

Potentiaalikuoppa, työohje

29. syyskuuta 2020

Johdanto

Kvanttimekaniikassa potentiaalikuopalla tarkoitetaan järjestelmää, jossa hiukkasen liike on rajoitettu äärelliseen alueeseen. Tästä seuraa ominaisenergian kvanttuminen; sidotun hiukkasen kokonaisenergialla on vain tietyt (diskreetit) mahdolliset arvot, joita se voi saada. Erona klassiseen mekaniikkaan on, että klassisesti sidotulla hiukkasella voi olla mikä tahansa kokonaisenergia.

Klassisen fysiikan ja kvanttifysiikan eroa voidaan hahmottaa esimerkiksi vertaamalla elektronin liikettä protonin sähkökentässä (vetyatomi) ja asteroidin liikettä auringon gravitaatiokentässä. Sekä elektroniin että asteroidiin vaikuttaa matemaattisesti samankaltainen voima, sillä gravitaatio ja sähkömagneettinen voima ovat kääntäen verrannollisia etäisyyden neliöön. Kuitenkin elektroni voi olla vain tietyillä energiatiloilla, mistä johtuen havaitaan esim. Lyman- ja Balmer-sarjat vetyatomin spektrissä elektronin siirtyessä tilalta toiselle. Asteroidin liikettä ei sen sijaan ole rajoitettu tietyille ominaistiloille auringon ympärillä, vaan sillä voi olla mikä tahansa kokonaisenergia ja mikä tahansa rata.

Klassista ja kvanttimekaanista systeemiä kuvataan erilaisella matematiikalla. Kun klassisessa mekaniikassa kappaleen liikettä voidaan kuvata Newtonin laeilla tai Hamiltonin mekaniikalla, kuvataan kvanttimekaanista systeemiä Schrödingerin yhtälöllä. Tässä työssä käsitellään ajasta riippumatonta Schrödingerin yhtälöä, joka on Diracin notaatiossa

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (1)$$

jossa E on tilan $|\psi\rangle$ ominaisenergia ja $\hat{H}$ on Hamiltonin operaattori, joka voidaan kirjoittaa yleisesti $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$. Paikka-avaruuteen siirrytään sulkemalla yhtälö vasemmalta puolelta paikkatilalla $\langle x|$ ja käyttämällä yksikköoperaattorin

esitystä yhdessä ulottuvuudessa $\hat{I} = \int dx' |x'\rangle\langle x'|$. Merkitsemällä $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$ saadaan yhtälö

$$\begin{aligned} E\psi(x) &= \int dx' \langle x|\hat{H}|x'\rangle \psi(x') \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x), \end{aligned} \quad (2)$$

jossa $V(x)$ on nyt paikasta riippuva potentiaali. Klassisessa mekaniikassa Hamiltonin operaattorin $\hat{H}$ vastine on liike- ja potentiaalienergian summa eli kokonaisenergia. Operaattori $\hat{H}$ on ominainen kvanttisysteemille, mutta Schrödingerin yhtälön ratkaisuna saadaan yleensä useampi aaltofunktio $\psi(x)$ ja kokonaisenergia E , joita kutsutaan systeemin ominaistiloksi (tai ominaisvektoreiksi, ominaisaaltofunktioiksi, orbitaaleiksi, jne) $\psi_n(x)$ ja ominaisenergioiksi (tai ominaisarvoiksi, jne) E_n .

Potentiaalikuopat fysiikassa

Monimutkaisetkin atomifysiikan ja materiaalfysiikan monen kappaleen kvanttisysteemit voidaan yleensä kuvata yksinkertaiselta näyttävän Hamiltonin operaattorin avulla. Kuitenkin jotta ominaistilat voitaisiin ratkaista Schrödingerin yhtälöstä, täytyy potentiaalikuopan muoto tuntea tai sille pystyä esittämään jokin mahdollisimman hyvä arvio. Yleensä Schrödingerin yhtälö pystytään ratkaisemaan analyttisesti vain hyvin yksinkertaisissa tilanteissa [1], kuten vetyatomille. Monimutkaisemmissa tapauksissa yhtälö joudutaan ratkaisemaan numeerisesti ja useamman hiukkasen järjestelmissä käyttämään erilaisia approksimaatiota, jotta edes yhtälön numeerinen ratkaisu olisi mahdollista. Erilaisia approksimaatiomenetelmiä on kehitetty lukuisia, ja monen kappaleen kvanttimekaniikan tutkimuksesta on jaettu useita Nobelin palkintoja fysiikassa ja kemiassa [2–4].

