

PERUSTEET 2

Seuraavassa tarkastellaan toisaalta yleisiä (ja tarkkoja) menetelmiä, sellaisia kuin impulssimomentiaalgebra ja ryhmäteoria, sekä toisaalta approksimointimenetelmiä, sellaisia kuin häiriöteoria, kvanttimekaniikan sovellutuksissa.

5. OPERAATTOREIDEN OMINAISUUKSIA

Kvanttimekaniikan postulaatit:

Postulaatti1: Systemin tilan kuvaa täysin sen aaltofunktio $\Psi_{m,n,\dots}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; t) \equiv |m, n, \dots; t\rangle$.

Huomaa Diracin bra-ket -merkintätapa $|K\rangle = \Psi_K$ ja $\langle K| = \Psi_K^*$ sekä

$$\langle K|\Omega|L\rangle = \int \psi_K^* \Omega \psi_L d\tau, \quad (5.2.3)$$

missä K ja L ovat kvanttilukujoukkoja.

Esim. Aaltofunktioiden ψ_n ja ψ_m ortonormalisuusehto voidaan kirjoittaa nyt

$$\left(\int \psi_n^* \psi_m d\tau \right) \langle n|m\rangle = \delta_{nm}.$$

Postulaatti 2: Havaittavia suureita vastaavat operaattorit, jotka noudattavat tiettyjä kommutointisääntöjä, esim. $xp - px = i\hbar$.

Funktio f on operaattorin Ω ominaisfunktio, jos

$$\Omega f = \omega f \quad (5.1.1)$$

eli

$$\Omega |f\rangle = \omega |f\rangle$$

ja tällöin ω on funktiota f vastaava ominaisarvo.

Operaattorin Ω ominaisfunktiot $\{f_n\}$ muodostavat täydellisen joukon, jonka avulla (linearikombinaationa) voidaan esittää jokin toinen funktio

$$g = \sum_n c_n f_n \quad (5.1.2)$$

tai

$$g = \sum_n c_n |n\rangle.$$

Jos useat ominaisfunktiot vastaavat samaa ominaisarvoa ω , sanotaan, että tila ω on degeneroitunut. Degeneroituneen tilan ominaisfunktioiden linearikombinaatiot ovat myös samaa tilaa vastaavia ominaisfunktioita.

Tarkastellaan esimerkkinä vetyatomin p-orbitaaleja:

Ominaisarvoyhtälöitä:

$$J_z |p_{m_\ell}\rangle = m_\ell \hbar |p_{m_\ell}\rangle \quad \text{eli} \quad J_z |m_\ell\rangle = m_\ell \hbar |m_\ell\rangle$$

$$J_z |p_0\rangle = J_z |p_z\rangle = 0 \hbar |p_0\rangle \quad \text{eli} \quad J_z |0\rangle = 0 \hbar |0\rangle = 0$$

$$J_z |p_1\rangle = 1 \hbar |p_1\rangle = \hbar |p_1\rangle$$

$$J_z |p_{-1}\rangle = -1 \hbar |p_{-1}\rangle = -\hbar |p_{-1}\rangle,$$

$$\text{mutta} \quad J_z |p_x\rangle = J_z (|p_{+1}\rangle + |p_{-1}\rangle) = \hbar (|p_{+1}\rangle - |p_{-1}\rangle).$$

Postulaatti3: Kun systeemi on tilassa ψ , on mitatun suureen keskiarvo sama kuin suuretta vastaavan operaattorin Ω odotusarvo, $\langle \Omega \rangle = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle$.

Jatkona edelliseen esimerkkiin, tilassa p_{+1}

$$\langle J_z \rangle = \langle +1 | J_z | +1 \rangle = \dots$$

Tilassa $p_x = p_{+1} + p_{-1}$, joka ei ole J_z :n ominaistila, saadaan odotusarvoksi sen sijaan painotettu keskiarvo ominaisarvoista $+1$ ja -1 :

$$\langle J_z \rangle = \langle x | J_z | x \rangle = 0 ,$$

josta lisäksi voidaan päätellä, että p_x -orbitaali "ei ole pyörimisliikkeessä".

Mittauksena saadaan siis operaattoreiden ominaisarvoja ja toistettujen mittausten keskiarvot vastaavat odotusarvoja. Ominaisarvojen on sen vuoksi oltava reaaliarvoja eli suureita vastaavien operaattoreiden on oltava hermiittisiä

$$\langle m | \Omega | n \rangle = \langle n | \Omega | m \rangle^* . \quad (5.2.6)$$

Hermiittisten operaattoreiden ominaisfunktiot, jotka vastaavat eri ominaisarvoja, ovat ortogonaalisia.

Jos aaltofunktio on kahden operaattorin A ja B ominaisfunktio samanaikaisesti, niin operaattorit **kommutoivat** eli $AB = BA$ tai

$$AB - BA = [A, B] = 0 . \quad (5.4.1)$$

Hakasuluilla merkittyä operaattoreiden tulojen erotusta sanotaan **kommutaattoriksi**. Ns. komplementaaristen suureiden operaattorit eivät kommutoi, esim. x ja p .

Jos operaattoreille A, B ja C on voimassa $[A, B] = i C$, niin

$$\delta A \delta B \geq 1/2 | \langle C \rangle | , \quad (5.4.9)$$

missä $\delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$. Tämä on **epätarkkuusperiaate!**

Voidaan osoittaa, että

$$\frac{d}{dt} \langle \Omega \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \Omega] \rangle \quad (5.5.1)$$

ja Ω sanotaan **liikevakioiksi**, jos

$$\frac{d}{dt} \langle \Omega \rangle = 0 . \quad (5.5.2)$$

Näistä yhtälöistä on helposti johdettavissa mm. **Newtonin I ja II laki** osoittamalla, että $[H, p] = -\frac{\hbar}{i} \frac{dV}{dx}$.

Siten voidaan sanoa, että **klassinen mekaniikka tarkastelee makroskooppisia suureita (odotusarvoja) ja on johdettavissa kvanttimekaniikasta**, joka taas tarkastelee liiketilojen yksityiskohtia.

Tarkastellaan vielä S-yhtälöä $H\psi = E\psi$ **matriisyhtälönä**. Sijoitetaan tähän $\psi = \sum_n c_n |n\rangle$,

jolloin saadaan

$$\left(H \sum_n c_n |n\rangle \right) = \sum_n c_n H |n\rangle = E \sum_n c_n |n\rangle .$$

Kerrotaan tämä vasemmalta bra-vektorilla $\langle m |$, jolloin

$$\sum_n c_n \langle m | H | n \rangle = E \sum_n c_n \langle m | n \rangle = E c_m ,$$

ja kun samaistetaan $\langle m | H | n \rangle = H_{mn}$, saadaan

$$\sum_n H_{mn} c_n = E c_m , \quad (5.6.7)$$

Mikäli löydetään sellainen funktiojoukko $\{ |n\rangle \}$, että $H_{mn} = 0$, jos $m \neq n$ eli H-matriisi on **diagonaalinen**, niin yhtälöstä (5.6.7) seuraa

$$H_{mn} c_m = E c_m . \quad (5.6.8)$$

Ominaisarvot ovat siis H-matriisin diagonaalielementtejä ja $|m\rangle$ ovat niitä vastaavia ominaisfunktioita. Tämän vuoksi Schrödingerin yhtälön ratkaisemista sanotaan usein Hamiltonin matriisin **diagonalisoimiseksi**.

Koska matriisien avulla

$$\sum_k \langle k | A | l \rangle \langle l | B | m \rangle = \sum_k A_{kl} B_{lm} = (AB)_{km} = \langle k | AB | m \rangle ,$$

voidaan kirjoittaa ns. **täydellisyys** (completeness, closure) **re-laatio**

$$\sum_s |s\rangle \langle s| = 1 . \quad (5.6.4)$$

6. IMPULSSIMOMENTTI

6.1. Impulssimomenttioperaattorit

Klassisesti impulssimomentti (liikemäärämomentti) määritellään

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (6.1.1)$$

$$= (y p_z - z p_y) \hat{\mathbf{i}} + (z p_x - x p_z) \hat{\mathbf{j}} + (x p_y - y p_x) \hat{\mathbf{k}},$$

josta saadaan sen komponenteille

$$l_x = y p_z - z p_y, \quad l_y = z p_x - x p_z \quad \text{ja} \quad l_z = x p_y - y p_x. \quad (6.1.2)$$

(Klassisesti myös $\mathbf{l} = \tilde{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega}$ ja $E = l^2 / 2I = \frac{1}{2} I \omega^2$).

Kvanttimekaniikassa paikan ja liikemäärän peruskommutointisäännöt ovat

$$[x, p_x] = i\hbar, \quad [y, p_y] = i\hbar \quad \text{ja} \quad [z, p_z] = i\hbar \quad (6.1.3)$$

eli

$$[u, p_v] = i\hbar \delta_{uv}, \quad \text{missä } u, v = x, y \text{ ja } z.$$

Impulssimomenttioperaattorin komponenteiksi saadaan, koska

$$\left(p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad l_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$l_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad \text{ja} \quad (6.1.4)$$

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Lasketaan impulssimomentin komponenttien kommutaattorit:
 $[l_x, l_y] =$

$$(6.1.5)$$

Samoin kaksi muuta kommutaattoria, ja siis

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z, \quad [l_y, l_z] = i\hbar l_x \quad \text{ja} \quad [l_z, l_x] = i\hbar l_y, \quad (6.1.6)$$

jotka ovat **impulssimomentin komponenttien peruskommutaatio-säännöt kvanttimekaniikassa**. Mutta samoin kuin yllä, voidaan osoittaa, että

$$[l^2, l_z] = 0. \quad (6.1.7)$$

Muistisääntönä perusyhtälöille (6.1.6) voidaan kirjoittaa

$$\mathbf{l} \times \mathbf{l} = i\hbar \mathbf{l}, \quad (6.1.8)$$

koska

$$\mathbf{l} \times \mathbf{l} =$$

6.2. Tikapuuoperaattorit

Määritellään **nostava ja laskeva operaattori**, eli ns. **tikapuuoperaattorit**

$$l^+ = l_x + i l_y \quad \text{ja} \quad (6.2.1)$$

$$l^- = l_x - i l_y,$$

joista voidaan ratkaista

$$l_x = \frac{1}{2} (l^+ + l^-) \quad \text{ja} \quad (6.2.2)$$

$$l_y = \frac{1}{2i} (l^+ - l^-).$$

Helposti on nyt osoitettavissa, että

$$[l^+, l_z] = -\hbar l^+, \quad [l^-, l_z] = \hbar l^- \quad \text{ja} \quad [l^+, l^-] = 2\hbar l_z, \quad (6.2.3)$$

ja että l^2 kommutoi tikapuuoperaattoreiden kanssa.

Huomaa, että **tikapuuoperaattorit eivät ole hermiittisiä**, vaan toistensa kompleksikonjugaatteja.

6.3. Impulssimomenttioperaattorien ominaisarvot

Merkitään luvussa 4 löydettyjä impulssimomentin nelion l^2 ja impulssimomentin z-komponentin l_z ominaisfunktioita $|l, m_l\rangle$, missä l on impulssimomenttikvanttiluku ja m_l sen z-komponentin kvanttiluku, (ns. magneettinen kvanttiluku). **Koska l^2 ja l_z kommutoivat, (6.1.7), niillä on yhteiset ominaisfunktiot.** Yhtälöiden (4.1.6) ja (4.2.11) perusteella voidaan kirjoittaa **ominaisarvoyhtälöt**

$$l^2 |l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle \quad \text{ja} \quad (6.3.9)$$

$$l_z |l, m_l\rangle = \hbar m_l |l, m_l\rangle, \quad (6.3.1)$$

missä $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ja $m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l$.

