

Schrödingerin yhtälön numeerinen simulointi
imaginääriaajassa kaksielektronisille atomeille ja
molekyyleille

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Fysiikka
2022
Fil. yo. Juuso Jaakola
Ohjaajat:
Riku Tuovinen
Teiko Heinosaari

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Jaakola, Juuso Schrödingerin yhtälön numeerinen simulointi imaginääriajassa kaksielektronisille atomeille ja molekyyileille

Pro Gradu, 50s., 6 liites.

Fysiikka

Toukokuu 2022

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -järjestelmällä.

Tässä työssä simuloidaan Schrödingerin yhtälöä yhdessä ulottuvuudessa kaksielektronisten atomien ja molekyylien tapauksessa. Kvanttimekaniikan analyttisesti ratkaistavissa olevat mallit atomeille jäävät vetyatomiin. Vetyatomeja monimutkaisempia systeemejä on tutkittava numeerisesti erilaisin approksimaatioin lähestyen. Työssä käytetty fysikaalinen malli noudattaa Born-Oppenheimer approksimaatiota huomioiden kaikki elektroneihin kohdistuvat vuorovaikutustermit kahdessa tapauksessa: heliumatomin ytimelle ja vetymolekyyliin. Työ voidaan jakaa karkeasti kahteen osaan, joista ensimmäinen on pedagogisuuteen pyrkivä johdatus ja jälkimmäinen osio keskittyy teknisempään algoritmin muodostukseen ja simulaatiotulosten esitykseen.

Työn ensimmäiset kolme kappaletta ovat johdatus N-kappaleen ongelmasta kvanttimekaniikan perusteiden kautta kvanttimekaaniseen N-kappaleen ongelmaan ja sen laskennallisiin tarkasteluihin. Työn loput kappaleet kuvaavat työn simulaatio-osuudessa käytetyn aikadiskretointialgoritmin ja siinä tarkastellun fysikaalisen mallin. Luodun simulaation tulokset käsitellään mallin kuvauksen jälkeisessä tulossiossa ja tulosten esityksen jälkeen pohditaan mitä tuloksista on pääteltävissä ja minkälaisia epäfysikaalisuuksia käytetyssä approksimatiivisessa mallissa ilmenee.

Avainsanoja: Schrödingerin yhtälö, aikadiskretointialgoritmi, aaltofunktio

Sisältö

Johdanto	1
1 Klassisesta maailmasta kvanttimaailmaan	2
1.1 Onko luonnon aikakehitys determinististä, satunnaista, vaiko niiden yhdistelmä?	2
1.2 Kvanttimekaniikan kehitys 1900-1935	8
2 Schrödingerin yhtälö	13
2.1 Hilbertin avaruudesta	13
2.2 Aaltofunktioiden matematiikka	14
2.3 Schrödingerin yhtälöstä	15
2.4 Ominaisarvot ja mittaustulokset	17
2.5 Superpositio	18
2.6 Mittauksen tulkinnallinen ongelma	20
3 Kvanttimekaaninen N-kappaleen systeemi	23
3.1 N-kappaleen ongelman Approksimatisoinnit	25
3.1.1 Born-Oppenheimer approksimaatio	26
3.1.2 Edistyneemmät approksimaatio	28
4 Numeeriset menetelmät Schrödingerin yhtälön ratkaisussa	29
4.1 Nopea Fourier'n muunnos	29
4.2 Aikadiskretointi -metodi	30
4.2.1 Energian perustilan löytäminen	31
4.3 Aikadiskretointi algoritmi	32
5 Fysikaalinen malli kaksieloktronisille atomeille ja molekyyleille	35
5.1 Simuloitava tilanne	35

6 Tulokset	36
6.1 Helium atomi	36
6.2 Vetymolekyyli	38
6.3 Ydinten erkaantuminen ja mallin puutteellisuudet	38
7 Pohdinta	42
A Liitteet	A-1
A.1 Hermiittisten operaattorien ominaisarvot	A-1
A.2 Kloonaamattomuus teoreema	A-2
A.3 Simulaatio koodi	A-2

Johdanto

Kvanttimekaniikka pitää sisällään klassisia ja epäklassisia piirteitä, kuuluen jälkimmäisen johdosta modernin fysiikan aihepiiriin. Klassinen pohjaluonne manifestoituu deterministisessä Schrödingerin yhtälössä. Schrödingerin yhtälö on kvanttimekaniikan liikeyhtälö joka kertoo kvanttimekaanisen hiukkasen tilan eli aaltofunktion aikakehityksen. Aaltofunktion fysikaalinen merkitys käy havaintoja selittäväksi todennäköisyysaalto -tulkinnan avulla. Kvanttimekaniikan kehittynyt matemaattinen kojeisto nojaa Hilbertin avaruuden operaattoriteoriaan, jossa tila ja suureet käsitellään Hilbertin avaruuden lineaarioperaattoreina, jotka määräävät todennäköisyysmitat. Mittausinstrumentein suoritettavia havaintoja luonnosta tehdessä saamme mittaustuloksia, jotka selittyvät parhaiten todennäköisyystulkinnan kautta. Todennäköisyysluonne on siten kvanttimekaniikan matematiikkaan sisäänrakennettu, eikä epämääräisyyden tai tiedon puutteen mitta, kuten vaikkapa nopan heitossa - tilanteessa, jossa todennäköisyysluonne ilmenee vain sen seurauksena, että tarvittavan tarkkoja mahdollisia alkutilan mittauksia ei tehdä.

Tutkielman ensimmäinen luku esittelee luonnon ennaltamääräytyvyyden eli determinismin haastavuutta klassisen maailmankuvan kontekstissa, erityisesti N-kappaleen ongelmassa, perustellen samalla laskennallisten lähestymistapojen tärkeyden fysiikan tutkimuksessa. Toinen osa luvusta toimii historiallisena taustana tutkielman aiheen, Schrödingerin yhtälön, löytymiseen johtaneista vaiheista ja sen jälkeisistä työnn kannalta olennaisista löydöksistä, jotka vaikuttavat käytettyyn moderniin kieleen kvanttimekaniikasta puhuttaessa. Kahden elektronin Schrödingerin yhtälön simulaation toteuttamisen kannalta olennainen matemaattinen viitekehys esitellään luvuissa kaksi, jonka jälkeen siirrytään kvanttimekaanisen N-kappaleen ongekman matemaattiseen muotoiluun.

Luvussa kolme syvennyttään N-kappaleen ongelmaan kvanttimekaniikan tutkimussuunnassa ja perustellaan analyttisen teoreettisen fysiikan nykypäivän tutki-

muksen rajaseutu. Rajaseudulla tarkoitetaan kohtaa, jossa on tutkimuksissa syytä hyödyntää simulaatioita, kun analyyttisiä ratkaisuja ei ole saatavilla. Kappaleessa neljä esitellään simulaatiossa käytetty aikadiskretointi algoritmi pääpiirteissään ja viidennessä kappaleessa saadut simulaatiotulokset. Lukijan olisi syytä osata kvanttimekaniikan johdantokurssin keskeinen käsitteistö, seuratakseen työtä vaivattomasti. Tuloksia verrataan liki samanlaisella simulaatiomallilla saatuihin tuloksiin Manfred Leinin väitöskirjassa *"Atoms and Molecules in Strong Laser Fields: Double Ionization, Dissociative Ionization, and Harmonic Generation"* [20]. Työ pyrkii toimimaan pedagogisena johdatuksena yksinkertaisen kvanttimekaanisen simulaatiomallin luomisesta ja toteuttamisesta. Lisäksi työ pyrkii tarkastelemaan mitä useiden kvanttimekaanisten hiukkasten keskenään vuorovaikuttavasta maailmasta voidaan tietää analyyttisesti - ja mikä pysyy toistaiseksi virhemarginaalin ja yksinkertaistuksia sisältäen pitävien numeerisesti suoritettavien simulaatiomallien piirissä.

1 Klassisesta maailmasta kvanttimaailmaan

1.1 Onko luonnon aikakehitys determinististä, satunnaista, vaiko niiden yhdistelmä?

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}, \tag{1}$$

on Newtonin toinen laki. Kun m massaiseen kappaleeseen vaikuttaa kokonaisvoima $\mathbf{F}$, saa kappale tällöin kiihtyvyydekseen kokonaisvoiman suuntaisen vektorin $\mathbf{a}$. Newtonin toinen laki on luonteva lähtökohta aloittaa fysiikan matematiikan kielelle sidotun maailman tarkastelu. Tämän lain luoma malli on approksimatiivisesti läsnä kaikessa arkisesti havaituissa ilmiöissä, jotka pitävät sisällään jonkin kappaleen liiketilan muutoksen. Tämä klassisen mekaniikan liikeyhtälö kertoo meille, että klassisen kappaleen - jollaisia ovat esimerkiksi kaikki silmin havitsemamme kappaleet - liiketila on eksaktisti pääteltävissä, mikäli tiedetään tarkasti jokaisen kappaleeseen

vaikuttavan voiman suuruus ja kappaleen ympäröivän faasin ominaisuudet. Newtonin lakien ja Principiassa [1] esitetyn matematiikan katsotaan usein käynnistäneen teoreettisen klassisen mekaniikan tutkimussuunnan. Eräs toinen Newtonin tavoin klassisen mekaniikan, matematiikan ja tähtitieteen tutkija päätyi pohtimaan aikaan seuraavanlaisia ajatuskuluja luonnon aikakehityksen luonteesta:

"Voimme pitää maailmankaikkeuden nykytilaa sen menneisyyden vaikutuksena ja tulevaisuuden syynä. Äly, joka tietäisi tietyllä hetkellä kaikki luonnon liikkeellepanevat voimat ja kaikkien luonnon muodostamien esineiden kaikki asemat, jos tämä äly olisi myös riittävän laaja toimitamaan nämä tiedot analyysiin, voisi se omaksua yhtenä kaavana maailmankaikkeuden suurimpien kappaleiden ja pienimmän atomin liikkeet; sellaiselle älylle mikään ei olisi epävarmaa ja tulevaisuus aivan kuten menneisyyskin olisivat läsnä hänen silmiensä edessä."

- Pierre Simon Laplace, Filosofinen essee todennäköisyyksistä [2]

Tämän tapainen deterministinen lausunto saattaa miellyttää monia fysiikan opintoja aloittelevia tieteellisen maailmankuvan rakentajia selkeydellään, mutta nykytiedon valossa sen esittämää väitettä tulevaisuuden ja menneisyyden, jopa nykyhetkenkin, selkeydestä on mahdollista kyseenalaistaa useista tutkituista ilmiöistä käsin. Historian saatossa useat kirjailijat, filosofit ja tiedemiehet ovat pitäneet kiehtovana kysyä ja ottaa kantaa onko ympäröivän maailman luonne deterministinen kaikissa skaaloissa tai missään niistä.

Ajatuskoe 1 (Maailmankaikkeuden tarkan kehityksen ennustettavuudesta)

Mikäli meillä olisi kaikki olennainen informaatio maailmankaikkeuden jostain hyvin eristäytyneestä, täysin havaittavissa olevasta osasta, ja lisäksi ulkopuolinen systeemiin vaikuttamaton valtavan kokoinen supertietokone tämän informaation proses-

soimiseen, tietäisimmekö myös täsmälleen sen mitä tulee tapahtumaan mielivaltaisen kauas? Kaikkien tarkkailtavassa systeemissä olevien kappaleiden liikkeille voitaisiin mahdollisesti johtaa analyttinen lainalaisuus, joka ennustaisi jokaisen kappaleen paikan sadan prosentin tarkkuudella niin sekunnin päästä, huomenna, kuin miljardin vuodenkin päästä. Koko maailmankaikkeuden sisällään pitämää vuorovaikutusten joukkoa ja kaikkea tällaiselle laskennalle keskeistä informaatiota lienee valikoimatta mahdoton sisällyttää kokonaan siinä itsessään olemassa olevaan osaan.

Esimerkiksi aivot voivat keskittyä havainnoimaan joitain ihmisen hermoston toiminnan tuotoksia osalla aivosoluista ja jo seuraaminen itsessään vaikuttaa koetusti ja mitattavasti aivojen ja muun hermoston toimintaan. [8] Vaikuttaa paradoksaaliselta mahdottomuudelta voida seurata ja tuottaa kielelliseen muotoon vain osalla aivoista se, mitä koko aivojen ja kehon hermoverkostossa kullakin hetkellä tapahtuu. Kun aivoissa olevat molekyylit on soluista ja viestinaineista koostuvina rakenteina käytetty seuraamaan tietoisien havainnoinnin kautta niiden välisen vuorovaikutuksen tuotoksia tiedostamalla esimerkiksi, että **nyt** painoin peräjälkeen kirjaimia n, y ja t, on toisen hermosolujoukon oltava käskyttämässä kirjoitusta käsien kautta tuotettuna ja siten edustettava ainakin käsien toimintaa ohjaavaa hermosolukkoa. Samaan aikaan toisen hermosolujoukon on suoritettava aistihavainnoin kerättävien signaalien prosessointia, oman toiminnan seurauksia tulkiten. Esimerkiksi kirjoitusvirheen tehdessäni ja havaitessani, siirryn painamaan kumita -näppäintä ja korjaamaan suoritusta. Ihmisen hermosolukossa tapahtuu jatkuvasti monenlaista viestintää, osa ilmeisen tiedostetusti ja osa tiedostamatta. Vaikka kaikki solut ovat jotakin reittejä pitkin kytköksissä toisiinsa ja niiden kommunikaatioon liittyvä toiminta "koetaan" luultavasti joka hetki elettyinä tietoisuuden tilana, ei monet toiminnalliset asiat, esimerkiksi hengitys, kiinnitä jatkuvasti tarkkaavaisuuttamme ja kuulu siksi aktiivisen tiedostuksen piiriin. Jotain oman hermostomme toiminnasta jää siis aktiivisesti puuttumaan tiedostuskokemuksestamme.

Vaikka tietokoneen keksiminen ja käyttäminen fysiikan tutkimuksessa osoittavat, että voimme järjestää atomeja käsittelemään atomeja koskevaa informaatiota, meidän on kuitenkin mahdoton sisällyttää tähän käsittelyyn kaikkia tietokoneen omia atomeja karkeistamatta niitä laajempiin kokonaisuuksiin. Muuten saattaisi käydä niin omituisesti, että atomi koittaisi osana systeemiä joutua pitämään kirjaa omista tai naapurinsa - toisien atomien avulla havaituista - ominaisuuksista, eikä sillä riittäisi ominaisuudet kaikkien näiden tietojen säilöntään ainakaan tunnettujen tietokoneiden toiminnan edellyttämällä tavalla. Voisiko sitten koko maailmankaikkeuden aines järjestäytyä niin, että se tarkkailee ja pitää yllä tietoa omasta järjestäytyneisyydestään? Tällainen kaiken huomiointi näyttää mahdolliselta vain toisistaan erillisten, seurattavan ja seuraavan, systeemien tapauksessa. Lisäksi vaikuttaa, että tarkasti kuvattavan systeemin on oltava alkeishiukkasluvultaan aina huomattavasti pienempi kuin sitä tarkkaan kuvaavan ja joustavasti ennustavan alkeishiukkassysteemin. Maailmankaikkeuteemme Laplacen haaveilema kaikkivoipa äly tietoineen ja ennustuskykyineen ei siten näyttäisi mahtuvan.

