

Kvanttimekaniikan polkuintegraalimuotoilu

Henri Nurminen ja Tapio T. Rantala
7.9.2009

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Peruskäsitteet ja postulaatit	2
2.1	Klassisen mekaniikan käsitteitä	2
2.2	Todennäköisyysamplitudi	2
2.3	Kvanttimekaniikan postulaatit	3
3	Postulaattien selityksiä ja välittömiä seurauksia	4
3.1	Todennäköisyyksien laskemisen perusteet	4
3.2	Epätarkkuusperiaate	4
3.3	Aalto–hiukkasdualismi	5
3.4	Klassinen mekaniikka	5
4	Polkuintegraalien matematiikan perusteita	6
4.1	Polkuintegraali	6
4.2	Peräkkäiset tapahtumat	6
5	Aaltofunktio	7
5.1	Paikan aaltofunktio	7
5.2	Liikemäärän aaltofunktio	7
6	Operaattorit	8
6.1	Paikkaa vastaava operaattori	9
6.2	Liikemäärää vastaava operaattori	9
6.3	Muut operaattorit	10
6.4	Operaattorien kommutointisäännöistä	10
7	Schrödingerin yhtälö	11
7.1	Vapaan hiukkasen Schrödingerin yhtälön johtaminen	11
7.2	Aikariippumaton aaltofunktio	12
8	Statistisen mekaniikan perusteista	13
8.1	Peruskäsitteitä	13
8.2	Tiheysmatriisi	14
8.3	Imaginäärinen aika	14

1 Johdanto

1900-luvun alussa eräitten kokeellisten tulosten oli havaittu olevan ristiriidassa täydellisenä pidetyn, Newtonin lakeihin ja Maxwellin yhtälöihin perustuvan klassisen fysiikan kanssa. Ilmiöitten selittämiseksi kehitettiin uusi teoria, kvanttimekaniikka, josta klassinen mekaniikka seuraa makroskooppisissa tapauksissa rajatapauksena.

Kvanttimekaniikka perustuu oletukseen aineen ja aaltojen aalto–hiukkassuaalisesta luonteesta. Hiukkasista koostuvaan aineeseen liittyy siis jonkinlainen aalto ja aallot ovat jakautuneet hiukkasmaisiksi paketeiksi eli kvantittuneet. Tämän oletuksen ja klassisen kokonaisenergiafunktion eli Hamiltonin funktion avulla voidaan perustella Schrödingerin differentiaaliyhtälö, joka on Schrödingerin kvanttimekaniikan lähtökohta.

Richard Feynman julkaisi 1948 vaihtoehtoisen kvanttimekaniikan teorian, jota kutsutaan polkuintegraalimuotoiluksi ja josta Schrödingerin muotoilu on suora seuraus. Schrödingerin muotoilu on lähinnä laajennus Hamiltonin klassiseen mekaniikkaan, kun taas polkuintegraalimuotoilun ilmeisin yhteys klassiseen mekaniikkaan on Lagrangen mekaniikka ja polun käsitteeseen perustuva pienimmän vaikutuksen periaate. Polkuintegraalimuotoilu ei läheskään kaikissa tapauksissa helpota käytännön laskentatyötä mutta se johdetaan mahdollisimman alkeellisista ja intuitiivisista postulaateista, jotka ikään kuin selittävät hyvin matemaattisen Schrödingerin muotoilun postulaatit. [1]

2 Peruskäsitteet ja postulaatit

2.1 Klassisen mekaniikan käsitteitä

Oletaan aika t sekä hiukkasen klassiset, epärelativistiset suureet paikka x , nopeus $\dot{x}$, liikemäärä p , liike-energia T ja kiihtyvyys $\ddot{x}$ tunnetuiksi käsitteiksi. Olkoon voima $\mathbf{F}$ suure, joka ilmaisee hiukkasten tai kappaleitten välisen liiketilaa muuttavan vuorovaikutuksen suunnan ja suuruuden. Tarkastellaan konfiguraatioavaruutta, jonka voimakentälle voidaan määritellä potentiaalienergiafunktio $V(x)$. Tällöin hiukkaselle voidaan määritellä klassinen Lagrangen funktio $L = T - V$.

Kutsutaan hiukkasen ajanhetkien t_1 ja t_2 välillä kulkemaksi poluksi sitä funktiota $x(t)$, joka kullakin aikavälillä ajanhetkellä palauttaa hiukkasen sijainnin avaruudessa. Kutsutaan polun vaikutusfunktionaaliksi (action) lauseketta

$$S[x(t)] = \int_{t_1}^{t_2} L(x(t), \dot{x}(t), t) dt.$$

Funktionaali on kuvaus funktioavaruudesta reaali- tai kompleksilukujoukkoon.

