{2I}, \quad m_I = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Verrataan tulosta klassiseen energian lausekkeeseen

$$E = \frac{\mathcal{L}^2}{2I}$$

ja todetaan, että kvanttimekaniikkaan siirryttäessä kulmaliikemäärä kvantittuu. Koska ympyräradan taso voidaan valita x, y -tasoksi, niin rataliikkeen kulmaliikemäärä on kohtisuorassa tätä tasoa vastaan ja siten se osoittaa z -akselin suuntaan. Näin saadaan kvanttiehto

$$|\mathcal{L}| = \mathcal{L}_z \rightarrow m_I \hbar.$$

11.2.3 L_z -operaattori ja sen ominaisarvot ja -funktiot

Lause:

Hiukkasen kulmaliikemäärän z -komponenttiin liittyvä operaattori on

$$\mathcal{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x,$$

jonka ominaisarvoyhtälö on muotoa

$$\mathcal{L}_z e^{im\varphi} = m \hbar e^{im\varphi}.$$

Ominaisfunktiot $f(\varphi) = e^{im\varphi}$ ovat jaksollisia funktioita $f(\varphi) = f(\varphi + 2\pi)$, joten $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, ja niitä vastaavat ominaisarvot ovat $m\hbar$.

Todistus

Lähdetään klassisesta kulmaliikemäärän määritelmästä

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\ &= \hat{k}[xp_y - yp_x] + \dots = \mathcal{L}_z \hat{k} + \dots \end{aligned}$$

Korrespondenssiperiaatteen mukaan kulmaliikemäärän z -komponenttiin liittyvä operaattori on

$$\mathcal{L}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Lausutaan koordinaatit x ja y sekä niiden derivaatat napakoordinaateissa.

$$\begin{aligned} x &= r \cos \phi \\ y &= r \sin \phi \\ \frac{\partial x}{\partial \phi} &= -r \sin \phi = -y \\ \frac{\partial y}{\partial \phi} &= r \cos \phi = x \end{aligned}$$

Tarkastellaan operaattoria $D = \frac{\partial}{\partial \phi}$,

$$\begin{aligned} D\psi(x, y) &= \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(x, y) = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ &= -\frac{\partial \psi}{\partial x} y + \frac{\partial \psi}{\partial y} x = \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi \end{aligned}$$

Kerrotaan operaattori D tekijällä $-i\hbar$ ja tulokseksi saadaan operaattorin \mathcal{L}_z esitys

$$\mathcal{L}_z = -i\hbar D = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$$

Suoraan derivoimalla todetaan, että \mathcal{L}_z toteuttaa ominaisarvoyhtälön

$$\mathcal{L}_z e^{im\phi} = m\hbar e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

m.o.t.

Edellä saimme tuloksen, että ympyräradalle rajoitettua muuten vapaan hiukkasen liikettä voidaan kuvata Hamiltonin operaattorilla,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = \frac{\mathcal{L}_z^2}{2I} \quad (110)$$

Lisäksi \mathcal{L}_z -operaattorin ominaisfunktiot ovat Hamiltonin operaattorin ominaisfunktioita, joten

$$[H, \mathcal{L}_z] = 0,$$

ja kvanttiluku m on hyvä **kvanttiluku**.

Jokainen energiatila on kaksinkertaisesti degeneroitunut, sillä tilan energia on verrannollinen kvanttilukuun m^2 eikä riipu sen merkistä. Klassisesti tämä tarkoittaa sitä, että kullekin energiatilalle kulmaliikemäärä voi osoittaa joko positiiviseen tai negatiiviseen z -akselin suuntaan. Toisin sanoen kiertosuunta radalla voi olla joko myötä- tai vastapäivään.

11.2.4 Aaltofunktion normitus

Aaltofunktiot $Ae^{im\phi}$ muodostavat ortonormaalin kannan välillä $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Valitaan normituskerroin A siten, että

$$\int_0^{2\pi} A^2 e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi A^2 = 1$$

joten

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

Ortogonalisuus todetaan laskemalla integraali,

$$\int_0^{2\pi} e^{-im\phi} e^{im'\phi} d\phi = 0, \quad m \neq m'.$$

11.2.5 Todennäköisyystiheys ja degeneraatio

Jos oletetaan, että kvanttirengasta kiertävä hiukkanen on kulmaliikemäärän z -komponentin \mathcal{L}_z ominaistilassa m , niin sen aaltofunktio on $\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$. Tällaisen tilan **todennäköisyystiheys on aina vakio**,

$$|\psi_m(\phi)|^2 = \frac{1}{2\pi} = \text{vakio},$$

joten hiukkanen ei ole paikantunut mihinkään renkaalla.

Toisaalta hiukkasen energia on kaksinkertaisesti degeneroitunut, sillä tiloilla $\pm m$ on sama energia, joten Hamiltonin operaattorin energiaan

$$E_M = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$$

liittyvä aaltofunktio on lineaarikombinaatio

$$\psi_m(\phi) = A e^{im\phi} + B e^{-im\phi}$$

Jos kertoimet valitaan siten, että

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

niin normitetuksi aaltofunktioksi saadaan

$$\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi$$

Kuvassa 24 on piirretty $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(m\phi)$ tiloissa $m = 1$ ja $m = 2$. Selvästikin jakautuma on oskilloiva.

Toinen tapa kuvata tiloja on molekyylyifyysikoiden käyttämä parametrikuvaus, jossa napakoordinaatiston säde on aaltofunktion reaaliosan itseisarvo $r = |\cos(m\phi)|$, joten karteesisiksi koordinaateiksi (x, y) saadaan

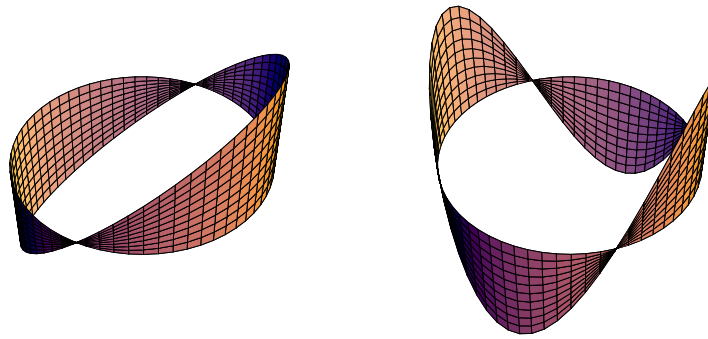
$$\begin{aligned} x &= |\cos(m\phi)| \cos \phi \\ y &= |\cos(m\phi)| \sin \phi \end{aligned}$$

Esimerkiksi tilan $m = \pm 1$ aaltofunktion $\psi_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi$ kuvaajaksi saadaan tässä parametriesityksessä kaksi ympyrää, sillä

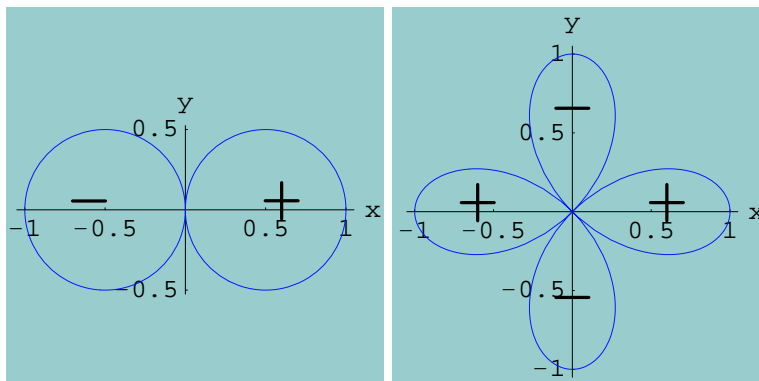
$$r = \frac{1}{\sqrt{\pi}} |\cos \phi|.$$

Kun $-\frac{\pi}{2} \leq \phi \leq \frac{\pi}{2}$, niin

$$\begin{aligned} x &= r \cos \phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos^2 \phi \\ y &= r \sin \phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi \cos \phi, \end{aligned}$$



Kuva 24: Tilojen $\pm m = 1$ ja $\pm m = 2$ aaltofunktiot $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(m\phi)$ kvanttirenkaassa.



Kuva 25: Tilojen $m = 1$ ja $m = 2$ parametrikuvaukset $x = |\cos(m\phi)| \cos(\phi)$ ja $y = |\cos(m\phi)| \sin(\phi)$. Plus ja miinus merkit kuvassa viittaavat aaltofunktion merkkiin.

Tällöin

$$\begin{aligned}x^2 + y^2 &= \frac{1}{\pi} \cos^2 \phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} x \\ \Rightarrow y^2 + \left(x - \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)^2 &= \frac{1}{4\pi}\end{aligned}$$

kuvaaja on ympyrä, jonka säde on $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ ja keskipiste on pisteessä $(x = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}, y = 0)$.

Toinen ympyrä, jonka keskipiste on $(x = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}, y = 0)$, saadaan, kun piirretään kuvaaja välillä $\frac{\pi}{2} \leq \phi \leq \frac{3\pi}{2}$, jolloin $|\cos \phi| = -\cos \phi$ on negatiivinen.

Yhteys näiden kahden kuvaustavan välillä tulee havainnollisemmaksi, jos oletetaan, että hiukkanen ei kuljekaakaan tarkasti r_I -säteistä rengasta pitkin, vaan että renkaalla on jonkin verran leveyttä. Silloin aaltofunktioon tulee myös riippuvuutta radiaalisesta koordinaatista r . Oletetaan, että radiaaliosa on Gaussin funktio $R(r) = e^{-a(r-r_I)^2}$ ja tilan $\pm m$ koko aaltofunktio on silloin

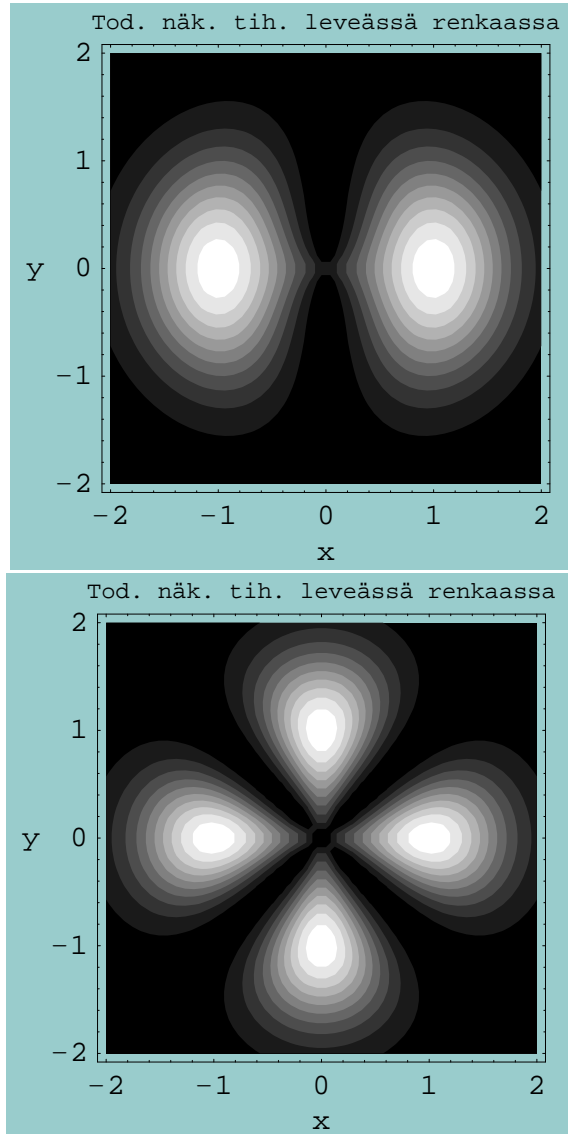
$$\psi_{\pm m}(r, \phi) = N e^{-a(r-r_I)^2} \cos(m\phi)$$

missä N on normitustekijä. Kuvissa 26 on piirretty tilojen $m = 1$ ja $m = 2$ tasa-arvokäyrästöt todennäköisyystiheydelle, kun $r_I = 1$.

11.2.6 Yhteenveto

Yhteenvetona voidaan todeta, että jos vaaditaan, että systeemin tila kvanttirenkaalla on yhtäaikaan sekä kulmaliikemäärän että Hamiltonin operaattorin (110) ominaistila, niin hiukkasen todennäköisyysjakautuma kvanttirenkaalla on vakio, eli systeemi on symmetrinen rotaatiossa. Degeneraatiosta johtuen Hamiltonin operaattorin ominaistilat voidaan muodostaa lineaarikombinaationa kahdesta L_z ominaistilasta $\pm m$. Tällaisten tilojen tiheysjakautuma ei olekaan enää vakio vaan oskilloiva funktio, kuten esimerkiksi edellä esitetty $\cos m\phi$.

Tilanne on samanlainen kuin suoraviivaisessa liikkeessä. Jos hiukkanen on liikemäärän ominaistilassa, niin sitä ei voi paikantaa mihinkään. Jos vapaa hiukkanen törmää esimerkiksi potentiaalikuoppaan ja heijastuu takaisin, niin silloin muodostuu kahden tilan superpositio, joka on edelleen kineettisen energian ominaistila, mutta ei enää liikemäärän ominaistila ja sen seurauksena todennäköisyystiheys oskilloi, kuten kuvassa 13 nähdään.



Kuva 26: Tilojen $m = 1$ ja $m = 2$ todennäköisyystiheyden tasa-arvokäyrät, kun kvanttirenkaan säde $r_I = 1$.

12 Pallosymmetriset potentiaalit Schrödingerin yhtälössä

Tarkastelemme Schrödingerin yhtälöä, kun potentiaali on pallosymmetrinen.

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (111)$$

Kirjoitetaan ∇^2 pallokoordinaateissa

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi = 0 \end{aligned} \quad (112)$$

Sijoitetaan yhtälöön (112) yrite

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

ja jaetaan se puolittain $R(r)Y(\theta, \varphi)$:llä, niin saadaan radiaali- ja kulmaosa erotetuiksi toisistaan.

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] r^2 \\ = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] \\ = C = \text{vakio} \end{aligned}$$

Näin muodostuu kaksi yhtälöä:

Radiaaliyhtälö eli energian ominaisarvoyhtälö,

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \left[\frac{2m}{\hbar^2} V(r) + \frac{C}{r^2} \right] R(r) \\ = -\frac{2m}{\hbar^2} ER(r) \end{aligned} \quad (113)$$

ja kulmayhtälö, joka on riippumaton potentiaalista

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -CY(\theta, \varphi) \quad (114)$$

12.1 Kulmayhtälön ratkaiseminen

Kulmista riipuva yhtälö voidaan edelleen jakaa kahteen osaan sijoituksella

$$Y(\theta, \varphi) = P(\theta)\Phi(\varphi)$$

Tällöin

$$\begin{aligned} \frac{\sin \theta}{P(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP}{d\theta} \right) + C \sin^2 \theta &= -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} \\ &= m^2 = \text{vakio}. \end{aligned}$$

Tästä saadaan yhtälöpari

$$\begin{cases} \Phi'' + m^2 \Phi = 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP}{d\theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P(\theta) = 0 \end{cases} \quad (115)$$

Ensimmäisen yhtälön ratkaisu on vanhaa tuttua muotoa:

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}.$$

Vaaditaan, että Φ ja Φ' ovat periodisia funktioita, joiden periodi on 2π , eli

$$\begin{aligned} \Phi(0) &= \Phi(2\pi) \\ \Phi'(0) &= \Phi'(2\pi) \end{aligned}$$

joten

$$\begin{aligned} A + B &= Ae^{im2\pi} + Be^{-im2\pi} \\ im(A - B) &= im(Ae^{im2\pi} - Be^{-im2\pi}) \end{aligned}$$

Näillä yhtälöillä on ratkaisu vain silloin, kun

$$1 = e^{im2\pi}$$

joten m on kokonaisluku

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Tavallisesti normitetuksi ratkaisuksi valitaan

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Tällöin

$$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1.$$

Jälkimmäinen yhtälöistä (115) voidaan ratkaista sijoituksella

$$\begin{aligned} z &= \cos \theta \\ \frac{df}{d\theta} &= \frac{df}{dz} \frac{dz}{d\theta} = \frac{df}{dz} (-\sin \theta) = \\ \Rightarrow &-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dz}, \end{aligned}$$

jolloin yhtälö sievenee muotoon:

$$\frac{d}{dz} \left((1-z^2) \frac{dP}{dz} \right) + \left(C - \frac{m^2}{1-z^2} \right) P(z) = 0.$$