Erilaisia kvanttisysteemejä voidaan kuvata käyttäen erilaisia potentiaalikuoppia ja hiukkasia. Esimerkiksi ydinfysiikassa käytetään Woods–Saxon-potentiaalia [5], joka on kulmistaan pyöristetyn laatikkopotentiaalin kaltainen, kuvaamaan vahvan vuorovaikuksen aiheuttamaa sidosvoimaa protoneihin ja neutroneihin. Atomin elektroneiden kokema potentiaali on positiivisesti varatun ytimen aiheuttama Coulombin potentiaali [6], jota voidaan approksimoida melko tarkasti harmonisella potentiaalilla. Kaksiatomisten molekyylien värähtelyille käytetään yleisesti Morse- tai Lennard–Jones-potentiaalia [6], joka muistuttaa vinopohjaista laatikkopotentiaalia. Materiaalfysiikassa käytetään erimallisia

jaksollisia potentiaaliukuoppia kuvaamaan atomeita hilassa sekä äärellisiä esteitä tai askelmia kuvaamaan puolijohteiden rajapintoja.

Tilojen ominaisenergiat eivät ole ainoa tieto, joka saadaan ratkaisemalla systeemiä kuvaava Schrödingerin yhtälö. Ominaisenergioiden lisäksi systeemin ominaistilojen symmetrialla (pariteetilla) on tärkeä rooli fysiikassa. Esimerkiksi atomifysiikassa ominaistilojen symmetria määrää, mille tiloille elektroni voi itsestään siirtyä tai minne se voidaan valon, esimerkiksi laserin, avulla virittää. Kemiassa kovalenttiset sidokset ovat kahden atomin ominaistilojen yhdistymistä, johon vaikuttavat voimakkaasti sekä atomien ominaisenergiat että ominaistilojen eli orbitaalien muoto.

Esimerkki ominaistilojen symmetrian merkityksestä atomin käyttöön löydetään kurssillakin ratkaistusta vetyatomista. Vetyatomin ensimmäiselle viritystilalle saadaan kaksi energialtaan täsmälleen saman suuruista ratkaisua (kurssikirjassa merkinnöillä ψ_{200} ja ψ_{210} [7]), joita kutsutaan yleisesti 2S- ja 2P-tiloiksi. Kun elektroni siirtyy ylemältä tilalta 2P perustilalle 1S, emittoituu fotoni, jota kutsutaan Lyman-alfaksi. Vastaavasti elektroni voidaan virittää Lyman-alfa-fotonin avulla perustilalta viritystilalle 2P. Sen sijaan siirtymät tilojen 2S ja 1S välillä ovat kiellettyjä tilojen saman symmetrian takia, minkä takia tilalta toiselle ei voida siirtyä emittoimalla tai absorboimalla fotoni. Todennäköisyys $P_{A \rightarrow B}$ siirtyä elektroniselta tilalta A tilalle B fotonin avulla on nimittäin verrannollinen paikka-avaruusintegraaliin

$$P_{A \rightarrow B} \propto \left| \langle \psi_A | \hat{x} | \psi_B \rangle \right|^2 = \left| \int d^3\vec{x} \psi_A^*(\vec{x}) \vec{x} \psi_B(\vec{x}) \right|^2, \quad (3)$$

joka on nolla (eli siirtymä on kielletty), jos $\psi_A^*(\vec{x})\psi_B(\vec{x})$ on parillinen funktio.

