

VARIAATIOPERIAATTEESTA (LYHYESTI)

KUN TUNNEMME TARUUSTELLUN SYSTEMIN AALTOFUNKTIO, SAAMME FYSIKAALISTEN OBSERVABELIEN ARVOT SOPIVALLA OPERAATTORIN VALINNALLA.

MUTTA MITEN SAADA AALTOFUNKTIO?

OLETETAAN, ETTÄ MEILLÄ ON FUNKTIO ψ

$$\psi = \sum_i c_i |i\rangle, \text{ jossa } |i\rangle \text{ Ovat täydellinen } \hat{H}:\text{in (HAMILTONIN OPERAATTORIN) ominaistilojen joukko, } \langle j|i\rangle = \delta_{ij}$$

$$\text{TÄLLÖIN } \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{ij} c_j^* c_i \langle j|i\rangle = \sum_i |c_i|^2 = 1.$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{ij} c_j^* c_i \langle j | \hat{H} | i \rangle = \sum_{ij} c_j^* c_i E_i \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 E_i$$

JOSKA SIIS E_i ON TIILN $|i\rangle$ OMINAISENERGIA.

NYT SIIS VOISIMME LASKEA $|\psi\rangle$:N ENERGIAN ODOTUSARVON KERTOIMIEN c_i JA OMINAISENERGIOIDEN E_i AVULLA. MUTTA EMME TIEDÄ NIITÄ!

JOUKOSSA $\{E_i\}$ TÄYTYN OLLA ALIN OMINAISARVO E_0 , JOUKA ON PERUSTILAN VASTAAN.

SIVUHKOMMUTUUKSIA \mathbb{R} , ETTÄ JOUKKO $\{E_i\}$ ON ALHAILTA RYÖYTETTU ON OLENNAINEN JA KRIITTINEN OSA KVANTTIMEKANIIKKUA. ELEKTRONIN ORBITAALIA EI VOI KOTISTAA MIELIVALTAVEN PIENIKSI (VRT. KLASISSINEN TAAPUS).

$$\text{TÄLLÖIN } \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E_0 \langle \psi | \psi \rangle = \sum_i \underbrace{|c_i|^2}_{\geq 0} (\underbrace{E_i - E_0}_{\geq 0}) \geq 0$$

$$\Rightarrow \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E_0 \langle \psi | \psi \rangle \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0}$$

HUOM! KUN $|\psi\rangle$ NORMITETTU $\langle \psi | \psi \rangle = 1.$

KUN ETSITÄÄN PERUSTILAN AALTOFUNKTIOTA, YRITTEEN HYVYTTÄ VOIDAAN MITATA ENERGIAN AVULLA: MITÄ MATALAMPI, SEN PAREMPI!

$|\psi\rangle$ (YRITTE!) VOIDAAN RAUENTAA MITEN HALUAMME, MUTTA KÄYTÄNNÖSSÄ FYSIKAALISEN INTUITION KÄYTTÖ VOI AUTTAA; TEHDÄÄN JÄRKEVIÄ ALUOLETUKSIA.

OLETETAAN SITTEÄ, ETTÄ MEILLÄ ON YRITTE, JOUKO ON PARAMETREJEN $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ JNE. FUNKTIO $\tilde{\psi}$

$$\tilde{\psi} = \tilde{\psi}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots)$$

YRITTEEN ENERGIAT $E(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \frac{\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle}$

JA OPTIMOIDAAN LAUSENE EMOILLA $\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0 \quad \forall i$

\Rightarrow YRITTEEN MUUNNEN PAREM ARVIO TODELLISESTA PERUSTILAN ENERGIASTA JA AALTOFUNKTIOSTA.

$$0 = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\frac{\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle} \right) = \frac{\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle^2} \left(\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle - E \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle \right)$$

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle$$