Tapauksessa $m = 0$ saamme **Legendren yhtälön**

$$(1-z^2)P'' - 2zP' + CP = 0,$$

jonka ominaisarvo on $C = \ell(\ell+1)$ ja ratkaisufunktiot ovat astetta $\ell = 0, 1, 2, \dots$ olevia Legendren polynomeja $P_\ell(z)$. Ne siis toteuttavat yhtälön

$$(1-z^2)P_\ell''(z) - 2zP_\ell'(z) + \ell(\ell+1)P_\ell = 0$$

Legendren polynomien perusominaisuuksia:

1. Ortogonaalisuus

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 P_\ell(z)P_k(z)dz &= \int_0^\pi P_\ell(\cos \theta)P_k(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= \frac{2}{2\ell+1} \delta_{\ell k} \end{aligned}$$

2. Rodriguesin kaava

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dz^\ell} (z^2 - 1)^\ell$$

3. Symmetria

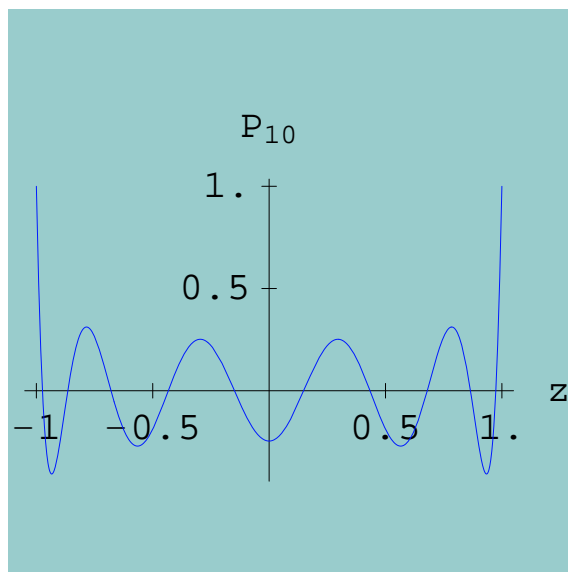
$$P_\ell(-z) = (-1)^\ell P_\ell(z)$$

4. Arvo pisteessä $z = 1$

$$P_\ell(1) = 1$$

5. Palautuskaava

$$(\ell+1)P_{\ell+1} - z(2\ell+1)P_\ell + \ell P_{\ell-1} = 0$$



Kuva 27: Legendren polynomi, $P_{10}(z)$

6. Alimman kertaluvun polynomeja

$$P_0(z) = 1, \quad P_1(z) = z, \quad P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1), \quad \text{jne.}$$

Kun $m \neq 0$, samme yhtälön, jolla on pisteissä $z = \pm 1$ säännöllisiä ratkaisuja vain, jos $C = \ell(\ell + 1)$ ja $|m| \leq \ell$. Näin ollen mahdolliset kvanttiluvun m arvot ovat $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$. Ratkaisufunktiot ovat ns. **assosioituja Legendren funktioita**, $P_\ell^m(z)$, ja ne toteuttavat yhtälön

$$(1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) - 2z \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + \left(\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P_\ell^m(z) = 0$$

Assosioidut Legendren polynomit saadaan tavallisista Legendren polynomeista derivoimalla.

$$\begin{aligned} P_\ell^m(z) &= (1 - z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z); \quad (m \geq 0) \\ &= \frac{1}{2^\ell \ell!} (1 - z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{\ell+m}}{dz^{\ell+m}} (z^2 - 1)^\ell; \quad (|m| \leq \ell) \end{aligned}$$

Assosioitujen Legendren funktioiden ominaisuuksia:

1. Ortogonaalisuus

$$\begin{aligned}\langle P_\ell^m | P_{\ell'}^m \rangle &= \int_{-1}^1 P_\ell^m(z) P_{\ell'}^m(z) dz \\ &= \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{\ell\ell'}\end{aligned}$$

2. Kvanttiluvun m merkin vaihto

$$P_\ell^{-m}(z) = (-1)^m \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_\ell^m(z)$$

3. Symmetria

$$P_\ell^m(-z) = (-1)^{\ell+m} P_\ell^m(z)$$

4. Arvo pisteessä $z = 1$

$$P_\ell^m(1) = \delta_{m0}$$

5. Palautuskaava

$$\begin{aligned}(2\ell+1)z P_\ell^m(z) &= (\ell+m)P_{\ell-1}^m(z) \\ &+ (\ell-m+1)P_{\ell+1}^m(z)\end{aligned}\tag{116}$$

12.1.1 Pallofunktioiden ominaisuuksia

Assosioituneiden Legendren funktioiden avulla määritellään kutakin ℓ :n arvoa kohti $(2\ell+1)$ kappaletta lineaarisesti riippumatonta ortogonaalista **pallofunktioita**, joille

$$\begin{aligned}m &= -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \\ Y_m^\ell(\theta, \varphi) &\equiv \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} (-1)^m e^{im\varphi} P_\ell^m(\cos\theta)\end{aligned}$$

Funktiot ovat ortogonaalisia, koska eri m :n arvoihin liittyvät funktiot $e^{im\varphi}$ ovat ortogonaalisia.

Pallofunktioiden tärkeimmät ominaisuudet:

1. Kompleksikonjugaatti

$$Y_m^{\ell*}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{-m}^\ell(\theta, \varphi)$$

2. Ortogonaalisuus

$$\begin{aligned}\langle Y_{m'}^{\ell'} | Y_m^\ell \rangle &= \int d\hat{r} Y_{m'}^{*\ell'}(\hat{r}) Y_m^\ell(\hat{r}) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \\ &= \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{m'}^{*\ell'}(\theta, \varphi) Y_m^\ell(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

3. Arvo pisteessä $\theta = 0$

$$Y_m^\ell(0, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \delta_{m0}$$

4. Summakaava: merkintä \hat{r} viittaa vektorin \mathbf{r} suuntaiseen yksikkövektoriin.

$$P_\ell(\hat{r}' \cdot \hat{r}) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_m^{*\ell}(\hat{r}') Y_m^\ell(\hat{r})$$

Pallofunktioiden avulla esitetään esimerkiksi elektronin eri tilojen tiheysjakautuma vetyatomissa. Tämän kuvaamisessa tarvitaan pallofunktion itseisarvoa, joka on riippumaton koordinaatista φ . Tilojen $m = 1$ ja $m = 2$ kulmariippuvuudeksi saadaan

$$\begin{aligned}|Y_0^1(\theta, \varphi)| &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} |\cos\theta| \\ |Y_0^2(\theta, \varphi)| &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} |-1 + 3\cos^2\theta|\end{aligned}$$

Toinen tapa kuvata pallofunktion itseisarvoa on esittää se napakoordinaatistossa ja muuntaa se sitten (x, z) -tasoon siten, että

$$\begin{aligned}r &= |Y_m^\ell(\theta, \varphi)| \\ z &= r \cos\theta \\ x &= r \sin\theta\end{aligned}$$

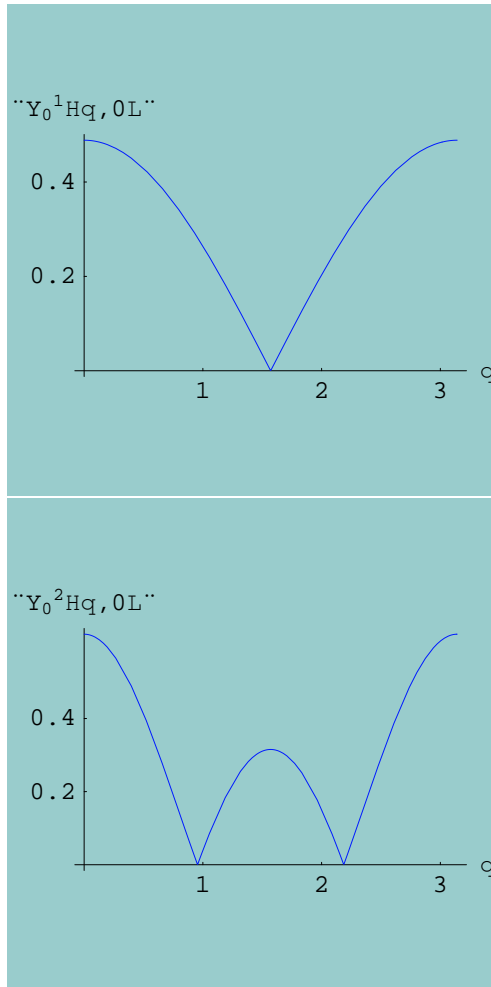
Esimerkiksi

$$|Y_0^0(\theta, \varphi)| = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} = r.$$

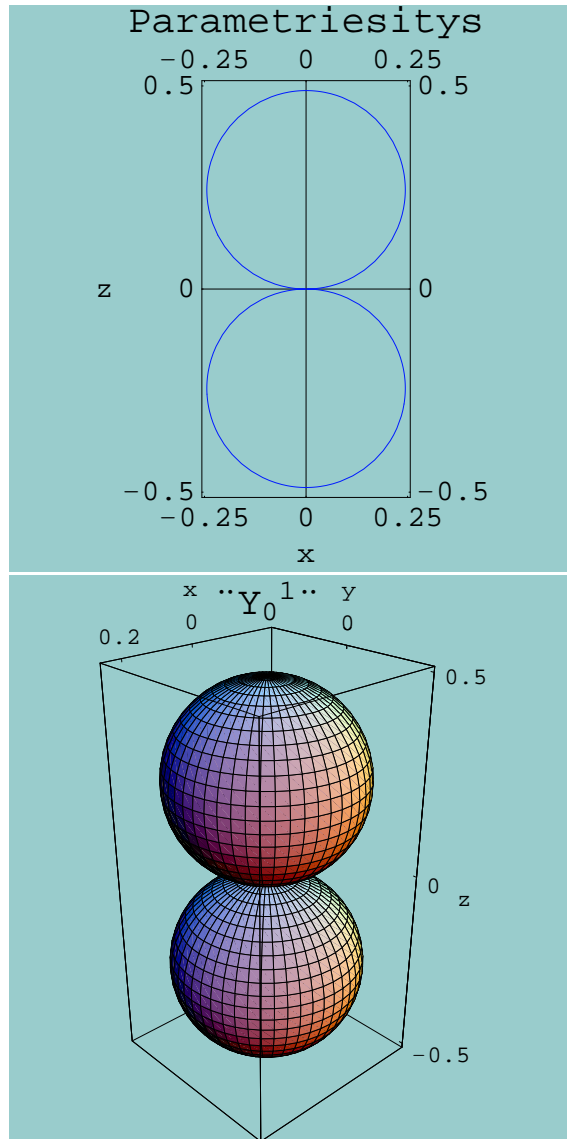
Koska säde on vakio, niin kuvaaja (x, z) -tasossa on ympyrä. Funktion

$$|Y_0^1(\theta, \varphi)| = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} |\cos(\theta)| = r$$

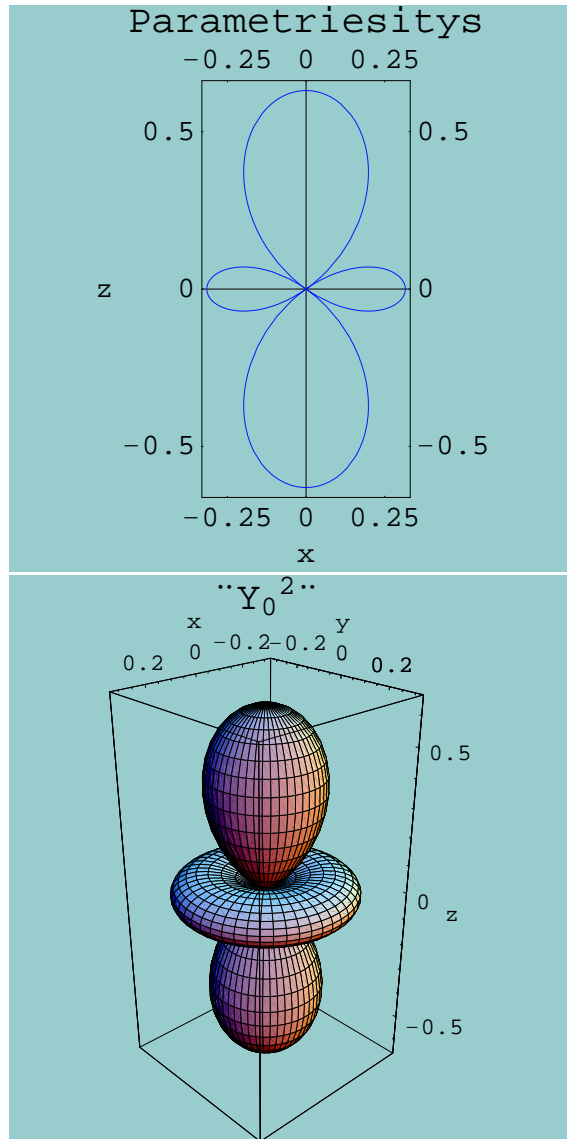
kuvaajaksi saadaan kaksi ympyrää, kuten luvussa 11.2.5 osoitettiin.



Kuva 28: Pallofunktioiden $|Y_0^1(\theta, \varphi)|$ ja $|Y_0^2(\theta, \varphi)|$ itseisarvo.



Kuva 29: Pallofunktion $|Y_0^1(\theta, \varphi)|$ parametriesityksen kuvaajat tasossa ja kolmessa ulottuvuudessa.



Kuva 30: Pallofunktion $|Y_0^2(\theta, \varphi)|$ parametriesityksen kuvaajat tasossa ja kolmessa ulottuvuudessa.

12.2 Radiaalisen yhtälön ratkaiseminen

Radiaaliyhtälön (113)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{1}{r^2} \ell(\ell + 1) \right] R(r) = 0$$

ratkaisemisessa käytetään yritefunktiota $u(r) = rR(r)$ ja kirjoitetaan radiaaliyhtälö muotoon:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right\} u(r) = 0$$

Havaitaan, että yhtälö muistuttaa yksidimensioista Schrödingerin yhtälöä ja se tulee muodoltaan samanlaiseksi, kun määritellään uusi efektiivinen potentiaali,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \tilde{V}(r) u(r) = E u(r)$$

$$\tilde{V}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}$$

Termiä

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}$$

kutsutaan **keskipakovoimasta** aiheutuneeksi potentiaaliksi. Siinä ℓ on hiukkasen **kulmaliikemäärään** liittyvä kvanttiluku, kuten myöhemmin todetaan yksityiskohtaisesti.

Radiaaliyhtälön ratkaisuna saadaan energian ominaisarvo $E = E_{n\ell}$ ja vastaavat ominaisfunktiot $u_{n\ell}(\mathbf{r})$, jotka ovat kullekin potentiaalille erilaiset. Kuten yksidimensioisessa tapauksessakin ominaistilat voivat olla diskreettejä, sidottuja tiloja tai jatkumon tiloja. Yleisessä muodossa tilan aaltofunktio on

$$\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_m^\ell(\theta, \varphi)$$

Kvanttiluku n määräytyy rajaehdoista, jotka asetetaan radiaaliyhtälön ratkaisuille. Sitä kutsutaan **radiaali- tai pääkvanttiluvuksi**.

Energia ei keskeisvoimakentässä lainkaan riipu kvanttiluvusta m , joita kuhunkin ℓ :n arvoon kuuluu $(2\ell + 1)$ kappaletta. Energiatila $E_{n\ell}$ on siten $(2\ell + 1)$ -kertaisesti degeneroitunut. Degeneraatio liittyy aina johonkin symmetriaan, tässä tapauksessa pallosymmetriaan.

Esim.

$$\ell = 1 \quad m = -1, 0, +1$$

$$\ell = 1 \begin{cases} \psi_{0,1,1} = R_{01}(r)Y_{+1}^1(\theta, \varphi) \\ \psi_{0,1,0} = R_{01}(r)Y_0^1(\theta, \varphi) \\ \psi_{0,1,-1} = R_{01}(r)Y_{-1}^1(\theta, \varphi) \end{cases}$$

Nämä kolme aaltofunktiota ovat keskenään ortogonaalisia ja niillä on sama energia.

13 Kulmaliikemäärä

13.1 L_z -operaattori ja sen ominaisarvot ja -funktiot

Edellä luvussa 11.2.3 todistimme, että hiukkasen kulmaliikemäärän z -komponenttiin liittyvä operaattori on

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x,$$

jonka ominaisarvoyhtälö on muotoa

$$L_z e^{im\varphi} = m\hbar e^{im\varphi}.$$

Ominaisfunktiot $f(\varphi) = e^{im\varphi}$ ovat periodisia funktioita $f(\varphi) = f(\varphi + 2\pi)$, joten $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, ja niitä vastaavat ominaisarvot ovat $m\hbar$.