2.2 Todennäköisyysamplitudi

Oletetaan klassinen todennäköisyyskäsite tunnetuksi. Olkoon jonkin tapahtuman todennäköisyysamplitudi eli kerneli K kompleksiluku, jonka itseisarvon neliö on tapahtuman todennäköisyys. Merkittäkään todennäköisyyttä, että hiukkanen siirtyy avaruuden pisteestä a pisteeseen b , $P(b, a)$ ja vastavaa amplitudia $K(b, a)$. Tällöin siis

$$P(b, a) = |K(b, a)|^2 = K^*(b, a)K(b, a), \quad (1)$$

missä K^* on amplitudin kompleksikonjugaatti.

Tarkastellaan tapahtumaa, jonka toteutumiselle on vaihtoehtoja, joiden toteutumisesta voidaan ennustaa vain todennäköisyyksillä. Tällöin vaihtoehdot voivat olla poissulkevia tai interferoivia [2]. Jos vaihtoehdot ovat poissulkevista, niistä toteutuu täsmälleen yksi, joten tapahtuman kokonaistodennäköisyys saadaan klassisen todennäköisyyden laskusääntöjen mukaan summaamalla vaihtoehtojen todennäköisyydet:

$$P = \sum_i |\phi_i|^2, \quad (2)$$

missä ϕ_i on i :nnen vaihtoehdon amplitudi.

Interferoivien vaihtoehtojen tapauksessa useampi vaihtoehto saattaa toteutua yhtäaikaaisesti ja tapahtuman todennäköisyysamplitudi muodostuu sen toteuttavien polkujen todennäköisyysamplitudien summana. Näin ollen

$$P = \left| \sum_i \phi_i \right|^2. \quad (3)$$

2.3 Kvanttimekaniikan postulaatit

Hiukkasen kulkema polku ei ole tarkasti määrätty, vaan liikkeen ajatellaan hajaantuvan kaikille reunaehtojen mahdollistamille poluille.

Postulaatti 1 (Dynamiikan epätarkkuus)

Hiukkasen kulkee lähtöpisteestään päätepisteeseen kaikkien mahdollisten polkujen kautta.

Myös hiukkasen päätepiste on epätarkka, ja hiukkasen havaitsemisen todennäköisyysamplitudia kussakin pisteessä kuvaavaa funktiota kutsutaan hiukkasen aaltofunktioksi. Kokeellisesti on havaittu, että kussakin pisteessä kaikkien mahdollisten pisteeseen päättyvien polkujen amplitudit interferoivat.

Postulaatti 2 (Aaltofunktio)

Hiukkasen päätepisteen todennäköisyysamplitudi on kaikkien mahdollisten polkujen amplitudien summa.

Lisäksi on postuloitava kunkin polun todennäköisyysamplitudi.

Postulaatti 3 (Aalto–hiukkasluonne)

Hiukkasen polun $x(t)$ todennäköisyysamplitudi on suoraan verrannollinen suureeseen $e^{(i/\hbar)S[x(t)]}$,

missä $S[x(t)]$ on polun klassinen vaikutusintegraali ja $\hbar$ luonnonvakio, jota kutsuttakoon redusoiduksi Planckin vakioksi ja jonka arvo on noin $6,582 \times 10^{-16} \text{eVs}$. [2]

Klassinen Newtonin III laki pätee sinänsä.

Postulaatti 4 (Voiman ja vastavoiman laki)

Monen kappaleen systeemissä kappaleen A kohdistamassa kappaleeseen B voiman kappale B kohdistaa kappaleeseen A samansuuruisen mutta vastakkais-suuntaisen voiman.

3 Postulaattien selityksiä ja välittömiä seurauksia

3.1 Todennäköisyyksien laskemisen perusteet

Hiukkanen siis jakautuu kaikille mahdollisille avaruuden poluille, ja lausekkeen $e^{(i/\hbar)S[x(t)]}$ arvo kuvaa hiukkasen lokalisoitumista kyseessä olevalle polulle. Jonkin tapahtuman kokonaistodennäköisyyttä kuvaava amplitudi saadaan postulaattien 2 ja 3 mukaisesti summaamalla tai integroimalla tätä suuretta kaikkien mahdollisten kyseessä olevan tapahtuman toteutumiseen johtavien avaruuden polkujen yli. Huomattakoon, että erilaiset reunaehdot, esimerkiksi havaitsijan tekemät mittaukset, saattavat rajoittaa mahdollisten polkujen joukkoa. Siis

$$P(b, a) = |K(b, a)|^2 = \left| \sum_{\text{mahd. polut}} (C \cdot e^{(i/\hbar)S[x(t)]}) \right|^2. \quad (4)$$