Teoria, ratkaisu ja virhe

Työssä puhutaan monista eri käsitteistä, kuten teoriasta, analyttisestä lausekkeesta, analyttisestä ratkaisusta ja numeerisesta ratkaisusta, joita on syytä selvittää. Erään määritelmän mukaan teoria on maailmaa kuvaava malli. Fysiikassa mallilla voidaan tarkoittaa matemaattista lauseketta, joka pystyy kuvaamaan havaittavaa ilmiötä. Kaikki käsitteet eivät kuitenkaan ole yksiselitteisesti määriteltyjä; esimerkiksi teorian tuomiin vaikeisiin matemaattisiin ongelmiin käytettyjä approksimaatioita voidaan toisinaan kutsua myös teorioiksi.

Teorian paikkansapitävyys varmistetaan kokeellisilla mittauksilla, joiden tulee vastata teorian antamia ennustuksia. Teoria voi koostua analyttisistä lausekkeista (kuten tässä tapauksessa Schrödingerin yhtälöstä, joka sisältää tiedon

tutkittavan potentiaalikuopan muodosta), joiden ratkaisuna saadaan mitattavissa olevia suureita (kuten tässä työssä kvanttisysteemin ominaisenergiat). Mitattavat suureet voidaan saada teoriasta joko ratkaisemalla lauseke analyyttisesti kynällä ja paperilla tai, mikäli analyyttinen ratkaiseminen ei onnistu, numeerisesti. Lausekkeen ratkaisua voidaan helpottaa tekemällä erilaisia approksimaatioita, jotka kuitenkin lisäävät ratkaisun virhettä.

Ratkaistun suureen virhe koostuu sekä teorian virheestä että ratkaisun virheestä. Virheiden yhteisvaikutusta voidaan verrata kokeelliseen tulokseen teorian paikkansapitävyyden varmistamiseksi. Näiden kahden eri virhelähteen suuruusluokat on hyvä pitää aina mielessä. Ei ole mielekasta yrittää ratkaista lauseketta kymmenen desimaalin tarkkuudella, jos teoria antaa korkeintaan oikean kertaluokan. Toisaalta, jos teoria toimii hyvin, ratkaisun ja approksimaatioiden virhe voi olla merkitsevin, kuten useissa ongelmissa monen kappaleen kvanttimekaniikassa.

Tässä työssä ratkaistuja suureita ei voida verrata mitattuihin suureisiin, joten teorian virhettä ei pystytä arvioimaan. Kuitenkin se, että työssä osa tilanteista voidaan ratkaista sekä tarkasti analyyttisesti että numeerisesti, mahdollistaa numeerisen ratkaisun virheen arvioimisen. Numeerista virhettä on sekä systemaattista että satunnaista aivan kuten kokeellisissa mittauksissakin.

Työn suoritus

Työn tavoitteena on verrata erimuotoisten potentiaalikuoppien analyyttisiä ja numeerisia ratkaisuja sekä pohtia, mihin tilanteisiin kukin ratkaisumenetelmä soveltuu parhaiten. Erityisesti tutustutaan differentiaaliyhtälöiden numeeriseen ratkaisemiseen.

Työn teoreettisessa osassa ratkaistaan tasapohjaisen äärettömän syvän potentiaalikuopan ominaisenergiat ja aaltofunktiot analyyttisesti kuopille, joiden leveydet ovat $L = 10$ ja $L = 20$. Schrödingerin yhtälössä käytettävä potentiaali on siis muotoa

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & |x| \geq \frac{L}{2}, \\ 0, & |x| < \frac{L}{2}. \end{cases} \quad (4)$$

Tämä osa on asetettu **esitehtäväksi**. Apua tehtävään saa ainakin kurssikirjasta [7].