Seuraavaksi todistamme, että L_z on **hermiittinen** operaattori

$$L_z^\dagger = L_z$$

eli

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | L_z^\dagger | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | L_z | \psi_1 \rangle^* \\ &= \langle \psi_1 | L_z | \psi_2 \rangle \end{aligned}$$

Todistetaan, että

$$\langle \psi_2 | L_z | \psi_1 \rangle^* = \langle \psi_1 | L_z | \psi_2 \rangle$$

Kirjoitetaan matriisielementti integraalimuodossa ja suoritetaan osittaisintegrointi

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | L_z | \psi_1 \rangle^* &= \int_0^{2\pi} \left(\psi_2^*(\varphi) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_1(\varphi) d\varphi \right)^* \\ &= - \int_0^{2\pi} \psi_2(\varphi) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_1^*(\varphi) d\varphi \\ &= - \left[\frac{\hbar}{i} \psi_2(\varphi) \psi_1^*(\varphi) + \int_0^{2\pi} \psi_1^*(\varphi) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_2(\varphi) d\varphi \right] \\ &= \langle \psi_1 | L_z | \psi_2 \rangle \end{aligned}$$

Sijoitus häviää, koska funktiot ψ_1 ja ψ_2 ovat periodisia eli $\psi_1(0) = \psi_1(2\pi)$ ja $\psi_2(0) = \psi_2(2\pi)$

Lause:

Pallosymmetrisen systeemin Hamiltonin operaattori H ja L_z -operaattori kommutoivat,

$$[H, L_z] = 0.$$

Todistus:

Olkoon $\psi(r, \theta, \varphi)$ Hamiltonin operaattorin H ominaisarvoon E kuuluva ominaisfunktio,

$$H\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi), \quad (117)$$

Kierretään systeemiä z -akselin ympäri pienen kulman ε verran ja oletetaan, että kierto ei vaikuta ominaisarvoon. Vaaditaan siis, että systeemi on symmetrinen kierron suhteen,

$$H\psi(r, \theta, \varphi + \varepsilon) = E\psi(r, \theta, \varphi + \varepsilon). \quad (118)$$

Kehitetään $\psi(r, \theta, \varphi + \varepsilon)$ Taylorin sarjaksi $\varepsilon = 0$ ympäristössä.

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \varphi + \varepsilon) &\cong \psi(r, \theta, \varphi) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \theta, \varphi) \\ &\equiv \psi(r, \theta, \varphi) + \varepsilon D\psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned}$$

Tässä on kirjoitettu näkyviin vain kaksi ensimmäistä termiä ja käytetty merkintää

$$D = \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Saamme siten yhtälöstä (118)

$$\begin{aligned} H\psi(r, \theta, \varphi) + \varepsilon HD\psi(r, \theta, \varphi) \\ = E\psi(r, \theta, \varphi) + \varepsilon DE\psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned}$$

Käytetään hyväksi yhtälöä (117), joten jäljelle jäävät termit

$$\begin{aligned} \varepsilon HD\psi(r, \theta, \varphi) &= \varepsilon DH\psi(r, \theta, \varphi) \\ (HD - DH)\psi(r, \theta, \varphi) &= 0 \end{aligned}$$

Koska tämä pitää paikkansa kaikille ominaisfunktioille $\psi(r, \theta, \varphi)$, niin

$$\Rightarrow HD - DH \equiv [H, D] = 0.$$

Operaattorit H ja D siis kommutoivat. Koska L_z on vakio kertaa D , $L_z = -i\hbar D$, niin

$$\Rightarrow [H, L_z] = 0,$$

joten niillä on yhteiset ominaisfunktiot $Ae^{im\varphi}$. Vakio A on riipumaton kulmasta φ , mutta voi tietysti olla koordinaattien r ja θ funktio.

m.o.t.

Kolmiulotteisen avaruuden kulmien valinnasta johtuu, että operaattori L_z on infinitesimaalinen generaattori rotaatiossa z -akselin ympäri:

$$\psi(\varphi + \varepsilon) = \psi(\varphi) + \varepsilon \frac{iL_z}{\hbar} \psi(\varphi) = \left(I + \varepsilon \frac{iL_z}{\hbar} \right) \psi(\varphi),$$

missä I on yksikköoperaattori. Jos systeemiä kierretään kulman ε verran, saadaan uusi tila $\psi(\varphi + \varepsilon)$ laskettua edellisen yhtälön perusteella.

Pallosymmetrisessä tapauksessa Hamiltonin operaattorin ominaisfunktion kulmista riippuvan osan muodostaa pallofunktio $Y_m^\ell(\theta, \varphi)$. Muistetaan, että kulmasta φ riippuu vain termi $e^{im\varphi}$, joten operointi $L_z = -i\hbar \frac{d}{d\varphi}$ kohdistuu vain siihen,

$$L_z Y_m^\ell(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_m^\ell(\theta, \varphi) = m\hbar Y_m^\ell(\theta, \varphi).$$

Myös koko aaltofunktio $\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_m^\ell(\theta, \varphi)$ on operaattorin L_z ominaisfunktio, joten nämä funktiot ovat L_z :n ja Hamiltonin operaattorin H yhteiset ominaisfunktiot. Edellisessä luvussa totesimme, että H :n energiaominaisarvo $E_{n\ell}$ on riippumaton kvanttiluvusta $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$, joten kaikki nämä energiatilat ovat $(2\ell + 1)$ -kertaisesti degeneroituneita.

Harjoituksissa osoitetaan korrespondenssiperiaatetta hyväksikäyttäen, että myös

$$[H, L_x] = [H, L_y] = 0,$$

joten yleisesti

$$[H, \mathbf{L}] = 0.$$

Degeneraatiosta johtuen Hamiltonin operaattorin samaan energiaan liittyvistä ominaisfunktioista voidaan siis muodostaa sellaisia lineaarikombinaatioita, jotka ovat myös L_x :n ja L_y :n ominaisfunktioita. Mutta sellaisia ominaisfunktioita, jotka olisivat kaikkien \mathbf{L} :n komponenttien ja Hamiltonin operaattorin ominaisfunktioita yhtäaikaan ei voida muodostaa, kuten seuraavassa luvussa esitetään.

13.2 Operaattoreiden L_x , L_y ja L_z sekä L^2 kommutaattorit

Vaikka $[H, \mathbf{L}] = 0$, niin \mathbf{L} :n komponentit eivät kommutoi keskenään. Harjoituksissa osoitetaan, että

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \end{aligned}$$

tai vektorimuodossa

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar\mathbf{L}.$$

Kulmaliikemäärän neliö

$$L^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

on tärkeimpiä pallosymmetrisen kvanttimekaniikan operaattoreita.

Se kommutoi \mathbf{L} :n komponenttien kanssa

$$[L^2, L_i] = 0 \quad i = x, y, z. \quad (119)$$

Pallosymmetrisen voimakentän $V(r)$ tapauksessa se kommutoi myös Hamiltonin operaattorin kanssa,

$$[H, L^2] = 0. \quad (120)$$

Esimerkiksi lasketaan kommutaattori

$$[L^2, L_x] = [L_x^2, L_x] + [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x]$$

Koska L_x kommutoi itsensä kanssa, niin $[L_x^2, L_x] = 0$. Muut kommutaattorit lasketaan käyttäen kommutaattoreille johdettuja sääntöjä luvusta 9.2,

$$\begin{aligned} [L_y^2, L_x] &= L_y[L_y, L_x] + [L_y, L_x]L_y \\ &= -i\hbar(L_yL_z + L_zL_y) \\ [L_z^2, L_x] &= L_z[L_z, L_x] + [L_z, L_x]L_z \\ &= +i\hbar(L_zL_y + L_yL_z) \end{aligned}$$

Lasketaan lausekkeet yhteen,

$$[L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x] = 0,$$

joten tulokseksi saadaan, että

$$[L^2, L_x] = 0$$

Vastaavasti on todistettavissa, että myös L_y , ja L_z kommutoivat operaattorin L^2 kanssa.

Edellä todettiin, että \mathbf{L} :n komponentit kommutoivat keskeisvoimakentän Hamiltonin operaattorin kanssa, joten myös $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ täytyy kommutoida,

$$[L^2, H] = 0$$

Kaikki kolme operaattoria L_z , L^2 ja H kommutoivat keskenään, jolloin niillä on yhteiset ominaisfunktiot. Edellä on osoitettu, että operaattoreiden H ja L_z yhteiset ominaisfunktiot ovat

$$\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_m^\ell(\theta, \varphi).$$

13.3 L^2 -operaattorin ominaisarvot ja -funktiot

Seuraavaksi **osoitamme**, että funktiot $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_m^\ell(\theta, \varphi)$ ovat myös L^2 operaattorin ominaisfunktioita,

$$L^2\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \ell(\ell + 1)\hbar^2\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}),$$

ja niitä vastaavat ominaisarvot ovat $\ell(\ell + 1)\hbar^2$. **Todistus**

Lähdemme kulmaliikemäärän määritelmästä $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla$.

Silloin on

$$\begin{aligned} L^2\psi &= -\hbar^2(\mathbf{r} \times \nabla) \cdot (\mathbf{r} \times \nabla)\psi \\ &= -\hbar^2\mathbf{r} \cdot [\nabla \times (\mathbf{r} \times \nabla)]\psi \\ &= -\hbar^2\mathbf{r} \cdot [\nabla \times (\mathbf{r} \times \nabla\psi)] \\ &= \hbar^2\mathbf{r} \cdot [\mathbf{r}\nabla^2\psi + (\nabla\psi \cdot \nabla)\mathbf{r} \\ &\quad - (\nabla \cdot \mathbf{r})\nabla\psi - (\mathbf{r} \cdot \nabla)\nabla\psi], \end{aligned}$$

Käytetään seuraavia vektorikaavoja,

$$\begin{aligned} \nabla \times (\mathbf{u} \times \mathbf{V}) &= \mathbf{u}(\nabla \cdot \mathbf{V}) + (\mathbf{V} \cdot \nabla)\mathbf{u} \\ &\quad - \mathbf{V}(\nabla \cdot \mathbf{u}) - (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{V} \\ (\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{r} &= \mathbf{A} \\ (\mathbf{r} \cdot \nabla)\mathbf{A} &= r\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial r} \\ (\mathbf{r} \cdot \nabla)\phi &= r\frac{\partial\phi}{\partial r} \\ \nabla \cdot \mathbf{r} &= 3 \end{aligned}$$

Saamme

$$\begin{aligned} L^2\psi &= -\hbar^2\mathbf{r} \cdot \left\{ \mathbf{r}\nabla^2\psi + \nabla\psi - 3\nabla\psi - r\frac{\partial}{\partial r}(\nabla\psi) \right\} \\ &= -\hbar^2 \left(r^2\nabla^2\psi - 2\mathbf{r} \cdot \nabla\psi \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{r} \cdot r\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial\psi}{\partial r}\hat{e}_r + \left(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} \right)\hat{e}_\varphi + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right)\hat{e}_\theta \right] \right) \\ &= -\hbar^2 \left[r^2\nabla^2\psi - 2r\frac{\partial\psi}{\partial r} - r^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[r^2\nabla^2\psi - \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r} \right) \right] \\ &= -\hbar^2 r^2\nabla^2\psi + \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r} \right) \\ \Rightarrow \nabla^2\psi &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\psi \end{aligned}$$

eli

$$\begin{aligned}\frac{L^2}{\hbar^2}\psi &= -r^2\nabla^2\psi + \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) \\ &= -\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right] \\ &= -O(\theta,\varphi)\psi.\end{aligned}$$

Operaattorin $O(\theta, \varphi)$ ominaisfunktiot ja ominaisarvot,

$$O(\theta, \varphi)Y_m^\ell(\theta, \varphi) = -\ell(\ell + 1)Y_m^\ell(\theta, \varphi),$$

ratkaistiin edellä differentiaaliyhtälöistä (114) assosioitujen Legendren polynomien avulla. Ominaisfunktiot ovat pallofunktioita $Y_m^\ell(\theta, \varphi)$ ja ominaisarvoiksi saadaan $-\ell(\ell + 1)$, kuten differentiaaliyhtälön ratkaisu osoitti. Myös kvanttiluvun $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$ mahdolliset arvot saatiin rotaatiosymmetriasta ja assosioitujen Legendren polynomien ominaisuuksista.

Näin ollen

$$\begin{aligned}\Rightarrow \frac{L^2}{\hbar^2}Y_m^\ell(\theta, \varphi) &= \ell(\ell + 1)Y_m^\ell(\theta, \varphi) \quad \text{eli} \\ L^2Y_m^\ell(\theta, \varphi) &= \ell(\ell + 1)\hbar^2Y_m^\ell(\theta, \varphi),\end{aligned}$$

joten pallofunktioit ovat myös L^2 -operaattorin ominaisfunktioita ja sen ominaisarvoiksi saadaan $\ell(\ell + 1)\hbar^2$, missä $\ell = 0, 1, 2, \dots$. Koska L^2 operoi vain kulmiin niin myös $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_m^\ell(\theta, \varphi)$ on sen ominaisfunktio. **m.o.t.**

Koska

$$\nabla^2 = \underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)}_{P_r^2} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$

niin

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[P_r^2 - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right] + V(r)$$

Havaitsemme välittömästi, että

$$[H, L_z] = [H, L^2] = 0,$$

sillä

$$[L_z, L^2] = 0 \quad \text{ja} \quad [L_z, P_r^2] = 0.$$

Jälkimmäinen ehto saadaan siitä, että operaattori L_z sisältää vain derivaatan koordinaatin φ suhteen.

14 Harmoninen oskillaattori kolmessa dimensiossa

Pallosymmetrinen potentiaali:

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 = \frac{1}{2}kr^2 \quad (121)$$

ja Schrödingerin yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2\psi = E\psi$$

Otetaan käyttöön laaduttomat suureet pituudelle ja energialle $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \alpha\mathbf{r}$ ja $E \rightarrow \frac{1}{2}\hbar\omega\lambda$

$$\Rightarrow \frac{1}{\alpha^2}\nabla^2\psi + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{\alpha^4}\alpha^2 r^2\right)\psi = 0$$

jolloin Schrödingerin yhtälö voidaan kirjoittaa muotoon

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (\lambda - r^2)\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (122)$$

14.1 Karteesinen koordinaatisto

Harmoninen oskillaattori voidaan ratkaista sekä karteesisessa, että pallokoordinaatistossa, koska $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Karteesisessa koordinaatistossa yhtälön (122) aaltofunktio voidaan separoida muotoon

$$\psi(\mathbf{r}) = X(x)Y(y)Z(z), \quad (123)$$

jolloin saadaan

$$\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} + \frac{Z''}{Z} + \lambda - x^2 - y^2 - z^2 = 0$$

Komponenttimuodossa ratkaistavaksi jää yhtälöt

$$\begin{aligned} \frac{X''}{X} - x^2 &= -\lambda_x = \text{vakio} \\ \frac{Y''}{Y} - y^2 &= -\lambda_y = \text{vakio} \\ \frac{Z''}{Z} - z^2 &= -\lambda_z = \text{vakio}, \end{aligned}$$

missä $\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z = \lambda$. Täten

$$X''(x) + (\lambda_x - x^2)X(x) = 0$$

$$\begin{aligned} Y''(y) + (\lambda_y - y^2)Y(y) &= 0 \\ Z''(z) + (\lambda_z - z^2)Z(z) &= 0 \end{aligned} \quad (124)$$

Jokainen yhtälöistä (124) on yksidimensioisen harmonisen oskillaattorin differentiaaliyhtälö, jonka olemme jo ratkaisseet. Mikäli määrittelemme $\lambda_x = 2n_x + 1$ jne, saamme kirjoittamallemme yritteelle (123) ratkaisun:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \mathcal{N} e^{-\frac{r^2}{2}} H_{n_x}(x) H_{n_y}(y) H_{n_z}(z), \quad (125)$$

missä

$$\mathcal{N} = \sqrt{\frac{1}{2^N n_x! n_y! n_z! \pi^{\frac{3}{2}}}} \quad N = n_x + n_y + n_z.$$

Kun λ on saatu, niin energia voidaan laskea

$$\begin{aligned} E_N &= \lambda \frac{1}{2} \hbar \omega = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega \\ &= \left(N + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega \end{aligned}$$

Koska energia riippuu vain kvanttiluvusta N , niin **degeneraatioasteeksi** f_N saadaan niiden kombinaatioiden lukumäärä, joilla $N = n_x + n_y + n_z$ voidaan muodostaa kolmesta kokonaisluvusta n_x , n_y ja n_z .