Lasketaan seuraavaksi $l^+ |l, m_l\rangle$. Yhtälön (6.2.3) mukaan

$$l^+ l_z - l_z l^+ = -\hbar l^+, \quad \text{joten} \quad l_z l^+ |l, m_l\rangle = (l^+ l_z + \hbar l^+) |l, m_l\rangle \\ = l^+ \hbar m_l |l, m_l\rangle + \hbar l^+ |l, m_l\rangle = \hbar (m_l+1) l^+ |l, m_l\rangle.$$

Siten siis $l^+ |l, m_l\rangle$ on l_z :n ominaisfunktio ominaisarvolla $\hbar (m_l+1)$ eli

$$l^+ |l, m_l\rangle = \text{vakio} \times |l, m_l+1\rangle \quad (6.3.5)$$

ja samoin

$$l^- |l, m_l\rangle = \text{vakio} \times |l, m_l-1\rangle \quad (6.3.6)$$

Nämä yhtälöt pätevät, jos $m_l + 1 \leq l$ ja $m_l \geq -l$, mutta $l^+ |l, l\rangle = 0$ ja $l^- |l, -l\rangle = 0$. Tämän vuoksi l^+ ja l^- ovat nimeiltään nostava ja laskeva operaattori.

Operaattoreiden l^2 ja l_z sekä niitä vastaavien ominaisfunktioiden todettiin luvussa 4 kuvaavan elektronien "rotaatioliiketoja" atomiorbitaaleilla, jolloin $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Tällöin kvantittuminen seuraa aaltofunktion yksikäsitteisyydestä.

Yleisemmin, lähtemällä vain kommutaatiorelaatioista (6.1.6), huomataan, että **impulssimomenttikvanttiluku voi saada myös puolilukuisia arvoja**. Esim. elektronin ja protonin **spinit** ovat puolilukuisia impulssimomentteja.

Merkitään yleistä impulssimomenttia j sekä sen, ja sen z-komponentin yhteisiä ominaisfunktioita $|j, m_j\rangle$. Tällöin niiden ominaisarvoyhtälöt voidaan kirjoittaa muotoon

$$j^2 |j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m_j\rangle; \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad \text{ja} \quad (6.3.17)$$

$$j_z |j, m_j\rangle = \hbar m_j |j, m_j\rangle; \quad m_j = j, j-1, \dots, -j. \quad (6.3.18)$$

Lasketaan vielä $j^+ |j, m_j\rangle = c |j, m_j+1\rangle$. Kehitetään ensin tulo

$$j^- j^+ =$$

Nyt $(j^+ |j, m_j\rangle)^* = \langle j, m_j | j^-$, joten

$$j^+ |j, m_j\rangle = \hbar (j(j+1) - m_j(m_j+1))^{1/2} |j, m_j+1\rangle \quad (6.3.19)$$

ja samoin

$$j^- |j, m_j\rangle = \hbar (j(j+1) - m_j(m_j-1))^{1/2} |j, m_j-1\rangle \quad (6.3.20)$$

6.4. Impulssimomenttioperaattorin ominaisfunktiot

Tarkastellaan esimerkkinä **rataimpulssimomenttia** l , jonka ominaisfunktioiksi löydettiin **palloharmoniset funktiot** luvussa 4 suoraan pyörimisliikkeen Schrödingerin yhtälöstä. **Etsitään ratkaisut nyt impulssimomentin ominaisuuksien avulla.**

Koordinaattiesityksessä impulssimomenttioperaattorit ovat

$$\begin{aligned} l_x &= -\frac{\hbar}{i} \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ l_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ l_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned} \quad (6.4.1)$$

ja

$$l^+ = l_x + i l_y = \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right).$$

Tilan $m_\ell = \ell$ ominaisfunktiolle voidaan nyt kirjoittaa differentiaaliyhtälö

$$l^+ | \ell, \ell \rangle = 0$$

eli

$$\hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \psi_{\ell\ell}(\theta, \phi) = 0,$$

jonka ratkaisuksi on helppo todeta palloharmoniset funktiot

$$(m_\ell = \ell) \quad \psi_{\ell\ell}(\theta, \phi) = Y_{\ell\ell}(\theta, \phi) = N \sin^\ell\theta e^{i\ell\phi}.$$

Totea:

Huomaa, että alempia m_ℓ :n arvoja vastaavat ominaisfunktiot saadaan nyt helposti l^- -operaattorin avulla.

6.5. Spin

Uhlenbeck ja Goudsmit ehdottivat 1925 **elektronille sisäistä impulssimomenttia, spiniä, ja sen ainoaksi kvanttiluvuksi 1/2**, atomien spektrien selittämiseksi yksinkertaisemmin. Myöhemmin **Dirac "löysi" puolilukuiset impulssimomentin kvanttiluvut, ja elektronin spinin erityisesti, kvanttiteorian relativistisen (suhteellisuusteoreettisen) laajennuksen seurauksena.**

Elektronin spin (impulssimomenttikvanttiluku) saa siis vain arvon 1/2 ja sitä merkitään $s = 1/2$. Siten sen z-komponentti saa arvot $m_s = \pm 1/2$ (ylös tai alas). Kvanttilukua m_s vastaaville ominaistiloille $|s, m_s\rangle$ on tapana käyttää merkintöjä

$$\alpha = | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \quad \text{ja} \quad \beta = | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle.$$

Ominaisarvoyhtälöt ovat

$$\begin{aligned} s_z \alpha &= \frac{1}{2} \alpha, \quad s_z \beta = -\frac{1}{2} \beta, \\ s^2 \alpha &= \frac{3}{4} \alpha \quad \text{ja} \quad s^2 \beta = \frac{3}{4} \beta \end{aligned} \quad (6.5.1)$$

ja tikapuuoperaattoreilla saadaan

$$\begin{aligned} s^+ \alpha &= 0, \quad s^+ \beta = \alpha, \\ s^- \alpha &= \beta \quad \text{ja} \quad s^- \beta = 0 \end{aligned} \quad (6.5.2)$$

ja siten esim.

$$\langle \alpha | s^+ | \beta \rangle = 0 \quad \text{ja} \quad \langle \beta | s^- | \alpha \rangle = 0.$$

6.6. Impulssimomenttien kytkeytyminen

Tarkastellaan seuraavaksi kahden impulssimomentin muodostamaa systeemiä, esim. kahden elektronin rataimpulssimomentit ℓ tai yhden elektronin ℓ ja s . Tällaisen systeemin tila voidaan ilmoittaa "luettelemalla kvanttiluvut" ket-vektorissa $|j_1, m_{j1}; j_2, m_{j2}\rangle$. Näin siksi, koska

$$j_1^2, j_{1z}, j_2^2 \text{ ja } j_{2z} \text{ kommutoivat keskenään.} \quad (6.6.1)$$

Kun määrätään systeemin kokonaisimpulssimomentti "vektori" j (lasketaan j_1 ja j_2 yhteen komponenteittain), tila voidaan ilmoittaa muodossa $|j_1, j_2; j, m_j\rangle$, koska

$$j_1^2, j_2^2, j^2 \text{ ja } j_z \text{ kommutoivat keskenään.} \quad (6.6.3)$$

Sen sijaan yleensä

$$[j_{1z}, j^2] \neq 0 \text{ ja } [j_{2z}, j^2] \neq 0, \quad (6.6.4)$$

joten kvanttilukuja m_{j1} ja m_{j2} ei voi yleensä käyttää kuvaamaan samaa tilaa kvanttiluvun j kanssa. Myöhemmin nähdään, että tapauksesta riippuen on parempi käyttää joko **kytkeytymätöntä esitystä** $|j_1, m_{j1}; j_2, m_{j2}\rangle$ tai **kytkeytynyttä esitystä** $|j_1, j_2; j, m_j\rangle$.

Määrätään seuraavaksi arvot, joita j ja m_j voivat saada.

Koska

$$j_z |j_1, m_{j1}; j_2, m_{j2}\rangle = (j_{z1} + j_{z2}) |j_1, m_{j1}; j_2, m_{j2}\rangle \\ = (m_{j1} + m_{j2}) |j_1, m_{j1}; j_2, m_{j2}\rangle \quad (6.6.5)$$

ja $j_z |j_1, j_2; j, m_j\rangle = m_j |j_1, j_2; j, m_j\rangle$, saadaan

$$m_j = m_{j1} + m_{j2}. \quad (6.6.6)$$

Koska suurin m_j :n arvo on siten $j_1 + j_2$, j voi saada arvoja ns. "**Clebsch–Gordan sarjan**" mukaisesti

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (6.6.7)$$

Clebsch–Gordan sarjan alarajan $|j_1 - j_2|$ määrää se ehto, että **kytkeytyneessä esityksessä on oltava sama määrä kvanttilukukombinaatioita kuin kytkeytymättömässä esityksessäkin**. Toisaalta tämä asia voidaan ilmaista myös ns. "kolmioehtona".

Kolmesta tai useammasta impulssimomentista voidaan kytkeä ensin kaksi ja sitten loput yksitellen "summan" kanssa.

6.7. Kytkeytymisen vektorimalli

Tarkastellaan vielä yksityiskohtaisesti kahden spinin $s_1 = 1/2$ ja $s_2 = 1/2$ kytkeytymistä. Kytkeytymättömässä esityksessä on **neljä mahdollista tilaa** $|s_1 m_{s1}; s_2 m_{s2}\rangle$

$$|\frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = \alpha_1 \alpha_2 \quad |\frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle = \alpha_1 \beta_2 \quad (6.7.1)$$

$$|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = \beta_1 \alpha_2 \quad |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle = \beta_1 \beta_2$$

Kytkenässä kokonaisimpulssimomentti saa arvot $S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$ ja tilaa $S = 1$ sanotaan **tripletiksi**, koska silloin $M_s = 1, 0, -1$; ja tilaa $S = 0$ ja $M_s = 0$ sanotaan vastaavasti **singletiksi**. Siten kytkeytyneessä esityksessä on neljä tilaa $|s_1 s_1; S M_S\rangle \equiv |\frac{1}{2} \frac{1}{2}; S M_S\rangle \equiv |S M_S\rangle$

$$\begin{array}{l} |1 1\rangle \quad |1 0\rangle \quad |1 -1\rangle \\ \quad \quad |0 0\rangle \end{array} \quad (6.7.2)$$

6.8. Clebsh–Gordan kertoimet

Kytkeytyneen tilan aaltofunktio $|j_1 j_2; j m_j\rangle$ on esitettävissä kytkeytymättömän tilan aaltofunktioiden $|j_1 m_{j1}; j_2 m_{j2}\rangle$ avulla

$$|j_1 j_2; j m_j\rangle = \sum_{\substack{m_{j1} m_{j2} \\ m_j = m_{j1} + m_{j2}}} c_{m_{j1} m_{j2}} |j_1 m_{j1}; j_2 m_{j2}\rangle, \quad (6.8.1)$$

missä $c_{m_{j1} m_{j2}}$ ovat **Clebsh–Gordan kertoimia (vektorikytkentäkertoimia, Wigner-kertoimia)**. Huomaa ehto $m_j = m_{j1} + m_{j2}$.

Määritetään **kytkentäkertoimet kahden spinin tapauksessa**

$$|S M_S\rangle = \sum_{\substack{m_{s1} m_{s2} \\ M_S = m_{s1} + m_{s2}}} c_{m_{s1} m_{s2}} |m_{s1} m_{s2}\rangle.$$

Ilmeisesti $|1 1\rangle = \alpha_1 \alpha_2$, (6.8.5)

joten $c_{\alpha\alpha} = 1$. Operoidaan nyt yllä olevaan yhtälöön laskevalla operaattorilla $S^- = s_1^- + s_2^-$. Koska yhtälön (6.3.20) mukaan

$$S^- |S, M_S\rangle = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S-1)} |S, M_S-1\rangle, \quad (6.8.6)$$

tulee vasemmalta puolelta $S^- |1 1\rangle = \sqrt{2} |1 0\rangle$.