Huomiona: Vaikka maailma toimisi pienimmältä mikrotasolta universumin suurimpiin skaaloihin klassisten lakien tavoin, mitä se ei osoitetusti tee, silti koko maailmankaikkeuden kaikkien osien kehityksen tarkka simulointi näyttäisi pysyvän mahdollottomuutena tai pikemminkin maailmankaikkeuteemme mahtumattomana.

Silmin havaittavan "makromaailman" determinismisyydelle jää klassiseksi emergoituvassa maailmassa mahdollisuus. Kuitenkin nykytilan kaikkien osasten alkuehtojen tuntemisen mahdollottomuus ja niiden laskentaan sisällyttämiseen liittyvä edellä kuvailtu mahtumattomuus puoltavat päätelmää, ettei maailmankaikkeus kuitenkaan vaikuta olevan ennustettavissa mielivaltaisen suurena palana, mielivaltaisen kauas tai ainakaan mielivaltaisen tarkasti - vaikka maailmankaikkeuden kehitys toimisikin jossakin mittakaavassa täysin deterministisesti. (*Ajatuskoe päättyy.*)

Klassisessa mekaniikassa ollaan törmätty jo sen tutkimuksen ensi askelilla maa-

ilman tarkkojen liikeyhtälöiden muodostuksen äärimmäiseen haasteellisuuteen. Tällaisen eksaktin ennustuksen ongelman ilmenemiseen riittää vain kolme avaruuden tyhjiössä liikkuvaa massallista kappaletta, kuten vaikkapa maa, kuu ja aurinko. Näiden kolmen kappaleen keskenään vaikuttava gravitaatio aiheuttaa niin monimutkaisen liikejärjestelmän, ettei sen analyyttinen - äärellisellä kaavalla ilmaistavaan lainalaisuuden muotoon supistuva - tarkastelu ole mahdollista muuta kuin satunnaisissa erikoistapauksissa. Kolmen kappaleen ongelmaa tutki ensimmäisenä jo koko matemaattisen fysiikan alulle saattaja Sir Isaac Newton.

Kolmen tai sitä useamman kappaleen systeemien aikaevoluutiota on mielekästä tutkia pääasiassa numeerisesti, mikä tarkoittaa diskreetistä ja approksimatiivisesta laskennasta syntyvää virhemarginaalin ilmaantumista ennustamisemme tarkkuuteen. Muun muassa Laplace matemaatikkona ja aktiivisena kolmen kappaleen ongelman tutkijana tiedosti haasteellisuuden, mutta silti pohdiskeli täydellisen menneisyyden ja tulevaisuuden tiedostavasta "älystä" ja klassisen maailman täydellisen deterministisestä käyttäytymisestä. Vuonna 1887 Heinrich Bruns todisti, ettei kolmen kappaleen ongelmalle ole yleistä analyyttistä ratkaisua, johon voidaan sijoittaa 3 mielivaltaista massan ja etäisyysvektorin arvoa, sekä aika ja saada vastaus [4]. Vuonna 1912 suomalainen Karl F. Sundman osoitti kuitenkin, että äärettömiin sarjoihin pohjautuva eksakti ratkaisu kolmen kappaleen ongelmalle löytyy [5]. Qiu-Dong Wang sai yleistettyä Sundmanin ratkaisun N-kappaleen ongelmalle vuonna 1991 [6]. Käytännössä kyseiset ratkaisut kuitenkin ovat niin hitaasti suppenevia, ettei niiden käyttö ratalaskennassa ja muissa hyötykäyttötarkoituksissa ole mielekästä verrattuna vähemmän laskentatehoa ja -aikaa vaativiin numeereerisiin approksimaatioihin.

Tämä saattaa herättää jatkokysymyksiä; Voidaanko perustella jotenkin, etteivät klassisen mekaniikan lait katoa määrittämättömään ja ennakoimattomaan statistiseen kaaokseen, josta emme voi saada mielivaltaisen tarkkaa kuvaa? Voidaanko toisaalta ajatella, että mikäli mittalaitteistot ja laskentateho lisääntyisivät rajatta,

niin myös tarkkuudeltaan laskentatehon mukana jatkuvasti paranevat simulaatiot lähestyvät maailman deterministisen luonteen kuvausta?

Kysymys klassisen mekaniikan determinismistä pelkässä klassisen mekaniikan toimintapiirissä johtaa hieman samankaltaiseen tarkasteluun, kuin filosofian tietoteorian pohjalla oleva totuuden luonteen tarkastelu. Saavutetaanko fallibilistisen totuuskäsityksen mukaista tiedon raja-arvoa, totuutta, jos piirrämme aina vain tarkemman ja tarkemman matemaattisen mallin ympäröivistä ilmiöistä? Jos muovaisimme lainalaisuudet, jotka selittävät kymmenien desimaalien tarkkuudella havaittavan maailmankaikkeutemme ilmiöt ja sen tuntemuksellemme haastavimmat ja äärimmäisimmät ilmentymät kuten neutronitähdet ja mustat aukot - olisiko keinoa, jolla voimme varmistua että olemme päässeet maailmankaikkeuttamme eksaktisti kuvaavaan **totuuteen**, josta ei ole tiedon lisääntymisen suunnassa enää etenemistä? Voisimmeko tällöinkin vain jatkaa teorian empiiristä koettelemista kaikkissa esiintulevissa tai mielikuvitukseen juolahtavissa tilanteissa - ehkäpä apurahansa loppupuolella olevien tutkijoiden osalta toivoen - että löytäisimme edes jotain mihin rakennetun tai löydetyn mallin selityskyky ei yllä? Säilyen siten itse yhä tiedottomana siitä, että olemme päätyneet löytämään todellisuuden lainalaisuuden, johon ei ole enää lisättävää.

Kolmen ja sitä useamman kappaleen liike on työlästä mallintaa hyvällä tarkkuudella ja yhä aktiivisen tutkimuksen kohteena. Vuonna 2019 sitä lähestyttiin jo hyvin uudenlaisesta perspektiivistä - syöttämällä valmiiksi laskettujen kolmen kappaleen ratojen esimerkkitapauksia opetusmateriaalina tietokoneella luodulle syväoppivalle neuroverkolle. Tuloksena saatiin laadukkaita ennustuksia tietyissä erikoistapauksissa murto-osalla laskentatehosta tekevä ratkaisija. [7]

Kolmen kappaleen ongelma tulee vastaan myös varattujen hiukkasten maailmassa, sillä klassinen Coulombin laki on matemaattisesti hyvin lähellä Newtonin gravitaatiolakia, koska molemmissa voima on kääntäen verrannollinen etäisyyden ne-

liöön; $F \propto \frac{1}{r^2}$. Atomitason vuorovaikutusta kuvaavat lainalaisuudet, joista Laplace teki vasta sivistyneitä arvauksia, alkoivat paljastua luonteeltaan tutkijoille vasta yli 70 vuotta hänen kuolemansa jälkeen. Pohdinnan luonnon deterministisestä luonteesta ei voida katsoa tulleen 1900-luvulla tietämyksen kasvaessa totaalisen selkeään päätökseen. Determinismin diskurssi sai kuitenkin täysin uusia tuulia tutkijoiden sukeltaessa parempien tutkimusinstrumenttien ja uusien koeasetelmien kanssa hyvin pienten kappaleiden ilmiömaailmaan. Mikromaailman tutkimus toi esiin luontoon perustavanlaatuisesti kuuluvan satunnaisuuden. Tätä tutkielmaa koskevan ilmiömaailman, kvanttimekaniikan intensiivinen kehittämisprosessi on kuvattu seuraavassa kappaleessa pääpiirteissään.

1.2 Kvanttimekaniikan kehitys 1900-1935

Atomitason ilmiömaailmaa kuvaa tarkimmin klassisesta fysiikasta huomattavasti eroava kvanttimekaniikka. Kvanttimekaniikan tutkimuksen aikakauden alku voidaan jakaa 1900-1925 ”Vanhan kvanttiteorian” aikaan ja sen jälkeiseen vuosien 1926-1935 kvanttimekaniikan logiikan selkeytymiseen ja konsistentin kvanttimekaniikan matematiikan luontiin. Seuraavaksi luomme lyhyen historian katsauksen siihen fysiikan perusteorian kehitykseen, joka toimii johdatuksena tutkielman aiheena olevan Schrödingerin yhtälön löytymisen hetkeen fysiikan tutkimuksessa. Siitä suuntaamme Schrödingerin yhtälön laskentahaasteisiin monen kappaleen tilanteessa viimeaikaisessa fysiikan tutkimuksessa.

Aiempi Kvanttimekaniikan kehityksen aikakausista koostuu yksittäisistä ”verhon raotuksista” alkaen Max Planckin kvanttihypoteesista selityksenä mustan kappaleen säteilyn energian havaintotuloksille, mitkä olivat ristiriidassa klassisen fysiikan kuvauksen kanssa. Planck esitteli työssään energian taajuusriippuvan vakion, myöhemmin Planckin vakiona tunnetun h :n:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \frac{\text{J}}{\text{Hz}^{-1}} \quad (2)$$

ja Planck-Einstein relaationa tunnetun:

$$E = h\nu, \tag{3}$$

jossa energia on E , h on Planckin vakio ja ν fotonin taajuus.

Albert Einstein hyödynsi Planckin havaintoja ensimmäisenä tutkimaan sähkömagneettisen kentän kvantisointiin. Planckin työn pohjalta hän antoi selityksen valo-sähköiselle ilmiölle 1905 julkaistussa tutkimuksessaan. Ilmiön myöhempi kokeellinen varmistus vuonna 1915 Robert Millikanin toimesta toi Einsteinille Nobelin palkinnon vuonna 1921. Einstein esitti ajatuksensa energiakvantista seuraavasti:

"Minusta näyttää siltä, että mustan kappaleen säteilyn havaintoja, fotoluminisenssia, ultravioletin valon tuottamia katodisäteiden ja muita ilmiöitä joissa valon emissio tai konversio tapahtuu, voidaan ymmärtää paremmin sillä oletuksella, että valon energia on levittäytynyt epäjatkuvasti avaruudessa. Edellä esitetyn oletuksen nojalla, kun pisteestä lähtevä valo on edennyt, energia ei ole jatkuvasti jakautunut yli yhä kasvavan tilavuuden, vaan se koostuu äärellisestä lukumäärästä energiakvantteja, jotka lokalisoituna avaruudessa liikkuvat ilman jakautumista ja jotka voidaan absorboida tai emittoida vain kokonaisina."

- Albert Einstein, 1905 [3] (oma suomennos)

Einstein toi seuranneina vuosina tutkimuksillaan valosta esille, että termodynamiikan ja säteilyn tutkimuksen havainnot vaativat selitykseen valolta sekä klassisia aaltojen, että kvantittuneiden hiukkasten ominaisuuksia. Tällaisista aaltohiukkaspaketeista hän käytti nimitystä valokvantti. Valon kvantittumisen katsottiin pitkään olevan selkeässä ristiriidassa valon aalto-ominaisuuksien, erityisesti Youngin kokeella havaittavan interferenssin kanssa. Valon hiukkasluonne hyväksyttiin laajemmin vasta Arthur Comptonin vuonna 1923 saamien Comptonin siirron havaintotulosten jälkeen. Compton palkittiin löydöstään Nobelilla vuonna 1927. [9]

Vuonna 1896 Peter Zeeman oli havainnut valon spektriviivojen halkeamisen, kun natriumliekki asetettiin voimakkaaseen magneettikenttään. Tämä Zeemanin ilmiönä myöhemmin tunnettu luonnonimiö toi H. A. Lorenzin elektronin liikkeellä selitettävän valoemissioteorian arveluttavaan valoon, kun valospektrit hajaantuivat siitä suuresti poiketen eri aineilla. Niels Bohr kykeni selittämään vetyatomin spektrin havaintotulokset elektronin energian kvantittumisen avulla Ernest Rutherfordin vuonna 1911 julkaiseman atomimallin pohjalta. Kokeellinen tutkimus tuki uusia klassisen fysiikan lakien selittämättömissä olevia teoreettisia löydöksiä ja toi esiin ennestään tuntematonta ilmiömaailmaa. Franckin-Hertzin koe osoitti elektroinisironnan avulla vuonna 1914, että atomien viritystilojen energiat olivat kvantittuneet, kuten Bohrin atomimalli ennusti. [9]

Bohrin-Sommerfeldin suhteellisuusteoreettisesti korjattu atomimallikaan ei kuitenkaan kyennyt ennustamaan havaittuja Heliumin spektriviivoja tai Zeemanin ilmiötä. Wolfgang Pauli huomasi kyseistä atomimallia väitöskirjatyössään tutkiesaan sen puutteita, ennen kaikkea kyvyttömyyttä ennustaa jaksollisen järjestelmän mukaista atomitaulukon säännöllisyyttä elektronioktettien samankaltaisten ominaisuuksien osalta. Pauli selitti atomien ominaisuudet mukaansa nimetyllä kielto­säännöllä, joka totesi, että jokaisella atomin elektronikuorella on oma kvanttilukunsa joka kertoo sille mahtuvien elektronien maksimimäärän. Pauli ehdotti aineiden ominaisuuksien selittyvän sillä, kuinka kaukana tuosta maksimimäärästä uloimman elektronikuoren mahdollinen täyttöaste on. Selkeää syytä kielto­säännön olemassaololle Pauli ei pystynyt kuitenkaan perustelemaan, se vain näytti selittävän havaintoja hyvin. [9]

Alfred Landen Zeemanin ilmiön matemaattiseen tarkasteluun näyttämät Landen tekijät, niihin tarvittu uusi kvanttiluku, sekä Goudsmithin ja Uhlenbergin ehdottama elektronin pyöriminen olivat askel kohti elektronien ominaisuuksien parempaa tuntemista. Vuonna 1921 Otto Sternin ja Walther Gerlachin koe, jossa elektroneja

ammuttiin magneettikentän läpi paljasti elektronin kahtiajakautuneen magneettisen ominaisuuden, spinin, joka tulkittiin alkeishiukkasten kvantittuneena pyörimismääränä. [10]