Luku C on dimensioton ja fysikaalisesti merkityksetön vakio, joka on määrittävä siten, että kokonaistodennäköisyydeksi saadaan yksi. [2]

3.2 Epätarkkuusperiaate

Koska hiukkasen liikettä voidaan kuvata vain todennäköisyyksin, ainakin tietoon hiukkasen paikasta tai nopeudesta on sisällyttävä tietty epävarmuus. Jos siis esimerkiksi hiukkasen paikka on mahdollista tietää tarkasti, niin koska tulevaa paikkaa ei voida tietää tarkasti, ei hiukkasen nopeutta voida tietää tarkasti. Jos toisaalta voidaan tietää hiukkasen nopeus, on paikan vastaavasti oltava epätarkka, sillä tuleva paikka on epätarkka.

Tämä on yksi muotoilu epätarkkuusperiaatteelle, ja vastaava voidaan johtaa myös eräille muille suurepareille. Epätarkkuus on mitattavan systeemin ominaisuus, eli systeemillä ei ole tarkkaa paikkaa ja liikemäärää olemassa samanaikaisesti. Epätarkkuus ei tässä siis tarkoita mittauslaitteitten tai -menetelmien epävarmuutta eikä riipu siitä, saako jokin havaitsija informaatiota tietoonsa. Sen sijaan epätarkkuus on mitattavan systeemin ominaisuus, eli systeemillä ei ole tarkkaa paikkaa ja liikemäärää olemassa samanaikaisesti. Kvanttimekaniikassa vain jakaumat ovat deterministisiä; yksittäisten hiukkasten tasolla epätarkkuus ja satunnaisuus vaikuttavat olevan syvällisiä luonnon toiminnan periaatteita.

3.3 Aalto–hiukkasdualismi

Kvanttimekaniikan kuva liikkeestä voidaan tulkita myös siten, että kaikilla fysikaalisilla olioilla on sekä klassisen hiukkasen että aallon ominaisuuksia. Amplitudi $Ce^{(i/\hbar)S}$ on kompleksinen aaltofunktio, jonka vaihe riippuu polun vaikutusintegraalista. ”Aalto” ”etenee” yhden aallonpituuden, kun vaikutusintegraalin arvo muuttuu Planckin vakion $\hbar = 2\pi\hbar$ verran. Voidaan osoittaa [2], että kaukana lähtöpisteestä ”aallon” aallonpituus lähestyy niin sanotun de Broglien aallonpituuden arvoa

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (5)$$

missä p on hiukkasen liikemäärä.

Aineaallolla on monia klassisen aallon ominaisuuksia. Polkuintegraalimuotoiluun kuuluu esimerkiksi aineaaltojen Huygensin periaate [1], sillä kaikkien mahdollisten polkujen huomioimisesta seuraa, että jokaisesta pisteestä lähtee kaikkiin suuntiin etenevä ”aaltorintama”. Kussakin pisteessä kokonaisamplitudi saadaan kaikkien pisteeseen saapuvien aineaaltojen amplitudien algebrallisena summana, ja klassisen aallon ”intensiteettiä” vastaava todennäköisyys riippuu kokonaisamplitudin neliöstä. Tämä analogia oikeuttaa suureen K nimen todennäköisyysamplitudi.

3.4 Klassinen mekaniikka

Kvanttimekaniikan tuottamaa tarkkuutta edellytetään yleensä lähinnä hiukastason ilmiöitten tutkimuksessa. Koska luonnonlakien on kuitenkin pädetävä yleisesti, on kvanttimekaniikan ollakseen mielekäs tuotettava myös makroskooppisille systeemeille oikeita, klassista mekaniikkaa vastaavia tuloksia.

Tulkitaan kappaleen makroskooppisuus siten, että polkujen vaikutusten S arvot ovat hyvin suuria Planckin vakioon nähden, jolloin aaltofunktion arvo oskilloi voimakkaasti vaikutuksen arvon muuttuessa. Näin ollen kaikkien polkujen yli summattaessa polkujen amplitudien arvot kumoavat keskimäärin toisensa kaikkialla paitsi alueella, jossa vaikutus on stationäärinen eli riippumaton pienistä polun muutoksista. Kappaleen liike keskittyy siis tämän polun ympäristöön. [2]

Kun $\hbar \rightarrow 0$, liike tapahtuu täsmälleen yhtä, stationäärisen vaikutuksen polkua pitkin. Stationäärisen vaikutuksen polun etsimistä kutsutaan klassisessa mekaniikassa pienimmän vaikutuksen periaatteeksi, ja se on ekvivalentti Newtonin I ja II lain kanssa [3]. Kun siis puhtaasti kvanttimekaaninen luonnonvakio, Planckin vakio, lähestyy nollaa, kvanttimekaniikan postulaattien tuottamat tulokset lähestyvät klassisen mekaniikan postulaattien tuottamia, ja approksimaatio on hyvä makroskooppisille systeemeille.