Lasketaan degeneraatioaste annetulle N :n arvolle. Tällöin n_x voi saada arvot $n_x = 0, 1, 2, \dots, N$. Kun n_x :n arvo on kiinnitetty, niin n_y ja n_z saadaan yhtälöstä

$$n_y + n_z = N - n_x \quad (126)$$

Parilla $\{n_y, n_z\}$ on $N - n_x + 1$ mahdollisuutta toteuttaa yhtälö (126) kullakin n_x :n arvolla

$$\{n_y, n_z\} = \{0, N - n_x\}, \{1, N - n_x - 1\}, \dots, \{N - n_x, 0\}$$

joten degeneraatioasteeksi saadaan

$$\begin{aligned} f_N &= \sum_{n_x=0}^N (N - n_x + 1) \\ &= (N + 1) \sum_{n_x=0}^N 1 - \sum_{n_x=0}^N n_x \\ &= (N + 1)(N + 1) - \frac{1}{2} N(N + 1) \\ &= \frac{1}{2} (N + 1)(N + 2). \end{aligned}$$

	n_x	n_y	n_z	N	
$N = 0$	0	0	0	0	
	-	-	-	-	-
	1	0	0	1	
$N = 1$	0	1	0	1	$\frac{1}{2}2 \cdot 3 = 3$
	0	0	1	1	
	-	-	-	-	-
	2	0	0	2	
	0	2	0	2	
$N = 2$	0	0	2	2	$\frac{1}{2}3 \cdot 4 = 6$
	1	1	0	2	
	1	0	1	2	
	0	1	1	2	
	-	-	-	-	-

Samalla tavalla muuttujat erottamalla voidaan ratkaista **deformoitunut oskillaattori**

$$V(r) = \frac{1}{2}m(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2),$$

jossa frekvenssit ω_x , ω_y ja ω_z voivat kaikki olla erisuuria.

Harj. Laske energiatasot tapauksessa $\omega_x = \omega_y$ ja määrää niiden degeneraatiot.

14.2 Pallokoordinaatisto

Koska potentiaali riippuu vain koordinaatista r , niin voidaan käyttää myös pallokoordinaatistoa. Siinä yritefunktioksi valitaan

$$\psi_m^\ell = R(r)Y_m^\ell(\theta, \varphi),$$

jolloin radiaalifunktiot toteuttavat yhtälön,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\lambda - r^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R = 0.$$

Yksidimensioisen harmonisen oskillaattorin tapauksessa jo osoitimme, että aaltofunktio käyttäytyy asympotoottisesti kuten $e^{-\frac{1}{2}r^2}$ ja sen vuoksi tehdään sijoitus

$$R(r) = e^{-\frac{r^2}{2}} \phi(r). \quad (127)$$

Tällöin $R \rightarrow 0$, kun $r \rightarrow \infty$ edellyttäen, että funktio $\phi(r)$ ei mene tällöin äärettömyyteen kuten Gaussin funktio tai sitä nopeammin. Funktiolle ϕ saadaan yhtälö

$$\phi'' + \left(\frac{2}{r} - 2r \right) \phi' + \left(\lambda - 3 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) \phi = 0 \quad (128)$$

14.2.1 Frobeniuksen sarjamenetelmä

Frobeniuksen menetelmässä oletetaan, että funktio $\phi(r)$ voidaan esittää potenssisarjana,

$$\phi(r) = \sum_{k=0}^N a_k r^k$$

Vaaditaan, että funktio $\phi(r)$ on **säännöllinen origon läheisyydessä** ja että potenssisarja on korkeintaan astelukua N . Tällöin aaltofunktio (127)

$$R(r) \rightarrow a_N r^N e^{-r^2/2}$$

kun $r \rightarrow \infty$.

Tutkitaan lähemmin käyttäytymistä origon lähellä

$$\phi(r) \propto r^\beta \quad \text{ja} \quad \beta \geq 0$$

Sijoitetaan yrite $\phi(r) = r^\beta$ yhtälöön (128)

$$[\beta(\beta - 1) + 2\beta - \ell(\ell + 1)]r^{\beta-2} + [-2\beta + \lambda - 3]r^\beta = 0$$

Alimman kertaluvun termin $r^{\beta-2}$ kertoimen

$$\beta(\beta + 1) - \ell(\ell + 1) \equiv 0$$

täytyy hävitä identtisesti, jotta ratkaisu olisi olemassa. Saadaan kaksi ratkaisua $\beta = \ell$ tai $\beta = -\ell - 1$. Koska $\ell \geq 0$, niin jälkimmäinen arvo ei anna säännöllistä ratkaisua origossa. Niinpä vain $\beta = \ell$ on sallittu, ja potenssisarja

$$\phi(r) = \sum_{k=\ell} a_k r^k,$$

alkaa termistä $k = \ell$.

Johdetaan kertoimille a_k palautuskaava sijoittamalla ϕ ja sen derivaatat,

$$\begin{aligned} \phi' &= \sum_{k=\ell} k a_k r^{k-1} \\ \phi'' &= \sum_{k=\ell} k(k-1) a_k r^{k-2} \end{aligned}$$

yhtälöön (128),

$$\begin{aligned} \Rightarrow & \sum_{k=\ell} \{k(k-1) a_k r^{k-2} + 2k a_k r^{k-2} - 2k a_k r^k \\ & + (\lambda - 3) a_k r^k - \ell(\ell + 1) a_k r^{k-2}\} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \sum_{k=\ell} \{[k(k+1) - \ell(\ell+1)]a_k r^{k-2} \\
&+ (\lambda - 3 - 2k)a_k r^k\} = 0 \\
&\Rightarrow \sum_{k=\ell-2} [(k+2)(k+3) - \ell(\ell+1)]a_{k+2} r^k \\
&+ \sum_{k=\ell} (\lambda - 3 - 2k)a_k r^k = 0
\end{aligned}$$

Tarkastellaan ensimmäistä summalauseketta, kun $k = \ell - 2$ ja $k = \ell - 1$. Näiden termien kertoimien täytyy hävitä

$$\begin{aligned}
[(\ell - 2 + 2)(\ell - 2 + 3) - \ell(\ell + 1)]a_\ell &\equiv 0 \\
[(\ell - 1 + 2)(\ell - 1 + 3) - \ell(\ell + 1)]a_{\ell+1} &= 0 \\
2(\ell + 1)a_{\ell+1} = 0, \quad \text{jos } a_{\ell+1} &= 0
\end{aligned}$$

Termin a_ℓ kerroin häviääkin identtisesti ja a_ℓ määrätään myöhemmin normituksesta. Toisen termin $a_{\ell+1}$ kerroin ei häviä, joten itse kertoimen täytyy olla nolla.

Seuraaville kertoimille

$$\begin{aligned}
\sum_{k=\ell} \{[(k+2)(k+3) - \ell(\ell+1)]a_{k+2} \\
+ (\lambda - 3 - 2k)a_k\} r^k = 0
\end{aligned}$$

saadaan palautuskaava

$$a_{k+2} = \frac{2k - \lambda + 3}{(k+2)(k+3) - \ell(\ell+1)} a_k \quad (129)$$

missä $k = \ell, \ell + 2, \dots$

Ratkaisu sisältää vain joko parillisia tai parittomia potensseja ℓ :n arvosta riippuen

$$\begin{aligned}
\phi(r) &= a_\ell r^\ell + a_{\ell+2} r^{\ell+2} + \dots \\
&= r^\ell \underbrace{(a_\ell + a_{\ell+2} r^2 + \dots)}_{\text{parillinen}}
\end{aligned} \quad (130)$$

Jos esimerkiksi $\ell = 1$, niin $\phi(r)$ on pariton funktio.

$$\phi(r) = r(a_1 + a_3 r^2 + \dots)$$

Käyttäytyminen origossa:

Keskipakoisvalli pyrkii työntämään hiukkasen pois origosta, sitä kauemmaksi

mitä suurempi ℓ :n arvo, joten kvanttimekaaninen todennäköisyystiheys origon ympäristössä pienenee, kuten $r^{2\ell}$, kulmaliikemääräkvanttiluvun ℓ funktiona.

Käyttäytyminen äärettömydessä:

Tarkastellaan sarjan peräkkäisten termien $a_{k-2}r^{k-2}$ ja $a_k r^k$ suhdetta, kun k lähestyy ääretöntä.

$$\frac{a_k}{a_{k-2}} = \frac{2\left(1 - \frac{2}{k}\right) - \frac{\lambda-3}{k}}{k\left(1 + \frac{1}{k}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{k}} \rightarrow \frac{2}{k}$$

$$\text{termien suhde} = \frac{2r^2}{k}$$

Vastaavasti ja samoin perustein kuin lineaarisen harmonisen oskillaattorin tapauksessa ϕ käyttäytyy asympotoottisesti kuin e^{r^2} . Tämä ei johda säännölliseen ratkaisuun äärettömydessä, ellei potenssisarja katkea. **Katkaistaan sarja** siten, että jäljelle jäävän polynomien asteluku on N , eli vaaditaan, että kerroin $a_{N+2} = 0$.

$$\begin{aligned} \Rightarrow 2N - (\lambda - 3) &= 0 \quad (\text{ks. kaava(129)}) \\ \lambda &= 2N + 3 \end{aligned}$$

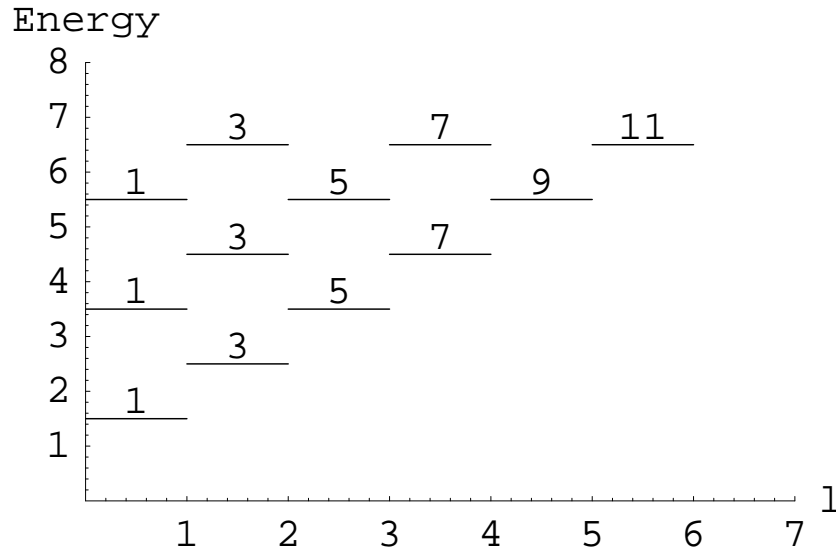
$$\Rightarrow E_N = \left(N + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega \quad N = 0, 1, \dots$$

Tulos ominaisarvolle on sama kuin karteesisissa koordinaateissa saatu, kun todetaan, että $N = n_x + n_y + n_z$.

Energiatilojen degeneraatio: Annetulle N :n arvolle energiatilat ovat riippumattomia kvanttiluvuista m ja ℓ . Degeneraatioaste riippuu siitä, kuinka monta eri arvoa kvanttiluvut ℓ ja m voivat saada kutakin N :n arvoa kohti. Jos N on parillinen, niin ℓ voi saada kaikki parilliset arvot $\ell = 0, 2, \dots, N$, joille $N \geq \ell$. Vastaavasti parittomalla N :n arvolla vain parittomat ℓ :n arvot ovat mahdollisia. Lisäksi jokaista ℓ :n arvoa kohti mahdollisia m :n arvoja on $2\ell + 1$ kappaletta.

Kullekin N :n arvolle mahdolliset ℓ :n ($N \geq \ell$) arvot degeneraatioineen on annettu seuraavassa taulukossa:

N	ℓ -tilat					
	0	1	2	3	4	5
5		3		7		11
4	1		5		9	
3		3		7		
2	1		5			
1		3				
0	1					



Kuva 31: Harmonisen oskillaattorin energiatasokaavio.

Tilojen degeneraation laskemiseksi lasketaan ensin tapaus, jossa N on **parillinen**. Silloin summataan termit

$$\begin{aligned}
 & \sum_{l=0, 2, \dots}^N 2l + 1 = 1, 5, \dots, 2N + 1 \\
 = & \sum_{k=0, 1, \dots}^{\frac{N}{2}} 4k + 1 = 4 \sum_{k=0, 1, \dots}^{\frac{N}{2}} k + \sum_{k=0, 1, \dots}^{\frac{N}{2}} 1 \\
 = & 4 \frac{1}{2} \left(1 + \frac{N}{2}\right) \frac{N}{2} + \frac{N}{2} + 1 \\
 = & \frac{1}{2} (N + 2)(N + 1)
 \end{aligned}$$

Vastaavasti **parittomassa tapauksessa** saadaan tekemällä summausindeksin vaihto ($l = 2k + 1$)

$$\begin{aligned}
 & \sum_{l=1, 3, \dots}^N 2l + 1 = 3, 7, \dots, 2N + 1 \\
 = & \sum_{k=0, 1, \dots}^{\frac{N-1}{2}} 4k + 3 = 4 \sum_{k=0, 1, \dots}^{\frac{N-1}{2}} k + 3 \sum_{k=0, 1, \dots}^{\frac{N-1}{2}} 1 \\
 = & 4 \frac{1}{2} \left(1 + \frac{N-1}{2}\right) \frac{N-1}{2} + 3 \left(\frac{N-1}{2} + 1\right)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2}(N+2)(N+1)$$

Näin ollen samaan energiaan degeneroituneiden tilojen lukumäärä harmonisessa oskillaattorissa on

$$\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$$

Satunnainen degeneraatio:

Pallosymmetriasta seuraa, että jokainen energiataso on $(2\ell + 1)$ -kertaisesti degeneroitunut. Energiatasokaaviosta nähdään, että degeneraatio on suurempi kuin $2\ell + 1$, mikä aiheutuu oskillaattoripotentiaalin lisäsymmetriasta ns. SU_3 -ryhmästä. Mikäli lisätään termi kr^4 , saavat esimerkiksi $2s$ ja $2d$ tilat eri energian ja satunnainen degeneraatio häviää.

14.2.2 Harmonisen oskillaattorin aaltofunktio

Kutakin energiatilaa vastaava aaltofunktio indeksoidaan kvanttilukujen N, ℓ ja m avulla.

$$\psi_{N\ell m}(\mathbf{r}) = \phi_{N\ell}(r)Y_m^\ell(\theta, \varphi)e^{-\frac{r^2}{2}},$$

missä polynomit $\phi_{N\ell}(r)$ toteuttavat yhtälön

$$\begin{aligned} \phi_{N\ell}'' + \left(\frac{2}{r} - 2r\right)\phi_{N\ell}' \\ + \left(2N - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)\phi_{N\ell} = 0 \end{aligned}$$

Tämä yhtälö palautuu sijoituksella

$$\begin{cases} \phi = r^\ell v(r^2) \\ t = r^2 \end{cases}$$

yhtälöksi

$$t \frac{d^2 v(t)}{dt^2} + \left(\ell + \frac{3}{2} - t\right) \frac{dv(t)}{dt} + \frac{N - \ell}{2} v(t) = 0,$$

joka on erikoistapaus Laguerren differentiaaliyhtälöstä:

$$tv''(t) + (\alpha + 1 - t)v'(t) + n v(t) = 0, \quad (131)$$

kun valitaan, että

$$n = \frac{N - \ell}{2}$$

$$\alpha = \ell + \frac{1}{2} > -1.$$

Yhtälön (131) ominaisarvo n voi saada kokonaislukuarvot $n = 0, 1, \dots$ ja sen ominaisfunktiot ovat Laguerren polynomeja, jotka indeksoidaan ominaisarvon n ja parametrin α avulla,

$$v(t) = L_n^\alpha(t) = \sum_{\nu=0}^n \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{\Gamma(\nu+\alpha+1)(n-\nu)! \nu!} (-1)^\nu t^\nu$$

Saamme siten harmonisen oskillaattorin aaltofunktioiksi

$$\psi_{N\ell m}(r) = \mathcal{N}_{N\ell} e^{-\frac{r^2}{2}} r^\ell L_n^{\ell+\frac{1}{2}}(r^2) Y_m^\ell(\theta, \varphi),$$

missä indeksi $n \equiv \frac{1}{2}(N - \ell)$ on kokonaisluku.