Oikealta puolelta saadaan $(s_1^- + s_2^-) \alpha_1 \alpha_2 = s_1^- \alpha_1 \alpha_2 + s_2^- \alpha_1 \alpha_2 = \sqrt{2} (\beta_1 \alpha_2 + \alpha_1 \beta_2)$, joten $\sqrt{2} |1 0\rangle = \sqrt{2} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2)$ eli

$$|1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2). \quad (6.8.7)$$

Operoimalla tähän edelleen operaattorilla $S^- = s_1^- + s_2^-$ saadaan

$$|1 -1\rangle = \beta_1 \beta_2. \quad (6.8.8)$$

Tila $|0 0\rangle = a \alpha_1 \beta_2 + b \beta_1 \alpha_2$ ratkaistaan ortogonaalisuusehdosta $\langle 0 0 | 1 0 \rangle = 0$, josta ja normituksesta saadaan

$$|0 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2). \quad (6.8.9)$$

Näistä voidaan koota taulukko:

Vektorikytkentäkertoimet kahdelle spinille $s_1 = 1/2$ ja $s_2 = 1/2$.

m_{s1}	m_{s2}	$ 1 1\rangle$	$ 1 0\rangle$	$ 0 0\rangle$	$ 1 -1\rangle$
α	α	1	0	0	0
α	β	0	$(1/2)^{1/2}$	$(1/2)^{1/2}$	0
β	α	0	$(1/2)^{1/2}$	$-(1/2)^{1/2}$	0
β	β	0	0	0	1

7. RYHMÄTEORIAA

Ottamalla huomioon ratkaistavan systeemin symmetriaominaisuudet päästään yleensä tarkasteluissa ja ratkaisemisessa vähemmällä työllä. Erityisesti silloin, jos **kvalitatiivinen tieto** on riittävää, esim. onko jokin suure nolla vai ei, tai ovatko jotkin suureet yhtäsuuria vai erisuuria, voi symmetriatarkastelu pelkästään olla jo riittävä. Edellisestä esimerkkinä ovat matriisielementit (integraalit) $\langle n|\Omega|n\rangle$ ja $\langle n|\Omega|m\rangle$, joista usein riittää tieto ovatko ne nollostapoikkeavia ja jälkimmäisestä on esimerkkinä degeneraatio (esim. p_x -, p_y - ja p_z -orbitaalit).

Esim. Kommutoiko elektronin l^2 tai l_z Hamiltonin operaattorin kanssa (eli ovatko ne liikevakioita ja siten hyviä kvanttilukuja energian ominaistiloille) ?

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad \text{ja} \quad l_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \text{joten}$$

$$[H, l_z] =$$

(6.10.2)

Symmetriaominaisuuksien systemaattinen tarkastelu perustuu symmetriaoperaatioiden muodostamien ryhmien ominaisuuksiin ja ryhmäteoriaan.

7.1. Symmetriaoperaatiot

Symmetriaoperaatio on toimenpide, joka jättää toimenpiteen kohteen näennäisesti muuttumattomaksi, ja siten se voi ainostaan vaihtaa kohteen identtisten osien paikkoja.

Mitä enemmän kohteella, esim. molekyylillä, on symmetriaoperaatioita sitä korkeampi on sen symmetria. **Symmetriaoperaatioita ovat mm. rotaatio, translaatio, heijastus ja inversio**, ja ne suoritetaan jonkin **symmetriaelementin (akseli, suunta, taso tai piste)** suhteen.

Molekyylien ja atomien symmetriaoperaatiot muodostavat ns. **pisteryhmiä** (point group), jotka eivät sisällä **translaatioita** kuten kiteiden symmetriaoperaatioiden yleisemmät **avaruusryhmät** (space group). **Pisteryhmien symmetriaoperaatiot jättävät aina yhden pisteen (molekyylin keskellä) ennalleen.**

Pisteryhmät sisältävät viidenlaisia operaatioita:

E. identiteetti (yksikkö- tai ykkösoperaattori), joka ei tee mitään.

C_n , n-lukuinen rotaatio (n-fold rotation) on $360^\circ/n$ kierto **symmetria-akselin** ympäri. Voidaan erottaa erikseen kierto myötäpäivään C_n^+ ja vastapäivään C_n^- . Huomaa, että $C_2^+ = C_2^-$. Jos molekyylillä on useampia symmetria-akseleita, sanotaan **pääakseliksi** (principal axis) sitä, jonka lukuisuus on suurin.

σ_v , heijastus (reflection) **heijastustason** (mirror plane) suhteen. Jos pääakseli on heijastustasossa, sanotaan tasoa **vertikaaliseksi** ja heijastusoperaatiota merkitään σ_v , ja jos pääakseli on heijastustasoa vastaan kohtisuora on taso **horizontaalinen** ja heijastus σ_h . **Diedrinen (dihedral) taso** ja heijastus on erikoistapaus vertikaalisesta heijastuksesta, jossa heijastustaso puolittaa kahden pääakselia vastaan kohtisuoran C_2 -akselin välisen kulman.

i. **inversio** (inversion) **symmetriakeskuksen** suhteen. Inversiossa origon suhteen jokainen piste (x, y, z) siirretään paikallaan pisteeseen $(-x, -y, -z)$.

S_n -**kiertoheijastus** (improper rotation, rotary-reflection) kiertoheijastusakselin suhteen. Kiertoheijastus koostuu n-lukuisesta kierrosta (rotaatiosta) ja horisontaalisesta heijastuksesta akselia vastaan kohtisuoran tason suhteen.

7.2. Molekyylien luokittelu

Molekyylin kaikkien symmetriaoperaatioiden (tai symmetriaelementtien) joukko määrää mihin pisteryhmään molekyyli kuuluu. Samaan pisteryhmään kuuluvilla molekyyleillä on lukuisia yhteisiä ominaisuuksia. Tässä ei nyt tarkastella kaikkia mahdollisia pisteryhmiä, mutta tärkeimmät niistä ovat seuraavat:

C_1 , johon kuuluu vain identiteettioperaatio E eli 1.

C_s : E ja yksi heijastus(taso) σ eli m.

C_i : E ja inversio i eli $1\bar{}$.

C_n : E ja n-lukuinen rotaatio C_n eli n.

C_{nv} : E, C_n ja n kappaletta heijastuksia σ_v .

C_{nh} : E, C_n ja σ_h .

D_n : E, C_n ja n kappaletta C_2 kohtisuorassa C_n vastaan.

D_{nh} : Kaikki D_n -ryhmän operaatiot ja lisäksi σ_h .

D_{nd} : Kaikki D_n -ryhmän operaatiot ja n kappaletta σ_d .

T: E, 3 C_2 , 4 C_3 ja 4 C_3' .

T_d : "T" + 6 σ_d ja 6 S_4 (säännöllisen tetraedrin ryhmä).

T_h on T_d lisättynä inversiosymmetrialla.

O: E, 8 C_3 , 3 $C_2 = 3 C_4^2$, 6 C_2' ja 6 C_4 .

O_h : O + oktaedrin heijastukset (säännöllisen oktaedrin ryhmä)

Pisteryhmät T ja O ovat ns. kuutiollisia ryhmiä, joilla ei ole pääakselia, vaan useita korkeimman kertaluvun omaavia akselleita. Huomaa, että eräiden symmetriaoperaatioiden yhdistelminä saadaan vielä joitakin toisia symmetriaoperaatioita, esim. C_{2h} -ryhmään kuuluu inversio, koska $i = \sigma_h C_2$.

Edellä on käytetty ns. **Schoenfliesin** nimistöä pisteryhmille. Toinen käytössä oleva nimistö, jossa tavallaan luetellaan symmetriaelementit, on ns. **Herman-Mauguin** (tai International) nimistö, ks. taulukko alla.

Atomien pisteryhmä on R_3 , joka sisältää täydellisen pallosymmetrian (pallon ryhmä). Mikään molekyyli ei kuulu tähän ryhmään. **Ryhmän R_3 ominaisuudet ovat samat kuin edellä tarkastellun impulssimomentin ominaisuudet.**

7.3. Ryhmä

Joukko **alkioita**, joille on määritelty "kertolasku", muodostavat ryhmän, jos

- (1) identiteetti E kuuluu tähän joukkoon,
 - (2) kertolasku on assosiatiivinen (liitännäinen)
eli $T(SR) = (TS)R$,
 - (3) joukon kahden alkion "tulo" kuuluu myös tähän joukkoon ja
 - (4) joukon alkion "käänteisalkio" kuuluu myös joukkoon.
- Huom! Kertolaskun ei tarvitse olla vaihdannainen $TS \neq ST$.

Pisteryhmän symmetriaoperaatiot muodostavat ryhmän.

7.4. Matriisiesitys

Tarkastellaan seuraavaksi pisteryhmien **esitystä** matriisien avulla, jolloin esim. "kertolaskun" $i = \sigma_h C_2$ tapaiset operaatiot voidaan laskea tavanomaisen laskusäännön.

Tarkastellaan esimerkkinä ryhmää C_{3v} , mutta tulokset ovat yleisiä ja voimassa samanlaisina kaikille pisteryhmille. Ryhmän C_{3v} **symmetriaelementit** ovat kiertoakseli C_3 ja 3 heijastusta σ_v , ja edelleen, **symmetriaoperaatiot** ovat E, C_3^+ , C_3^- , σ_v , σ_v' ja σ_v'' . Ryhmän alkioiden lukumäärä on 6, jota sanotaan **ryhmän kertaluvuksi** h.

Ryhmän kertotaulu on seuraava (Muodossa $R = ST$)

Taulukko 7.2.

$S \backslash T =$	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^-	C_3^+
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3^+	E	C_3^-
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

Matriisit, jotka noudattavat tätä kertolaskutaulukkoa, voidaan valita usealla (∞) eri tavalla. Valinnan määrää ns. **kanta**, jonka valitsemme nyt oheisen kuvan mukaisesti. Kuva voi esittää esim. NH_3 molekyylin 1s-orbitaaleja.

Tämän kannan **dimensio** eli kantafunktioiden lukumäärä on neljä. Kantafunktiot voidaan luetella "vektorina" $f = (s_N, s_A, s_B, s_C)$, ja symmetriaoperaation vaikutusta voidaan merkitä $\sigma_v (s_N, s_A, s_B, s_C) = (s_N, s_A, s_C, s_B)$. Tämä voidaan kirjoittaa myös matriisikertolaskuna

$$= (s_N, s_A, s_B, s_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = (s_N, s_A, s_C, s_B) . \quad (7.4.1)$$

Matriisia kutsutaan operaation σ_v **esitykseksi** (representation) ja sitä merkitään $D(\sigma_v)$, jonka komponentteja voidaan merkitä $D_{ji}(\sigma_v)$. On huomattava, että yllä oleva matriisilla kertominen tarkoittaa vain sitä, että

$$\begin{aligned} \sigma_v s_N &= s_N , & \sigma_v s_A &= s_A , \\ \sigma_v s_B &= s_C \text{ ja } & \sigma_v s_C &= s_B . \end{aligned}$$

Yleisesti mille tahansa kantafunktiolle f_i ja s-operaatiolle R voidaan kirjoittaa

$$R f_i = \sum_j f_j D_{ji}(R) . \quad (7.4.2)$$

Samoin kuin edellä, s-operaation C_3^+ tapauksessa on

$$\begin{aligned} C_3^+ (s_N, s_A, s_B, s_C) &= \\ &= (s_N, s_A, s_B, s_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = (s_N, s_B, s_C, s_A) \end{aligned} \quad (7.4.3)$$

eli

$$C_3^+ f_i = \sum_j f_j D_{ji}(C_3^+) , \quad (7.4.4)$$

jokaiselle kantafunktiolle f_i . Ryhmän C_{3v} kaikkien symmetriaoperaatioiden matriisiesitykset kannassa (s_N, s_A, s_B, s_C) on annettu taulukossa 7.3 seuraavalla sivulla.