4 Polkuintegraalien matematiikan perusteita

4.1 Polkuintegraali

Käytännössä mahdollisia polkuja on kahden tilan välillä yleensä ääretön määrä, jolloin summaamisen sijaan käytetään niin sanottua polkuintegraalia, joka on funktionaali-integraali.

Tutkitaan todennäköisyysamplitudia hiukkasen siirtymiselle paikasta a paikkaan b ajanhetkien t_a ja t_b välillä. Polkuintegraali voidaan laskea jakamalla aikaväli N :än tasapitkään osaväliin ja integroimalla paikan suhteen avaruuden yli jokaisella aikavälin jaon hetkellä. Tarkka arvo saadaan, kun aikavälin jaon tiheys lähestyy ääretöntä. Kun siis merkitään yhden aikavälin jakovälin pituutta ϵ ja polun pistettä aikavälin jaon i :nnessä pisteessä x_i , voidaan todennäköisyysamplitudi lausua

$$K(b, a) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} A^{-N} \iint \dots \int e^{(i/\hbar)S[x(t)]} dx_1 dx_2 \dots dx_{N-1}, \quad (6)$$

missä A on normalisointitekijä, jonka arvoksi voidaan [2] osoittaa

$$A = \sqrt{\frac{2\pi i \hbar \epsilon}{m}}.$$

Polkuintegraali lyhennetään yleensä merkinnällä

$$K(b, a) = \int_a^b e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \mathcal{D}x(t). \quad (7)$$

[2]

4.2 Peräkkäiset tapahtumat

Hyvin pienen aikavälin tapahtumien todennäköisyyksien laskeminen ainakin approksimatiivisesti on usein suhteellisen yksintertaista. On siis käytännöllistä jakaa polku osaväleihin, joille todennäköisyydet lasketaan, ja johtaa sääntö osavälien todennäköisyyksien yhdistämiselle.

Liikkuessaan avaruuden pisteestä a pisteeseen b hiukkasen kulkee polun, jonka vaikutus on $S[b, a]$. Integraalin additiivisuuden vuoksi vuoksi vaikutus voidaan lausua mielivaltaisen polun pisteen x_c avulla

$$S[b, a] = S[b, x_c] + S[x_c, a]. \quad (8)$$

Potenssin laskusääntöjen nojalla tapahtuman todennäköisyysamplitudi voidaan näin ollen lausua

$$K(b, a) = \int K(b, x_c) K(x_c, a) dx_c. \quad (9)$$

Selvästi peräkkäisten tapahtumien kertomissääntö yleistyy myös mielivaltaiselle määrälle osavälejä. [2]

5 Aaltofunktio

Schrödingerin aaltoyhtälössä esiintyy suure aaltofunktio ψ . Aaltofunktio vastaa todennäköisyysamplitudia mutta ei ota kantaa liikkeen alkupisteeseen vaan kuvaa todennäköisyysamplitudia vain sille, että hiukkanen saapuu tiettyyn pisteeseen tietyllä ajanhetkellä. Käsite on käyttökelpoinen peräkkäisten tapahtumien kertomissäännön vuoksi, sillä kun osataan lausua hiukkasen aaltofunktio pisteen x_1 funktiona niin aaltofunktio seuraavassa pisteessä on

$$\psi(x_2, t_2) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x_2, t_2; x_1, t_1) \psi(x_1, t_1) dx_1. \quad (10)$$

[1]

5.1 Paikan aaltofunktio

Vapaan hiukkasen amplitudille siirtyä pisteestä y pisteeseen x ajassa t voidaan yhtälön (7) nojalla johtaa [2] lauseke

$$K(x, t; y, 0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}} \exp\left(\frac{im(x-y)^2}{2\hbar t}\right). \quad (11)$$

Näin ollen aaltofunktion yleinen paikkaesitys on peräkkäisten tapahtumien kertomissäännön nojalla

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{im(x-y)^2}{2\hbar t}\right) \psi(y, 0) dy. \quad (12)$$

5.2 Liikemäärän aaltofunktio

Vaikka hiukkasen sijaintia mittaamalla voidaan aina päätellä sen liikemäärä, on käytännöllistä johtaa vastaava todennäköisyysamplitudin lauseke myös liikemäärälle.