Kvantti-ilmiöt olivat hajanainen joukko havaintoja ja matemaattisia selityksiä, kun Louise de Broglie ehdotti symmetrisenä hypoteesina vuonna 1923 valolla havaitun dualistisen aaltoaineluonteen koskevan myös massallisia hiukkasia. Aaltoaine dualismi selitti elektronien radat bohrin atomimallissa seisovina aaltolina, mikä oli kvantittuneisiin energiatiloihin yhteensopiva idea. Valon aaltohiukkasluonne oli antanut viitteen jo aiemmin matalan intensiteetin Youngin kaksoisrakokokeen tulosten perusteella, minkä Sir Geoffrey Ingram Taylor oli suorittanut jo vuonna 1909. Huomattavasti myöhemmin vuonna 1961 Claus Jönssonin elektroneilla suoritama samainen kaksoisrakokoe osoitti aineen aaltoluonteen ja itseisinterferenssin olemassaolon osoittaen aaltoainedualismin paikkansapitävyyden. [10]

De Broglien väitöskirjatyön inspiroimana Erwin Schrödinger päätyi metsästäämään hiukkasen aaltoyhtälöä ja sai johdettua ehdokkaan kompleksisen tasoaaltoyhtälön ratkaisua, Maxwellin yhtälöitä, Planckin-Einsteinin relaatiota ja aineaalto dualismia hyödyntäen vuonna 1926. Yhtälön merkitys ja tulkinta ei ollut välittömästi selkeä. Schrödinger esitteli yhtälönsä edustavan hiukkasen kokonaisenergian kvantittumisen ominaisarvo-ongelmaa, mikä tarkoitti matriisin diagonalisoinnin sijasta oikeiden reunaehtojen löytämistä, jotta differentiaaliyhtälö on ratkaistavissa. Schrödinger esitti että ratkaisujen on oltava jatkuvia, äärellisiä ja yksiarvoisia. [11]

Werner Heisenberg oli saattanut alulle kesällä 1925 kvantti-ilmiöiden matriisikuvauksen, mitä hän jatkokehitti yhteistyössä Max Bornin ja Jordan Pascualin kanssa julkaisten “Zur Quantenmechanik II” saman vuoden marraskuussa. Tämän teoksen katsotaan olevan varsinaisen kvanttimekaniikan perustamisdokumentti. [12]

Von Neumann todisti differentiaalilaskentaan pohjaavan aaltomekaniikan ja lineaarialgebraan rakentuvan matriisimekaniikan kuvauksien olevan matemaattisesti

ekvivalentit vuonna 1930, Schrödinger oli väittänyt teorioita ekvivalenteiksi jo 1926 tutkimuksessaan, ekvivalenssia aukottomasti todistamatta.

Paul Diracin transformaatioteorian, Schrödingerin, Heisenbergin, Bornin, Pascualin aiempien tutkimusten pohjalta Von Neumann näytti, että kvanttimekaniikan matematiikassa voidaan ottaa askel yhä abstraktimpaan suuntaan. Von Neumann osoitti että aaltokuvaus ja matriisimekaniikka ovat erikoistapauksia yleisemmästä tavasta kuvata tiloja. Tämä uusi tapa oli Hilbertinavaruudessa epäkommutoitvien operaattoreiden teoria, jonka pohjana oli funktioanalyysi. Von Neumannin vuonna 1932 julkaistu työ kvanttimekaniikan matemaattisista perusteista "Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik", loi perustan myöhemmälle kvanttimekaniikan tutkimukselle. [12]

Matemaattisen kvanttimekaniikan tutkimus on jatkunut lineaarialgebrallisen matriisimekaniikan viitoittamalla polulla, jossa puhtaan ja sekoitetun kvanttitilan käsitteet voidaan määritellä konsistentisti. Schrödingerin Aaltomekaniikka taas on yhä käytännöllinen kuvaus monissa yksinkertaisten kvanttisysteemien ilmiöiden ratkaisutilanteissa, jossa differentiaalilaskentaa halutaan hyödyntää sopivin approksimaatioin.

Tässä työssä keskitytään pääasiassa aaltomekaniikan differentiaaliyhtälökuvaukseen ratkaistessa numeerisesti paikka ja liikemäärä -aaltojen käyttäytymistä spesifoidussa yksiulotteisessa erikoistilanteessa. Tilanne kuvaa määritettävissä olevan virheen suuruudella kahden vetyatomin välistä vuorovaikutusta ja se tuo esiin joitakin kovalenttiseksi sidokseksi kutsutun vuorovaikutustapahtuman piirteitä. Matematiikka esitetään seuraavassa kappaleessa vakiintuneen Hilbertin avaruus-formalismin mukaisesti.

2 Schrödingerin yhtälö

2.1 Hilbertin avaruudesta

Kvanttimekaniikan matemaattinen rakenne pohjautuu funktioanalyysiin ja sen keskiössä olevaan Hilbertin avaruuteen $\mathcal{H}$, joka on esimerkki abstraktista vektoriavaruudesta. Tässä esityksessä Hilbertinavaruuden skalaarikunta on kompleksiluvut $\mathbb{C}$. Hilbertin avaruus on määritelmän mukaan täydellinen sisätuloavaruus. Täydellisyys tarkoittaa, että jokainen Cauchyn jono suppenee sisätulon indusoimalla metriikalla mitaten. Hilbertin avaruus voidaan mieltää Euklidisen avaruuden yleistykseenä, avaruutena, joka laajentaa Euklidisissa 2- ja 3- ulotteisissa avaruuksissa käytössä olevat algebralliset menetelmät n - ja ääretönulotteiseksi. Sisätulon olemassaolosta johtuen Hilbertin avaruuksissa on kulman ja pituuden käsitteet. Hilbertin avaruuden täydellisyydestä johtuen siellä voidaan hyödyntää analyysin menetelmiä. Kvanttimekaaninen puhdas tila on ilmaistavissa Hilbertin avaruuden yksikkövektorina.

Matemaattisesti täsmällisessä tarkastelussa tila-avaruus on kompleksinen separoituva Hilbertin avaruus, joka on hyvin määritelty normiin 1 asti. Tilat voidaan esittää pisteinä projektiivisessä Hilbertin avaruudessa $\mathcal{P}(\mathcal{H})$ ja niitä voidaan käsitellä projektioiden konveksikombinaationa.

Postulaatti 1 (*Matriisimekaniikassa*) *Fysikaalisen systeemin jokaista tilaa vastaa Hilbertin avaruudessa tilavektori $|\psi\rangle$ ja jokainen tilavektori systeemin Hilbertin avaruudessa vastaa systeemin jotain fysikaalista tilaa.*

(*Aaltomekaniikassa*) *Kvanttimekaanisen systeemin tilan kaikki tieto on aaltofunktiossa ψ .*

Esityksen kannalta on huomattava, että teityissä tilanteissa käytämme matriisimekaanista tilavektorin notaatiota $|\psi\rangle$ ja pääosin puhumme aaltofunktiosta ψ , koska työn simulaatiossa ratkaistut yhtälöt ovat kuvattavissa aaltomekanisella kuvauksella, mutta työ pyrkii olemaan myös matemaattisesti täsmällinen ja pedagoginen.

2.2 Aaltofunktioiden matematiikka

Klassisessa mekaniikassa hiukkasen liikettä kuvataan yleisimmin aikariippuvaisella paikan suureella $\vec{\mathbf{x}}(t)$. Mentaessā hyvin pieniin etäisyyksiin ja pikkuruisiin hiukkasiin tällainen klassisen dynaamisen muuttujan kuvaus ei kuitenkaan onnistu enää säilyttämään ilmaisuvoimaansa havaitun ilmiömaailman selittämiseksi. Kvanttimekaniikan aaltomekaanisessa esityksessä käytetty dynaaminen muuttuja on aika- ja paikkariippuvainen kompleksinen aaltofunktio $\psi(\mathbf{x}, t) \in \mathbb{C}$ ja vastaavassa matriisimekaanisessa esityksessä dynaaminen muuttuja kuvataan Hilbertin avaruuden tilavektorilla $|\psi\rangle$. Käytämme tässä työssä pääsääntöisesti aaltofunktiokuvausta, mutta tilavektorista puhutaan silloin kun se selventää käsiteltyä asiaa.

Aaltofunktion ψ itseisarvon neliö on reaalisesti tulkittavissa Bornin tulkinnan mukaan hiukkasten esiintymisen todennäköisyyksiä

$$|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \psi(\mathbf{x}, t)^* \psi(\mathbf{x}, t) = \rho(\mathbf{x}, t) = \boxed{\text{todennäköisyys}}. \quad (4)$$

Yleisesti hyväksytty ja mittauksien kanssa ristiriidaton tulkinta on, että aaltofunktion itseisarvon neliön laskeminen antaa hiukkasen todennäköisyyden $\rho(\mathbf{x}, t)$. Todennäköisyyden avulla voidaan siten yhä päätellä hiukkasen esiintymisen todennäköisyys välillä (a, b) :

$$\int_a^b |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 dx = \boxed{\begin{array}{l} \text{todennäköisyys löytää} \\ \text{hiukkanen } a:n \text{ ja } b:n \\ \text{väliltä ajanhetkellä } t \end{array}}. \quad (5)$$

Koska hiukkanen löytyy havaittaessa koko avaruuden yli aina jostain on normitusehdon

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 dx = 1 \quad (6)$$

täytyminen luontainen vaatimus. Normalisointi on mahdollista suorittaa myös laskennan loppuvaiheessa pakotetusti ja siten lyhyempi vaatimus kvanttimekaaniseen tarkasteluun kelpaavien tilojen aaltofunktiolle on, että nämä tilat ovat neliöllisesti

integroituvia, eli

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 dx < \infty. \quad (7)$$

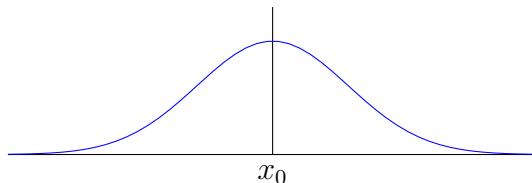
Äärellisdimensioisessa Hilbertin avaruudessa vektoreiden sisätulo on fysiikan kirjallisuudessa yleisimmin määritelty lineaarisesti jälkimmäisen termin suhteen ja konjugaattilineaariseksi ensimmäisen termin suhteen, kun $a, b, c \in \mathbb{C}$ tämä voidaan kirjoittaa

$$\langle c\psi(\mathbf{x}, t) | a\varphi(\mathbf{x}, t) + b\phi(\mathbf{x}, t) \rangle = \bar{c}a \langle \psi | \varphi \rangle + \bar{c}b \langle \psi | \phi \rangle \quad (8)$$

Esimerkki 1 (Gaussinen aaltofunktio) *Gaussinen aaltofunktio on muotoa:*

$$\psi(x) = Ce^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\alpha}},$$

missä x_0 on reaaliluku ja C voi olla kompleksi- tai reaaliluku.



Normitusehdosta (6) saadaan:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{\alpha}} dx = |C|^2 (\alpha\pi)^{\frac{1}{2}} = 1.$$

Normitusehto toteutuu, jos $C = (1/\alpha\pi)^{1/4}$, tai $C = e^{i\theta}(1/\alpha\pi)^{1/4}$, sillä globaalin vaiheen $e^{i\theta}$ monikerta ei muuta tilaa. Jos α on pieni, gaussinen aaltofunktio saa terävän piikin muodon x :n kohdalla. Mikäli taas α :n arvo on suuri gaussinen jakauma on laajemmalle levinnyt

2.3 Schrödingerin yhtälöstä

Schrödingerin yhtälöä pidetään luonteeltaan postulaattina, jota ei voida johtaa kvanttimekaniikan aksiomatisoinnista. Kuitenkin Schrödingerin yhtälö saadaan tuotettua johdonmukaisesti lähtien liikkeelle fysiikan elementaarisista periaatteista, kuten energian säilymisestä.

Yleinen ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö m -massaiselle hiukkaselle ulkoisessa potentiaalissa V on muotoa:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (9)$$

missä Hamiltonin operaattori on $\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)$ ja redusoitu Planckin vakio on $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Näin ollen Schrödingerin aaltoyhtälö voidaan yksiulotteisessa tapauksessa kirjoittaa muodossa:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \psi(x, t), \quad (10)$$

missä

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (11)$$

Hamiltonin operaattori voidaan jakaa liike-energiaoperaattoriin $\hat{T}$ ja paikkariippuvaiseen potentiaalioperaattoriin $\hat{V}$.

Unitaarioperaattorin $\hat{U}$ (vanhemmin evoluutio-operaattorin) avulla Schrödingerin yhtälö voidaan kirjoittaa myös aikaevoluutiota algebrallisesti havainnollistavassa muodossa:

$$|\psi(\mathbf{r}, t)_{t+1}\rangle = \hat{U} |\psi(\mathbf{r}, t)_t\rangle. \quad (12)$$

Postulaatti 2 *Tilavektorin aikariippuvuus määräytyy ajasta riippuvasta Schrödingerin yhtälöstä (9).*

Kun oletetaan yhtälölle energiaominaistilan mukainen stationäärinen tila saadaan aikariippumaton Schrödingerin yhtälö. Tällöin Hamiltonin operaattori ei riipu lainkaan ajasta ja näin ollen ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö tulee yksiulotteiseen muotoon:

$$\hat{H} \psi(x) = \left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x) = E \psi(x). \quad (13)$$

2.4 Ominaisarvot ja mittaustulokset

Kvanttimekaniikassa kuten muissakin fysiikan teorioissa luonnonilmiötä kuvataan matemaattisilla objekteilla. Jotta matemaattisilla objekteilla olisi fysikaalinen merkitys, on välttämätöntä tehdä tiettyjä ennakko-oletuksia, eli postulointeja teorian rakentamiseksi. Ensimmäinen postulaateista käsitteli fysikaalisen tilan ja systeemin koko informaation kertovan matemaattisen tilavektorin vastaavuutta. Toinen postulaatti kertoi että Schrödingerin yhtälö kuvaa tilan aikaevoluution. Kolmas käsittelee fysikaalisten suureiden ja lineaarioperaattoreiden vastaavuutta.