Tarkastellaan nyt kahta peräkkäistä operaatiota eli "tuloa", esim. $\sigma_v C_3^+ = \sigma_v''$ matriisiesityksessä.

$$\begin{aligned} D(\sigma_v) D(C_3^+) &= \\ = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ &= D(\sigma_v'') \end{aligned}$$

eli **symmetriaoperaatioiden tulo saadaan nyt matriisien kertolaskulla**. Ja yleisesti, jos R ja S ovat ryhmän symmetriaoperaatioita, niin

$$\boxed{D(R) D(S) = D(RS)} . \quad (7.4.5)$$

Jos kahden ryhmän kertotaulu on sama, niin ryhmien sanotaan olevan **homomorfinia** (homomorphous) keskenään.

Taulukko 7.3. Ryhmän C_{3v} matriisiesitys kannassa (s_N, s_A, s_B, s_C) .

$D(E)$	$D(C_3^+)$	$D(C_3^-)$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\chi(E) = 4$	$\chi(C_3^+) = 1$	$\chi(C_3^-) = 1$
ja		
$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v')$	$D(\sigma_v'')$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\chi(\sigma_v) = 2$	$\chi(\sigma_v') = 2$	$\chi(\sigma_v'') = 2$

Huomaa siis, että em. merkinnöillä

$$(RS) f = f D(RS) = f [D(R) D(S)] = [f D(R)] D(S) , \text{ vaikka}$$

$$(RS) f = R (S f) .$$

7.5. Matriisiesityksen ominaisuuksia

Tarkastellaan nyt erästä toista kantaa $f' = (s_N, s_1, s_2, s_3)$, joka on muodostettu kannasta $f = (s_N, s_A, s_B, s_C)$ siten, että

$$s_1 = s_A + s_B + s_C, \quad s_2 = 2s_A - s_B - s_C \quad \text{ja} \quad s_3 = s_B - s_C.$$

Tämä voidaan kirjoittaa

$$f'_i = \sum_j f_j c_{ji} \quad (7.5.1)$$

eli

$$f' = f c, \quad (7.5.2)$$

missä

$$c = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

Yhtälö (7.4.2) voidaan kirjoittaa

$$R f = f D(R) \quad (7.5.3)$$

ja vastaavasti, kun matriisiesitys on kannassa f' ,

$$R f' = f' D'(R). \quad (7.5.4)$$

Kun tähän sijoitetaan (7.5.2), saadaan $R f c = f c D'(R)$ ja kertomalla sitten oikealta matriisilla c^{-1} , saadaan $R f c c^{-1} = f c D'(R) c^{-1}$. Vertaamalla tätä yhtälöön (7.5.3) voidaan kirjoittaa ns. **similaari(suus) muunnos** ("samanlaisuus muunnos")

$$D(R) = c D'(R) c^{-1} \quad (7.5.5)$$

ja

$$D'(R) = c^{-1} D(R) c. \quad (7.5.6)$$

Kun

$$c^{-1} = \begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 3 & -3 \end{bmatrix} / 6,$$

voidaan pisteryhmän C_{3v} matriisiesitys kannassa f' laskea.

Taulukko 7.4. Ryhmän C_{3v} matriisiesitys kannassa (s_N, s_1, s_2, s_3) .

$D'(E)$	$D'(C_3^+)$	$D'(C_3^-)$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -1/2 \\ 0 & 0 & 3/2 & -1/2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 & -3/2 & -1/2 \end{bmatrix}$
$\chi(E) = 4$	$\chi(C_3^+) = 1$	$\chi(C_3^-) = 1$
ja		
$D'(\sigma_v)$	$D'(\sigma'_v)$	$D'(\sigma''_v)$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 & 3/2 & 1/2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -1/2 \\ 0 & 0 & -3/2 & 1/2 \end{bmatrix}$
$\chi(\sigma_v) = 2$	$\chi(\sigma'_v) = 2$	$\chi(\sigma''_v) = 2$

Taulukoissa 7.3 ja 7.4 on annettu myös jokaisen matriisin jälki (trace, spur) eli matriisin diagonaalelementtien summa, ns. **karakteeri** (character)

$$\chi(R) = \sum_i D_{ii}(R) = \text{tr } D(R). \quad (7.5.7)$$

Huomataan, että symmetriaoperaatioiden karakterit ovat säilyneet ennallaan similaarimuunnoksessa. Tämä on myös helppo osoittaa yleisesti, koska

$$\text{tr } ABC = \text{tr } BCA = \text{tr } CAB. \quad (7.5.8)$$

Siis yleisesti

$$\chi(R) = \chi'(R). \quad (7.5.9)$$

Lisäksi havaitaan, että eri tyyppisillä operaatioilla on erilaiset ja saman tyyppisillä operaatioilla on samat karakterit:

$\chi(E) = 4$, $\chi(\text{rotaatio}) = 1$ ja $\chi(\text{heijastus}) = 2$. Siten karakteri "karakterisoi" s-operaatiota ja sitä voidaan käyttää jakamaan s-operaatiot (ryhmän alkio) luokkiin (class). Ryhmäteoriassa luokat määritellään siten, että alkio R_1 ja R_2 kuuluvat samaan luokkaan, jos ryhmässä on sellainen alkio S , että

$$R_1 = S^{-1} R_2 S. \quad (7.5.10)$$

Eri luokkiin kuuluvilla operaatioilla voi olla kuitenkin samatkin karakterit, esityksestä riippuen.

7.6. Redusoitumattomat esitykset

Jos ryhmän matriisiesitys on, tai saadaan similaarimuunnoksella, "blokki-diagonaaliin", kuten esim. matriisitaulukossa 7.3, voidaan esitys redusoida kahdeksi (tai useammaksi) esitykseksi. Taulukon 7.3 4-dimensioinen esitys voidaan siten redusoida 1- ja 3-dimensioisiksi esityksiksi, mitä merkitään $\mathbb{D}^{(4 \times 4)} = \mathbb{D}^{(1 \times 1)} + \mathbb{D}^{(3 \times 3)}$. Yksi-dimensioinen esitys koostuu kuudesta 1x1 matriisista [1], jotka noudattavat ryhmän C_{3v} kertotaulua, taulukko 7.2.

Kolme-dimensioinenkin esitys on vielä redusoitavissa, kuten taulukosta 7.4 käy ilmi. Siten siis $\mathbb{D}^{(4 \times 4)} = 2 \mathbb{D}^{(1 \times 1)} + \mathbb{D}^{(2 \times 2)}$ ja nämä esitykset eivät ole enää edelleen redusoitavissa, vaan ne ovat ryhmän C_{3v} **redusoitumattomia esityksiä** (irreducible representation tai irrep). Käytetään tälle jatkossa lyhennettä RE.

Kuvassa 7.7 on esitetty nyt esillä olleet kantafunktiot "geometrisesti". Siitä nähdään, että funktioilla s_N ja s_1 on sama **symmetrialaji** (symmetry species) ryhmässä C_{3v} ja ne **virittävät** (span) (ovat kantana) esillä olleet kaksi yksi-dimensioista esitystä. Funktioilla s_2 ja s_3 on erilainen symmetria(laji) ja ne virittävät kaksi-dimensioisen esityksen.

Nähdään siis, että "erilaiset" funktiot virittävät erilaiset REt, joten **REksiä voidaan käyttää symmetriaominaisuuksien kuvaamiseen**.

Nimetään sen vuoksi eri REt eli eri symmetrialajit.

1-dim RE, jonka karakterit ovat (1, 1, 1, 1, 1, 1) on Γ_1 ja 2-dim RE, jonka karakterit ovat (2, -1, -1, 0, 0, 0) on Γ_3 . Tavallisesti käytetään myös nimiä A_1 ja E. Huomaa, että myös identiteettioperaattorille käytetään "sattumalta" samaa merkintää E.

7.7. Ortogonaalisuusteoreemat

Redusoitumattomille esityksille on voimassa suuri ortogonaalisuusteoreema:

$$\sum_{\mathbb{R}} D_{ij}^{\ell}(\mathbb{R})^* D_{i'j'}^{\ell'}(\mathbb{R}) = \frac{h}{d_{\ell}} \delta_{\ell\ell'} \delta_{ii'} \delta_{jj'}, \quad (7.7.1)$$

missä h on ryhmän kertaluku, ℓ viittaa REhen Γ_{ℓ} ja d_{ℓ} on **REn dimensio**.

REkseille pätee myös pieni ortogonaalisuusteoreema:

$$\sum_{\mathbb{R}} \chi^{\ell}(\mathbb{R})^* \chi^{\ell'}(\mathbb{R}) = h \delta_{\ell\ell'}, \quad (7.7.2)$$

tai

$$\sum_{\mathbb{C}} g(\mathbb{C}) \chi^{\ell}(\mathbb{C})^* \chi^{\ell'}(\mathbb{C}) = h \delta_{\ell\ell'}, \quad (7.7.3)$$

missä \mathbb{C} viittaa ryhmän luokkiin ja $g(\mathbb{C})$ on s-operaatioiden lukumäärä luokassa \mathbb{C} .

Suuresta ortogonaalisuusteoreemasta seuraa, että pisteryhmän

symmetrialajien lukumäärä = luokkien lukumäärä (7.7.4)

ja
$$\sum_{\ell} d_{\ell}^2 = h . \quad (7.7.5)$$

Tarkastellaan nyt vielä ryhmää C_{3v} , jossa on kolme luokkaa. Yhtälön (7.7.4) mukaan on silloin myös symmetrialajeja ja REiä kolme, joista kaksi, Γ_1 ja Γ_3 eli A_1 ja E, ovat jo olleet esillä. Yhtälön (7.7.5) mukaan puuttuvan, Γ_2 eli A_2 , dimensiolle voidaan kirjoittaa $1^2 + d_2^2 + 2^2 = 6$, josta saadaan $d_2 = 1$.

Käyttäen pientä ortogonaalisuusteoreemaa (7.7.3) voidaan nyt kirjoittaa puuttuva rivi ryhmän C_{3v} ns. **karakteeritaulukkoon**, taulukko 7.5.

Taulukko 7.5.
Ryhmän C_{3v} karakteritaulu.

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

7.8. Esitysten redusoiminen

Haluttaessa selvittää mitä symmetrialajeja kantafunktiojoukko virittää on pisteryhmän matriisiesitys redusoitava

$$D(R) = \sum_{\ell} a_{\ell} D^{(\ell)}(R) , \quad (7.8.1)$$

mitä vastaten

$$\Gamma = \sum_{\ell} a_{\ell} \Gamma_{\ell} . \quad (7.8.2)$$

Esim. edellä, kantajoukolle (s_N, s_A, s_B, s_C) pisteryhmässä C_{3v} $\Gamma = 2 A_1 + E$. Tehtävänä on siis määrittää redusointi- (eli reductio-) kertoimet a_{ℓ} .

Similaarimuunnoksen ominaisuuteen (säilyttää matriisin jälki) perustuen

$$\chi(R) = \sum_{\ell} a_{\ell} \chi^{(\ell)}(R) , \quad (7.8.3)$$

josta pienen ortogonaalisuusteoreeman avulla voidaan ratkaista

$$a_{\ell} = \frac{1}{h} \sum_{R} \chi^{(\ell)}(R)^* \chi(R) \quad (7.8.4)$$

ja
$$a_{\ell} = \frac{1}{h} \sum_{c} g(c) \chi^{(\ell)}(c)^* \chi(c) . \quad (7.8.5)$$

Usein symmetrialajien määrittämiseen riittää pelkästään karakteritaulun tarkastelu.

Esim. Mitä symmetrialajeja CH_4 -molekyylin hiilen 2s- ja vetyatomien 1s-orbitaalit virittävät?

7.9. Symmetria-adaptoituneet kannat

Seuraavassa kuvataan lyhyesti menetelmä, jolla annetusta kantafunktiojoukosta \mathbb{f} muodostetaan sellaiset funktiot (uusi **symmetria-adaptoitunut kanta** \mathbb{f}'), jotka virittävät symmetrialajeja vastaavat REt.