Tarkastellaan vapaata hiukkasta, joka lähtee liikkeelle pisteestä y hetkellä $t_0 = 0$. Alkuhetkellä hiukkasen aaltofunktion paikkaesitys on $\psi(y, 0)$. Laskemalla amplitudi sille, että hiukkanen on hetkellä T pisteessä x , saadaan amplitudi sille, että hiukkasen liikemäärä on $p = mx/T$. Paikan amplitudi

on peräkkäisten tapahtumien kertomissäännön nojalla

$$\begin{aligned}
\psi(x, T) &= \int_{-\infty}^{\infty} K(x, T; y, 0) \psi(y, 0) dy \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar T}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{im(x-y)^2}{2\hbar T}\right) \psi(y, 0) dy \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar T}} \exp\left(\frac{imx^2}{2\hbar T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{imy^2}{2\hbar T} - \frac{imxy}{\hbar T}\right) \psi(y, 0) dy \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar T}} \exp\left(\frac{imx^2}{2\hbar T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{imy^2}{2\hbar T} - \frac{ipy}{\hbar}\right) \psi(y, 0) dy.
\end{aligned} \tag{13}$$

Koska $y \rightarrow \pm\infty \Rightarrow \psi(y, 0) \rightarrow 0$, suuret y :n arvot eivät vaikuta integraalin arvoon. Näin ollen kun $T \rightarrow \infty$, saadaan todennäköisyydeksi sille, että n -ulotteisessa konfiguraatioavaruudessa olevan vapaan hiukkasen liikemäärä on pienen toleranssin $d^n \mathbf{p}$ sisällä arvosta $\mathbf{p}$, näin ollen

$$P(\mathbf{p}, t) d^n \mathbf{p} = \frac{d^n \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^n} \left| \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right) \psi(\mathbf{r}, t) d^n \mathbf{r} \right|^2. \tag{14}$$

Lausekkeen osa $\psi(\mathbf{r}, t)$ voidaan tulkita amplitudiksi sille, että hiukkanen on pisteessä $\mathbf{r}$ hetkellä t , ja lauseke $\exp(-(i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})$ kuvaa amplitudia sille, että pisteessä $\mathbf{r}$ olevan hiukkasen liikemäärä on $\mathbf{p}$. [2]

6 Operaattorit

Operaattori on kuvaus funktioavaruudesta funktioavaruuteen. Kutsutaan suuretta Ω vastaavan operaattorin paikkaesitykseksi sellaista operaattoria Ω , että suureen mittaustuloksen odotusarvo on

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \Omega \psi(x) dx, \tag{15}$$

missä ψ^* on aaltofunktion kompleksikonjugaatti. Vastaavasti operaattoreilla on liikemääräesitykset, joille pätee

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) \Omega \phi(p) dp. \tag{16}$$

Schrödingerin muotoilussa postuloidaan kutakin havaittavaa fysikaalista suuretta vastaavat operaattorit. Johdetaan eräitä suureita vastaavat operaattorit polkuintegraalimuotoilun postulaattien nojalla.

6.1 Paikkaa vastaava operaattori

Tarkastellaan yksinkertaisuuden vuoksi yksiulotteista avaruutta, jossa hiukkasella on paikka x ja liikemäärä p . Hiukkasen paikan odotusarvo on

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi^*(x) \psi(x) dx. \quad (17)$$

Paikkaa vastaavan operaattorin paikkaesitys on siis

$$\hat{x} = x. \quad (18)$$

6.2 Liikemäärää vastaava operaattori

Hiukkasen liikemäärän odotusarvo $\langle p \rangle$ on

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p P(p) dp = \int_{-\infty}^{\infty} p |\phi(p)|^2 dp = \int_{-\infty}^{\infty} p \phi^*(p) \phi(p) dp, \quad (19)$$