Postulaatti 3 *Jokaista fysikaalista suuretta vastaa matemaattinen lineaarioperaattori ja suureen mahdolliset arvot ovat operaattorin ominaisarvoja.*

Kun yleisemmin jokin operaattori $\hat{O}$ operoi funktioon ψ on tuloksena uusi funktio. Erikoistapaus, jossa funktio on aiemman monikerta muodostaa ominaisarvoyhtälön:

$$\hat{O}\psi = A\psi, \quad (14)$$

missä A on vakiokerroin. Yhtälön mukaista vakiota C kutsutaan ψ :n ominaisarvoksi ja ψ :tä ominaisvektoriksi. Kvanttimekaniikassa jokaiselle suurelle O , jota edustaa operaattori $\hat{O}$ on voimassa ominaisarvoyhtälö:

$$\hat{O}\psi_n = a_n\psi_n, \quad (15)$$

jonka ominaisarvot a_n ovat suureen O mahdollisia mittaustuloksia. Klassisesti mittaustulokset a_n muodostavat jatkuvan osan reaalisuoralta, mutta kvanttimekaanisissa systeemeissä mittaustulosten joukko on usein diskreetti - eli kvantittunut - osajoukko mahdollisia arvoja. Koska mittaustulokset ovat reaaliarvoisia ovat operaattorit Hermiittisiä, sillä Hermiittisten operaattoreiden ominaisarvot ovat reaaliarvoisia (katso liite A-1 todistus). Schrödingerin yhtälö on pohjimmiltaan kvanttimekaaninen

energian ominaisarvoyhtälö:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (16)$$

mille tiedämme siis pätevän hermiittisyyden $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$. Jos mitattavan suureen operaattorin spektri on jatkuva on mahdollisten mittaustulosten eli ominaisarvojen joukko siten jatkuva, kuten esimerkiksi paikan suureella x . Vaikka hiukkasen energia saa monissa kvanttimekaniikan laskuissa, kuten vetyatomin perus- ja viritystiloina diskreetin spektrin $(E_0, E_1, E_2..)$ ja siten diskreetit ominaisarvot, voi sekin olla jatkuva ei-kvantittunut suure. Näin on esimerkiksi silloin, kun vapaata elektronia kiihdytetään hiukkaskiihdyttimessä ja se säteilee sähkömagneettista säteilyä jatkuvalla taajuusspektrillä. [17] [18]

Kvanttimekaniikan ennakko-oletukset eli postulaatit liittyvät tilan, operaattoreiden, mittauksen ja superposition käsitteisiin. On olemassa kvantittuneita suureita ja jatkuvia suureita täytyy kvanttimekaniikan matemaattisen rakenteen pystyä käsittelemään molempia.

Postulaatti 4 *Mitattaessa suuretta O mittaustuloksina voivat esiintyä vain sitä vastaavaan operaattorin $\hat{O}$ ominaisarvot a_n . Mittauksessa systeemi siirtyy operaattorin $\hat{O}$ ominaisarvon mukaiseen ominaistilaan ψ_n , vaikka se on voinut ennen mittausta olla myös muussa kuin ominaistiloissa.*

Neljännän postulaatin mielekkyys ilmenee tarkastellessa kahden tai useamman tilan superpositiota ja havaittuja mittaustuloksia esimerkiksi kaksoisrakokokeessa.

2.5 Superpositio

Kvanttimekaniikka on fysiikan perusteorioista ainoa täysin lineaarinen teoria. Se ei kuitenkaan tarkoita, etteikö kvanttimekaniikka johtaisi epälineaarisiin ilmiöihin - mitä sen täytyykin tehdä voidakseen olla sähkömagnetismiksi ja klassiseksi mekaniikaksi emergenzoituva tiettyjä rajoja lähestyttäessä mikrotasolta makrotasolle

kuljettaessa. Kvanttimekaniikan lineaarisuudesta johtuen, kun aaltofunktioiden tai yleisemmin tilojen yhtälöt ψ_1 ja ψ_2 ovat Schrödingerin yhtälön (9) ratkaisuja ja $c_{1,2}$ ovat kompleksilukuja, niin myös superposition

$$\psi(\mathbf{r}, t) = c_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + c_2\psi_2(\mathbf{r}, t), \quad (17)$$

täytyy olla Schrödingerin yhtälön ratkaisu. Tätä kutsutaan yleisemmin superpositioperiaatteen, joka on monien kvanttimekaniikan epäintuitiivisiksi koettujen ilmiöiden takana, kuten kaksoisrakokokeen diffraktiokuvion. [11]

Kahdesta ominaistilasta koostuvan superpositiotilan todennäköisyysliikeydeksi saadaan laskettua:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= |c_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + c_2\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 \\ &= |c_1|^2|\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 + |c_2|^2|\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 + \underbrace{c_1^*\psi_1(\mathbf{r}, t)^*c_2\psi_2(\mathbf{r}, t) + c_1\psi_1(\mathbf{r}, t)c_2^*\psi_2(\mathbf{r}, t)^*}_{\text{I}}. \end{aligned} \quad (18)$$

Tässä voidaan nähdä interferenssitermin I ilmeneminen, mitä klassisessa systeemissä ei muodostu. Yleensä kvanttimekaaninen tila onkin ennen mittausta eri ominaistilojen superpositio

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}, t) \quad (19)$$

mutta mittaustuloksena voidaan saada vain yhtä ominaistilaa vastaava ominaisarvo.

Postulaatti 5 (Superpositioperiaate) *Systeemin mielivaltainen tila ψ voidaan kehittää käsiteltävän systeemin valinnaisen operaattorin $\hat{O}$ ominaisvektoreiden ψ_n mukaan sarjaksi yhtälön (19) mukaisesti:*

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n c_n |\psi_n\rangle \\ c_n &= \langle \psi_n | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

Kun mitataan suure S systeemin ollessa tilassa ψ , niin todennäköisyys, että mittaustulokseksi saadaan suuretta vastaavan operaattorin ominaisarvo S_n on:

$$P(S = S_n) = |c_n|^2 = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 \quad (21)$$

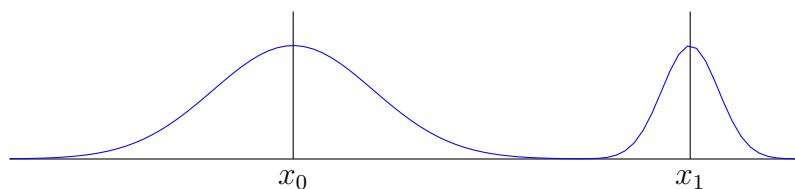
Normitus on valittu niin, että

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (22)$$

Esimerkki 2 (Gaussisen aaltofunktion superpositio) Kun tilaksi valitaan yhtälön (17) mukainen kahden sopivan aaltofunktion summajakauma:

$$\psi(x) = B \left(\exp \left(\frac{-(x-x_0)^2}{2\alpha} \right) + \exp \left(\frac{-(x-x_1)^2}{2\beta} \right) \right).$$

Aaltofunktion muodostama jakauma on sopivasti valituilla α , β , x_0 ja x_1 arvoilla muotoa:



B valitaan niin, että ψ on normalisoitu aaltofunktio yhdelle hiukkaselle. Tällainen aaltofunktio on siis yksi hiukkanen jakautuneena kahteen eri todennäköisyysalueeseen, eikä kaksi hiukkasta kahdessa eri paikassa.

2.6 Mittauksen tulkinallinen ongelma

Mitattaessa suureen ξ mittaukseen liittyvä häiriö aiheuttaa hyppäyksen dynaamisen systeemin tilaan. Fyysisen jatkuvuuden vuoksi, jos teemme toisen mittauksen samasta suuresta ξ heti ensimmäisen jälkeen, on toisen mittauksen tuloksen oltava sama kuin ensimmäisen mittauksen. Näin ollen ensimmäisen mittauksen jälkeen toisen mittauksen tuloksessa ei ole epävarmuutta. Näin ollen ensimmäisen mittauksen jälkeen järjestelmä on suureen ξ ominaistilassa, jonka ominaisarvo on sama kuin ensimmäisen mittauksen tulos. Tämä johtopäätös on edelleen voimassa, jos toista mittausta ei todellisuudessa tehdäkään. Tällä tavalla näemme, että mittaus saa järjestelmän aina hyppäämään mitattavan suureen

ominaistilaan, jolloin ominaisarvon tämä arvo on yhtä suuri kuin mittaustulos.

- Paul Dirac, 1935 [14] (oma suomennos) (Dirac 1935: 36).

Se mitä kvanttimekaanisen objektin suureen mittauksessa systeemin tilalle fyysisessä mielessä tapahtuu, jakaa fyysikot ja filosofit lukuisiin eri tulkinnallisiin leireihin. Kvanttimekaniikalle on kuitenkin filosofisessa mielessä Kööpenhaminalaisen koulukunnan viitoittama minimitulkinna, mikä jättää ei-välttämättömän filosofisen tulkinnan pois ja keskittyy matemaattisen rakenteen ja kyseisellä rakennetulla mallilla luonnon ennustettavuuden tutkimiseen. Mittauspostulaatti kertoo matemaattisesti kaiken tarpeellisen, mitä mittauksesta tulee olettaa mittaustulosten selittämiseksi, mutta Kööpenhaminalainen tulkinta ei ota kantaa, mitä mittauksessa fyysisesti tapahtuu mitattaville tiloille. [18]

Schrödingerin yhtälön mukaan aaltofunktio ja sen kuvaama tila kehittyy deterministisesti. Eri tilat voivat muodostaa lineaarisia superpositioita, jolloin kehitys on yhä matemaattisessa mielessä determinististä. Kun esimerkiksi paikan mittaus tehdään mitattu hiukkanen kuitenkin lokalisoituu tietylle mittausvälille. Tästä ilmiöstä on käytetty joskus termiä "aaltofunktion romahdus" ja sen kaltaista siirtymisilmiötä on mahdoton havaita. Voimme havaita vain saadut mittaustulokset ja huomata tilastollisen analyysin avulla taustalla piilevän matemaattisen todennäköisyyslain paikansa pitävyys. Näin tapahtuu esimerkiksi yksihiukkasvuon kaksoisrakokokeessa, jossa tuhansia preparatoituja identtisiä, mutta tilaltaan ψ epä-identtisiä, hiukkasia yksittäin ammuttaessa aletaan huomata todennäköisyysaaltolakien mukainen interferenssikuvio datapisteiden kasvaessa riittävän suureksi. Tuloksen antava mittaus löytää systeemin aina jostain määritettävästä ominaistilasta tai mittausväliltä - mikä systeemin mahdollinen superpositiotila oli ennen mittausta jää täysin arvoitukseksi, ellei tilastollista analyysia voida suorittaa. Mittauksen jälkeinen aaltofunktion kehitys on riippuvainen sen aiemmasta tilasta, joka on mittauksen jälkeen jokin

mitatun suureen ominaistila. "Mittauksen tulkinnallinen ongelma" kuvastaa epämääräisyyttä siitä, mitä tuo jokin on, joka tekee eri tilojen superpositiosta yhden mitattavan arvon. [13]

Ajatuskoe 2 (Schrödingerin kissa)

Schrödingerin kissa paradoksissa makromailman objektin, kissan, kohtalo on kietoutunut kvanttimekaaniseen mittaukseen. Kissa kuolee jos kvanttitapahtuma, radioaktiivisen atomin hajoaminen, tapahtuu. Ennen mittausta atomi on kahden tilan superpositiossa. Tilat ovat hajonnut atomi ja hajoamaton atomi ja molemmilla on nollasta poikkeava todennäköisyys. Samalla nämä todennäköisyydet kietovat kissan kohtalon, kissalla on nollasta poikkeava todennäköisyys olla hengissä tai kuollut. Kuitenkin kun mittaus tehdään, tai laatikkoon katsotaan, kissa on aina joko kuollut tai elävä, eli mittauksen tila on jompikumpi superposition tiloista. Ajatuskokeen herättämä keskeinen kysymys on: Miten todennäköisyydet muuntuvat havaituksi hyvin määritellyksi klassiseksi lopputulemaksi? (*Ajatuskoe päättyy.*) [18]

Mittaukseen liittyvät fysikaaliset ilmiöt ovat yhä aktiivisen tutkimuksen kohteina, koska osa tutkijoista hakee ratkaisua mittauksen luonteeseen piilomuuttujamalleista, joissa ajatellaan, että jokin meille vielä tuntematon tilaan liittyvä tekijä, piilomuuttuja tai sellaisten kokoelma, ennustaa mittauksessa saatavan mittaustuloksen ilman, että aidon todennäköisyysluonteen tulkintaa tarvitaan. Bellin teoreeman mukaisten epäyhtälöiden rikkoutuminen on osoittanut, että mikäli tällainen piilomuuttujateoria olisi selittävä malli, se ei voi olla yhtä aikaa piilomuuttujiltaan lokaali ja tilastollisesti riippumaton. Lokaalisuus tarkoittaa, ettei toisen hiukkasen mittaajan tulos voisi vaikuttaa toisen mittaajan mittaukseen ja poistaisi näin kokeissa havaitun kietoutumisen aiheuttaman "omituisen vaikutuksen etäisyyden päässä" mahdottomana. [18]

Jos olisi mahdollista preparoida separoituja ominaisuuksiltaan identtisiä kvantttiloja, voitaisiin mittaukset suorittaa yhä uudelleen samalle tilalle ja saada näin

kenties selekämpä kuva hiukkasten kvanttiluonteesta. Identtisten tilojen preparointi on kuitenkin mahdottomuus, jonka kloonaamattomuus teoreema (No-cloning theorem) (Liite A-2) osoittaa puhataille tiloille ja lähettämättömyys teoreema (No-broadcasting theorem) sekoitetuille tiloille. Kloonaamattomuusteoria osoittaa, että on mahdotonta rakentaa proseduuria, joka ottaa sisään mielivaltaisen kvanttitalan ψ ja tuottaa ulos kaksi systeemiä samassa tilassa. [22]

3 Kvanttimekaaninen N-kappaleen systeemi

Tarkasteltaessa N:ää m -massaista vapaata hiukkasta Schrödingerin yhtälö voidaan kirjoittaa muodossa

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N; t) \quad (23)$$

Luonnossa stabiilina 3 hiukkasen systeeminä esiintyvää heliumatomia voidaan käyttää apuna yksinkertaisen monen kappaleen systeemin Schrödingerin yhtälön tarkasteluksi. Kuvassa 1 on heliumatomin esitys, jossa elektronien koordinaatit ovat vektoreiden $\mathbf{r}_1$ ja $\mathbf{r}_2$ mukaiset. Ytimen massa on huomattavasti elektronien massoja suurempi, joten massakeskipisteen voidaan approksimoida olevan myös ytimen keskipiste ja ytimen pysyvän liikkumattomana origossa. Näin voidaan siirtyä massakeskipiste koordinaatistotarkasteluun ja elektronien välinen etäisyys voidaan kirjoittaa $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