Sen jälkeen tutustutaan häiriöteoriaan (ks. jälleen esim. [7]) ja lasketaan häiriöteorian ensimmäisen kertaluokan approksimaation avulla ominaisenergiat, kun potentiaalikuoppaan on lisätty porras. Kun ajatellaan, että häiriötön systeemi

on ääretön tasapohjainen kuoppa, porras voidaan nähdä häiriönä. Potentiaali on siis nyt $V(x) + V_p(x)$, jossa

$$V_p(x) = \begin{cases} 0, & |x| \geq \frac{L}{2}, \\ 0, & -\frac{L}{2} < x < 0, \\ \delta, & 0 \leq x < \frac{L}{2}. \end{cases} \quad (5)$$

Leveydet pidetään samoina, eli $L = 10$ ja $L = 20$. Ensimmäisen asteen häiriöteorian mukainen energia E_n saadaan yhtälöstä

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^{(0)*}(x) V_p(x) \psi_n^{(0)}(x), \quad (6)$$

missä $E_n^{(0)}$ on häiriötön energia ja $E_n^{(1)}$ häiriöteorian korjaus, joka saadaan häiriöttömistä aaltofunktioista $\psi_n^{(0)}$ ja häiriö- eli porraspotentiaalista.

Työn numeerisessa osassa etsitään teoriaosaa vastaaville potentiaaleille ominaisenergiat ja ominaistilat tietokoneella. Jotta numeerikkaa ei tarvitse tehdä alusta asti itse, työn tekemistä varten on kirjoitettu valmiiksi Schrödingerin yhtälön ratkaisija Python-ohjelmointikielellä. Sen käyttöönotto kuvataan alla.

Numeeristen ratkaisujen tarkkuutta voidaan arvioida vertaamalla ohjelman tuloksia tarkkoihin analyttisiin ratkaisuihin tasapohjaisesta potentiaali-kuopasta. Vertailua helpottamaan valitaan yksiköt siten, että voidaan unohtaa erinäiset vakiot, eli asetetaan $\hbar = 1$ ja $m = 1$. Tämän jälkeen voidaan arvioida häiriöteorian toimivuutta vertaamalla porraspotentiaalista numeerisesti etsittyjä energioita niihin, jotka lasketaan ensimmäisen asteen häiriöteorialla (yhtälö (6)). Valitaan portaan korkeudeksi $\delta = 1$. Vertaile ainakin **kahdeksaa alinta tilaa**.

Python-koodi ja Jupyter-ympäristö potentiaali-kuopalle

Numeriikka on toteutettu Pythonin avulla, erityisesti käyttäen tehokkaita numpy ja matplotlib -paketteja. Kun aloitat tekemään työtä, on suositeltavaa katsoa ensin Jupyter -ympäristöön tehtyä dokumenttia. Jupyterissa on mahdollista sekoittaa tavallista $\text{\LaTeX}$ -formattoitua tekstiä ja ajettavia koodiosioita. Siksi on luontevaa esitellä numeriikkaan liittyviä yksityiskohtia siellä eikä tässä monisteessa. Voit tehdä työn kahdella tavalla:

Vaihtoehto A: *Google Colaboratory -pilvipalvelu.*

Googlessa on koneoppimiseen tarkoitettu Jupyter-pohjainen pilvipalvelu nimeltä Colab. Paina tätä linkkiä (tai mene työn kotisivulle ja etsi sieltä linkki).

Kirjaudu sisään student.jyu.fi -osoitteellasi tai muulla Google-tililläsi. Saat eteesi koodin, mutta et voi muokata sitä saati edes ajaa sen osia. Tämä korjaantuu valitsemalla yläpalkista "File" ja sen alta "Save a copy to Drive", jolloin saat muokattavan kopion, joka tallentuu automaattisesti tilisi Google Drive-palveluun.

Vaihtoehto B: lokaalit asennukset.

Voit tietenkin tehdä työn täysin omalla koneellasi, kunhan sinulla on Python 3:n asennus ja em. paketit. Esimerkiksi Anaconda sisältää kaiken tarpeellisen. Tässä tapauksessa lataa .py (pelkkä Python) tai .ipynb (Jupyter) -tiedosto omalle koneellesi työn kotisivuilta.

Työselostus

Työstä kirjoitetaan arvosteltava työselostus¹. Työselostus voi noudattaa normaalia työselostuksen rakennetta, kunhan luku *Mittauslaitteisto ja kokeelliset menetelmät* korvataan luvulla *Numeeriset menetelmät*. Tässä luvussa on syytä kuvata numeerisia menetelmiä niin yksityiskohtaisesti, että lukija pystyisi halutessaan kehittämään numeriiikan itse ja toisintamaan tulokset. Muista selostuksista poiketen esimerkkisijoitukset sekä kansilehden kohdan *Työ mitattu* voi jättää pois.