Näin ollen yhtälön 14 nojalla

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int p \left(\int e^{\frac{i}{\hbar} p x} \psi^*(x) dx \right) \left(\int e^{-\frac{i}{\hbar} p x'} \psi(x') dx' \right) \frac{dp}{2\pi\hbar} \\ &= \iiint \psi^*(x) \frac{p}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} p(x-x')} \psi(x') dx' dx dp \\ &= \iint \left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \frac{-1}{2\pi i} e^{\frac{i}{\hbar} p(x-x')} \psi(x') \right. \\ &\quad \left. - \int \psi^*(x) \frac{-1}{2\pi i} e^{\frac{i}{\hbar} p(x-x')} \frac{d\psi}{dx'}(x') dx' \right) dx dp \\ &= \iint \psi^*(x) \frac{1}{2\pi i} \left(\int e^{\frac{i}{\hbar} p(x-x')} dp \right) \frac{d\psi}{dx'}(x') dx' dx, \end{aligned} \quad (20)$$

sillä $y \rightarrow \pm\infty \Rightarrow \psi(y) \rightarrow 0$, jotta todennäköisyystulkinta olisi mielekäs. Diracin delta-funktio voidaan lausua

$$\delta(y) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i k y} dy$$

[4], joten

$$\langle p \rangle = \iint \psi^*(x) \frac{1}{2\pi i} \delta\left(-\frac{x-x'}{2\pi\hbar}\right) \frac{d\psi}{dx'}(x') dx' dx, \quad (21)$$

ja koska

$$\delta(ay) = \frac{1}{|a|} \delta(y)$$

[4], niin

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \iint \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \delta(x - x') \frac{d\psi}{dx'}(x') dx' dx \\ &= \int \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx}(x) dx. \end{aligned} \quad (22)$$

Liikemäärää vastaavan operaattorin paikkaesitys on siis

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} = -i\hbar \frac{d}{dx}. \quad (23)$$

[2]

6.3 Muut operaattorit

Paikka ja liikemäärä riittävät määrittelemään useimmat havaittavat fysikaaliset suureet, joten myös useimpia suureita vastaavat operaattorit voidaan johtaa paikan ja liikemäärän operaattorien avulla. Esimerkiksi mekaanista kokonaisenergiaa vastaavan operaattorin eli Hamiltonin operaattorin paikkaesitys:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\widehat{pp}}{2m} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V. \quad (24)$$

Potentiaalienergia riippuu vain paikasta, joten sitä vastaavan operaattorin paikkaesitys tarkoittaa kertomista potentiaalienergian arvolla.

6.4 Operaattorien kommutointisäännöistä

Epätarkkuusperiaatteen käsittelyn yhteydessä mainittiin suureparit, joiden suureilla ei voi olla tarkkaa arvoa samanaikaisesti. Tällaisten parien tunnistamiseen voidaan perustella sääntö: samanaikaisesti esiintyviä suureita vastaavien operaattorien on kommutoitava, koska sillä, kumpi suure mitataan tai lasketaan ensin, ei voi olla vaikutusta havaittaviin arvoihin. Vastaavasti muiden suureparien operaattorit eivät voi kommutoida. [2]

Olkoon operaattorien A ja B kommutaattori operaattori

$$[A, B] = AB - BA.$$

Operaattorit siis kommutoivat, jos ja vain jos niiden kommutaattori on nollaoperaattori.

Osoitetaan, että paikkaa ja liikemäärää vastaavat operaattorit eivät kommutoi. Tarkastellaan yksiulotteista avaruutta. Merkitään paikkaa vastaavaa operaattoria $\hat{x}$. Se tarkoittaa selvästi vain kertomista paikan arvolla x . Tällöin, kun f on mielivaltainen derivoituva funktio:

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}]f &= \hat{x}\hat{p}f - \hat{p}\hat{x}f \\ &= x(-i\hbar)\frac{d}{dx}f - (-i\hbar)\frac{d}{dx}(xf) \\ &= -i\hbar\left(x\frac{d}{dx}f - f - x\frac{d}{dx}f\right) \\ &= i\hbar f \neq 0f. \end{aligned} \tag{25}$$

Paikkaa ja liikemäärää vastaavat operaattorit eivät siis kommutoi.

7 Schrödingerin yhtälö

Kvanttimekaniikan Schrödingerin muotoilussa postuloidaan aaltofunktion määräävä Schrödingerin aaltoyhtälönä tunnettu differentiaaliyhtälö. Johdetaan nyt tämä yhtälö polkuintegraalimuotoilun postulaattien nojalla. Tarkastellaan tässä yksinkertaisuuden vuoksi vain vapaata hiukkasta.