Lasketaan vielä normituskerroin $\mathcal{N}_{N\ell}$.

$$\begin{aligned} \langle \psi_{N\ell m} | \psi_{N\ell m} \rangle &= \mathcal{N}_{N\ell}^2 \int_0^\infty r^2 dr e^{-r^2} r^{2\ell} \left(L_n^{\ell+\frac{1}{2}}(r^2) \right)^2 \\ &= \mathcal{N}_{N\ell}^2 \int_0^\infty r dr e^{-r^2} r^{2(\ell+\frac{1}{2})} \left(L_n^{\ell+\frac{1}{2}}(r^2) \right)^2 \end{aligned}$$

Integraali voidaan laskea tekemällä sijoitus $t = r^2$ ja käyttämällä hyväksi alla olevia Laguerren polynomien ominaisuuksia

$$\begin{aligned} \langle \psi_{N\ell m} | \psi_{N\ell m} \rangle &= \frac{1}{2} \mathcal{N}_{N\ell}^2 \int_0^\infty dt e^{-t} t^{\ell+\frac{1}{2}} \left(L_n^{\ell+\frac{1}{2}}(t) \right)^2 \\ &= \mathcal{N}_{N\ell}^2 \frac{\Gamma\left(n + \ell + \frac{3}{2}\right)}{2n!} = 1. \end{aligned}$$

Normituskertoimeksi saadaan

$$\mathcal{N}_{N\ell} = \sqrt{\frac{2n!}{\Gamma\left(n + \ell + \frac{3}{2}\right)}}$$

Laguerren polynomien ominaisuuksia

1. Differentiaaliyhtälö

$$x L_n''^\alpha + (\alpha + 1 - x) L_n'^\alpha + n L_n^\alpha = 0 \quad \alpha > -1,$$

missä n on kokonaisluku.

2. Rodriguesin kaava

$$L_n^\alpha(x) = \frac{e^x x^{-\alpha}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+\alpha})$$

3. Muodostajafunktio

$$\frac{1}{(1-z)^{\alpha+1}} e^{\frac{xz}{z-1}} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^\alpha(x) z^n$$

4. Palautuskaavat

$$\begin{aligned} (n+1)L_{n+1}^\alpha(x) &= (2n+\alpha+1-x)L_n^\alpha(x) \\ &\quad - (n+\alpha)L_{n-1}^\alpha(x) \\ xL_n^{\alpha+1}(x) &= (n+\alpha)L_{n-1}^\alpha(x) - (n-x)L_n^\alpha(x) \end{aligned}$$

5. Ortogonaalisuus

$$\int_0^\infty e^{-t} t^\alpha L_n^\alpha(t) L_{n'}^\alpha(t) dt = \delta_{nn'} \frac{\Gamma(\alpha+n+1)}{n!}$$

Alimpien tilojen radiaaliset aaltofunktiot

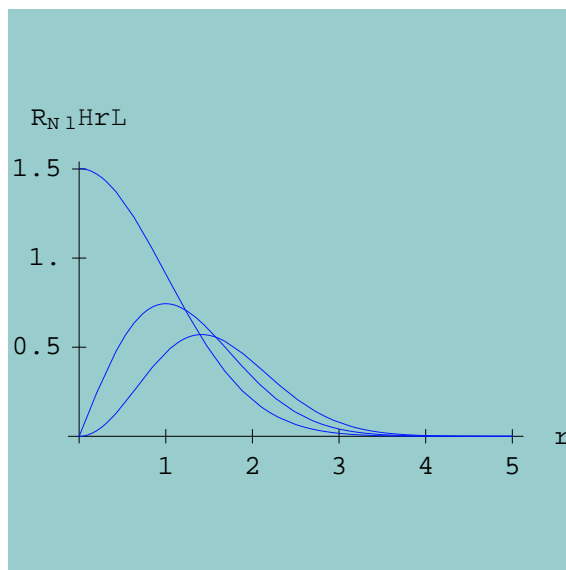
$$R_{N,\ell}(r) = \mathcal{N}_{N\ell} e^{-\frac{r^2}{2}} r^\ell L_n^{\ell+\frac{1}{2}}(r^2)$$

$$\begin{aligned} R_{0s} &= \sqrt{\frac{2}{\Gamma(3/2)}} e^{-\frac{r^2}{2}} \\ R_{2s} &= \sqrt{\frac{2}{\Gamma(5/2)}} e^{-\frac{r^2}{2}} \left(\frac{3}{2} - r^2 \right) \\ R_{4s} &= \sqrt{\frac{4}{\Gamma(7/2)}} e^{-\frac{r^2}{2}} \left(\frac{15}{8} - \frac{5}{2} r^2 + \frac{r^4}{2} \right) \\ R_{1p} &= \sqrt{\frac{2}{\Gamma(5/2)}} e^{-\frac{r^2}{2}} \cdot r \\ R_{2d} &= \sqrt{\frac{2}{\Gamma(7/2)}} e^{-\frac{r^2}{2}} r^2 \end{aligned}$$

Alimman tilan aaltofunktio on sama kuin aiemmin karteesisissa koordinaateissa saatu aaltofunktio (125),

$$\psi_{0s} = \sqrt{\frac{4}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{r^2}{2}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \pi^{-\frac{3}{4}} e^{-\frac{r^2}{2}}.$$

Pallosymmetrinen aaltofunktio $\psi_{N\ell m}(\mathbf{r})$ voidaan aina esittää lineaarikombinaationa samaan energian kuuluvien karteesisen koordinaatiston ominaisfunktioiden $\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z)$ avulla, mutta vain pallofunktioiden avulla esitetty ratkaisu on myös **kulmaliikemääräoperaattoreiden L^2 ja L_z ominaisfunktio**.



Kuva 32: Normitetut aaltofunktiot $R_{N\ell}(r)$ tiloissa 0s, 1p ja 2d.

14.3 Oskillaatoripotentialin tärkeimmät sovellutukset

Molekyyliden vibraatio

$$V(x) \cong \frac{1}{2}k(x - x_e)^2 + V_0$$

Ensimmäisessä approksimaatiossa voidaan soveltaa lineaarista oskillaattoria.

Nukleonit ytimessä

Ydinfysiikassa käytetään tavallisesti oskillaattoripotentialia.

$$\begin{aligned} R &\cong 1 \cdot 2A^{1/3}10^{-13} \text{ cm} = \text{keskimaarainen sade} \\ V_0 &\cong -50 \text{ MeV} \\ \hbar\omega &= (41/A^{1/3}) \text{ MeV} \end{aligned}$$

Ytimen voimakenttä $V(r) \cong V_0 + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ muodostaa lähtökohdan ytimien kuorimallille. Deformoituneita ytimiä kuvaa aksiaalisymmetrinen oskillaattorikenttä.

15 Monen kappaleen systeemit

Tähän saakka olemme tarkastelleet yhtä hiukkasta ulkoisessa kentässä. Tavallisin esiintyvä tapaus on kuitenkin monen hiukkasen systeemi.

15.1 Kaksi vuorovaikuttamatonta hiukkasta

Hiukkaset eivät vuorovaikuta keskenään, joten

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0.$$

Hiukkasten Hamiltonin operaattorit,

$$\begin{aligned} H_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + V_1(\mathbf{r}_1) \\ H_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V_2(\mathbf{r}_2), \end{aligned}$$

sisältävät hiukkaseen yksi ja kaksi vaikuttavat ulkoiset potentiaalit $V_1(\mathbf{r}_1)$ ja $V_2(\mathbf{r}_2)$.

Koska hiukkaset eivät vuorovaikuta keskenään, ne voidaan käsitellä kvanttimekaanisesti erikseen. Saamme niille aaltofunktiot $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ ja $\psi_b(\mathbf{r}_2)$ sekä energiat E_a ja E_b .

$$\begin{cases} H_1 \psi_a(\mathbf{r}_1) = E_a \psi_a(\mathbf{r}_1) \\ H_2 \psi_b(\mathbf{r}_2) = E_b \psi_b(\mathbf{r}_2) \end{cases}$$

Voimme käsitellä ne myös yhtenä systeeminä.

$$\begin{aligned} H &= H_1 + H_2 \\ \psi &= \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \\ E &= E_a + E_b \end{aligned}$$

Todistus:

$$\begin{aligned} H \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) &= H_1 \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_1) H_2 \psi_b(\mathbf{r}_2) \\ &= E_a \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) + E_b \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \\ &= (E_a + E_b) \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \\ \text{eli } H \psi &= E \psi. \end{aligned}$$

Todennäköisyystulkinta

Todennäköisyys, että m_1 , on $d\mathbf{r}_1$:ssä on $|\psi_a|^2 d\mathbf{r}_1$ ja että m_2 on $d\mathbf{r}_2$:ssa on $|\psi_b|^2 d\mathbf{r}_2$. Koska nämä ovat riippumattomia todennäköisyyksiä, niin todennäköisyys sille, että m_1 on $d\mathbf{r}_1$:ssä ja m_2 on $d\mathbf{r}_2$:ssa, on tulo:

$$\begin{aligned} |\psi_a|^2 |\psi_b|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= |\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= |\psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

15.2 Yleinen tapaus

N :n hiukkasen systeemin kvanttimekaaninen kuvaus tapahtuu aaltofunktion

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

avulla, joka on hiukkasten paikkakoordinaattien ja ajan funktio. Aaltofunktio määräytyy Schrödingerin yhtälöstä

$$H\psi + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0,$$

missä Hamiltonin operaattori

$$H = H\left(\frac{\hbar}{i}\nabla_1, \frac{\hbar}{i}\nabla_2, \dots, \frac{\hbar}{i}\nabla_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t\right)$$

saadaan klassisesta Hamiltonin funktiosta korvaamalla

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \hat{p}_i = \frac{\hbar}{i}\nabla_i,$$

Suure $|\psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ antaa todennäköisyyden sille, että hetkellä t hiukkanen 1 on $d\mathbf{r}_1$:ssä ja hiukkanen 2 on $d\mathbf{r}_2$:ssa jne. Stationaarisissa tiloissa, kun potentiaali on ajasta riippumaton, systeemin aaltofunktio on muotoa

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-i \frac{Et}{\hbar}}$$

ja Schrödingerin yhtälöksi saadaan

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Esimerkkejä

1. Varatuille hiukkasille Hamiltonin funktio tunnetaan ja se on

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

2. Ytimissä H on tuntematon, mutta se kirjoitetaan

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = T + V,$$

missä potentiaalifunktio on määrättävä kokeellisesti.

Peruskäsitteitä

1. Skalaaritulo

$$\begin{aligned} (\psi, \phi) &\equiv \langle \psi | \phi \rangle \\ &= \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned}$$

2. Odotusarvo

$$\langle F \rangle = \frac{\langle \psi | F | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \frac{\langle \psi | F \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \frac{\langle F^\dagger \psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

3. Kineettisen energian odotusarvo, kun aaltofunktio on normitettu, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \langle \psi | T | \psi \rangle \\ &= \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{n=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2 \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau \end{aligned}$$

4. Potentiaalienergian odotusarvo, kun aaltofunktio on normitettu, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \langle \psi | V | \psi \rangle \\ &= \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{i < j} V_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau \end{aligned}$$

missä $d\tau = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$

16 Vetyatomi

Esimerkkinä monen hiukkasen systeemistä tarkastelemme vetyatomiä. Elektronin, jonka massa on m_1 vuorovaikuttaa protonin m_2 kanssa Coulombin vuorovaikutuksen välityksellä,

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Varaukset e ovat vastakkaismerkkiset ja ϵ_0 on permittiivisyysvakio.

16.1 Massakeskusjärjestelmä

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 & \mathbf{r} &: (x, y, z) \\ \mathbf{R} &= \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{(m_1 + m_2)} & \mathbf{R} &: (X, Y, Z) \end{aligned}$$

Redusoitu massa

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Käänteismuunnos

$$\begin{cases} \mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m}{m_1} \mathbf{r} \\ \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m}{m_2} \mathbf{r} \end{cases}$$

Schrödingerin yhtälö:

$$\begin{aligned} - \frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_t \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Tarvitsemme vielä gradientin muunnoksen massakeskusjärjestelmään. Sitä varten lasketaan gradienttien x -komponentti funktiosta $\Psi = \Psi(x, X)$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x_1} &= \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial \Psi}{\partial X} \\ \frac{\partial \Psi}{\partial x_2} &= \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_2} + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_2} = -\frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial \Psi}{\partial X} \end{aligned}$$

Tästä saamme gradienteille yhtälöt, kun $M = m_1 + m_2$.

$$\begin{cases} \nabla_1 = \nabla_r + \frac{m_1}{M} \nabla_R \\ \nabla_2 = -\nabla_r + \frac{m_2}{M} \nabla_R \end{cases}$$

Gradienttien neliöille saadaan muunnos

$$\begin{cases} \nabla_1^2 = \nabla_r^2 + \frac{m_1^2}{M^2} \nabla_R^2 + 2 \frac{m_1}{M} \nabla_R \cdot \nabla_r \\ \nabla_2^2 = \nabla_r^2 + \frac{m_2^2}{M^2} \nabla_R^2 - 2 \frac{m_2}{M} \nabla_R \cdot \nabla_r \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{\nabla_1^2}{m_1} + \frac{\nabla_2^2}{m_2} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \nabla_r^2 + \frac{m_1 + m_2}{M^2} \nabla_R^2$$

$$= \frac{\nabla_r^2}{m} + \frac{\nabla_R^2}{M}$$

Saamme siten Schrödingerin yhtälön uusissa koordinaateissa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \Psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \Psi = E_t \Psi.$$

Muuttujat \mathbf{r} ja \mathbf{R} voidaan erottaa kirjoittamalla

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \\ E_t &= E + E_c. \end{aligned}$$

Helposti nähdään, että funktiot $\psi(\mathbf{r})$ ja $\phi(\mathbf{R})$ toteuttavat seuraavat relaatiot:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \phi(\mathbf{R}) &= E_c \phi(\mathbf{R}) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \psi(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi(\mathbf{r}) &= E \psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Massakeskipiste liikkuu tasaisella nopeudella ja sen aaltofunktio on tasoaalto,

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{R}) &= C \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ |\mathbf{k}| &= \sqrt{\frac{2ME_c}{\hbar^2}}, \end{aligned}$$

missä \mathbf{k} :n suunta on mielivaltainen.

16.2 Suhteellisen liikkeen yhtälö

Siirrytään luonnolliseen yksikköjärjestelmään, jossa

$$\begin{aligned} r &\rightarrow a_0 r \\ E &\rightarrow \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} E = \frac{m}{2\hbar^2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} E \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} &\rightarrow 2 \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \end{aligned}$$

missä $a_0 = \frac{\hbar^2}{m} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = 0.529\text{\AA}$ on Bohrin radan säde, $e = 1.602176462 \times 10^{-19}\text{C}$ elektronin varaus, $\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12}\text{C}^2/(\text{Nm}^2)$ permittiivisyys ja m redusoitu massa, $mc^2 = 0.510721\text{MeV}$. Energia saadaan Rydbergeissä eli yksikkönä on vetyatomin ionisaatioenergia $\frac{m}{2\hbar^2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} = 13.5983\text{eV}$. Tällöin

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + \left(E + \frac{2}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (132)$$

Potentiaali $V(r) = -\frac{2}{r}$ on pallosymmetrinen, joten kirjoitetaan ∇^2 pallokoordinaateissa (112). Aaltofunktio separoituu radiaali- ja kulmosaan

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_m^\ell(\theta, \varphi).$$

Kulmista riippuvan osan ratkaisut ovat pallofunktioita.

Radiaaliyhtälön ratkaiseminen aloitetaan sijoituksella

$$R(r) = \frac{u(r)}{r},$$

jolloin sidotuille tiloille $E < 0$ saadaan yhtälö,

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left(E + \frac{2}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)u = 0 \quad (133)$$

Vaaditaan, että $R(r)$ on äärellinen, kun $r = 0$ ja että integraali

$$\int_0^\infty r^2 R^2(r) dr = \int_0^\infty u^2(r) dr$$

on olemassa. Tällöin funktion $u(r)$ reunaehdot ovat

$$u(0) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0.$$

Suurilla r :n arvoilla voidaan yhtälöä (133) approksimoida yhtälöllä

$$u'' + Eu = 0 \quad \text{eli} \quad u'' - \sqrt{|E|}^2 u = 0,$$

jolla on ratkaisut

$$u(r) = e^{\pm\sqrt{-E} r}.$$

Sijoitetaan yrite

$$u(r) = w(r)e^{-\sqrt{-E} r},$$

yhtälöön (133), jolloin $w(r)$:lle saadaan differentiaaliyhtälö

$$\frac{d^2w}{dr^2} - 2\sqrt{-E} \frac{dw}{dr} + \left(\frac{2}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)w = 0,$$

ja ratkaistaan tämä **Frobeniuksen menetelmällä**.