Yhteenvedona työselostuksesta tulee löytyä seuraavat kohdat:

1. Schrödingerin yhtälön ratkaisu äärettömän syvän tasapohjaisen potentiaalikuopan tapauksessa välivaiheineen. **Esitehtävä!**
2. Häiriöteorian antamat ensimmäisen kertaluvun korjaukset ominaisenergioihin porraspotentiaalille välivaiheineen.
 - Vapaaehtoisesti voi myös tutustua toisen kertaluvun korjauksiin, mikä huomioidaan arvostelussa lisäpisteellä. Yhtälailla voi tutkia myös muitakin potentiaaleja kuin porraspotentiaalia.
3. Kuvaus numeerisista menetelmistä: Eulerin menetelmä differentiaaliyhtälöille sekä Schrödingerin yhtälön numeerinen ratkaisu.
 - Hyvältä selostukselta vaaditaan myös kuvaus siitä, mitkä ovat ohjelman tärkeimmät parametrit (asetukset) ja mihin ne vaikuttavat.
 - Nyt koodissa käytetään Eulerin menetelmää differentiaaliyhtälön ratkaisemiseen, mikä on yksinkertaisin mutta myös epätarkin menetelmä. Bonuspisteitä max 2 kappaletta, jos tutustut neljännen asteen Runge–Kutta menetelmään selittäen sen selostuksessa ja implemtoiden sen koodiin.

1. Pisteytystaulukko on sama kuin normaalilla selostustyöllä, mutta mittauspöytäkirjan neljä pistettä jaetaan tasan sekä numeeristen menetelmien että johtopäätöksiin pisteisiin.

4. Numeeristen ratkaisujen vertailu analyttisiin ratkaisuihin tasapohjaisesta potentiaalikuopasta (kun $L = 10$ ja $L = 20$, kahdeksan alinta tilaa) ja arvio tämän avulla ohjelman antamien tuloksien tarkkuudesta. Valitse järkevä tapa virheen esittämiseen.
5. Numeeristen ratkaisujen vertailu häiriöteorian antamiin energia-arvoihin porraspotentiaalin tapauksessa. Pohdi:
 - Milloin ensimmäisen kertaluvun approksimaatio toimii?
 - Mitä tapahtuu, jos ominaisenergia on paljon pienempi tai paljon suurempi kuin portaan suuruus?
 - Voidaanko porraspohjaisen potentiaalikuopan ominaistiloja kuvata häiriöteorian avulla? Entäpä pelkän äärettömän syvän tasapohjaisen potentiaalikuopan avulla? Miksi ja milloin?
 - Sisältykö ominaistiloihin fysikaalisesti merkityksellistä tietoa?

Saatesanat

On syytä muistaa, että vaikka työ poikkeaaakin tavallisesta oppilaslaboratorion työstä, työosaston yleisiä sääntöjä on noudatettava. Tämä koskee erityisesti työselostukseen liittyviä muoto-ohjeita.

Kaikenlainen rakentava palaute työstä, työohjeesta, tehtävänannosta, yms. on todella hyödyllistä ja otetaan ilolla vastaan. Jos työn suorituksessa on ongelmia, neuvoa kannattaa niin kanssaopiskelijoilta kuin työtä ohjaavalta assistentilta.

Viitteet

- [1] Wikipedia, *List of quantum-mechanical systems with analytical solutions*, [viitattu 21.10.2019].
- [2] M. Goeppert Mayer, "Nobel Lecture: The Shell Model", Nobel Lectures (1963).
- [3] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals", Nobel Lectures (1999).
- [4] R. Mulliken, "Nobel Lecture: Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding", Nobel Lectures (1966).
- [5] J. Lilley, *Nuclear physics: principles and applications*, Manchester physics series (J. Wiley, 2001).
- [6] J. Hollas, *Modern Spectroscopy* (Wiley, 2004).
- [7] D. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics* (Pearson Prentice Hall, 2005).