7.1 Vapaan hiukkasen Schrödingerin yhtälön johtaminen

Hetkellä t hiukkanen on pisteessä y ja differentiaalisen ajan ϵ kuluttua pisteessä $x = y - \eta$, missä η on pieni paikan muutos. Yhtälön (12) nojalla voidaan kirjoittaa

$$\psi(x, t + \epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} A^{-1} e^{\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon}} \psi(x + \eta, t) d\eta, \tag{26}$$

missä

$$A = \left(\frac{2\pi i\hbar\epsilon}{m}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Lausutaan aaltofunktio yhtälön molemmilla puolilla Taylorin sarjan ensimmäisten termien avulla:

$$\psi(x, t) + \epsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} A^{-1} e^{\frac{im\eta^2}{2\hbar\epsilon}} \left(\psi(x, t) + \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) d\eta. \tag{27}$$

Koska parittoman funktion integroimissäännön nojalla

$$\int_{-\infty}^{\infty} A^{-1} e^{im\eta^2/2\hbar\epsilon} \eta d\eta = 0$$

ja koska [2]

$$\int_{-\infty}^{\infty} A^{-1} e^{im\eta^2/2\hbar\epsilon} \eta^2 d\eta = \frac{i\hbar\epsilon}{m}, \quad (28)$$

yhtälö voidaan kirjoittaa

$$\psi + \epsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi - \frac{\hbar\epsilon}{2im} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}. \quad (29)$$

Tämän kanssa ekvivalentti on yhtälö

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

joka on Schrödingerin aaltoyhtälö vapaalle hiukkaselle. Koska aikaväli ϵ lähestyy nollaa, Taylorin sarjan termien pois jättämisellä ei ole merkitystä.

Kun $\hat{H}$ on Hamiltonin operaattori, voidaan myös osoittaa [2], että

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (30)$$

joka on yleinen Schrödingerin aaltoyhtälö. [2]

7.2 Aikariippumaton aaltofunktio

Yritetään lausua systeemin aaltofunktio separoimalla aaltofunktio funktioiksi ϕ ja f siten, että

$$\psi(x, t) = \phi(x)f(t).$$

Oletetaan, että potentiaalienergiafunktio ja siis myös Hamiltonin operaattori eivät riipu eksplisiittisesti ajasta. Tällöin Schrödingerin yhtälö voidaan esittää muodossa

$$f(t)\hat{H}\phi(x) = i\hbar\phi(x)\frac{\partial}{\partial t}f(t) \Leftrightarrow \frac{1}{\phi(x)}\hat{H}\phi(x) = i\hbar\frac{f'(t)}{f(t)}, \quad (31)$$

missä $f' = df/dt$. Koska yhtälön eri puolet riippuvat vain toisistaan erillisistä muuttujista, molempien puolien on oltava sama vakio, jota merkittäkään symbolilla E . Voidaan osoittaa [2], että E on systeemin kokonaisenergia. Ratkaisemalla saadut yhtälö ja differentiaaliyhtälö saadaan systeemin aaltofunktioksi

$$\psi(x, t) = \phi(x)e^{-(i/\hbar)Et}, \quad (32)$$

missä ϕ toteuttaa aikariippumattoman Schrödingerin yhtälön

$$\hat{H}\phi(x) = E\phi(x). \quad (33)$$

Todennäköisyysamplitudifunktion on luonnollisesti oltava rajoitettu ja jatkuva, joten vain osa ratkaisuista on fysikaalisesti merkitseviä. Vain nämä ratkaisut tuottavat energian E arvot ovat siis mahdollisia, joten systeemin energiatilat ovat kvantittuneet. Merkitään n :ttä mahdollista energiatilaa E_n . Aikariippuvaa todennäköisyysamplitudia K laskettaessa erillisten energiatilavaihtojen todennäköisyysamplitudit lasketaan yhteen:

$$K(x_2, t_2; x_1, t_1) = \sum_n \phi_n^*(x) \phi_n(x) e^{-(i/\hbar)E_n(t_2-t_1)}, \quad (34)$$

missä ϕ^* on todennäköisyysamplitudin kompleksikonjugaatti. [2]

8 Statistisen mekaniikan perusteista

Statistinen mekaniikka on laajojen systeemien osien tilastollista käyttäytymistä tutkiva fysiikan ala. Se pyrkii tulkitsemaan systeemin makroskooppiset ominaisuudet, kuten energian ja entropian, systeemin mikroskooppisten osien ominaisuuksien avulla.