Projektio-operaattorilla

$$P_{ij}^{(\ell)} = \frac{d_\ell}{h} \sum_{\mathbf{R}} D_{ij}^{(\ell)}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} \quad (7.9.1)$$

on ominaisuus

$$P_{ij}^{(\ell)} f_j^{(\ell)} = f_i^{(\ell)} \delta_{\ell\ell'} \delta_{jj'} \quad (7.9.2)$$

joten se projisioi toisesta samaan symmetrialajiin ℓ kuuluvasta funktiosta $f_j^{(\ell)}$ funktion $f_i^{(\ell)}$.

Projektio-operaattorilla

$$p^{(\ell)} = \sum_i P_{ii}^{(\ell)} = \frac{d_\ell}{h} \sum_{\mathbf{R}} \chi^{(\ell)}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} \quad (7.9.6)$$

on taas ominaisuus

$$p^{(\ell)} f_j = \sum_i f_i^{(\ell)} \quad (7.9.7)$$

eli se **projisioi funktiosta f_j kaikkien lajiin ℓ kuuluvien funktioiden summan.**

Esim. Määritetään symmetria-adaptoituneet kantafunktiot edellä esillä olleesta kannasta, nyt yksinkertaistettuna muotoon (s_A, s_B, s_C) , pisteryhmässä C_{3v} .

7.10. Atomaaristen p-orbitaalien symmetriaominaisuudet

Tarkastellaan nyt NH_3 molekyylin typpi-atomin p-orbitaalien virittämiä symmetrialajeja pisteryhmässä C_{3v} . Reaaliset p-orbitaalit ovat

$$\begin{aligned} p_x &= r \sin\theta \cos\phi f(r) = x f(r), \\ p_y &= r \sin\theta \sin\phi f(r) = y f(r) \text{ ja} \\ p_z &= r \cos\theta f(r) = z f(r), \end{aligned}$$

missä $f(r)$ on pallosymmetrinen "radiaalinen" osa. Siten symmetriaominaisuudet ovat samat kuin kantajoukolla $\mathbb{f} = (x, y, z)$, jonka transformaatiot ryhmän C_{3v} operaatioille on esitetty kuvassa 7.9. Niinpä voidaan kirjoittaa esim.

$$\sigma_v(x, y, z) = (-x, y, z) = (x, y, z) \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.10.1)$$

$$C_3^+(x, y, z) = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}\sqrt{3}y, -\frac{1}{2}\sqrt{3}x - \frac{1}{2}y, z\right) =$$

$$= (x, y, z) \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.10.2)$$

j.n.e. Ryhmän C_{3v} esitys kannassa (x, y, z) on koottu taulukkoon 7.6.

Koska matriisit ovat blokki-diagonaali- (eli lohkolävistäjä-)muodossa, nähdään helposti, että funktio z virittää s-lajin A_1 ja funktiot (x, y) virittävät s-lajin E . Huomaa, että karakterien summa täsmää

$$(3, 0, 1) = (1, 1, 1) + (2, -1, 0).$$

7.11. Suora-tulokanta ja atomaariset d-orbitaalit

Kahden kantafunktiojoukon, dimensiot d_1 ja d_2 , funktioiden tulot muodostavat ns. **suora-tulokannan**, jonka dimensio on $d = d_1 d_2$. Jos tarkastellaan erikoistapauksena symmetrialajit Γ_ℓ ja $\Gamma_{\ell'}$ virittävien kantajoukkojen suoraa tuloa, niin voidaan osoittaa, että matriisiesityksen karakterit symmetriaoperaatioille R ovat

$$\chi(R) = \chi^{(\ell)}(R) \chi^{(\ell')}(R). \quad (7.11.2)$$

Katsotaan esimerkkinä kannan (x, y, z) suoraa tuloa itsensä kanssa: $(x, y, z) \times (x, y, z) = (x^2, xy, xz, yx, y^2, yz, zx, zy, z^2)$. Kanta (x, y, z) virittää symmetrialajit A_1 ja E , ja sen karakterit ovat 3, 0 ja 1, ks. taulukko 7.6. Yhtälön (7.11.2) mukaan suora-tulokannan karakterit ovat siten 9, 0 ja 1, ja C_{3v} ryhmän karakteritaulua tutkimalla nähdään, että nämä luvut saadaan vain symmetrialajien "suorasta summasta" $2 A_1 + A_2 + 3 E$. Edelleen karakteritauluja tutkimalla voidaan päätellä, että

$$(x, y) \times (z) = (xz, yz) \quad \rightarrow A_1 \times E = E$$

$$(x, y) \times (x, y) = (x^2, xy, yx, y^2) \rightarrow E \times E = A_1 + A_2 + E.$$

(Symmetrialajien väliset suorat tulot on taulukoitu, ks. liite 11). Edelleen, etsimällä symmetria-adaptoituneet lineaarikombinaatiot eo. funktiojoukoista osoittautuu, että x^2+y^2 virittää symmetrialajin A_1 , $(x^2-y^2, xy+yx=2xy)$ virittää E :n ja $(xy-yx=0)$ vastaa A_2 :ta. (Nämäkin on taulukoitu).

Tällä tavoin saadaan helposti esim. atomaaristen d-orbitaalien $(xy, yz, zx, x^2-y^2, 3z^2-r^2)$ virittämät symmetrialajit.

7.12. Suora-tuloryhmä

Tarkastellaan kahta ryhmää G ja G' , jotka ovat kertalukuja h ja h' , ja joiden alkiot R_i ja R_j' kommutoivat, kun $i = 1, 2, \dots, h$ ja $j = 1, 2, \dots, h'$. Symmetriaoperaatiot $R_i R_j'$ muodostavat ryhmien G ja G' ns. suora-tuloryhmän, jota merkitään $G'' = G \times G'$. Suora-tuloryhmän symmetriaoperaatioiden karaktereille pätee

$$\chi(RR') = \chi(R) \chi(R'). \quad (7.12.2)$$

Suora-tuloryhmän kertaluku on hh' ja luokkien lukumäärä on "tekijäryhmien" luokkien lukumäärien tulo.

Esim. Muodostetaan suora-tuloryhmän $C_{3h} = C_{3v} \times C_s$ karakteritaulu yhtälön (7.12.2) avulla.

Samoin voidaan muodostaa karakteritaulut esim. ryhmille $D_{6h} = D_6 \times C_i$ ja $O_h = O \times C_i$.

7.13. Integraalien symmetriaominaisuuksista

Tarkastellaan määrätyn integraalin laskemista parittomalle funktiolle

$f : f(-x) = -f(x)$ ja parilliselle funktiolle $g : g(-x) = g(x)$ välillä $-a < x < a$. Kirjoittamalla integraalit nähdään, että parittoman funktion määrätty integraali häviää identtisesti, kun taas parillisen funktion ei. Parillisenkin funktion määrätty integraali voi tosin saada arvon nolla, sattumalta.

Välin $(-a, a)$ symmetrian tarkastelu antaa saman tuloksen seuraavasti. Välin symmetriaoperaatiot ovat E ja σ_h , ja siten se kuuluu pisteryhmään C_s . Funktiot g ja f virittävät symmetrialajit A' ja A'' , tässä järjestyksessä. Jos otetaan lähökohdaksi se, että integroitava funktio, integrandi, on jotakin pisteryhmän symmetrialajia, niin voidaan sanoa, että

symmetrisen kohteen yli laskettu määrätty integraali häviää, ellei integrandin symmetrialaji ole korkein mahdollinen, ns. täysi symmetria (full symmetry).

Tämä tulos voidaan yleistää, ja sitä voidaan käyttää hyväksi mm. matriisielementtien (odotusarvojen ja transiitodennäköisyyksien) tarkastelussa. Esim. valintasäännöt saadaan tällä tavoin.

Jos integrandi koostuu useamman funktion (tai operaattorin) "tulosta", määrätään sen symmetrialaji(t) tekijöiden symmetrialajien suorasta tulosta ja mikäli korkein symmetrialaji (yleensä A_1) esiintyy, ei määrätty integraali välttämättä häviä. Toinen tapa katsoa tätä samaa asiaa on ajatella funktiot ortogonaaliksi

$$\int_{\tau} f_i^{(\ell)*} f_j^{(\ell)} d\tau \propto \delta_{\ell\ell'} \delta_{ij}. \quad (7.13.1)$$

Esim. Määrää ne NH_3 molekyylin typpi-atomin orbitaalit, joilla voi olla nollasta eriävä **peittointegraali** (overlap integral) vetyatomien 1s orbitaalien muodostamien funktioiden (s_1, s_2, s_3) kanssa.

Systeemin **Hamiltonin operaattorin on oltava invariantti eli muuttumaton kaikissa symmetriaoperaatioissa**. Sen vuoksi **Hamiltonin operaattorilla on täysi symmetria** (korkein symmetria laji) ja se kommutoi kaikkien symmetria operaatioiden kanssa. Ja edelleen, tästä seuraa, että ψ ja $R\psi$ ovat molemmat S-yhtälön $H\psi = E\psi$ ominaisfunktioita vastaten samaa energian ominaisarvoa E. **Saman symmetrialajin** (redusoitumattoman esityksen) **ominaisfunktiot ovat siten degeneroituneet samaan ominaisenergiaan** ja kaikki symmetria lajin ominaisfunktiot saadaan yhdestä, käyttämällä symmetria operaatioita (projektio-operaattoreita). Sen vuoksi **degeneraation aste on REn dimensio** eli $\chi(E)$.

7.14. Rotaatioryhmät

Kaksiatomisen molekyylin pisteryhmä on $C_{\infty v}$ (homonukleaarisen $D_{\infty h}$), jonka ominaisuuksista on johdettavissa kaikki impulssimomentin z-komponentin eli operaattorin ℓ_z ominaisuudet. Tämä seuraa siitä, että rotaatio kiinteään akselin suhteen minkä tahansa kulman ϕ verran on yksi ryhmän symmetriaoperaatioista.

Atomien (pallosymmetrian) pisteryhmän R_3 ominaisuuksista on taas johdettavissa kaikki edellä saadut impulssimomentin ominaisuudet kommutaatioisääntöineen. Impulssimomenttien kytkentä on myös tehtävissä redusoimalla kytkettyvien impulssimomenttien virittämien symmetrialajien (REn) suora tulo.

8. HÄIRIÖTEORIAA JA VARIAATIOTEOREEMA

Käytännön kvanttikemian tai molekyyelifysiikan tehtävissä joudutaan tavallisesti, tehtävien monimutkaisuuden vuoksi, tyytymään **approksimatiivisiin (likimääräisiin) menetelmiin** ja ratkaisuihin. Seuraavassa tarkastellaan tavallisimpia tällaisia menetelmiä: **häiriöteoriaa** ja **variaatioteoreeman** käyttöä sekä joitakin niiden välittömiä sovellutuksia.

8.0. Kahden tason häiriöteoria

Tarkastellaan systeemiä, jonka Hamiltonin operaattori H poikkeaa "vähän", **häiriön $H^{(1)}$** verran, jonkin vertailusysteemin Hamiltonin operaattorista $H^{(0)}$. Siis $H = H^{(0)} + H^{(1)}$ ja **vertailusysteemin ratkaisut oletetaan tunnetuiksi** yhtälön

$$H^{(0)} \psi_m = E_m \psi_m \quad (8.1.1)$$

ratkaisuihin. Oletetaan vielä aluksi, että vertailusysteemi voi olla vain kahdessa tilassa: ψ_m ; $m = 1$ tai 2 ; ja yritetään ratkaista Schrödingerin yhtälö

$$H \psi = E \psi \quad (8.1.2)$$

yritteellä

$$\psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 = a_1 \underline{1} + a_2 \underline{2}. \quad (8.1.3)$$

Sijoittamalla saadaan $H(a_1 \underline{1} + a_2 \underline{2}) = E(a_1 \underline{1} + a_2 \underline{2})$ ja kertomalla vasemmalta sekä vektorilla $\underline{1}$ että $\underline{2}$ saadaan yhtälöt

$$a_1 \underline{1} H \underline{1} + a_2 \underline{1} H \underline{2} = E a_1$$

$$a_1 \underline{2} H \underline{1} + a_2 \underline{2} H \underline{2} = E a_2$$

eli

$$a_1 H_{11} + a_2 H_{12} = E a_1$$

$$a_1 H_{21} + a_2 H_{22} = E a_2,$$

koska $\underline{i} \underline{j} = \delta_{ij}$.