16.2.1 Frobeniuksen menetelmä

Lähestyttäessä origoa $w(r) \rightarrow r^{\ell+1}$. Tämä määrää sarjakehitelmän ensimmäisen termin

$$\Rightarrow w(r) = \sum_{k=\ell+1}^n a_k r^k$$

Sijoitetaan $w(r)$ ja sen derivaatat Schrödingerin yhtälöön (133), jolloin sarjan kertoimille saadaan palautuskaava,

$$a_{k+1} = 2 \frac{k\sqrt{-E} - 1}{k(k+1) - \ell(\ell+1)} a_k \quad (134)$$

Kun $k \rightarrow \infty$, niin peräkkäisten kertoimien suhde on

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow \frac{2\sqrt{-E}}{k}$$

joten $w(r)$ käyttäytyy suurilla r :n arvoilla kuin funktio $e^{2\sqrt{-E}r}$. Tällöin $u(r)$ ei ole rajoitettu, ellei potenssisarjaa katkaista. Valitaan katkaisu siten, että jäljelle jää astetta n oleva polynomi. Silloin kertoimen a_{n+1} täytyy olla nolla (ks. yhtälö (134)), eli

$$E = -\frac{1}{n^2}$$

ja pääkvanttiluku n voi saada arvot $n = \ell + 1, \ell + 2, \dots$, kun ℓ on annettu.

Tavanomaisissa yksiköissä

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{m}{2\hbar^2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2}.$$

Vedyn energiatasot ovat siis täsmälleen samat kuin Bohrin teorian mukaan saadut. Annetulle **pääkvanttiluvun** arvolle n kulmaliikemääräkvanttiluku ℓ voi saada arvot

$$\ell \leq n - 1$$

ja m kvanttiluku $2\ell+1$ kpl arvoja kutakin ℓ arvoa kohti. Energia on riippumaton ℓ :n arvoista, joten samaan n :n arvoon kuuluvat ℓ :n arvot ovat degeneroituneita.

Energiadiagrammi					
	ℓ :n arvot				
n	0	1	2	3	deg.
4	4s (1)	4p (3)	4d (5)	4f (7)	4^2
3	3s (1)	3p (3)	3d (5)		3^2
2	2s (1)	2p (3)			2^2
1	1s (1)				1^2

Samaan energiaan kuuluvat tilat muodostavat ns. energiakuoren. Näitä ovat: (1s); (2s, 2p); (3s, 3p, 3d) jne. Energiatilan E_n degeneraatio on

$$\begin{aligned}
 f_n &= \sum_{\ell=0}^{n-1} 2\ell + 1 = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} \ell + \sum_{\ell=0}^{n-1} 1 \\
 &= 2 \frac{1}{2} (n-1+0)n + n = n^2.
 \end{aligned}$$

Tilat ovat siten n^2 -kertaisesti degeneroituneita.

16.2.2 Radiaalisen yhtälön ratkaisu

Radiaaliyhtälön

$$u'' + \left(-\frac{1}{n^2} + \frac{2}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) u = 0; \quad E = -\frac{1}{n^2}$$

ratkaisut voidaan palauttaa Laguerren assosioituihin polynomeihin sijoituksella:

$$\begin{cases} u(r) = e^{-\sqrt{-E} r} r^{\ell+1} v(r) = e^{-\frac{r}{n}} r^{\ell+1} v(r) \\ t = \frac{2r}{n} \end{cases}$$

$$\Rightarrow t \frac{d^2 v}{dt^2} + (2\ell + 2 - t) \frac{dv}{dt} + (n - \ell - 1)v = 0$$

Laguerren yhtälö oli

$$t(L_k^\alpha)'' + (\alpha + 1 - t)(L_k^\alpha)' + kL_k^\alpha = 0$$

Em. yhtälöt ovat identtiset, jos

$$\begin{cases} 2\ell + 1 = \alpha \\ n - \ell - 1 = k, \quad \text{eli } v(t) = L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(t) \end{cases}$$

Radiaalifunktiot suljetussa muodossa ovat

$$u_{n\ell}(r) = \mathcal{N}_{n\ell} r^{\ell+1} e^{-\frac{r}{n}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{n} \right),$$

missä $\mathcal{N}_{n\ell}$ on normitustekijä.

Saamme siis vedyn aaltofunktioille $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r})$ lausekkeen

$$\begin{cases} \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{n,\ell}(r) Y_m^\ell(\theta, \varphi) \\ E_{n\ell m} = E_n = -\frac{1}{n^2} \end{cases}$$

Seuraavassa laskemme vielä normitustekijän $\mathcal{N}_{n\ell}$.

(Huom. sijoitetaan $t = \frac{2r}{n}$.)

$$\begin{aligned} I &= \mathcal{N}_{n\ell}^2 \int_0^\infty r^{2\ell+2} e^{-\frac{2r}{n}} \left[L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{n} \right) \right]^2 dr \\ &= \mathcal{N}_{n\ell}^2 \left(\frac{n}{2} \right)^{2\ell+3} \int_0^\infty t^{2\ell+2} e^{-t} [L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(t)]^2 dt \\ &= \mathcal{N}_{n\ell}^2 \left(\frac{n}{2} \right)^{2\ell+3} \int_0^\infty t^{\alpha+1} e^{-t} L_k^\alpha L_k^\alpha dt, \end{aligned}$$

missä

$$\begin{aligned} \alpha &= 2\ell + 1 \\ k &= n - \ell - 1 \\ 2k + \alpha + 1 &= 2n - 2\ell - 2 + 2\ell + 1 + 1 = 2n. \end{aligned}$$

Integraalin laskemiseksi käytämme palautuskaavaa:

$$tL_k^\alpha = (2k + \alpha + 1)L_k^\alpha - (k + 1)L_{k+1}^\alpha - (k + \alpha)L_{k-1}^\alpha,$$

jolloin

$$\begin{aligned} I &= \mathcal{N}_{n\ell}^2 \left(\frac{n}{2} \right)^{2\ell+3} \left\{ (2k + \alpha + 1) \int_0^\infty t^\alpha e^{-t} [L_k^\alpha]^2 dt \right. \\ &\quad \left. - \underbrace{\int_0^\infty t^\alpha e^{-t} L_k^\alpha [(k + 1)L_{k+1}^\alpha + (k + \alpha)L_{k-1}^\alpha] dt}_{= 0} \right\} \\ &= \mathcal{N}_{n\ell}^2 \left(\frac{n}{2} \right)^{2\ell+3} 2n \frac{\Gamma(\alpha + k + 1)}{k!}. \end{aligned}$$

Sijoitetaan edeltä k :n ja α :n lausekkeet, jolloin $\alpha + k + 1 = \ell + n + 1$. Normitusintegraaliksi saadaan

$$I = \mathcal{N}_{n\ell}^2 \left(\frac{n}{2}\right)^{2\ell+3} 2n \frac{\Gamma(\ell + n + 1)}{(n - \ell - 1)!} = 1$$

$$\Rightarrow \mathcal{N}_{n\ell} = \sqrt{\frac{(n - \ell - 1)!}{\Gamma(\ell + n + 1)2n} \left(\frac{2}{n}\right)^{2\ell+3}}.$$

Alimmille tiloille saadaan lausekkeet

$$\mathcal{N}_{10} = \sqrt{\frac{1}{1 \cdot 2} \left(\frac{2}{1}\right)^3} = 2$$

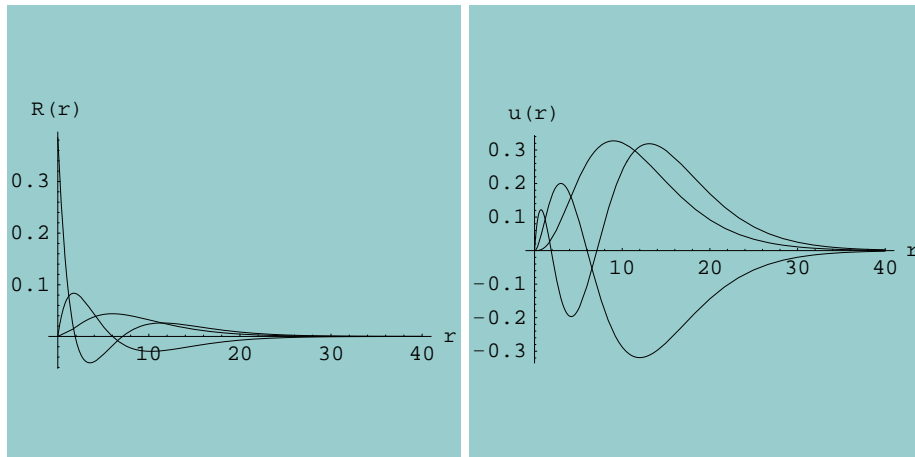
$$\mathcal{N}_{20} = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 4}} = \frac{1}{\sqrt{8}}$$

$$u_{10}(r) = 2 e^{-r} r$$

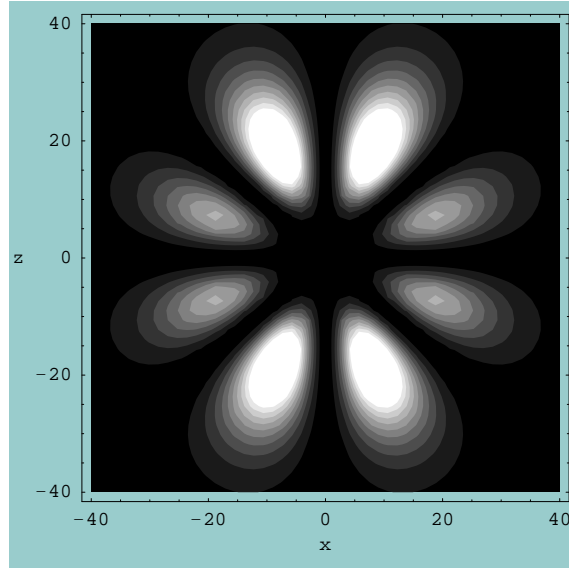
$$u_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}} e^{-\frac{r}{2}} r(2 - r)$$

$$u_{31}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{3}} r^2(6 - r)$$

jne.



Kuva 33: Vetyatomin aaltofunktiot 3s, 3p ja 3d tiloissa. Vasemmassa kuvassa on $R_{n\ell}(r)$ ja oikeassa kuvassa $u_{n\ell}(r)$.



Kuva 34: Vetyatomin todennäköisyystiheys tilassa $l = 4, m = 1$

16.3 Fotonin absorptio ja emissio

Elektronin ja ulkoisen sähkömagneettisen kentän välinen vuorovaikutus voidaan käsitellä kvanttimekaanisesti ajasta riippuvan häiriölaskun avulla, joka varsinaisesti opetetaan Kvanttimekaniikan II osassa. Tässä otetaan käyttöön lopputulos sellaisenaan ja lasketaan siitä valintasäännöt spontaanille emissiolle.

Merkitään alkutilaa ψ_i :llä ja lopputilaa ψ_f :llä ja lasketaan vain dipolioperaattorin $\hat{\mathbf{D}} = e\mathbf{r}$ aiheuttama transiitodennäköisyys.

$$W_{sp.em} = \frac{4e^2\omega_{if}^3}{3\hbar c^3} |\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2$$

$$\hbar\omega_{if} = |E_f - E_i|.$$

Matriisielementti $\langle f|\hat{\mathbf{r}}|i\rangle$ on nolasta poikkeava vain, jos kulmalii kemääräkvanttiluvun arvo muuttuu yhdellä,

$$\Delta\ell = \ell_i - \ell_f = \pm 1$$

Esimerkkinä johdetaan **dipolitransitioiden valintasääntö** $\Delta\ell = \pm 1$ käyttäen vetyatomien aaltofunktiota.

Olkoon vetyatomien alku- ja lopputilojen aaltofunktiot:

$$\psi_i = \psi_{n_i\ell_i m_i}(\mathbf{r}) = R_{n_i\ell_i} Y_{m_i}^{\ell_i} \quad (135)$$

$$\psi_f = \psi_{n_f\ell_f m_f}(\mathbf{r}) = R_{n_f\ell_f} Y_{m_f}^{\ell_f}. \quad (136)$$

Lasketaan operaattorin $z = r \cos \theta$ matriisielementti

$$\begin{aligned}
 M &= \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle \\
 &\equiv \int_0^\infty r^3 R_{n_i \ell_i} R_{n_f \ell_f} dr \underbrace{\int Y_{m_f}^{*\ell_f}(\hat{r}) \cos \theta Y_{m_i}^{\ell_i}(\hat{r}) d\Omega}_{= I}
 \end{aligned} \tag{137}$$

Legendren polynomit ratkaisevat kulmaosan:

$$Y_m^\ell(\theta, \varphi) = \mathcal{N}_{\ell m} (-1)^m e^{im\varphi} P_\ell^m(\cos \theta)$$

missä

$$\mathcal{N}_{\ell m} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}$$

Kulmaosan integraaliksi saadaan

$$\begin{aligned}
 I &= \mathcal{N}_{\ell_f m_f} \mathcal{N}_{\ell_i m_i} (-1)^{m_i+m_f} \\
 &\times \underbrace{\int_0^{2\pi} e^{i(m_i-m_f)\varphi} d\varphi}_{2\pi\delta_{m_i m_f} \Rightarrow \Delta m=0} \int_{-1}^1 dt P_{\ell_f}^{m_f}(t) P_{\ell_i}^{m_i}(t) t,
 \end{aligned}$$

kun käytetään sijoitusta $t = \cos \theta$. Integrointi kulman φ yli antaa valintasäännön $\Delta m = m_i - m_f = 0$.

Merkitään

$$\begin{aligned}
 \mathcal{N} &\equiv \mathcal{N}_{\ell_f m_f} \mathcal{N}_{\ell_i m_i} \\
 &= \frac{\sqrt{(2\ell_i+1)(2\ell_f+1)}}{4\pi} \sqrt{\frac{(\ell_i-m_i)!}{(\ell_i+m_i)!}} \sqrt{\frac{(\ell_f-m_f)!}{(\ell_f+m_f)!}}.
 \end{aligned}$$

Assosioitujen Legendren polynomien palautuskaavojen (116) ja ortogonaalisuusehdon avulla integraali I sievenee muotoon

$$\begin{aligned}
 I &= 2\pi \mathcal{N} \delta_{m_i m_f} \\
 &\times \int_{-1}^1 dt P_{\ell_f}^{m_f} \left[\frac{\ell_i+m_i}{2\ell_i+1} P_{\ell_i-1}^{m_i} + \frac{\ell_i-m_i+1}{2\ell_i+1} P_{\ell_i+1}^{m_i} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2\pi\mathcal{N}\delta_{m_i m_f} \left[\frac{\ell_i + m_i (\ell_f + m_i)!}{2\ell_i + 1 (\ell_f - m_i)!} \frac{2}{2\ell_f + 1} \delta_{\ell_f \ell_i - 1} \right. \\
&+ \left. \frac{\ell_i - m_i + 1 (\ell_f + m_i)!}{2\ell_i + 1 (\ell_f - m_i)!} \frac{2}{2\ell_f + 1} \delta_{\ell_f \ell_i + 1} \right]
\end{aligned}$$

Saamme kaksi termiä, jotka vastaavat tapauksia

$$\Delta\ell = \ell_i - \ell_f = +1 \quad \text{ja} \quad \Delta\ell = -1$$

joten dipolioperaattorin z -komponentin valintasäännöt ovat $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = 0$. Vastaavasti tarkastelemalla x :n ja y :n matriisielementtejä saadaan valintasäännöt $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$, joka osoitetaan harjoituksissa.