8.1 Peruskäsitteitä

Merkitään

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (35)$$

missä k on Boltzmannin vakio (noin $1,3807 \times 10^{-23} J/K$) ja T termodynaaminen lämpötila. Voidaan osoittaa [2], että systeemin kokonaisenergia on E_i todennäköisyydellä

$$p_i = \frac{e^{-E_i\beta}}{Z}, \quad (36)$$

missä Z on normalisointitekijä, jonka arvo on

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (37)$$

Tekijää Z kutsutaan systeemin partitiofunktioksi (partition function). Merkitöjen yksinkertaistamiseksi määritellään lisäksi Helmholtzin vapaaenergia

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -kT \ln Z. \quad (38)$$

Voidaan osoittaa [2], että Helmholtzin vapaaenergian ja siis partitiofunktion avulla voidaan lausua esimerkiksi makroskooppisen tason termodynaamiset suureet paine

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V},$$

missä V on tilavuus, entropia

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T},$$

lämpöenergian muutos

$$\Delta Q = T\Delta S$$

sekä systeemin sisäenergia

$$U = F - TS.$$

8.2 Tiheysmatriisi

Olkoon ϕ_i energiatilalla E_i olevan systeemin aikariippumaton aaltofunktio. Todennäköisyys sille, että systeemi havaitaan avaruuden pisteessä x on summa energiatilojen todennäköisyyksien ja kunkin energiatilan havaitsemistodennäköisyyksien tuloista. Näin ollen yhtälön (36) nojalla

$$P(x) = \frac{1}{Z} \sum_i (\phi_i^*(x) \phi_i(x) e^{-\beta E_i}), \quad (39)$$

missä ϕ_i^* on aaltofunktion kompleksikonjugaatti. Määritellään systeemille lämpötilasta riippuva tiheysmatriisi

$$\rho(x', x) = \sum_i (\phi_i^*(x') \phi_i(x) e^{-\beta E_i}), \quad (40)$$

jolle edellisen yhtälön nojalla pätee

$$P(x) = \frac{\rho(x, x)}{Z}. \quad (41)$$

Näin ollen koska kokonaistodennäköisyyden on oltava 1, pätee

$$Z = \int \rho(x, x) dx. \quad (42)$$

Partitiofunktio Z on siis tiheysmatriisin jälki $\text{Tr}(\rho)$.

8.3 Imaginäärinen aika

Tiheysmatriisin määritelmä on selvästi analoginen todennäköisyysamplitudin lausekkeen (34) kanssa, kun ajatellaan lausekkeessa esiintyvä $i(t_2 - t_1)$

”imaginääriseksi aikaväliksi” $-i\beta\hbar$. Käsite on puhtaasti matemaattinen. Tiheysmatriisille voidaan johtaa [2] lauseke

$$\rho(x_2, x_1) = \int_{x_1}^{x_2} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \left[-\frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x)\right] d\tau\right) \mathcal{D}x(\tau), \quad (43)$$

missä τ on ”ajan” imaginääriosia ja $\dot{x} = dx/d\tau$.

”Imaginäärisessä ajassa” olevan systeemin ”liike-energia” on $-\frac{1}{2}m\dot{x}^2$. Tiheysmatriisin jälki eli partitiofunktio saadaan asettamalla polkuintegraalin alku- ja loppupiste samoiksi. Se on siis todennäköisyysamplitudin kanssa täysin analoginen, puhtaasti reaalin polkuintegraali, jossa aika etenee vain imaginääriakselin suuntaan; kaikki polut ovat ”imaginäärillä aikavälillä” $[0, i\beta\hbar]$.

Jos lämpötila ei ole kovin matala, lausekkeen $\beta\hbar$ arvo on hyvin pieni, joten joko systeemin ”aikavälillä” kulkema polku on hyvin lyhyt, tai sitten systeemin ”nopeus” on hyvin suuri. Jos ”nopeus” on suuri, polun merkitys polkuintegraalissa on mitättömän pieni, joten voidaan olettaa nopeuden olevan suhteellisen pieni. Näin ollen potentiaalienergialle on usein hyvänä approksimaationa alkupisteen potentiaali V . Tällöin polkuintegraali yksinkertaistuu huomattavasti, ja partitiofunktioiksi voidaan johtaa [2]

$$Z = \int \rho(x, x) dx = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int e^{-\beta V} dx. \quad (44)$$

Lauseke voidaan johtaa puhtaan klassisen fysiikan avulla lukuun ottamatta vakiokerrointa, jossa esiintyy Planckin vakio. Ennen kvanttimekaniikkaa kertoimen tuntematonta osaa käsiteltiin kokeellisesti selvitettyinä vakiona. [2]

Viitteet

- [1] Laurie M. Brown, editor. *Feynman's Thesis – A New Approach to Quantum Theory*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.
- [2] Hibbs A.R. Feynman R.P. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGraw–Hill Book Company, 1965.
- [3] Goldstein H. *Classical Mechanics*. Addison–Wesley Publishing Company, 1980. II painos.
- [4] Eric W. Weisstein. Delta Function – from Wolfram MathWorld. Internet-artikkeli. Saatavilla: <http://mathworld.wolfram.com/DeltaFunction.html>.