Tuntemattomille kertoimille a_1 ja a_2 saadaan siten yhtälöpari

$$(H_{11}-E) a_1 + H_{12} a_2 = 0 \quad (8.1.4)$$

$$H_{21} a_1 + (H_{22}-E) a_2 = 0,$$

jolle on **ei-triviaaleja ratkaisuja vain, jos**

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0.$$

Tästä seuraa, että $(H_{11}-E)(H_{22}-E) - H_{12}H_{21} = 0$, jolloin saadaan ratkaisut

$$E_{\pm} = 1/2 (H_{11}+H_{22}) \mp 1/2 \{ (H_{11}-H_{22})^2 + 4 H_{12} H_{21} \}^{1/2}. \quad (8.1.5)$$

Tarkastellaan erästä tavallista **erikoistapausta**, jossa $H_{mm} = H^{(0)}_{mm} + H^{(1)}_{mm} = H^{(0)}_{mm} = E_m$, eli **$H^{(1)}_{mm} = 0$** . Koska $H_{12} = H^{(0)}_{12} + H^{(1)}_{12} = H^{(0)}_{12}$ ja samoin $H_{21} = H^{(0)}_{21}$, jolloin

$$E_{\pm} = 1/2 (E_1+E_2) \mp 1/2 \{ (E_1-E_2)^2 + 4 \varepsilon^2 \}^{1/2}, \quad (8.1.6)$$

missä

$$\varepsilon^2 = H^{(1)}_{12} H^{(1)}_{21}.$$

Kuvassa 8.1 on esitetty kuinka "häiriö" ε aiheuttaa tasojen E_2 ja E_1 erotuksen ΔE kasvamisen.

Jos $\varepsilon/\Delta E \ll 1$, niin käyttäen kaavaa

$$(1+x)^{1/2} \approx 1 + 1/2 x,$$

missä $x \ll 1$, saadaan

Kuva 8.1.

$$\underline{E_+ = E_1 - \varepsilon^2/\Delta E \text{ ja } E_- = E_1 + \varepsilon^2/\Delta E.} \quad (8.1.7)$$

Ratkaistaan vielä aaltofunktiot. Käytetään yritteitä

$$\psi_+ = \cos\beta \psi_1 + \sin\beta \psi_2 \text{ ja } \psi_- = -\sin\beta \psi_1 + \cos\beta \psi_2, \quad (8.1.8)$$

jotka on "**valmiiksi ortonormalisoitu**" kertoimien valinnalla, jos ψ_1 ja ψ_2 ovat, sillä $\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = \langle \psi_- | \psi_- \rangle = \sin^2\beta + \cos^2\beta = 1$ ja $\langle \psi_+ | \psi_- \rangle = \sin\beta \cos\beta - \sin\beta \cos\beta = 0$. Ratkaistaan β "sijoittamalla ψ_- S-yhtälöön" ja käytetään ortogonaalisuusehtoa

$$0 = \langle \psi_+ | H | \psi_- \rangle \\ = -\sin\beta \cos\beta H_{11} + \cos^2\beta H_{12} - \sin^2\beta H_{21} + \sin\beta \cos\beta H_{22},$$

josta $(E_1 - E_2) \sin\beta \cos\beta = \cos^2\beta H_{12}^{(1)} - \sin^2\beta H_{21}^{(1)}$. Jos $H_{12}^{(1)} = H_{21}^{(1)}$, em. ehto voidaan kirjoittaa

$$\tan 2\beta = 2 H_{12}^{(1)} / (E_1 - E_2).$$

Jos nyt alkuperäinen systeemi on degeneroitunut, $(E_2 - E_1) = 0$, niin $\tan 2\beta = \infty$ eli $\sin\beta = \cos\beta = 1/\sqrt{2}$ ja

$$\psi_+ = 1/\sqrt{2} (\psi_1 + \psi_2) \text{ ja } \psi_- = 1/\sqrt{2} (-\psi_1 + \psi_2). \quad (8.1.9)$$

Jos häiriö on pieni, $H_{12}^{(1)} / \Delta E \ll 1$, niin $\tan 2\beta = 2 H_{12}^{(1)} / (E_2 - E_1) \approx 2\beta \ll 1$ ja $\sin\beta \approx \beta$ sekä $\cos\beta \approx 1$, joten

$$\psi_+ \approx \psi_1 - (H_{12}^{(1)} / \Delta E) \psi_2 \text{ ja } \psi_- \approx \psi_2 + (H_{12}^{(1)} / \Delta E) \psi_1. \quad (8.1.10)$$

8.1. Ajasta riippumaton häiriöteoria

Tarkastellaan nyt yleistä tapausta, jossa tunnetun vertailusysteemin

$$H^{(0)} \psi_n = E_n \psi_n; n = 0, 1, \dots \quad (8.1.11)$$

tilojen lukumäärää ei ole rajoitettu, mutta **tilat oletetaan degeneroitumattomiksi**. Ratkaistavan systeemin Hamiltonin operaattori kirjoitetaan nyt

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} (+ H^{(2)} + \dots) \quad (8.1.12)$$

tai kun halutaan pitää kertaluvut erillään käytetään kerrointa λ (häiriön voimakkuus) siten, että

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots \quad (8.1.13)$$

ja lopuksi voidaan sitten sijoittaa $\lambda = 1$. Samoin kirjoitetaan aaltofunktiolle

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \dots \quad (8.1.14)$$

ja energialle

$$E = E_0 + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (8.1.15)$$

ja sijoitetaan nämä ratkaistavaan S-yhtälöön

$$H \psi = E \psi. \quad (8.1.16)$$

Tällöin saadaan

$$\{ H^{(0)} \psi_0 - E_0 \psi_0 \} + \lambda \{ H^{(0)} \psi_0^{(1)} + H^{(1)} \psi_0 - E_0 \psi_0^{(1)} - E_0^{(1)} \psi_0 \} + \\ + \lambda^2 \{ H^{(0)} \psi_0^{(2)} + H^{(1)} \psi_0^{(1)} + H^{(2)} \psi_0 - E_0 \psi_0^{(2)} - E_0^{(1)} \psi_0^{(1)} - E_0^{(2)} \psi_0 \} \\ + \dots = 0.$$

Koska λ on mielivaltainen, voidaan kukin kertaluku erikseen merkitä nollassi, joten

$$H^{(0)} \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (8.1.17a)$$

$$(H^{(0)} - E_0) \psi_0^{(1)} = (E_0^{(1)} - H^{(1)}) \psi_0 \quad (8.1.17b)$$

$$(H^{(0)} - E_0) \psi_0^{(2)} = (E_0^{(2)} - H^{(2)}) \psi_0 + (E_0^{(1)} - H^{(1)}) \psi_0^{(1)}. \quad (8.1.17c)$$

Ensimmäinen näistä on vertailusysteemin tunnettu S-yhtälö funktiolle ψ_0 (huomaa, että tämä sama tarkastelu pätee samantapaisena myös muille tiloille ψ_n). Samoin kuin kahden tason (tilan) tapauksessa, ratkaistaan nyt 1-kertaluvun korjaus aaltofunktiolle ψ_0 yritteellä

$$\psi_0^{(1)} = \sum_n a_n \psi_n = \sum_n a_n \psi_n, \quad (8.1.18)$$

joka sijoitetaan yhtälöön (8.1.17b). Tällöin saadaan

$$\sum_n a_n (E_n - E_0) \psi_n = (E_0^{(1)} - H^{(1)}) \psi_0 \quad (8.1.19)$$

ja kertomalla tämä vasemmalta vektorilla $\langle \psi_0 |$ seuraa

$$0 = E_0^{(1)} - \langle \psi_0 | H^{(1)} | \psi_0 \rangle, \text{ josta voidaan ratkaista}$$

energian ominaisarvon 1-kertaluvun korjaus

$$E_0^{(1)} = \langle H^{(1)} \rangle_0 \quad (8.1.20)$$

Kerrotaan nyt (8.1.19) vasemmalta vektorilla $\langle k |$ kun $k \neq 0$, jolloin saadaan

$$a_k (E_k - E_0) = -H^{(1)}_{k0} \quad (8.1.21)$$

ja

$$a_k = H^{(1)}_{k0} / (E_0 - E_k). \quad (8.1.22)$$

Siten 1-kertaluvun aaltofunktioksi tulee

$$\psi \approx \psi_0 + \sum_k' \left(\frac{H_{k0}^{(1)}}{E_0 - E_k} \right) \psi_k, \quad (8.1.23)$$

missä pilkku (') summauksessa tarkoittaa, ettei $k = 0$ kuulu summaan.

Toisen kertaluvun lausekkeitä etsitään samoin yritteellä

$$\psi_0^{(2)} = \sum_n b_n \psi_n = \sum_n b_n \langle n |, \quad (8.1.24)$$

joka sijoitetaan yhtälöön (8.1.17c). Samoin kuin edellä 1-kertaluvussa saadaan myös **2-kertaluvun korjaus energiaan**

$$E_0^{(2)} \approx H_{00}^{(2)} + \sum_n' \left(\frac{H_{0n}^{(1)} H_{n0}^{(1)}}{E_0 - E_n} \right). \quad (8.1.25)$$

Jos tarkasteltava systeemi on sellainen, että energian häiriöteoreettisen korjauksen summalausekkeen nimittäjässä energian ominaisarvojen erotus voidaan korvata likimain vakiolla $E_0 - E_n \approx -\Delta E$, niin

$$E_0^{(2)} \approx H_{00}^{(2)} - \left\{ \sum_n H_{0n}^{(1)} H_{n0}^{(1)} - H_{00}^{(1)} H_{00}^{(1)} \right\} / \Delta E \quad (8.1.26)$$

ja kun osoittajaa merkitään

$$\Delta \varepsilon^2 = \langle H^{(1)2} \rangle_0 - \langle H^{(1)} \rangle_0^2, \quad (8.1.27)$$

voidaan kirjoittaa

$$E_0^{(2)} \approx H_{00}^{(2)} - \Delta \varepsilon^2 / \Delta E. \quad (8.1.28)$$

8.2. Degeneroituneiden tilojen häiriöteoria

Edellä käsiteltyä häiriöteoriaa ei voi soveltaa degeneroituneille tasoille (tiloille), koska kaikkien kertalukujen energioiden ja aaltofunktioiden lausekkeiden nimittäjissä on sellaisia energioiden erotuksia, joiden vuoksi lausekkeet divergoisivat.

Tarkastellaan nyt **r-kertaisesti degeneroitunutta ominaisenergiaa E_0** , jota vastaavat aaltofunktiot ovat yhtälön

$$H^{(0)} \psi_{0\ell} = E_0 \psi_{0\ell}; \quad \ell = 1, 2, \dots, r \quad (8.2.1)$$

lineaarisesti riippumattomat ratkaisut. Samoin kuin edellä merkitään $H = H^{(0)} + H^{(1)}$, missä $H^{(1)}$ on pieni häiriö.

Funktiot $\psi_{0\ell}$ (lineaarikombinaatiot) on edullista valita siten, että ne **"soyvät häiriön $H^{(1)}$ symmetriaan"**. Valitaan sitten alimman kertaluvun aaltofunktioiksi lineaarikombinaatiot

$$\phi_{0i} = \sum_{\ell=1}^r c_{i\ell} \psi_{0\ell}, \quad (8.2.2)$$

jotka diagonalisoivat operaattorin $H^{(1)}$ eli $\langle \phi_{0i} | H^{(1)} | \phi_{0j} \rangle = 0$, kun $i \neq j$, ja ryhdytään etsimään kertoimia $c_{i\ell}$.