Hamiltonin operaattori

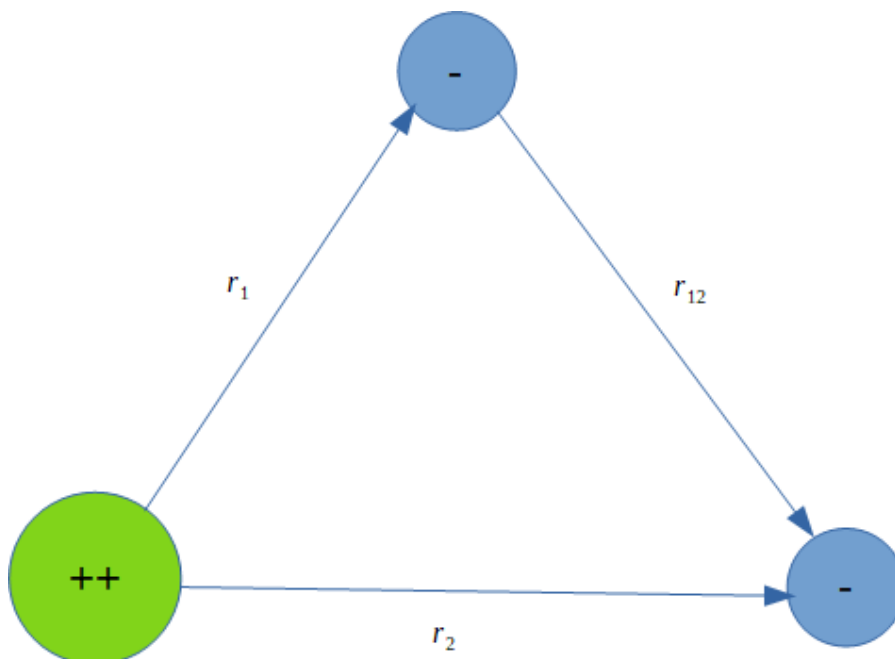
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (24)$$

tulee Heliumille muotoon:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1, t) + V(\mathbf{r}_2, t) + V(\mathbf{r}_{12}, t), \quad (25)$$

missä

$$V(\mathbf{r}_1, t) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_1}, \quad (26)$$



Kuva 1. Kuva heliumatomin etäisyysvektoreista klassiseen hiukkaskuvaan mallinnettuna. Ytimessä on positiivinen kahden e:n varaus (++) ja elektroneissa negatiivinen varaus e (-)

$$V(\mathbf{r}_2, t) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_2}, \quad (27)$$

$$V(\mathbf{r}_{12}, t) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_{12}}. \quad (28)$$

Schrödingerin yhtälö on näin ollen Heliumille:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1, t) + V(\mathbf{r}_2, t) + V(\mathbf{r}_{12}, t) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \quad (29)$$

Potentiaali riippuu etäisyydestä hiukkasten välillä, mutta jätettäessä naivi hiukkaskäsitys elektroneilla ei ole tarkasti määritettävää paikkaa systeemistä ennen suoritettavaa paikanmittausta, eikä elektroneja voida erottaa keskenään toisistaan. Miten siis määritetään elektronien välinen etäisyys $|r_{12}|$? [15]

Vuosikymmeniä kestäneestä työstä huolimatta heliumin esiin nostamaa kvanttimekaanista kolmen kappaleen ongelmaa ei olla pystytty ratkaisemaan eksaktisti.

Liikkumattoman ytimen yksinkertaistuksen kanssakin on mahdotonta ratkaista heliumin ominaistiloja nykyisillä malleilla. Hyvin mittaustuloksia vastaavia approksimaatioita heliumin ominaistilojen ratkaisemiseksi on kuitenkin kyetty tekemään.

3.1 N-kappaleen ongelman Approksimatisoinnit

Yksi helpoimmista approksimaatioista on elektroni-elektroni vuorovaikutustermien hylkääminen, jolloin Hamiltonin operaattori tulee separoituvaksi. Kun tästä lasketaan alin energiatila heliumille saadaan arvoksi $E_0 = -108,8eV$, mikä poikkeaa kokeellisesti määritettävästä $E_{0kok} = 78.98eV$ huomattavasti [22]. Tämä tarkastelu osoittaa, että elektroni-elektroni hylkimisvuorovaikutustermi kontribuoi heliumin alimpaan energiatilaan suuresti, eikä sen sivuuttaminen johda luonnon käytöksen kannalta mielekkääseen tarkasteluun.

Separoituvan systeemin tarkastelu voidaan suorittaa myös kahtena keskenään vuorovaikuttamattomana helium-ionina, jotka jakavat saman ytimen. Tätä kutsutaan orbitaaliapproksimaatioksi. N-elektronin systeemille orbitaaliapproksimaatio voidaan ilmaista:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = (\psi_1 \otimes \dots \otimes \psi_N)(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_n) \quad (30)$$

Mitä matemaattisia seurauksia tästä approksimaatiosta on?

Määritelmä 1 *Olko η vektori Hilbertinavaruudessa $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$, η :tä kutsutaan:*

1. *faktoroiduksi, jos $\eta = \phi \otimes \psi$, joillekin vektoreille $\phi \in \mathcal{H}_A$, $\psi \in \mathcal{H}_B$*
2. *kietoutuneeksi muuten*

Näin ollen kietotutuneet vektorit ja siten myös kietoutuneet yksikkövektorit eli mahdolliset tilat jätetään kokonaan huomiotta approksimaatiossa.

Myös elektronien saman kvanttiluvun mahdottomuutta koskeva Paulin kielto-sääntö sivuutetaan orbitaaliapproksimaatiolla.

Orbitaaliapproksimaatiota parempaan alimman energian ominaistilan arvoon päästään variaatioperiaatteella, jossa yriteaaltofunktiolle ψ_{yrite} vaihdetaan parametreja niin kauan että saadaan havaittua energian ominaisarvoa mahdollisimman lähellä oleva tulos lähestyen ylhäältä päin, jolloin $E_{yrite} \geq E_{havaittu}$. Normalisoimattoman aaltofunktion tapauksessa Observaabelin $\hat{O}$ odotusarvo voidaan ilmaista:

Postulaatti 6 (Operaattorin keskiarvo) *Suuretta vastaavan operaattorin $\hat{O}$ keskiarvo voidaan laskea kaavalla*

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \psi(\mathbf{x}, t) | \hat{O} \psi(\mathbf{x}, t) \rangle dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \langle \psi(\mathbf{x}, t) | \psi(\mathbf{x}, t) \rangle dx} \quad (31)$$

Tässä observaabelin odotusarvon voidaan tulkita tarkoittavan tulosta joka saataisiin äärettömästä määrysästä virheettömiä mittauksia.

Tästä postulaatista seuraa variaatioteoreeman määritelmä:

$$E_{yrite} = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_{havaittu} \quad (32)$$

3.1.1 Born-Oppenheimer approksimaatio

Max Bornin ja Robert Oppenheimerin mukaan nimetyssä approksimaatiossa (BO-approksimaatio) kevyiden hiukkasten liikettä käsitellään erillään paljon raskaammista ytimen hiukkasista. Elektronien ajatellaan seuraavan ydinten liikettä adiabaattisesti ilman relaksaatioaikaa, johtuen niiden huomattavasti suuremmasta nopeudesta. Matemaattisesti tämä tarkoittaa aaltofunktion separointia ytimen ja elektronien aaltofunktioihin.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)_{\text{kokonais}} = \psi_{\text{elektronit}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \psi_{\text{ytimet}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (33)$$

jossa ytimien etäisyydet massakeskipisteeseen on merkitty selkeyden vuoksi $\mathbf{R}$:llä ja elektronit $\mathbf{r}$:llä. Tämä tarkoittaa molekyylin ydinten jäädyttämistä paikalleen ytimien välillä R_{ab} pysyessä vakioina, niinpä elektronien kokonaisenergia on laskettava

paikallaan pysyvien ydinten sähkökentässä. N:lle elektronille ja M:lle ytimelle elektroninen Hamiltonin operaattori on atomiyksiköissä, $\hbar = m_e = 1$, muotoa:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} = & \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\text{elektronien kin. energia}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|r_{ia}|}}_{\text{elektroni-ydin pot. energia}} \\ & + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|r_{ij}|}}_{\text{elektroni-elektroni pot. energia}} + \underbrace{\sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{|R_{ab}|}}_{\text{ydin-ydin pot. energia}}, \end{aligned} \quad (34)$$

missä Z on ytimen varaus

Kun molekyylin värähtely-, pyörimis- ja translaatioliikkeet otetaan huomioon kokonaisenergia voidaan ilmaista:

$$E_{kok} = E_{elektroninen} + E_{rve}, \quad (35)$$

missä $E_{elektroninen}$ on sähköisen vuorovaikutuksen energia ja E_{rve} on rotavibrationaalinen energia, jolle Schrödingerin yhtälö voidaan kirjoittaa uudelleen muodossa:

$$\hat{H}_{rve} \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{rve} \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (36)$$

jossa $\hat{H}_{rve}$ kuvastaa molekyylin rotavibrationaalista Hamiltonin operaattoria:

$$\hat{H}_{rve} = \hat{T}_e^0 + \hat{T}_e' + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (37)$$

Fysikaaliselle kemialle tyypillinen approksimaatioiden käyttö tulee väistämättä vastaan siirryttäessä vetymolekyylin kvanttimekaanisesta tarkastelusta heliumin ja sitä monimutkaisempien systeemien tarkasteluun. Näin ollen voitaneen todeta, että Helium on nykytutkimuksen valossa mikromaailmasta ylös päin kavutessa raja, johon ei-approksimatiivinen fysiikka loppuu. Heliumin ja muiden N-kappaleen kvanttisysteemien tapauksien ratkaisuja voidaan lähestyä eri approksimaatioiden pohjalta simuloiden tilannetta numeerisin menetelmin.

3.1.2 Edistyneemmät approksimaatio

Paulin kieltoäännön - *Kahden elektronin kaikki kvanttiluvut eivät voi olla samat* - johdosta riippumattomien elektronien malli (30) ei ole riittävän tarkka approksimaatio. Paulin kieltoääntö on seuraus Paulin periaatteesta, jonka mukaan *fermionijoukon kokonaisaaltofunktion on oltava antisymmetrinen*.

Hartree-Fock approksimaatiossa Hartree-menetelmän parannus tulee siitä, että valittu yriteaaltofunktion keskenään ortonormaaleille yksihiukkastiloille on Slater determinantti, jolla Paulin periaatteen mukainen antisymmetrisyysvaatimus saadaan täytettyä:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N) & \chi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (38)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} P_n \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \}, \quad (39)$$

missä P kuvaa mahdollisia permutaatioita.

Ratkaistessamme tässä työssä kahden elektronin ja kahden BO-approksimaation mukaisesti lukitun protonin yksiulotteista kvanttimekaanista systeemiä, pidättäydymme yksinkertaisemmassa numeerisessä tarkastelussa.

4 Numeeriset menetelmät Schrödingerin yhtälön ratkaisussa

4.1 Nopea Fourier'n muunnos

Fourier'n muunnokset taajuus ja reaaliavaruuden välillä määritellään:

$$F(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-2\pi i x \xi} dx, \quad (40)$$

ja käänteismuunnos määritellään:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\xi)e^{2\pi i \xi x} d\xi, \quad (41)$$

missä, $F(\xi)$ on funktio taajuusavaruudessa, ξ on taajuusavaruuden arvo ja $f(x)$ on funktio reaaliavaruudessa. X:n funktioon tehty Fourierin muunnos (40) kuvaa funktion sen taajuuskomponenttien summana. Fourier'n käänteismuunnoksella (41) saadaan aikaiseksi taas alkuperäinen funktio. Siirryttäessä tarkastelemaan Fourier'n muunnoksia numeeriseen laskentaan sopivana on aika diskretoitava. Diskreetti Fourier'n muunnoksessa (DFT) integraali korvautuu summalausekkeella ja muunnokset tulevat muotoon:

$$\hat{F}_n = \sum_{k=0}^{N-1} f_k e^{-(2\pi i k/N)n}, \quad n = 0, 1, \dots, N-1, \quad (42)$$

missä $\hat{F} = (\hat{F}_0 \dots \hat{F}_{N-1})$ ja käänteismuunnos on muotoa

$$\hat{f}_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} F_n e^{(2\pi i k/N)n}, \quad (43)$$

missä $\hat{f}_k = (\hat{F}_0 \dots \hat{F}_{N-1})$. Tässä työssä käytetään Fourier-muunnosta paikka- ja liikemääräavaruuksien välillä, mikä toimii täsmälleen samalla tavalla kuin edellä mainittu aika-taajuus -muunnos.

Diskreetin n :n komponentin vektorin Fourier'n muunnoksen laskeminen voidaan suorittaa suoraviivaisesti n^2 kertolaskulla ja vähemmällä kuin n^2 summauksella, jolloin sen aritmeettinen kompleksisuus on $O(n^2)$. Taloudellinen menetelmä DFT:n laskemiseksi on nopea Fourierin muunnos (myöhemmin FFT = Fast Fourier Transformation) ja se vaatii huomattavasti pienemmän määrän, $O(n \log(n))$, aritmeettisia operaatioita. FFT on yleisesti tunnettu ja laajalti käytetty algoritmi, jossa jaetaan tekijöihin ja uudelleenjärjestetään diskreetin Fourier'n muunnoksen summia. Cooley ja Turkey nostivat FFT:n tiedeyhteisön yleiseen tietoisuuteen vuonna 1965 heidän mukaansa nimetyllä algoritmilla, joka soveltui laskennalliseen käyttöön, vaikkakin kyseistä menetelmää oli käyttänyt paperilla jo C. F. Gauss vuonna 1805 asteroidien ratojen laskemiseen, menetelmää kuitenkin julkaisematta. FFT:n tärkeys liittyy siihen, miten paljon se vähentää tarvittavia laskutoimituksia. [19]

FFT:n laskenta on kehittynyt Cooleyn-Turkeyn algoritmin julkaisun jälkeen. FFT:stä on muodostettavissa ainakin kaksi erillistä tulkintaa. Jokaisen FFT algoritmin voidaan katsoa vastaavan DFT matriisin tekijöihin jakoa. Kompleksinen Fourier'n muunnos vektorille $\mathbf{x}$ voidaan ilmaista matriisitulona $\hat{F}$:

$$\hat{F} = W_N \mathbf{x}, \quad (44)$$

missä W_N on $n \times n$ kompleksisista eksponenttifunktioista koostuva matriisi, jonka alkiot ovat muotoa:

$$(W_N)_{jk} = e^{\frac{i2\pi jk}{n}}. \quad (45)$$

Tätä matriisia kutsutaan Fourier'n matriisiksi.