Matriisielementin $\langle \psi_f | \hat{\mathbf{D}} | \psi_i \rangle$ laskemiseksi tarvitsee vielä tuntea alku- ja lopputilojen radiaaliset aaltofunktiot. Vedyllä Lyman sarja vastaa siirtymistä p -tilalta perustilaan $1s$, jolloin alku- ja lopputilojen kvanttiluvut ovat

$$(n_f \ell_f m_f) = (1 \ 0 \ 0) ; \quad (n_i \ell_i m_i) = (n \ 1 \ 0)$$

Lyman sarjalle matriisielementiksi (137) saadaan (harjoitukset),

$$\begin{aligned}
M &= \langle \psi_{10} | z | \psi_{n1} \rangle \\
&= \int_0^\infty r^3 dr R_{n1}(r) R_{10}(r) \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot \frac{1}{3} \cdot 2 \\
&= \frac{16}{\sqrt{3}} n^{7/2} (n-1)^{n-5/2} (n+1)^{-n-5/2}.
\end{aligned}$$

Spontaanin emission todennäköisyydeksi tilasta $2p$ tilaan $1s$ saadaan

$$\begin{aligned}
W_{sp.em} &= \frac{4e^2 \omega_{if}^3}{3\hbar c^3} |\langle \psi_{10} | z | \psi_{n1} \rangle|^2 \\
&= \left(\frac{2}{3}\right)^8 \frac{\hbar^2 e^2}{(mc a_0)^3} \frac{1}{a_0}.
\end{aligned}$$

Edellä esitetyt valintasäännöt pitävät paikkansa myös muillekin atomeille ja molekyyille. Harvoissa kaasuissa on lisäksi nähtävissä valintasääntöjen vastaisia transiitioita, ns. kvadrupolitransiitioita, mutta niiden intensiteetti on huomattavasti heikompi.

17 Ajasta riippumaton häiriölasku (Rayleigh-Schrödinger)

Tähän mennessä käsittelemämme kvanttimekaniikan ongelmat on pystytty ratkaisemaan tarkasti. Käytännössä tämä ei useinkaan ole mahdollista, vaan meidän täytyy turvautua approksimaatioihin. Häiriölasku on menetelmä, jota voidaan soveltaa, kun ratkaistava ongelma riittävästi muistuttaa tarkan ratkaisun omaavaa problemaa. Tällaisessa tapauksessa Hamiltonin operaattori jaetaan kahteen osaan, joista toinen karakterisoi systeemiä, jonka Schrödingerin yhtälö voidaan ratkaista tarkasti, ja toinen, pienempi osa on ns. häiriö. Häiriölaskun avulla ratkeavia ongelmia on useita.

17.1 Degeneroitumaton tapaus

Oletetaan systeemin Hamiltonin operaattorin olevan muotoa

$$H = H_0 + \varepsilon H_1, \quad (138)$$

missä εH_1 on pieni häiriö ja H_0 on sellainen, että sitä vastaava Schrödingerin yhtälö voidaan ratkaista kaikille ominaistiloille

$$\begin{aligned} H_0 \psi_n^{(0)} &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} & n = 1, 2, \dots \\ \langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle &= \delta_{mn} \end{aligned}$$

Oletetaan aluksi, että H_0 :n ominaistilat ovat degeneroitumattomia.

Mikäli häiriö on vähäinen, voidaan aaltofunktiot ψ_n ja energiat E_n kehittää parametrin ε potenssisarjoiksi.

$$\begin{aligned} H \psi_n &\equiv (H_0 + \varepsilon H_1) \psi_n = E_n \psi_n \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \varepsilon \psi_n^{(1)} + \varepsilon^2 \psi_n^{(2)} + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \dots \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (139)$$

Parametrin ε kunkin potenssin kertoimien täytyy olla yhtäsuuria, jolloin kehitelmästä saadaan $E_n^{(i)}$ ja $\psi_n^{(i)}$. Lisäksi aaltofunktion kehitelmässä vaaditaan, että funktiot $\psi_n^{(i)}$ ovat ortogonaalisia funktiolle $\psi_n^{(0)}$:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1 + \varepsilon \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{=0} + \varepsilon^2 \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle}_{=0} + \dots$$

Kun aaltofunktion ja energian kehitelmät yhtälössä (139) sijoitetaan ensimmäiseen yhtälöön, saadaan seuraavat ehtoyhtälöt ε :in potensseille 0, 1 ja 2:

$$H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

$$H_0\psi_n^{(1)} + H_1\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \quad (140)$$

$$H_0\psi_n^{(2)} + H_1\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \quad (141)$$

Näistä saadaan ensimmäisen ja toisen kertaluvun häiriölaskut.

17.1.1 Ensimmäisen kertaluvun häiriölasku

Aaltofunktio ja energia

$$\begin{cases} \psi_n = \psi_n^{(0)} \\ E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} \end{cases}$$

Korjaustermi $E_n^{(1)}$ saadaan kertomalla yhtälö (140) puolittain $\psi_n^{(0)}$:llä ja laske-
malla skalaaritulo.

$$\langle \psi_n^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)},$$

koska $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$.

Toisaalta H_0 :n hermiittisyyden nojalla saamme

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle &= \langle \psi_n^{(1)} | H_0^\dagger | \psi_n^{(0)} \rangle^* \\ &= E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Ensimmäisen kertaluvun häiriölaskussa aaltofunktio ei muutu ja energiakorjaus saadaan laskemalla häiriön εH_1 odotusarvo tilassa $\psi_n^{(0)}$:

$$\begin{cases} \psi_n = \psi_n^{(0)} \\ E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \end{cases} \quad (142)$$

Parametri ε asetetaan lopuksi ykköseksi.

17.1.2 Toisen kertaluvun häiriölasku

Aaltofunktio ja energia

$$\begin{cases} \psi_n = \psi_n^{(0)} + \varepsilon \psi_n^{(1)} \\ E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + \varepsilon^2 E_n^{(2)} \end{cases}$$

Kehitetään korjausfunktio $\psi_n^{(1)}$ sarjaksi funktioiden $\psi_k^{(0)}$ mukaan.

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} C_k \psi_k^{(0)}$$

Kun termi $k = n$ jätetään pois summauksesta, niin sarjakehitelmä toteuttaa ortogonaalisuusehdon $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$.

Sijoitetaan kehitelmä yhtälöön (140),

$$H_1 \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} C_k E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_k \psi_k^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}.$$

Muodostetaan puolittain skalaaritulo kertomalla vasemmalta funktiolla $\psi_m^{(0)}$, $m \neq n$.

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + C_m E_m^{(0)} &= E_n^{(0)} C_m \\ \Rightarrow C_m &= \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

Saamme siten aaltofunktiokorjaukselle kehitelmän

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (143)$$

Havaitsemme, että alussa asetettu ortogonaalisuus ehto

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$$

on välttämätön, koska muutoin yhtälössä (143) nimittäjä häviäisi. Sama koskee korkeampia kertalukuja.

Toisen kertaluvun energiakorjaus saadaan muodostamalla skalaaritulo puolittain yhtälössä (141) funktion $\psi_n^{(0)}$ kanssa,

$$\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(2)} \rangle}_{=0} + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(2)},$$

joten

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \sum_{m \neq n} C_m \psi_m^{(0)} \rangle \\ &= \sum_{m \neq n} C_m \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_m^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \stackrel{\text{(yht. 143)}}{=} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_m^{(0)} \rangle \\
& = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},
\end{aligned}$$

missä jälleen on käytetty hermiittisyyttä $H_1^\dagger = H_1$.

Saamme siten 2. kertaluvun häiriölaskulle tuloksen, kun $\varepsilon = 1$

$$\begin{aligned}
\psi_n &= \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \\
E_n &= E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \\
&+ \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{144}
\end{aligned}$$

Kaavoista näemme, että kehitelmät suppenevat nopeasti, jos

$$|\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|.$$

17.2 Esimerkkejä

Yksidimensioisen harmonisen oskillaattorin Schrödingerin yhtälö on

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi = E \psi. \tag{145}$$

Valitaan x :n ja E :n tilalle uudet dimensiottomat muuttujat x ja λ siten, että $x \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} x$ ja $E = \lambda \frac{1}{2} \hbar \omega$. Näiden uusien dimensiottomien muuttujien avulla

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + (\lambda - x^2) \psi(x) = 0. \tag{146}$$

Energian ominaisarvo

$$\lambda_n = 2n + 1.$$

Normitetut aaltofunktiot

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(x) e^{-\frac{1}{2} x^2},$$

joten

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$$

Hermitén polynomien ominaisuuksia

1. Ortonormaalisuus

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(x)H_m(x)e^{-x^2} dx = \delta_{mn}2^n n! \sqrt{\pi}.$$

2. Palautuskaava

$$xH_n = \frac{1}{2}H_{n+1} + nH_{n-1}. \quad (147)$$

Todetaan, että

$$\begin{aligned} \psi_{n+1}(x) &= N_n e^{-\frac{1}{2}x^2} \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}} H_{n+1}(x) \\ \psi_{n-1}(x) &= N_n e^{-\frac{1}{2}x^2} \sqrt{2n} H_{n-1}(x), \end{aligned}$$

kun

$$N_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}}.$$

Palautuskaavaa (147) käyttäen saadaan

$$\begin{aligned} x \psi_n(x) &= \frac{1}{2} \sqrt{2(n+1)} \psi_{n+1}(x) + \frac{n}{\sqrt{2n}} \psi_{n-1}(x) \\ &= \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) + \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x). \end{aligned}$$

Näin on johdettu palautuskaava harmonisen oskillaattorin aaltofunktiolle. Sen avulla on helppo laskea seuraavissa esimerkeissä tarvittavia matriisielementtejä.

17.2.1 Lineaarinen häiriö; varattu värähtelijä sähkökentässä

Oletetaan, että varattu hiukkanen, jolla on varaus q ja massa m , on sidottu harmoniseen potentiaaliin (145), joka sitten sijoitetaan sähkökenttään \mathcal{E} . Klassisen sähkökentän aiheuttama potentiaalienergia on

$$H_1 = -q\mathcal{E}x.$$

Kvanttimekaniikassa x ajatellaan operaattoriksi, ja varaus sekä sähkökenttä vakioksi. Hamiltonin operaattori värähtelijälle sähkökentässä on siten

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\mathcal{E}x.$$

Täydennetään potentiaalienergian osuus neliöksi

$$\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\mathcal{E}x = \frac{1}{2}m\omega^2 \left(x - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2m\omega^2}.$$

Valitaan uudeksi muuttujaksi

$$\xi = x - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2},$$

jolloin Schrödingerin yhtälöksi saadaan

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\xi^2 \right] \phi(\xi) = E'\phi(\xi) \quad (148)$$

missä uusi energia

$$E' = E + \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}.$$

Yhtälö (148) on tuttu harmoninen oskillaattori, mutta sen energiatasot ovat siirtyneet alemmaksi sähkökentän vaikutuksesta

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}.$$

Edellä esitettiin tarkka ratkaisu ja samaan päästään häiriölaskennalla. Ajatellaan, että harmonista oskillaattoria häiritään lineaarisella häiriöllä

$$H_1 = -q\mathcal{E}x,$$

joten dimensiottomaksi Schrödingerin yhtälöksi tulee

$$\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} + (\lambda_n - x^2 + \alpha x) \psi_n(x) = 0,$$

missä

$$\alpha = 2q\mathcal{E}\sqrt{\frac{1}{\hbar m\omega^3}}$$

ja energiaominaisarvo on $E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega\lambda_n$.

Häiriön laskemiseksi tarvitaan matriisielementit

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n+1} | x | \psi_n \rangle &= \sqrt{\frac{n+1}{2}} \\ \langle \psi_{n-1} | x | \psi_n \rangle &= \sqrt{\frac{n}{2}}. \end{aligned}$$

Ensimmäisen kertaluvun korjaus energiaan häviää, koska operaattorilla x on vain ei-diagonaalisia matriisielementtejä,

$$E_n^{(1)} = 0.$$

Ensimmäisen kertaluvun korjaus aaltofunktioon on

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}.$$

Dimensiottomissa yksiköissä $H_1 = \alpha x$, joten

$$\begin{aligned} \psi_n^{(1)} &= \frac{\langle \psi_{n+1}^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{\lambda_n - \lambda_{n+1}} \psi_{n+1}^{(0)} + \frac{\langle \psi_{n-1}^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{\lambda_n - \lambda_{n-1}} \psi_{n-1}^{(0)} \\ &= \frac{\alpha}{2} \left(-\sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}^{(0)} + \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}^{(0)} \right). \end{aligned}$$

Muistetaan, että häiriintymättömälle tilalle $\lambda_n = 2n + 1$, joten $\lambda_n - \lambda_{n\pm 1} = \mp 2$

Toisen kertaluvun korjaus energiaan

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \\ &+ \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \lambda_n + \frac{1}{2} \alpha^2 \left(-\frac{n+1}{2} + \frac{n}{2} \right) \\ &= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \frac{1}{8} \alpha^2 \hbar \omega \\ &= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \end{aligned}$$

Tulos on sama kuin tarkassa ratkaisussa saatiin.

17.2.2 Neliöllinen häiriö

Olkoon häiriö muotoa

$$H_1 = \frac{1}{2} C m \omega^2 x^2.$$

Tällaisella häiriöllä on myös tarkka ratkaisu, sillä uudeksi frekvenssiksi voidaan ajatella $\omega'^2 = (1 + C)\omega^2$,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega' = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \sqrt{1 + C}.$$

Häiriökehitystä varten tarvitaan

$$x^2 \psi_n(x) = \sqrt{\frac{n+1}{2}} x \psi_{n+1}(x) + \sqrt{\frac{n}{2}} x \psi_{n-1}(x)$$

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{\frac{n+1}{2}} \left(\sqrt{\frac{n+2}{2}} \psi_{n+2}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_n(x) \right) \\
&+ \sqrt{\frac{n}{2}} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_n(x) + \sqrt{\frac{n-1}{2}} \psi_{n-2}(x) \right) \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{(n+2)(n+1)} \psi_{n+2} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \psi_n \\
&+ \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)} \psi_{n-2}.
\end{aligned}$$

Näissä kaavoissa on yläindeksi nolla jätetty pois häiriöttömän tilan aaltofunktiosta.

Matriisielementeiksi saadaan

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{n+2} | x^2 | \psi_n \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{(n+2)(n+1)} \\
\langle \psi_n | x^2 | \psi_n \rangle &= n + \frac{1}{2} \\
\langle \psi_{n-2} | x^2 | \psi_n \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)}.
\end{aligned}$$

Toisen kertaluvun korjaus energiaan on silloin

$$\begin{aligned}
E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \frac{1}{2} C \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \\
&+ \frac{C^2}{32} \hbar \omega [-(n+1)(n+2) + n(n-1)] \\
&= \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \left[1 + \frac{C}{2} - \frac{C^2}{8}\right],
\end{aligned}$$

joka on sama kuin neliöjuuren $\sqrt{1+C}$ kehittämän kolme ensimmäistä termiä.

17.2.3 Epäharmoninen häiriö

Olkoon häiriö muotoa

$$H_1 = 2\sigma x^3.$$

laaduttomissa yksiköissä. Tarvittavat matriisielementit saadaan edellä lasketuista $x^2 \psi_n$ termeistä kertomalla x :llä

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{n+3} | x^3 | \psi_n \rangle &= \sqrt{\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}} \\
\langle \psi_{n+1} | x^3 | \psi_n \rangle &= 3 \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \\
\langle \psi_{n-1} | x^3 | \psi_n \rangle &= 3 \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \\
\langle \psi_{n-3} | x^3 | \psi_n \rangle &= \sqrt{\frac{(n)(n-1)(n-2)}{8}}.
\end{aligned}$$

Toisen kertaluvun energiaksi saadaan

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{15}{4}\sigma^2(n + \frac{1}{2})^2\hbar\omega - \frac{7}{16}\sigma^2\hbar\omega$$

joten energiatasojen välinen energiaero riippuu kvanttiluvusta n

$$E_n - E_{n-1} = \hbar\omega \left(1 - \frac{15}{2}\sigma^2 n\right)$$

Uudeksi aaltofunktioksi ensimmäisessä kertaluvussa saadaan

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \psi_n + \sigma \left[-3 \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \psi_{n+1} + 3 \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \psi_{n-1} \right. \\ &\quad - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}} \psi_{n+3} \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}} \psi_{n-3} \right] \end{aligned}$$

Tarkastellaan sähkömagneettisen dipolisäteilyn absorboitumista **yksidimensionaiseen epäharmoniseen värähtelijään**. Dipolioperaattori on muotoa

$$\hat{D} = \gamma x.$$

Olkoon värähtelijä perustilassaan, jonka aaltofunktio on edellä ensimmäisen kertaluvun häiriölaskulla saatua muotoa

$$\Psi_0 = \psi_0 + \sigma \left[-\frac{3}{2\sqrt{2}}\psi_1 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_3 \right]$$

Dipolioperaattorin matriiselementeiksi saadaan seuraavat lausekkeet, kun σ :n neliölliset ja korkeammat termit jätetään huomiotta (harj.).