Samoin kuin edellä kirjoitetaan nyt

$$\psi_i = \phi_{0i} + \lambda \psi_{0i}^{(1)} + \dots \quad (8.2.3)$$

ja

$$E_i = E_0 + \lambda E_{0i}^{(1)} + \dots, \quad (8.2.4)$$

jotka sijoitetaan S-yhtälöön

$$H \psi_i = E_i \psi_i. \quad (8.2.5)$$

Kahden alimman kertaluvun termeistä saadaan (samoin kuin edellä) yhtälöt

$$H^{(0)} \phi_{0i} = E_0 \phi_{0i} \quad (8.2.6a)$$

$$(H^{(0)} - E_0) \psi_{0i}^{(1)} = (E_{0i}^{(1)} - H^{(1)}) \phi_{0i}. \quad (8.2.6b)$$

Kirjoitetaan nyt aaltofunktion 1-kertaluvun korjaus muotoon

$$\psi_{0i}^{(1)} = \sum_{\ell=1}^r a_{\ell} \psi_{0\ell} + \sum_n a_n \psi_n, \quad (8.2.7)$$

missä ensimmäinen summa käy yli degeneroituneiden tilojen $\psi_{0\ell}$ ja jälkimmäinen yli kaikkien muiden tilojen. Merkitsemällä nyt $\psi_{0\ell} = \phi_{0\ell}$ ja sijoittamalla edellinen yhtälö sekä (8.2.2) $\phi_{0i} = \sum_{\ell} c_{i\ell} \phi_{0\ell}$ yhtälöön (8.2.6b) saadaan

$$\sum_{\ell} a_{\ell} (E_0 - E_{0\ell}) \phi_{0\ell} + \sum_n a_n (E_n - E_0) \psi_n = \sum_{\ell} c_{i\ell} (E_{0i}^{(1)} - H^{(1)}) \phi_{0\ell}$$

Kertomalla tämä vasemmalta vektorilla $\langle \phi_{0k} |$ joka on jokin (mahdollisesti lineaarikombinaatio) funktioista $\langle \phi_{0\ell} |$ siten, että $\langle \phi_{0k} | \phi_{0n} \rangle = 0$ ja

$$S_{kl} = \langle \phi_{0k} | \phi_{0\ell} \rangle, \quad (8.2.8)$$

saadaan ns. **sekulaariyhtälöt**

$$0 = \sum_{\ell} c_{i\ell} (E_{0i}^{(1)} S_{k\ell} - \langle \phi_{0k} | H^{(1)} | \phi_{0\ell} \rangle)$$

eli

$$\sum_{\ell} c_{i\ell} (E_{0i}^{(1)} S_{k\ell} - H_{k\ell}^{(1)}) = 0. \quad (8.2.9)$$

Tästä saadaan yhtälöryhmä, $i = 1, 2, \dots, r$; (tai matriisiyhtälö) kertoimille $c_{i\ell}$ ($\ell = 1, 2, \dots, r$), jolle on olemassa ei-triviaaleja ratkaisuja, jos **sekulaarideterminantti**

$$\det [H_{k\ell}^{(1)} - E_{0i}^{(1)} S_{k\ell}]_{i\ell} = 0, \quad (8.2.10)$$

mistä 1-kertaluvun korjaukset energiaan $E_{0i}^{(1)}$ ($i = 1, 2, \dots, r$) on ratkaistavissa matriisin diagonalisoinnilla. Sen jälkeen kutakin energiaa $E_{0i}^{(1)}$ vastaavat kertoimet $c_{i\ell}$ voidaan ratkaista yhtälöstä (8.2.9).

Huomaa, että jos valitaan $S_{k\ell} = \delta_{k\ell}$ ja $r = 2$, saadaan yhtälöstä (8.2.10) jo aikaisemmin esillä ollut kahden tason tapaus, yhtälö (8.1.5).

8.3. Variaatioteoreema

Schrödingerin yhtälön ratkaisua, aaltofunktiota, voi etsiä myös sopivalla yritteellä. Yrite aaltofunktio ψ_y voidaan kirjoittaa käyttäen sopivaa funktionaalista muotoa ja siinä sopivia parametrejä, joille etsitään sellaiset arvot, että yrite on mahdollisimman lähellä tarkkaa ratkaisua. Tätä varten määritellään ns.

Rayleighin suhde (osamäärä)

$$E = \frac{\langle \psi_y | H | \psi_y \rangle}{\langle \psi_y | \psi_y \rangle}, \quad (8.3.1)$$

jolle pätee **variaatioteoreema**

$$E \geq E_0 \text{ mille tahansa } \psi_y \quad (8.3.2)$$

missä E_0 on Hamiltonin operaattorilla H kuvatun systeemin perustilan energia. Yhtäläisyys on voimassa silloin kun ψ_y on perustilan tarkka aaltofunktio ψ_0 .

Todistetaan variaatioteoreema kirjoittamalla $\psi_y = \sum_n c_n \psi_n = \sum_n c_n \phi_n$, missä ψ_n ovat S -yhtälön $H \psi_n = E_n \psi_n$ ratkaisut [$\Rightarrow \{\psi_n\}$ on täydellinen joukko]. Koska

$$\begin{aligned} \langle \psi_y | (H - E_0) | \psi_y \rangle &= \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \langle \psi_n | (H - E_0) | \psi_{n'} \rangle \\ &= \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} (E_n - E_0) \langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) \geq 0, \end{aligned}$$

saadaan

$$\langle \psi_y | H | \psi_y \rangle \geq E_0 \langle \psi_y | \psi_y \rangle,$$

josta variaatioteoreema seuraa.

Parametrien määrittäminen yleensä tavalliseen tapaan merkitsemällä Rayleighin osamäärän E parametrien p_i suhteen lasketut derivaatat nolliksi

$$(\partial E / \partial p_1) = 0, (\partial E / \partial p_2) = 0, \dots;$$

eli kirjoittamalla funktion E gradientti parametriavaruudessa $\{p_i\}_i$ ja merkitsemällä se nolliksi.

Esim. Käytä yritefunktiota $\psi_y(r) = e^{-kr}$ vedyn kaltaisille atomeille (vain yksi elektroni ja ydin, jonka varaus on Ze) ja määrittää parametri k sekä sitä vastaava (minimi)energia.

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

Rayleigh-Ritz variaatiomenetelmässä käytetään yritettä

$$\psi_y = \sum_i c_i \psi_i = \sum_i c_i |i\rangle, \quad (8.3.3)$$

missä **varioitavia parametrejä ovat kertoimet c_i** ja funktioita ψ_i kutsutaan usein **kantafunktioiksi**. Rayleighin suhteeksi tulee

$$E = \frac{\langle \psi_y | H | \psi_y \rangle}{\langle \psi_y | \psi_y \rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i c_j \langle i | H | j \rangle}{\sum_{ij} c_i c_j \langle i | j \rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}},$$

kun sallitaan vain reaalisia kertoimia c_i . Minimoidaan E :

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dc_k} &= \\ & \frac{\left(\sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik} \right) \sum_{ij} c_i c_j S_{ij} - \left(\sum_j c_j S_{kj} + \sum_i c_i S_{ik} \right) \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\left(\sum_{ij} c_i c_j S_{ij} \right)^2} = \\ & = \frac{\sum_j c_j (H_{kj} - E S_{kj}) + \sum_i c_i (H_{ik} - E S_{ik})}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} = 0. \end{aligned}$$

Tämä on voimassa, jos jokaisella k

$$\sum_i c_i (H_{ik} - E S_{ik}) = 0, \quad (8.3.4)$$

ja siten ei-triviaaleja ratkaisuja saadaan, jos

$$\det (H_{ik} - E S_{ik}) = 0. \quad (8.3.5)$$

Tästä saadaan **yhtä monta juurta (arvoa E :lle) kuin on kantafunktioita yritteessä** (8.3.3). Perustilan energiaksi valitaan näistä alin ja haluttaessa, sitä vastaavat kertoimet c_i voidaan ratkaista sekulaariyhtälöistä (8.3.4), jolloin aaltofunktio saadaan yritteestä (8.3.3).

8.4. Hellmann–Feynman teoreema

Tarkastellaan **Hamiltonin operaattoria, joka riippuu parametrisestä P** (esim. molekyyllisessä kahden ytimen välinen etäisyys tai jokin ulkoinen kenttä). Tällöin systeemin kokonaisenergia riippuu tästä parametrasta: $E(P) = \langle \psi | H | \psi \rangle$, kun $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, ja

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dP} &= \frac{d}{dP} \int \psi^* H \psi \, d\tau \\ &= \int \frac{d\psi^*}{dP} H \psi \, d\tau + \int \psi^* \frac{dH}{dP} \psi \, d\tau + \int \psi^* H \frac{d\psi}{dP} \, d\tau \\ &= E \frac{d}{dP} \int \psi^* \psi \, d\tau + \int \psi^* \frac{dH}{dP} \psi \, d\tau = \left\langle \frac{dH}{dP} \right\rangle. \end{aligned}$$

Siten on todistettu **Hellmann–Feynman teoreema**:

$$\frac{dE}{dP} = \left\langle \frac{dH}{dP} \right\rangle. \quad (8.4.1)$$

Tällä tavoin voidaan helposti laskea esim. atomien välisiä voimia molekyyldynamiikan simuloiteja varten, **jos systeemin aaltofunktio tunnetaan riittävän tarkasti**.

8.5. Kahden tason ajasta riippuva häiriöteoria

Ajasta riippuvaa häiriöteoriaa tarvitaan silloin, kun **häiriö** (operaattori) **kytketään päälle tai pois** ja halutaan tarkastella systeemin vastetta tähän, tai silloin, kun **häiriöoperaattori on eksplisiittisesti ajasta riippuva**

$$H(t) = H^{(0)} + H^{(1)}(t).$$

Tavallisin ajasta riippuva häiriö on sähkömagneettinen kenttä $H^{(1)}(t) = A \cos \omega t$. Etsitään ajasta riippuvaa ratkaisua Ψ aaltoyhtälölle

$$H \Psi = i \hbar (\partial \Psi / \partial t). \quad (8.5.1)$$

Rajoitutaan tässä jälleen kahden tason systeemiin (samoin kuin kappaleessa 8.0), jonka tasot ovat E_1 ja E_2 vastaten omia naisyntioita ψ_1 ja ψ_2 vertailutilan yhtälöstä

$$H^{(0)} \psi_n = E_n \psi_n ; n = 1, 2.$$

Stationääristen tilojen aikariippuvuus on

$$\Psi_n(t) = \psi_n e^{-iE_n t / \hbar} \quad (8.5.2)$$

yhtälön (2.3.8) mukaan. Otetaan yritteeksi lineaarikombinaatio

$$\Psi(t) = a_1(t) \Psi_1(t) + a_2(t) \Psi_2(t), \quad (8.5.3)$$

jossa myös **määrättävät kertoimet $a_i(t)$ ovat ajan funktioita**. Sijoittamalla tämä yhtälöön (8.5.1) ja edelleen sijoittamalla

$$H^{(0)} \Psi_n = i \hbar (\partial \Psi_n / \partial t)$$

saadaan

$$a_1 H^{(1)} \Psi_1 + a_2 H^{(1)} \Psi_2 = i \hbar \dot{a}_1 \Psi_1 + i \hbar \dot{a}_2 \Psi_2, \quad (8.5.4)$$

missä on käytetty lyhennemerkintää $\dot{a} = da/dt$. Sijoittamalla nyt aikariippuvuudet (8.5.2), saadaan

$$a_1 H^{(1)} \psi_1 e^{-iE_1 t / \hbar} + a_2 H^{(1)} \psi_2 e^{-iE_2 t / \hbar} = i \hbar \dot{a}_1 \psi_1 e^{-iE_1 t / \hbar} + i \hbar \dot{a}_2 \psi_2 e^{-iE_2 t / \hbar},$$

ja edelleen kertomalla ψ_1^* :llä ja integroimalla ($\int \psi_1^* \psi_2 \, d\tau = 0$), saadaan

$$a_1 H^{(1)}_{11} e^{-iE_1 t / \hbar} + a_2 H^{(1)}_{12} e^{-iE_2 t / \hbar} = i \hbar \dot{a}_1 e^{-iE_1 t / \hbar},$$

missä $H^{(1)}_{ij} = \int \psi_i^* H^{(1)} \psi_j \, d\tau$. Kirjoitetaan nyt tasojen energioiden erotukselle $E_2 - E_1 = \hbar \omega_0$ ja **oletetaan, että $H^{(1)}_{11}(t) = H^{(1)}_{22}(t) = 0$** . Tämä oletus on voimassa tavallisimmille häiriöille, esim. sähkömagneettiselle kentälle. Tällöin saadaan

$$\dot{a}_1 = (1/i \hbar) a_2 H^{(1)}_{12} e^{-i\omega_0 t} \quad (8.5.5a)$$

ja samoin kuin edellä saadaan myös

$$\dot{a}_2 = (1/i \hbar) a_1 H^{(1)}_{21} e^{i\omega_0 t}. \quad (8.5.5b)$$

Tarkastellaan ensin (i) tilannetta, jossa häiriö on "pois päältä", jolloin $\dot{a}_1 = \dot{a}_2 = 0$, $a_1 = \text{vakio}$, $a_2 = \text{vakio}$ ja

$$\Psi = a_1 \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2 \psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}. \quad (8.5.6)$$