4.2 Aikadiskretointi -metodi

Aikadiskretointi -metodi on nopeiden Fourier'n muunnosten algoritmin avulla toteutettu tapa approksimoida Schrödingerin yhtälön lineaarisen ja epälineaarisen osan

evoluutiota. Epälineaarinen Schrödingerin yhtälö on muotoa:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + g|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (46)$$

4.2.1 Energian perustilan löytäminen

Ennen aaltofunktion aikaevoluution tarkastelua on ratkaistava sen perustila, jota käytetään tyypillisesti systeemin alkutilana. Yksinkertaisin tapa päätyä perustilan ratkaisuun on relaksaatiometodi, jossa valitaan mielivaltainen aaltofunktio $\psi(t=0)$ ja edetään imaginaariajassa. Imaginääriajalla tarkoitetaan ajan imaginäärilukuna esiintyvää komponenttia

$$\tau = -it, \quad (47)$$

Energian ominaisarvoja E_k vastaa aina ominaistila ψ_k , aika-askeleen $d\tau$ evoluutio voidaan laskea kaavalla

$$\psi(\tau + d\tau) = \sum_k \langle \psi_k | \psi(\tau) \rangle e^{-E_k d\tau} \psi_k, \quad (48)$$

joka seuraa yhtälöstä (12).

Aaltofunktio renormalisoidaan joka aika-askeleen jälkeen, päätyen normalisoi-
tuun perustilan aaltofunktioon ψ_0 riittävän suuren askelmäärän jälkeen. Perustilaa
vastaava energia on [20]

$$E_0 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{-1}{2d\tau} \ln \left(\frac{\langle \psi(\tau + d\tau) | \psi(\tau + d\tau) \rangle}{\langle \psi(\tau) | \psi(\tau) \rangle} \right). \quad (49)$$

Energian perustila saadaan tutkimalla systeemin kehitystä imaginääriajassa, koska
imaginääri aika aiheuttaa eksponenttitermien pientymisen korkealla ajan arvolla.
Kun aaltofunktio $\psi(x, \tau)$ on energian ominaistilojen $\phi_n(x)$ superpositiossa:

$$\psi(x, \tau) = \sum_n \phi_n(x) e^{-iE_n \tau / \hbar}, \quad (50)$$

sijoittamalla imaginaariaika $\tau = -it$ yhtälöön saadaan:

$$\psi(x, t) = \sum_n \phi_n(x) e^{E_n t / \hbar} = e^{E_0 t / \hbar} (\phi_0(x) + \phi_1(x) e^{(E_1 - E_0) t / \hbar} + \phi_2(x) e^{(E_2 - E_0) t / \hbar} + \dots), \quad (51)$$

missä ajan t arvon kasvaessa suuremmat eksponenttitermit suppenevat nollaan nopeammin.

4.3 Aikadiskretointi algoritmi

Lähdettäessä tarkasteluun aikariippuvaisesta schrödingeryhtälöstä:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (52)$$

jos Hamiltonin operaattori on $\hat{H}$ aikariippumaton yhtälön (52) ratkaisuksi voidaan integroida:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t} \psi(\mathbf{r}, 0), \quad (53)$$

jossa:

$$e^A = I + A + \frac{A^2}{2} + \dots \quad (54)$$

Tämän mukaan, kun exponentiaalinen Hamiltonin operaattori operoi systeemiin, se siirtyy eteenpäin aika-askeleen t , alkuperäisestä tilasta $t = 0$.

Systeemiä voidaan approksimoida kontrolloidusti, niin että ollaan tietoisia ilmaantuvan virheen suuruudesta kohdassa, jossa virheen tuottava yksinkertaistus tapahtuu. Approksimoimme aikadiskretointimenetelmässä ajan kulkua hyppäämällä pienen diskreetin aika-askeleen kerrallaan. Käytämme myös Trotterin approksimaatiota, josta tiedämme kuinka suuri virhe differentiaalioperaattoreiden osiin jakamisessa muodostuu. Kun aika-askelyhtälö (53) projisoidaan koordinaattikannan x_t avulla ja hyödyntämällä identiteettiä:

$$\int dx_0 |x_0\rangle \langle x_0| = 1, \quad (55)$$

saadaan (53) muotoon:

$$\begin{aligned} \langle x_0 | \psi(\mathbf{x}, t) \rangle &= \left\langle x_t \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t} \psi(x_0, 0) \right. \right\rangle \\ &= \int dx_0 \underbrace{\left\langle x_t \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t} x_0 \right. \right\rangle}_{K(x_t, x_0)} \langle x_0 | \psi(x_0, 0) \rangle. \end{aligned} \quad (56)$$

Etenemisoperaattori voidaan kirjoittaa yhtäläisesti koordinaattiesityksessä, jossa aika on jaettu N :ään $\frac{t}{N}$ kokoiseen osaan:

$$K(x_t, x_0) = \left\langle x_{N-1} \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} \dots e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} x_0 \right. \right\rangle. \quad (57)$$

Kun käytetään identiteettiä (55), sisätulotermi K voidaan muodostaa jokaisen askelen integraalin tulona:

$$\begin{aligned} K(x_t, x_0) = & \int dx_N dx_{N-1} \dots dx_1 \left\langle x_{N+1} \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} x_N \right. \right\rangle \\ & \cdot \left\langle x_N \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} x_{N-1} \right. \right\rangle \dots \left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} x_0 \right. \right\rangle \end{aligned} \quad (58)$$

Yhtälöä (56) hyödyntämällä:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}, t) = & \left\langle x_{N+1} \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} \psi(\mathbf{x}, 0) \right. \right\rangle \\ = & \int dx_N dx_{N-1} \dots dx_1 \left\langle x_{N+1} \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} x_N \right. \right\rangle \\ & \cdot \left\langle x_N \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} x_{N-1} \right. \right\rangle \dots \left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \frac{t}{N}} x_0 \right. \right\rangle \underbrace{\langle x_0 | \psi(x_0, 0) \rangle}_{\psi(x_0, 0)}. \end{aligned} \quad (59)$$

Kun aika-askel on $\epsilon = \frac{t}{N}$ ja tarkastellaan ensimmäistä askelta saadaan ajassa askelen verran siirtymistä kuvaavan algoritmin perusta:

$$\langle x_1 | \psi(\mathbf{x}, \epsilon) \rangle = \psi(x_1, \epsilon) = \int dx_0 \left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \epsilon} x_0 \right. \right\rangle \psi(x_0, 0). \quad (60)$$

Seuraavaksi infinitesimaalisen aika-askeleen ϵ siirtymä voidaan kirjoittaa Trotterin jakamiskaavan avulla kaksiosaiselle Hamiltonin operaattorille $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{x})$:

$$e^{i\hat{H}} = e^{i(\hat{T}+\hat{V})} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[e^{i\hat{V} \frac{t}{2N}} e^{i\hat{T} \frac{t}{N}} e^{i\hat{V} \frac{t}{2N}} \right]^N. \quad (61)$$

Yhtälö (60) voidaan kirjoittaa Hamiltonin operaattori avaten:

$$\left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \epsilon} x_0 \right. \right\rangle = \left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}) \right) \epsilon} x_0 \right. \right\rangle, \quad (62)$$

missä $\hat{p}$ ja $\hat{x}$ ovat tunnettuja liikemääriä ja paikkaoperaattoreita. Tästä Trotterin

kaavan avulla saadaan:

$$\begin{aligned}
\left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}) \right) \epsilon} \right| x_0 \right\rangle &\approx \left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(\hat{x}) \frac{\epsilon}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \epsilon} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(\hat{x}) \frac{\epsilon}{2}} \right| x_0 \right\rangle \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_1) \frac{\epsilon}{2}} \left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \epsilon} \right| x_0 \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_0) \frac{\epsilon}{2}} \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_1) \frac{\epsilon}{2}} \int dp \left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \epsilon} \right| p \right\rangle \langle p | x_0 \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_0) \frac{\epsilon}{2}}.
\end{aligned} \tag{63}$$

Operaattorit muuttuvat kannan mukaan projisoitaessa, niin, että $\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle$, $\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle$ ja $p \langle x | p \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | p \rangle$, tälle differentiaaliyhtälölle ratkaisu on:

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} px}. \tag{64}$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön (63) tuntemattomat termit $\langle p | x_0 \rangle (= \langle x_0 | p \rangle^\dagger)$ ja $\langle x_1 | p \rangle$, tulee se muotoon:

$$\left\langle x_1 \left| e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}) \right) \epsilon} \right| x_0 \right\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_1) \frac{\epsilon}{2}} \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} px_0} e^{\frac{i}{\hbar} px_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \epsilon} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_0) \frac{\epsilon}{2}}. \tag{65}$$

Nyt aika-askele yhtälö (60) voidaan kirjoittaa ilman sisätulotermejä:

$$\psi(x_1, \epsilon) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_1) \frac{\epsilon}{2}} \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} px_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \epsilon} \int \frac{dx_0}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} px_0} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_0) \frac{\epsilon}{2}} \psi(x_0, 0) \tag{66}$$

Tätä yhtälöä tarkasteltaessa voidaan termit jakaa Fourier'n muunnos- ja käänteismuunnostermeiksi:

$$\begin{aligned}
\hat{F}(x_0)_{\frac{\epsilon}{2}} &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_0) \frac{\epsilon}{2}} \psi(x_0, 0) \\
\hat{f}(p)_{\frac{\epsilon}{2}} &= \int \frac{dx_0}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} px_0} \hat{F}(x_0)_{\frac{\epsilon}{2}} \\
\hat{f}(p)_\epsilon &= e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \epsilon} \hat{f}(p)_{\frac{\epsilon}{2}} \\
\hat{F}(x_1)_\epsilon &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} px_1} \hat{f}(p)_\epsilon,
\end{aligned} \tag{67}$$

joiden avulla nähdään, että tilan aikakehitys voidaan ilmaista lyhemmin:

$$\psi(x_1, \epsilon) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x_1) \frac{\epsilon}{2}} \hat{F}(x_1)_\epsilon \tag{68}$$

Liikuttaessa N kappaletta infinitesimaalisia aikaaskeleita ϵ aika voidaan ilmaista $t = N\epsilon$, jolloin tullaan tilaan $\psi(x_N, t)$. Numeerisesti suoritettavat Fourier'n muun-

nokset ovat jatkuvien sijasta diskreettejä DFT muunnoksia, jotka lasketaan aiemmassa kappaleessa esitellyllä FFT:llä. Trotter approksimaatiosta aiheutuva virhe riippuu operaattorien kommutaattorin suuruudesta. [21]

5 Fysikaalinen malli kaksieloktronisille atomeille ja molekyyille

Kahden vetyatomin yhdistelmää kutsutaan vetymolekyyliksi H_2 , kun atomit jäävät toistensa läheisyyteen sidokseen. Vetymolekyylin opetetaan yleisesti pysyvän yhdentyneenä jaettujen elektronien ja kovalenttiseksi sidoksesksi kutsutun vuorovaikutustapahtuman kautta. Vetymolekyyli on maailmankaikkeuden yksinkertaisin ja runsaslukuisin molekyyli, silti sen ominaisuuksissa on vielä tutkittavaa, eikä se ole kvanttimekaanisesti eksaktisti ratkaistavissa. BO-approksimaatio antaa yleisesti tyydyttävänä tarkkuutena pidetyn kuvan vetymolekyylistä. Vetymolekyylin BO-approksimaation mukainen elektroninen Hamiltonin operaattori on:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, \quad (69)$$

joka kuvaa H_2 molekyylin avointa ratkaisua massakeskipistekoordinaatistossa, jossa ytimet pysyvät paikoillaan.

5.1 Simuloitava tilanne

Simulaatiossa tarkasteltu fysikaalinen tilanne on yksiulotteisella viivalla kaksi kiinnitettyä protonia etäisyydellä $\frac{R}{2}$ origosta, Z_1 -kohdassa $-\frac{R}{2}$ ja Z_2 -kohdassa $\frac{R}{2}$. Kaksi vaptaata elektronia, joiden koordinaatit ovat X_1 ja X_2 . Alkutilanteessa elektronit ovat ensimmäisessä simulaatiossa kohdissa $-R$ ja R .

Coulombin potentiaali elektronille e atomiytimen Z varauskentässä etäisyydellä

r on normaalisti

$$V_E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (70)$$

Simulaation pehmennystermi a , pitää huolen, että elektronin etäisyys protoneista, ei voi koskaan mennä nollaan, jottei potentiaalin arvo kasva äärettömyyteen. Pehmennystermien kanssa ja atomaarisissa yksiköissä säde on $r = \sqrt{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)^2 + a^2}$ potentiaali tulee muotoon:

$$V_E = -\frac{Z}{r} = -\frac{Z}{\sqrt{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)^2 + a^2}}. \quad (71)$$

Nyt yhtälön (9) Hamiltonin operaattorin potentiaalienergia osaksi saadaan

$$\begin{aligned} \hat{V}(X_1, X_2) = & -\frac{Z_1}{\sqrt{(X_1 + R/2)^2 + a^2}} - \frac{Z_1}{\sqrt{(X_2 + R/2)^2 + a^2}} \\ & -\frac{Z_2}{\sqrt{(X_1 - R/2)^2 + a^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{(X_2 - R/2)^2 + a^2}} + \frac{\lambda}{\sqrt{(X_1 - X_2)^2 + a^2}} \end{aligned} \quad (72)$$

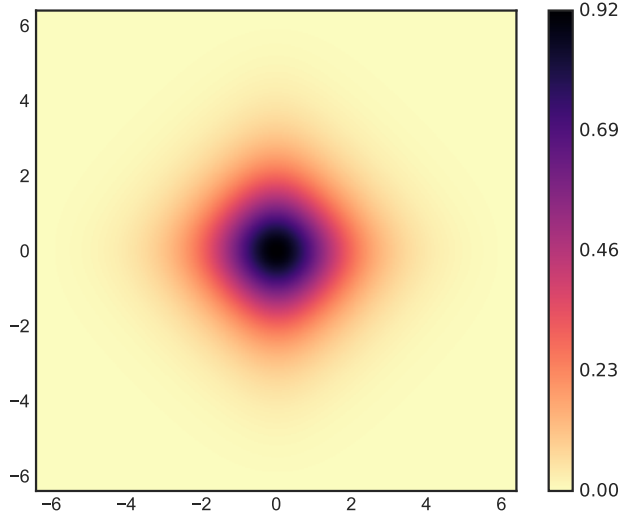
missä a on pehmennystermi, $Z_{1,2}$ ytimien varaukset ja $\lambda = e - c$.

6 Tulokset

Simulaatio on toteutettu atomaarisissa yksiköillä $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$. Näissä energian arvot saadaan laskettua $[E_{\text{hartree}}] = 1$ a.u. = 27.211 eV. Vetymolekyyllille valitaan R parametrin arvoksi 2.2 ja $Z_{1,2} = 1.0$. Heliumille valitaan R parametrin arvoksi 0 ja merkataan ytimien varaukset seuraavasti: $Z_1 = 2.0$ ja $Z_2 = 0$, jolloin kaksi protonia on päällekkäin origossa.