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{D} | \Psi_0 \rangle &= \gamma \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \langle \Psi_2 | \hat{D} | \Psi_0 \rangle &= \gamma \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \\ \langle \Psi_0 | \hat{D} | \Psi_0 \rangle &= -\gamma \frac{3}{2} \sigma \end{aligned}$$

Havaitaan, että tärkein transition on tilojen $1 \rightarrow 0$ välillä. Myös transiitio $2 \rightarrow 0$ havaitaan, mutta selvästi pienemmällä intensiteetillä. Mittauksissa havaitaan frekvenssit

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{10} &= E_1 - E_0 = \hbar\omega \left(1 - \frac{15}{2}\sigma^2\right) \\ \hbar\omega_{21} &= E_2 - E_1 = \hbar\omega \left(1 - 15\sigma^2\right) \\ \hbar\omega_{20} &= E_2 - E_0 = \hbar\omega \left(2 - \frac{45}{2}\sigma^2\right) \end{aligned}$$

Näitä ja korkeampia frekvenssejä vertaamalla voidaan epäharmonisen häiriön kytkentävakio määrätä.

17.2.4 van der Waals voima kahden vetyatomin välillä

Ajatellaan, että meillä on kaksi vetyatomia A ja B , jotka vuorovaikuttavat keskenään dipolimomenttiansa välityksellä.

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_A &= q\mathbf{r}_A \\ \mathbf{D}_B &= q\mathbf{r}_B.\end{aligned}$$

Olkoon atomien ytimien välinen \mathbf{R} etäisyys paljon suurempi kuin kunkin atomin elektronin etäisyys ytimestä \mathbf{r}_A ja \mathbf{r}_B ($\mathbf{R} \gg \mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$).

Sähköisen dipolimomentin \mathbf{D}_A aiheuttama sähköstaattinen potentiaali etäisyydellä \mathbf{R} ytimestä A on

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{D}_A \cdot \mathbf{R}}{R^3}$$

Dipolimomentti synnyttää sähkökentän

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= -\nabla_R U(\mathbf{R}) \\ &= -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} [\mathbf{r}_A - 3(\mathbf{r}_A \cdot \hat{n})\hat{n}]\end{aligned}$$

missä

$$\hat{n} = \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|}$$

Dipolin B potentiaalienergiaksi saadaan

$$\begin{aligned}W_{dd} &= -\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}_B \\ &= \frac{e^2}{R^3} [\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 3(\mathbf{r}_A \cdot \hat{n})(\mathbf{r}_B \cdot \hat{n})]\end{aligned}$$

missä

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Valitaan yksikkövektori \hat{n} z-akselin suuntaiseksi, jolloin

$$W_{dd} = \frac{e^2}{R^3} [x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B]$$

Kvanttimekaniikassa tämä tulkitaan kahden sähköisen dipolin väliseksi potentiaalienergiaoperaattoriksi.

Olkoon kahta vetyatomia ja niiden välistä vuorovaikutusta kuvaava Hamiltonin operaattori

$$H = H_{0A} + H_{0B} + W_{dd}$$

H_{0A} ja H_{0B} ovat erillisten vetyatomien A ja B Hamiltonin operaattorit.

$$(H_{0A} + H_{0B})|n\ell; n'\ell'\rangle = (E_n + E_{n'})|n\ell; n'\ell'\rangle$$

Systeemin perustila on $|1s; 1s\rangle$ ja sen energia on $2E_{1s}$.

Vetyatomien tilat $|n\ell; n'\ell'\rangle$ muodostavat häiriöttömän systeemin kantafunktiot ja termi W_{dd} aiheuttaa häiriön tähän systeemiin.

Ensimmäisen kertaluvun korjaus energiaan, kun vetyatomit ovat perustilassaan

$$E^{(1)} = \langle 1s; 1s | W_{dd} | 1s; 1s \rangle = 0,$$

sillä kaikkien koordinaattien odotusarvot perustilassa ovat nolliä, kuten esimerkiksi

$$\langle 1s; 1s | x_A | 1s; 1s \rangle = 0$$

Toisen kertaluvun korjaus energiaan

$$E^{(2)} = \sum_{n\ell; n'\ell'} \frac{|\langle n\ell; n'\ell' | W_{dd} | 1s; 1s \rangle|^2}{2E_{1s} - E_n - E_{n'}}$$

Koska

$$W_{dd} \propto \frac{1}{R^3} \Rightarrow E^{(2)} = -\frac{C}{R^6}$$

ja vakio

$$C = e^4 \sum_{n\ell; n'\ell'} \frac{|\langle n\ell; n'\ell' | x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B | 1s; 1s \rangle|^2}{-2E_{1s} + E_n + E_{n'}}$$

Koska energia Ryberg yksiköissä on

$$E_n = -\frac{1}{n^2}$$

niin energianimittäjässä termi E_{1s} dominoi ja siihen verrattuna termit E_n ja $E_{n'}$ voidaan jättää pois. Silloin summaus yli välitilojen

$$\sum_{n, \ell; n', \ell'} |\ell; n'\ell'\rangle \langle n\ell; n'\ell'| = I$$

voidaan suorittaa, koska kyseessä on täydellinen ortonormaali kanta. Tällöin laskettavaksi jää

$$C = -\frac{e^4}{2E_{1s}} \langle 1s; 1s | (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B)^2 | 1s; 1s \rangle$$

Kaikki lineaariset termit häviävät, mutta neliölliset termit

$$\langle 1s|x_A^2|1s\rangle, \langle 1s|x_B^2|1s\rangle, \dots, \langle 1s|z_B^2|1s\rangle$$

jäävät.

Kunkin matriisielementin arvo on kolmasosa matriisielementistä

$$\langle 1s|r_A^2|1s\rangle = 3a_0^2$$

sillä $r_A^2 = x_A^2 + y_A^2 + z_A^2$, joten kertoimeksi C saadaan

$$C = -\frac{e^4}{2E_{1s}} 6 \left| \langle 1s|\frac{r_A^2}{3}|1s\rangle \right|^2 = 12a_0^6 \times Ry$$

kun energia on *Rydberg* yksiköissä ja a_0 on Bohrin radan säde. Toisen kertaluvun energiakorjaukseksi saadaan silloin

$$E^{(2)} \approx -12 \frac{a_0^6}{R^6} \times Ry.$$

Tämä antaa vetyatomien välille attraktiivisen hännän, mutta lyhyillä etäisyyksillä vuorovaikutuksen täytyy olla repulsiivinen, jotta molekyylit olisivat stabiileja.

18 Raskaammat atomit ja kuorimalli

Raskaalle atomille, jonka järjestysluku on Z , on Hamiltonin operaatori muotoa

$$\begin{aligned} H &= -\sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= T + V, \end{aligned}$$

joka on niin monimutkainen, ettei Schrödingerin yhtälöä voida ratkaista tarkasti, kun Z on suuri.

18.1 Kuorimalli

Hartree-Fock-teorian avulla voidaan johtaa hyvä approksimaatio atomin tiloille. Olkoon $u(r_i)$ elektronin i tuntema keskeisvoimakenttä, jonka ydin ja muut elektronit muodostavat. Valitaan $u(r_i)$ siten, että se keskimäärin mahdollisimman tarkoin korvaa potentiaalin V .

$$u = \sum_{i=1}^Z u(r_i) \approx V = -\sum_{i=1}^Z \left(\frac{Ze^2}{r_i} - \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)$$

Silloin voimme kirjoittaa

$$\begin{aligned} H &= T + V = \underbrace{(T + u)}_{H_0} + \underbrace{(V - u)}_{H'} = H_0 + H' \\ H_0 &= \sum_{i=1}^Z \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u(r_i) \right]}_{H_0(i)} \end{aligned}$$

ja H' on pieni hairiö.

Heti, kun $u(r_i)$ on valittu, Schrödingerin yhtälö

$$H_0\psi = E\psi \tag{149}$$

voidaan ratkaista ja saamme energiat E ja aaltofunktiot ψ . Hamiltonin operaattori H_0 johtaa ns. riippumattomien hiukkasten malliin. Yhtälön ratkaisu saadaan erottamalla muuttujat $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z$.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_Z(\mathbf{r}_Z)$$

Sijoitetaan yrite Schrödingerin yhtälöön (149) ja jaetaan puolittain ψ :llä.

$$E = \frac{H_0\psi}{\psi}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\psi} [H_0(1) + \dots + H_0(Z)] \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_Z(\mathbf{r}_Z) \\
&= \underbrace{\frac{1}{\varphi_1(\mathbf{r}_1)} H_0(1) \varphi_1(\mathbf{r}_1)}_{\varepsilon_1} + \underbrace{\frac{1}{\varphi_2(\mathbf{r}_2)} H_0(2) \varphi_2(\mathbf{r}_2)}_{\varepsilon_2} + \dots \\
&+ \underbrace{\frac{1}{\varphi_Z(\mathbf{r}_Z)} H_0(Z) \varphi_Z(\mathbf{r}_Z)}_{\varepsilon_Z} \\
&= E = \text{vakio}
\end{aligned}$$

Vasemmalla kunkin termin on oltava vakio ja lisäksi

$$E = \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i.$$

Saamme täten yhtälöt

$$H_0(i) \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i), \quad (i = 1, 2, \dots, Z)$$

jotka ovat toisistaan riippumattomia ja tuttua muotoa

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + u(r) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

Tämän yhtälön ratkaisut ovat

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_m^\ell(\Omega)$$

Saamme karkean approksimaation, mikäli oletamme, että

$$u(r) \approx -\frac{Z_{\text{eff}}^{(\ell)} e^2}{4\pi\epsilon_0 r}; \quad \varepsilon_{nl} = -\frac{Z_{\text{eff}}^{(\ell)}}{n^2} E_0$$

missä E_0 on vetyatomin perustilan energia (1Ry). Potentiaali on likimain Coulombin potentiaali, jonka olemme jo vetyatomin yhteydessä ratkaisseet. Tosin e^2 on kaikkialla korvattava $Z_{\text{eff}}^{(\ell)} e^2$:lla.

Koko atomin tilat saadaan asettamalla kukin elektroni johonkin tiloista nlm . Tässä yhteydessä on otettava huomioon Paulin kieltoääntö, joka mukaan kunkin kvanttitilaan nlm voidaan panna kaksi elektronia: toisella spin ylös ja toisella alas. Alimmat tilat saadaan sijoittamalla elektronit sopusoinnussa kieltoääntönsä kanssa mahdollisimman alhaisiin yksihiukkastiloihin. Kullekin alikuorelle nl mahtuu $2(2\ell+1)$ kappaletta elektroneja ja täsmälleen vedyn tyyppisessä kentässä $2n^2$ johtuen ℓ -tilojen degeneraatiosta. Atomeja, joilla on täydet kuoret kutsutaan jakokaasuiksi.

Tasojärjestys Coulombin kentässä

$\frac{3s}{(2)}$	$\frac{3p}{(6)}$	$\frac{3d}{(10)}$	28
$\frac{2s}{(2)}$	$\frac{2p}{(6)}$		10 Ne
$\frac{1s}{(2)}$			2 He

Vain He ja Ne saadaan oikein.

18.1.1 Jalokaasut efektiivisen varauksen kentässä

Efektiivinen potentiaali U_{HF} voidaan laskea iteroimalla ns Hartree-Fock-yhtälöitä, joissa efektiivinen potentiaali riippuu yksihiukkasaaltofunktioista. Saatu potentiaali U_{HF} ei siis riipu pelkästään hiukkasten paikasta, mutta likimäärin sitä voidaan kuvata ns. varjostetulla Coulombin kentällä, jossa ytimen efektiivinen varaus riippuu kvanttiluvusta ℓ .

$$U_{\text{HF}} \approx \frac{Z_{\text{eff}}^{(\ell)} e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Efektiivinen varaus voidaan laskea kullekin tilalle ℓ silloin, kun kaikki alemmat tilat on miehitetty.

Tuloksena saadaan korjauksia alkuaineiden kuorirakenteeseen. Tila $3d$ siirtyy samalle kuorelle $4s$ ja $4p$ -tilojen kanssa.

$\frac{4s}{(2)}$	$\frac{4p}{(6)}$	$\frac{3d}{(10)}$	36 Kr
$\frac{3s}{(2)}$	$\frac{3p}{(6)}$		18 Ar
$\frac{2s}{(2)}$	$\frac{2p}{(6)}$		10 Ne
$\frac{1s}{(2)}$			2 He

Hartree-Fock potentiaali poikkeaa Coulombin potentiaalista merkittävästi, kun varaus on suuri johtuen siitä, että lähellä ydintä olevat elektronit varjostavat ytimen varauksen kauempana olevilta elektroneilta. Alimmat s -elektronit ”näkevät” miltei koko ytimen varauksen $+Ze$, kun taas kaukana olevat elektronit ”näkevät” vain yhden ionivarauksen $+e$. Tämän vuoksi tilat $3s$ ja $3p$ muodostavat kuoren $3d$:n siirtyessä seuraavalle kuorelle $4s$ $4p$ $3d$, ja saamme kolmanneksi jalokaasuksi Argonin.

Atomien viritystilat saadaan siirtämällä yksi tai useampia elektroneja korkeampiin yksihiukkastiloihin. Monihiukkasaaltofunktiot ovat Slater-determinantteja

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z; \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{\sigma}_Z)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(Z) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(Z) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_Z(1) & \varphi_Z(2) & \cdots & \varphi_Z(Z) \end{vmatrix}$$

Nämä muodostavat ortonormaalisen järjestelmän monihiukkasavaruudessa.

18.2 Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä

Hyvä lähde verkossa on <http://www.webelements.com/>.

Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä voidaan yksityiskohdissaan selittää edellä kuvatun Hartree-Fock-menetelmän avulla. Tämän mallin yksityiskohtinen läpivienti vaatii kuitenkin monimutkaisia numeerisia laskuja. Päätulokset on esitetty liitteenä olevassa taulukossa, josta näkee alikuorien täyttymisjärjestyksen s, p, d, f, g jne. Järjestys määräytyy Paulin kieltoäännön ja Hartree-Fock-potentiaalin $U_{\text{HF}}(r) \approx$ varjostettu Coulombin potentiaali) antaman yksihiukkaspektrin yhteisvaikutuksena.

Jalokaasut:

He₂, Ne₁₀, Ar₁₈, Kr₃₆, Xe₅₄, Rn₈₆

Alkuaineet, joilla on vain täysiä alikuoria $n\ell$ kutsutaan jalokaasuiksi. Jalokaasujen elektronitiheysjakautuma on pallosymmetrinen. Atomin kulmaliikemäärä L , spinliikemäärä S ja kokonaiskulmaliikemäärä J häviävät ts. $L = S = J = 0$

Jalokaasujen perusominaisuudet:

1. Perustilan konfiguraatio $^{2S+1}L_J = ^1S_0$; ei valenssielektroneja.
2. Ionisaatioenergia on suuri.
3. Alimmat viritystilat sijaitsevat korkealla perustilan yläpuolella.
4. Jalokaasut eivät muodosta pysyviä kemiallisia yhdisteitä, ja esiintyvät aina yksiatomisina.

Alkalimetallit:

Li₃, Na₁₁, K₁₉, Rb₃₇, Cs₅₅, Fr₈₇

Perusominaisuudet:

1. Perustilan konfiguraatio $^2S_{1/2}$: yksi valenssielektroni S -kuorella.
2. Ionisaatioenergia on pieni.
3. Alimmat viritystilat ovat suhteellisen lähellä perustilaa.
4. Alkalimetallit luovuttavat ylimääräisen elektroninsa helposti, ja ovat kemiallisesti aktiivisia.

Halogeenit:

F₉, Cl₁₇, Br₃₅, I₅₃, At₈₅

Perusominaisuudet:

1. Perustilan konfiguraatio $^2P_{3/2}$ ts. *P*-kuorella on yhden elektronin vajuus eli aukko. Aukkoa voidaan usein käsitellä kuin valenssielektronia.
2. Ionisaatioenergia on suuri.
3. Halogenit vastaanottavat mielellään yhden elektronin, jolloin ne saavat jalkaasukonfiguraation. Tästä syystä yhdisteet alkalimetallien kanssa ovat lujia esim. NaCl, LiF jne. HF, HCl jne.

Muut alkuaineet:

- Useita valenssielektroneja.
- Ionisaatioenergia pieni.
- Lähellä perustilaa useita valenssielektronikonfiguraatioita.
- Voivat muodostaa paljon ja erilaisia kemiallisia yhdisteitä (esim. hiili).