6.1 Helium atomi

Kuvassa 2 on esitetty heliumin simulaation lopputulos hilaparametrilla $dx = 0.0125$ ja akselien avaruuden ollessa 1024 pikseliä leveitä. Näin molemmat akselit ovat yhteensä $1024 \cdot 0.0125 = 12.80$ yksikköä leveitä. Heliumille voidaan havaita hieman timanttimainen muoto, mikä tarkoittaa, että todennäköisyysaalto ei ole täysin gaussi-



Kuva 2. Energian perustilan laskeminen imaginaariajassa tuottaa Heliumin aaltofunktiolle todennäköisyys huipun ytimen ympärille. Kuvassa x akseli kuvastaa toisen elektronin paikkaa ja y akseli toisen elektronin paikkaa yksiulotteisessa avaruudessa ja väri kertoo todennäköisyystiheyden ρ arvon.

nen. Todennäköisyysaalto on litistynyt diagonaalien suunnasta, eli elektronien löytyminen on todennäköisintä akseleiden x ja y suunnissa. Tämä johtuu numeerisesta vaikutuksesta ja siitä, että fysikaalisessa mallissa on huomioitu elektronien vuorovaikutus termi, joka on yhtälön (72) viimeinen termi. Elektronien aaltofunktiot liikkuvat omilla akseleillaan, hylkivät toisiaan ja akseleiden ulkopuolisilla alueilla viimeinen termi on positiivinen vähentäen potentiaalienergian itseisarvoa.

Taulukko 1. Helium ytimen energianominaistilan arvot tämän työn mallilla simuloitujen ja verrattuna kirjallisuuden simuloituihin ja kokeellisesti määritettyihin arvoihin

	He simuloitu arvo	He simuloitu kirjallisuus	He kok. määritetty arvo
E_0 [a.u.]	-2.23730162	-2.238 [20]	-2.903 [22]
E_0 [eV]	-60.8801	-60.8991	-78,994

Heliumin tuloksissa taulukosta 1 nähdään, että käytetty kiinnitettyjen ytimien

BO-approksimaatio kuvaa fysikaalista tilannetta kohtalaisella tarkkuudella. Ytimien vuorovaikutustermit huomioiden, kuten mallissa [20], tarkkuus ei parane liki lainkaan $-60.8801 \rightarrow -60.8991$, mikä on odotettavaa, sillä ytimien ollessa yhdessä pisteessä mallien vaikuttavat elektroneja koskevat termit jäävät samoiksi.

6.2 Vetymolekyyli

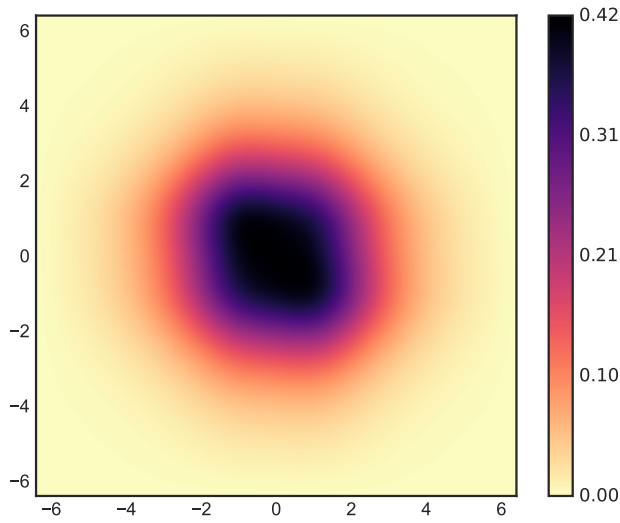
Kuvassa 3 on esitetty vetymolekyylin simulaation lopputulos hilaparametrilla $dx = 0.0125$ ja akselien avaruuksien ollessa 1024 pikseliä leveitä. Myös tässä molemmat akselit ovat yhtä pitkät kuin heliumin simulaatiolla, 12.80, jotta myös tulosten keskinäinen vertailu olisi selkeämpää. Diagonaalilla $X_1 = -X_2$ nähdään voimakas pulistuma todennäköisyysaallon harjanteelle, kuten myös hieman diagonaalin $X_1 = X_2$ suunnassa. Kiinnitettyjen protonien etäisyys on Kuvassa 3 $R = 2.2$ a.u., toinen suuntaan X ja toinen suuntaan $-X$. Koordinaatison neljänneksillä $(+, -)$ ja $(-, +)$ on odotettavasti suurempi todennäköisyys tiheys, koska siellä potentiaalin elektronien välinen etäisyys termi $\frac{\lambda}{\sqrt{(X_1 - X_2)^2 + a^2}}$ saa pienimmän arvon ja näin ollen pienentää kokonaispotentiaalin itseisarvoa.

Taulukko 2. Kahden toisistaan etäisyydellä $R = 2.2$ a.u. olevan protonin energianominaistilan arvot tämän työn mallilla simuloiden ja verrattuna kirjallisuuden simuloituihin ja kokeellisesti määritettyihin arvoihin.

	H_2 simuloitu arvo	H_2 simuloitu kirjallisuus	H_2 kok. määritetty arvo 3D
E_0 [a.u.]	-1.84449498	-1.385 [20]	-1.165 [20]
E_0 [eV]	-50.1913	-36.967	-31.70128

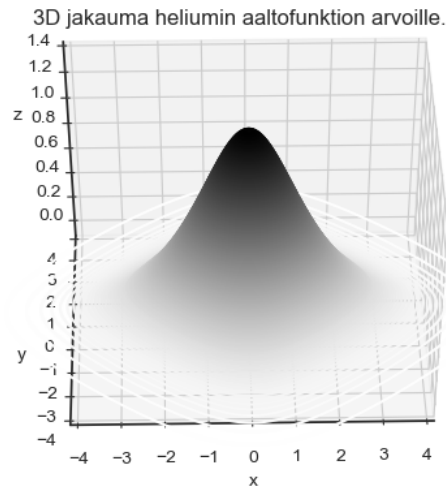
6.3 Ydinten erkaantuminen ja mallin puutteellisuudet

Kuvissa 4-6 on havainnollistettu mitä elektronien aaltofunktiolle käy, kun protoneja viedään erilleen toisistaan. Aaltofunktio alkaa hajota hiljalleen (kun $R > 2.5$) kah-

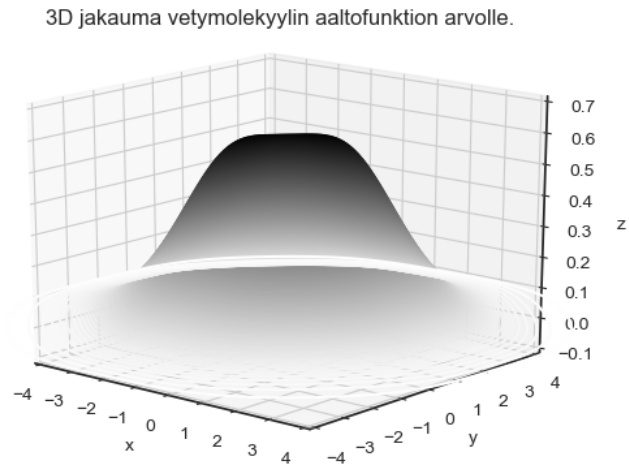


Kuva 3. Energian perustilan laskeminen imaginaariajassa tuottaa Vetymolekyylin aaltofunktiolle todennäköisyyshuipun protonien välille nollan ympärille. Kuvassa x akseli kuvastaa toisen elektronin paikkaa ja y akseli toisen elektronin paikkaa yksiuotteisessa avaruudessa ja väri kertoo todennäköisyystiheyden.

deksi erilliseksi todennäköisyyshuipuksi kummankin protonin ympärille. Fysikaalissa mielessä tämä voidaan nähdä vetyatomien erkaantumisen ja omien elektronipilvien muodostumisena. Mallin puutteena on, että se ei huomioi vetymolekyylien tilanteessa olennaista protoni-protoni vuorovaikutustermiä ja siksi ydinten etäisyys R piirtää heliumin energian perustilasta lähtevän käyrän, eikä perinteistä kahden atomin välistä potentiaali-kuopan muodostumista nähdä hylkimisvoiman puuttuessa. Mallin epäfysikaalisuus vetymolekyyliä näkyy Kuvassa 7.

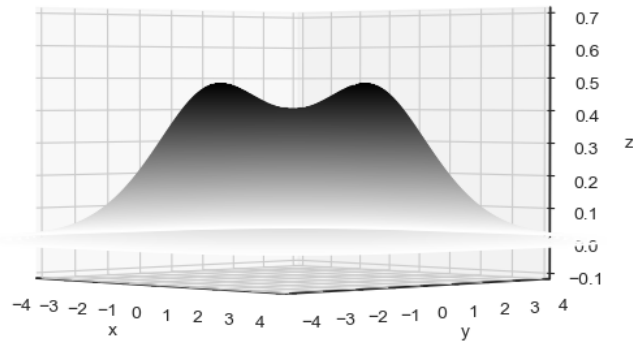


Kuva 4. Simulaatiossa $N = 512$ ja $R = 0$ kahdelle protonille nähdään, että elektronien esiintymistodennäköisyyssaallon laki on helium ytimen kohdalla.

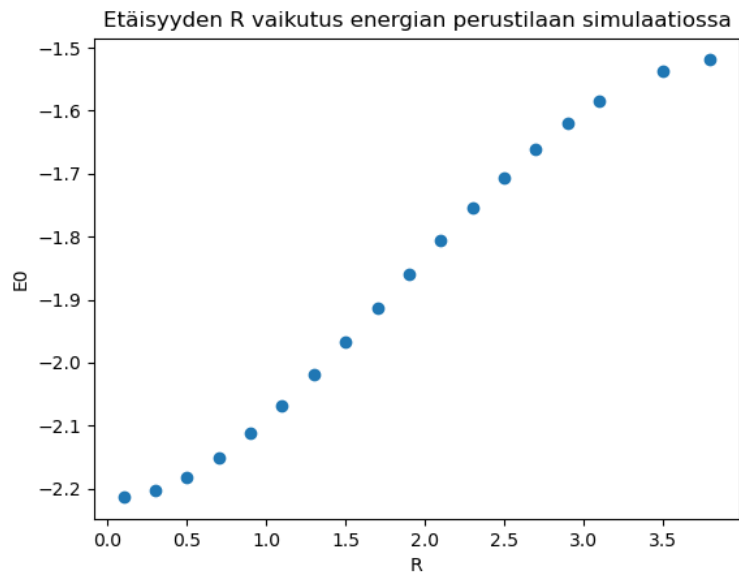


Kuva 5. Simulaatiossa $N = 512$ ja $R = 2.2$ kahdelle protonille nähdään, että elektronien esiintymistodennäköisyyssaallon laki on protonien välillä yhä tasainen ja elektronien löytymistodennäköisyys välillä on suuri. Fysikaalisesti protonien voidaan nähdä jakavan elektronit tasaisesti keskenään.

3D jakauma vetymolekyylin aaltofunktion arvolle.



Kuva 6. Simulaatiossa $N = 512$ ja $R = 2.8$ kahdelle protonille nähdään, että elektronien esiintymistodennäköisyys alkaa laskea protonien väliseltä alueelta. Fysikaalisesti tämä voidaan mieltää kahden atomin erkaantumisena



Kuva 7. Energian perustilan riippuvuus protonien välisen etäisyydstermin R arvosta. Simulaatiossa on käytetty arvoja $N = 256$ ja $dx = 0.025$. Osoittaa protonien välisen vuorovaikutustermien puuttumisen mallista ja siitä seuraavan epäfysikaalisen perustilan energian käyrän lähestyttävässä arvossa $R = 0$.

7 Pohdinta

Työssä kuvattu fysikaalinen malli approksimoi ytimet paikalleen ja huomio vain elektroneihin vaikuttavat Coloumbiset vuorovaikutukset, joten se on väistämättä vain karkeasti fysikaalinen. Kuitenkin lyhyillä aikaskaaloilla ja elektronien ollessa protonien läheisyydessä alkutilanteessa protonien liike on hyvin minimaalista verrattuna elektronien liikkeeseen. Voidaan tulkita, että tarkasteltu systeemi kuvaa kohdallaisen hyvin ajallista alkutilaa, johon elektronien aaltofunktio asettuu protoneille valitulla etäisyydellä, mutta protonien keskinäisten vuorovaikutustermien puuttuessa, se ei kuvaa tasapainottuvaa energian perustilaa tarkasti.

Simulaatiolle yksinkertainen kehityssuunta olisi tehdä mallista myös protonien väliset hylkimisvuorovaikutustermit huomioiva. Näin on tehty esimerkiksi Leinin [20] tutkimuksessa ja siitä voidaankin havaita selvä poikkeama tuloksissa vetymolekyylin tapauksessa. Mahdollisesti myös Kuva 7 kaltainen atomien välinen perustilan energia-etäisyyskäyrä muistuttaisi tällöin enemmän tyypillistä atomien välistä Lennard-Jones potentiaalikäyrää. Simulaatioon olisi mahdollista lisätä myös ulkopuolisten sähkökenttien muutostermien, kuten laserpulssien vuorovaikutus elektronien aaltofunktioon ja tutkia energiatilojen sijaan aaltofunktion ajallista muutosta erilaisilla ulkoa tulevilla vuorovaikutuksilla. Työn aikadiskreointialgoritmia hyödyntäen olisi mahdollista myös tutkia, miten atomien aaltofunktio käyttäytyy törmäys-tilanteessa, kun atomiytimet lähestyvät toisiaan ja ydin-ydin vuorovaikutustermit yhdessä elektronien antisymmetriaehdon kanssa on huomioitu. Tällaiset mallit ovat kuitenkin rakenteeltaan ja laskennaltaan työläämpiä toteuttaa.

Suurempana kehitysaskeleena numeeriselle mallille olisi kolmeulotteinen tapaus, jossa elektronien aaltofunktio mallinnettaisiin pallokoordinaatistossa pallosymmetrisellä Schrödingerin yhtälöllä. Edistyneemmät menetelmät, kuten Hartree-Fock metodi ja tiheysfunktionaaliteoria toisivat simulaation lähemmäs luonnossa havaittuja tuloksia, mutta ne eivät ole välttämättä pro gradu työn raameissa mallinnettavia

skenaarioita. Eri lähestymistapojen käyttö simulaatioissa ja näiden vertailu yksinkertaisempiin malleihin kaksi ja kolme elektronisten atomien tapauksessa, voisi valaista suurempana työnä, mikä on mielekäs ja eri tilanteisiin riittävän tarkka algoritmien lähestymistapa tutkittaessa yksinkertaista kvanttimekaanista N-kappaleen ongelmaa.

Kvanttimekaaninen N-kappaleen ongelma on tärkeä tarkastelukohde monilla fyziikan aloilla, esimerkiksi kiinteän olomuodon fysiikassa ja fuusioplasmoja tutkittaessa. N-kappaleen ongelmalle on viime vuosikymmeninä onnistuttu kehittämään, ja tultaneen kehittämään yhä, tarkentuvia numeerisia malleja ja niitä vertailemalla voidaan saada parempi kyky fuusioplasman kaltaisten erittäin haastavien hiukkasympäristöjen tutkintaan ja simulaationalliseen hallitsemiseen.

Palattaessa luonnon ja matematiikan suhteeseen, on mahdollista pohtia ovatko modernit teoriat kvanttimekaniikka ja kvanttikenttäteoria malleja, jotka tulevat kuvaamaan luontoa pienissä skaaloissa tarkimmin vielä tuhansien vuosien päästä? Kvanttimekaniikka on kestänyt pitkään testautusta ja ennustaa esimerkiksi vetyatomin probabilistiset ominaisuudet niin tarkasti, että voimme vastata sen avulla vetyatomia kohtaan esitettyihin kysymyksiin. Luonnon suurten ja pienten ilmiöiden teorioiden, yleisen suhteellisuusteorian ja kvanttimekaniikan, yhdistämisen vaikeus enteilee, että teoreettisen fysiikan saralla saattaa olla vielä jotakin hyvin perustavan laatuista löydettävää. Kvanttimekaniikka voi olla hyvin tarkkana karkeistuksena ilmenevä osa jotain vielä kehittämättä olevaa yleisempää matemaattista kojeistoa. Tällaisten tunnettujen modernien teorioiden yhdistävien mallien tutkimusta kutsutaan yleensä Kaiken teorian kehittämiseksi.

Kvanttimekaniikan matemaattisissa perusteissa ja pienen skaalan luonnonilmiöissä on yhä rutkasti tutkittavaa noin 100 vuotta teorian kehittämisen jälkeenkin. Vain kuttaa, että luonnon ilmiömaailma on sen verran laaja ja ihmeellinen, ettei tiede nykyisine malleineen ole vielä saanut sen koko kuvauksesta varmaa luonnon todel-

lisuuden kaikki nurkat valaisevaa otetta. Avoimia ongelmia on rutkasti, niin nestedynamiikkaan, kosmologiaan kuin plasmafysiikkaankin liittyen. Se löytyykö luonnonilmiöille jokin lopullinen "paras mahdollinen" mallijärjestelmä on tutkimusmatka, jota tiedeyhteisö edistää seilaten julkaistavan tutkimuksen ulapalla, tietämättä tarkkaan, tuoko se luonnon ilmiöiden selityskykymme jonkinlaiseen päämäärään. Elollinen luonto tutkii itseään tällä hetkellä sujuvimmin ja ennustettavimmin toistaiseksi kehittämänsä matematiikan kielen ja käsitteistön avustuksella. Matematiikan käyttö luonnon kuvailussa läpivalaisee sen, että maailmassa on kvanttimekaanisesta aidosta todennäköisyydestä ja klassisen monimutkaisuuden kaaottisista systeemeistä huolimatta jotakin selkeästi ja vähintään propabilistisesti ennustettavia ilmiöitä, joita toistaiseksi muotoillut luonnonlait kuvaavat verrattain hyvällä tarkkuudella.

A Liitteet

A.1 Hermiittisten operaattorien ominaisarvot

Lause 1 *Hilbertinavaruuden $\mathcal{H}$ Hermitistä operaattoria $\hat{H}$ vastaava ominaisarvo on reaalityyppinen.*

Olkoon $\hat{H}$ Hermitinen operaattori Hilbertinavaruudessa $\mathcal{H}$, toisinsanoen $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$. Tällöin yksikkövektorille $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ ja ominaisarvolle $\lambda \in \mathbb{C}$.

Tiedetään, että yleisesti operaattorille $\hat{A}$ ja vektoreille $\forall |\varphi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}$ pätee:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{A}^\dagger \varphi \rangle^*, \text{ joka tulee hermitiselle operaattorille muotoon:} \\ \langle \varphi | \hat{H} \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{H}^\dagger \varphi \rangle^* \Leftrightarrow \langle \varphi | \hat{H} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} \varphi \rangle^* \end{aligned}$$

Tästä voidaan laskea ominaisarvoyhtälön $\hat{H} |\varphi\rangle = \lambda |\varphi\rangle$ avulla:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{H} \varphi \rangle &= \langle \varphi | \lambda \varphi \rangle = \lambda \langle \varphi | \varphi \rangle \text{ Toisaalta aloittamalla oikeasta puolesta:} \\ \langle \varphi | \hat{H} \varphi \rangle^* &= (\langle \varphi | \lambda \varphi \rangle)^* = (\lambda \langle \varphi | \varphi \rangle)^* \end{aligned}$$

Tästä seuraa:

$$\lambda \langle \varphi | \varphi \rangle = (\lambda \langle \varphi | \varphi \rangle)^*$$

Sisätulo on konjugaattisymmetrinen $\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle^*$, jos ja vain jos $\langle \varphi | \varphi \rangle \in \mathbb{R}$

Näin ollen:

$$\lambda \langle \varphi | \varphi \rangle = \lambda^* \langle \varphi | \varphi \rangle^* \Leftrightarrow \lambda = \lambda^*, \text{ jolloin } \lambda \in \mathbb{R}, \text{ mikä oli todistettava.}$$

A.2 Kloonaamattomuus teoreema

Kvanttimittaukset ovat tuhoavia siinä mielessä, että tyypillisesti mittauksen yhteydessä ne muuttavat mitatun systeemin tilaa. Miksei koejärjestelyssä vain tuoteta identtisiä kopioita, klooneja, alkuperäisestä tilasta ja mitata niitä jättämällä systeemin itsessään vaurioittamatta? Tilan kloonien luonti on mahdottomuus, jonka kloonaamattomuus teoreema osoittaa.

Lause 2 *Kloonaamattomuus: Oletetaan, että on olemassa unitaari operaattori $U_{kloonaus}$ lailla toimiva laite, joka kloonaa kaksi kvantti tilaa $|\varphi\rangle$ ja $|\phi\rangle$ seuraavasti:*

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle |X\rangle &\xrightarrow{U_{kloonaus}} |\varphi\rangle |\varphi\rangle \\ |\phi\rangle |X\rangle &\xrightarrow{U_{kloonaus}} |\phi\rangle |\phi\rangle \end{aligned}$$

Eli laitteen sisään menee kaksi hiukkasparia. Ensimmäisen parin ensimmäinen hiukkanen tilassa $|\phi\rangle$ ja toinen tilassa $|X\rangle$ ja ulos tulee kaksi identtisessä tilassa $|\phi\rangle$ olevaa hiukkasta. Sama tapahtuu seuraavalle hiukkasparille, jotka ovat tiloissa $|\varphi\rangle$ ja $|X\rangle$. Kun laitteelle syötetään kyseisten tilojen lineaarikombinaatio $|\psi\rangle = \alpha |\phi\rangle + \beta |\varphi\rangle$ saadaan lineaarisuuden nojalla:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle |X\rangle &= (\alpha |\phi\rangle + \beta |\varphi\rangle) |X\rangle \\ &= \alpha |\phi\rangle |X\rangle + \beta |\varphi\rangle |X\rangle \xrightarrow{U_{kloonaus}} \alpha |\phi\rangle |\phi\rangle + \beta |\varphi\rangle |\varphi\rangle \end{aligned}$$

Toisaalta:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle |X\rangle &\xrightarrow{U_{kloonaus}} |\psi\rangle |\psi\rangle = (\alpha |\phi\rangle + \beta |\varphi\rangle)(\alpha |\phi\rangle + \beta |\varphi\rangle) = \alpha^2 |\phi\rangle |\phi\rangle + \beta^2 |\varphi\rangle |\varphi\rangle + \\ &\alpha\beta(|\phi\rangle |\varphi\rangle + |\varphi\rangle |\phi\rangle), \end{aligned}$$

joka eroaa diagonaalitermeiltään. Tämä on ristiriita ja siksi ei voi olla olemassa unitaari operaattorin $U_{kloonaus}$ lailla toimivaa laitetta, mikä oli todistettava. [23] [22]

A.3 Simulaatio koodi

```

import numpy as np
from scipy import integrate
import matplotlib.pyplot as plt
plt.style.use('seaborn-white')

def integ2D(f, x1min, x1max, x2min, x2max):
    return np.real(integrate.simps(integrate.simps(
        ↪ f[x1min:x1max,x2min:x2max],x2[x2min:x2max]),
        ↪ x1[x1min:x1max]))

# Paikka- ja liikemäärävaruus

Nx=1024
dx=0.0125

x1=np.linspace(-Nx*dx/2.0,Nx*dx/2.0,Nx)
x2=np.linspace(-Nx*dx/2.0,Nx*dx/2.0,Nx)
px1=np.linspace(-np.pi/dx,np.pi/dx,Nx)
px2=np.linspace(-np.pi/dx,np.pi/dx,Nx)

# Coulombin potentiaali

z1=1.0
z2=1.0
R=2.2 #2.2 vetymolekyyli

vpot=(-z1/np.sqrt(1.0 + (x1[:,None]+R/2.0)**2) #1.0 on
↪ pehmennystermin
      -z1/np.sqrt(1.0 + (x2[None,:] +R/2.0)**2)
      -z2/np.sqrt(1.0 + (x1[:,None]-R/2.0)**2)
      -z2/np.sqrt(1.0 + (x2[None,]-R/2.0)**2)
      +1.0/np.sqrt(1.0 + (x1[:,None]-x2[None,])**2)) #lambda
↪ atomiyksiköissä 1.0

# Alkuarvaus

psi=(np.exp(-(x1[:,None]-R/2.0)**2-(x2[None,]-R/2.0)**2)
      +np.exp(-(x1[:,None]+R/2.0)**2-(x2[None,]+R/2.0)**2))

rho=np.dot(psi.conj().T,psi)

normitus=integ2D(rho,0,Nx-1,0,Nx-1) # Pitää kirjoittaa funktio
↪ integ2D()

psi/=np.sqrt(normitus)

```

```

# Split-operaattori  $\exp(V+T) = \exp(V/2 + T + V/2)$ 

idt=0.1
V=np.exp(-0.5*idt*vpot)
T=np.exp(-0.5*idt*(px1[:,None]**2+px2[None,:]**2))

E0=0.0
E0_vanha=1.0
maxiter=9999
q=0
tol=1.0e-10

while(abs(E0-E0_vanha)>tol and q<maxiter):
    q += 1
    E0_vanha = E0
    psi = V * psi
    psi = np.fft.fft2(psi)
    psi = T * psi
    psi = np.fft.ifft2(psi)
    psi = V * psi
    rho = np.dot(psi.conj().T,psi)
    normitus = integ2D(rho,0,Nx-1,0,Nx-1)
    E0 = -1.0/(2.0*idt)*np.log(normitus)
    psi /= np.sqrt(normitus)
    print("iteraatio: %s, energia: %.10f"%(q,E0))
    return np.sin(x) ** 10 + np.cos(10 + y * x) * np.cos(x)
return E0

# Plottaaminen 2D värakuvaajaksi
import pylab as pyl
import matplotlib.pyplot as plt
rho=np.dot(psi.conj().T, psi)
v = np.linspace((np.abs(rho)).min(),
    ↪ (np.abs(rho)).max(),5,endpoint=True)
fig=plt.figure()
plt.imshow(np.abs(rho),extent=(
    ↪ x1.min(),x1.max(),x2.min(),x2.max()),
    ↪ cmap=plt.cm.get_cmap('magma_r'), vmin=v[0], vmax=v[len(v)-1])
plt.colorbar(ticks=v,format='$%.2f$')
pyl.savefig('tntiheys_2.2_N1024_dx00125.pdf')

```

Viitteet

- [1] I. Newton, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* “Mathematical Principles of Natural Philosophy”, London, 1687; Cambridge, 1713; London, 1726
- [2] P-S Laplace, *Mécanique céleste*, A Philosophical Essay, New York, 1902, p. 4.
- [3] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik* 17, 1905: 132-148
- [4] E. H. Bruns, Über die Integrale des Vielkörper problems (On the integrals of the many-body problem), *Acta Mathematica*, 1887, Volume 11
- [5] Sundman, K. F. "Mémoire sur le problème des trois corps." *Acta Mathematica*, 36, 105, 1912
- [6] Q. D. Wang, *Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy*, vol. 50, no. 1, 1991, p. 73-88.
- [7] P. G. Breen, C. N. Foley, T. Boekholt, P Zwart, Newton vs the machine: solving the chaotic three-body problem using deep neural networks, 2019
- [8] M. Gartenschläger, M. Schreckenberger, H-G. Buchholz, Resting Brain Activity Related to Dispositional Mindfulness: a PET Study, *Mindfulness* 8, 1009–1017, 2017
- [9] C. Carson, *The Origins of Quantum Theory*, Beam Line, 2000
- [10] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Revised Edition, Addison-Wesley, 1994
- [11] K. Gottfried T-M. Yan, *Quantum Mechanics: Fundamentals*, second edition, 2003
- [12] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, second edition, 1995
- [13] D. A. Fleisch, *A Student's Guide to the Schrödinger Equation*, Cambridge University Press, 2020
- [14] P. A. M. Dirac, *The Principles Of Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Second Edition, 1935
- [15] D. M. Hanson E. Harvey, R. Sweeney, T. J. Zielinski, Quantum States of Atoms and Molecules, *Journal of Chemical Education*, 2005
- [16] T. Heinosaari, M. Ziman, R. The Mathematical Language of Quantum Theory, 2012
- [17] A. Baskerville, *The Quantum Chemical Physics of Few-Particle Atoms and Molecules*, 2018

- [18] L. E. Ballentine, Quantum Mechanics: A Modern Development, World Scientific, 2000
- [19] G. Arfken, Mathematical methods for physicist, 1985
- [20] M. Lein, Atoms and Molecules in Strong Laser Fields: Double Ionization, Dissociative Ionization, and Harmonic Generation, 2001
- [21] N. Zettili, Quantum Mechanics: Concepts and Applications, Kappale 1, Wiley, 2009
- [22] D. I. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Second edition, Pearson Education, 2005
- [23] G Benenti, G. Casati, G Strini, Principles Of Quantum Computation And Information: A Comprehensive Textbook, World Scientific, New edition, 2004