Tämä voidaan tulkita siten, että todennäköisyydellä $|a_1 e^{-iE_1 t/\hbar}|^2 = |a_1|^2 = \text{vakio}$, systeemi on tilassa ψ_1 ja todennäköisyydellä $|a_2|^2 = \text{vakio}$, systeemi on tilassa ψ_2 .

(ii) Jos taas häiriö on "päällä" vakiosuuruisena, $H^{(1)}_{12} = \text{vakio}$ ja $H^{(1)}_{21} = \text{vakio}$, ratkaistaan differentiaaliyhtälöpari (8.5.5)

$$\dot{a}_1 = (1/i\hbar) a_2 H^{(1)}_{12} e^{-i\omega_0 t} \quad (8.5.7)$$

$$\dot{a}_2 = (1/i\hbar) a_1 H^{(1)}_{21} e^{i\omega_0 t},$$

josta

$$\ddot{a}_2 = (1/i\hbar) \dot{a}_1 H^{(1)}_{21} e^{i\omega_0 t} + i\omega_0 (1/i\hbar) a_1 H^{(1)}_{21} e^{i\omega_0 t}$$

$$= (1/i\hbar)^2 a_2 H^{(1)}_{12} H^{(1)}_{21} e^{i\omega_0 t} + i\omega_0 \dot{a}_2$$

$$= -V^2 a_2 + i\omega_0 \dot{a}_2,$$

kun merkitään $H^{(1)}_{12} H^{(1)}_{21} = \hbar^2 V^2$. Tämän diff. yhtälön ratkaisu on

$$a_2(t) = (A e^{i\Omega t} + B e^{-i\Omega t}) e^{1/2 i\omega_0 t}; \quad \Omega = 1/2 (\omega_0^2 + 4V^2)^{1/2}, \quad (8.5.8)$$

missä vakiot A ja B määrätään alkuehdoista. Samanlainen lauseke saadaan a_1 :lle ja jos alkuehdot ovat $a_1(0) = 1$ ja $a_2(0) = 0$, niin

$$\text{ja} \quad \left| \begin{array}{l} a_1(t) = \{ \cos\Omega t + i (\omega_0/2\Omega) \sin\Omega t \} e^{1/2 i\omega_0 t} \\ a_2(t) = -i (V/\Omega) \sin\Omega t e^{1/2 i\omega_0 t} \end{array} \right| \quad (8.5.9)$$

Tarkastellaan nyt todennäköisyyttä sille, että systeemi havaitaan tilassa 1 tai tilassa 2. Merkitään näitä todennäköisyyksiä P_1 ja P_2 , joille pätee $P_1 + P_2 = 1$, koska muita tiloja ei ole. Siis $P_1 = 1 - P_2$ ja alunperin miehittämättömän tilan miehitystodennäköisyys tekee ns. Rabin oskillatioita

$$P_2 = |a_2|^2 = \frac{4V^2}{\omega_0^2 + 4V^2} \sin^2 \frac{(\omega_0^2 + 4V^2)^{1/2}}{2} t. \quad (8.5.10)$$

Tarkastellaan kahta tavallisinta erikoistapausta, joista ensin

(i) degeneroitunutta systeemiä, jossa $E_1 = E_2$ ja siten $\omega_0 = 0$. Tällöin

$$P_2 = \sin^2 Vt, \quad (8.5.11)$$

joka on esitetty kuvassa 8.7. Huomataan, että mitä suurempi häiriö on, sitä nopeampaa on oskillointi; mutta toisaalta, kuinka heikko häiriö tahansa siirtää systeemin tilasta toiseen.

(ii) Toiseksi tarkastellaan toista ääritapausta $(E_2 - E_1)/\hbar \gg V$, jolloin

$$P_2 \approx (2V/\omega_0)^2 \sin^2(1/2 \omega_0 t). \quad (8.5.12)$$

Tämä on esitetty kuvassa 8.8. Nyt huomataan, että oskillaation taajuu- den määrää tasojen energiaero ja amplitudin häiriön voimakkuus suhteessa tasojen energiaeroon. Tason 2 miehitystodennäköisyys on nyt aina pienempi kuin yksi.

8.6. Yleinen ajasta riippuva häiriöteoria

Ratkaistavaksi tulevan differentiaaliyhtälön kertaluku kasvaa tasojen lukumäärän kasvaessa, eikä yleistä ratkaisua ole löydettävissä samalla tavoin kuin kahden tason tapauksessa. Useiden tasojen tapauksessa tasojen välisiä (virtuaalisia) transiioita kuvataan yksinkertaisimmin ns. Feynmannin diagrammeilla.

8.7. Fermin kultainen sääntö

Tarkastellaan seuraavaksi usean tason systeemissä transitiota (siirtymää) alkutilasta E_i (initial) lopputilaan E_f (final). Merkitään $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$. Kun systeemiin vaikuttaa sähkömagneettinen säteily

$$H^{(1)}(t) = 2 H^{(1)} \cos \omega t, \quad (8.6.10)$$

voidaan osoittaa, että aluksi miehittämättömän tilan f miehitystodennäköisyys on

$$P_{fi}(t) = \frac{4V_{fi}^2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \sin^2 \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t, \quad (8.6.13)$$

missä $V_{fi}^2 = H_{if}^{(1)2} H_{fi}^{(1)2} / \hbar^2$. Vertaa tätä kahden tason tapaukseen, yht. (8.5.12). Tästä **nähdään, että lopputilan f miehitystodennäköisyys kasvaa voimakkaasti, kun lähestytään resonanssia $\omega_{fi} - \omega = 0$.**

Mikäli mahdollisia lopputiloja on useita, voidaan niiden **tilatiheyttä** (lukumäärää) merkitä $\rho_N(E_f)$, energian E_f ympäristössä. Tällöin voidaan osoittaa, että

$$P_{fi}(t) = 2\pi \hbar V_{fi}^2 \rho_N(E_f) t \quad (8.7.4)$$

ja kun määritellään **transitionopeus** (spektriviivan intensiteetti)

$$W_{if} = dP_{fi}/dt, \quad (8.7.3)$$

niin saadaan **Fermin kultainen sääntö (Fermi's golden rule)**

$$\underline{W_{if} = 2\pi \hbar V_{fi}^2 \rho_N(E_f) = 2\pi \hbar |H_{if}^{(1)}|^2 \rho_N(E_f)}. \quad (8.7.5)$$

8.8. Einsteinin transiitodennäköisyydet (eli A- ja B-kertoimet)

Transiitodennäköisyys on verrannollinen myös sähkömagneettisen säteilyn intensiteettiin eli energiatilojen tiheyteen $\rho(\nu)$ (fotonien lukumäärä/aika- ja tilavuusyksikkö), transition indusoivalla taajuudella. Siten voidaan kirjoittaa **stimuloidun absorption transiitodennäköisyydelle**

$$W_{if} = B_{if} \rho, \quad (8.8.1\&2)$$

missä B_{if} on ns. **Einsteinin B-kerroin** stimuloidulle absorptiolle. Vastaavasti voidaan kirjoittaa **stimuloidun emission** transiitodennäköisyys

$$W_{fi} = B_{fi} \rho, \quad (8.8.3)$$

missä B_{fi} on Einsteinin B-kerroin stimuloidulle emissiolle. Koska $|H_{fi}^{(1)}|^2 = |H_{if}^{(1)}|^2$, on $B_{if} = B_{fi}$.

Koska termisessä tasapainossa energian ominaistilojen miehitykset noudattavat **Boltzmannin jakautumaa**

$N_f / N_i = \exp(-h\nu / kT)$, niin $W_{if} = W_{fi}$ ja on oltava vielä ainakin yksi (kolmas) transiitoprosessi. Tämä on **spontaani emissio**, jolle

$$W_{fi} = A_{fi}. \quad (8.8.4)$$

Tasapainossa $N_i W_{if} = N_f W_{fi}$, joten $N_i B \rho = N_f (B \rho + A)$, missä $A = A_{fi}$ ja $B = B_{if} = B_{fi}$. Vertaamalla tätä Boltzmannin jakautumaan saadaan

$N_f / N_i = B \rho / (B \rho + A) = \exp(-h\nu/kT)$, josta edelleen

$$\rho = (A/B) / \{\exp(h\nu/kT) - 1\}. \quad (8.8.5)$$

Vertaamalla tätä Planckin säteilylakiin (1.1.11)

$$\rho(\nu) = (8\pi h\nu^3/c^3) / \{\exp(h\nu/kT) - 1\} \quad (8.8.6)$$

saadaan

$$A/B = 8\pi h(\nu/c)^3. \quad (8.8.7)$$

Spontaanin emission suhteellinen osuus siis kasvaa verrannollisena taajuuden (tasojen erotuksen) kuutioon.

8.9. Tilojen elinajat ja spektriviivojen leveys

Jos systeemi ei ole perustilassaan, mutta se voi siirtyä perustilaan (tai johonkin toiseen alemman energian ominaistilaan) sopivalla transitiolla, puhutaan tavallisesti **viritetystä tilasta ja sen purkautumisesta**.

Stationäärisen tilan, jonka ominaisenergia on E , aaltofunktion aikariippuvuus on muotoa

$\Psi(t) = \psi e^{-iEt/\hbar}$. **Viritetyn tilan aaltofunktiota voidaan tavallisesti kuvata ajan mukana vai-menevalla aaltofunktiolla**

$\Psi(t) = \psi e^{-iEt/\hbar - t/2\tau}$, jolloin $|\Psi|^2 = |\psi|^2 e^{-t/\tau}$ ja τ kutsutaan viritetyn tilan **elinajaksi**.

Tällä tavoin kuvatun viritetyn tilan energia saadaan kirjoittamalla ajan mukana **vaimeneva aaltofunktio stationääristen tilojen (energia E') "lineaarikombinaationa"** eli Fourier muunnoksena

$$e^{-iEt/\hbar - t/2\tau} = \int g(E') e^{-iE't/\hbar} dE' , \quad (8.9.1)$$

missä

$$g(E') = \frac{\sqrt{\tau}}{(E-E')^2 + (\sqrt{2}\tau)^2} .$$

Tämä on ns. Lorentzin viivanmuoto, joka on tyypillinen spontaanisti eli itsestään purkautuville tiloille.

Funktio $g(E')$ kuvaa ajasta riippuvan aaltofunktion energia spektriä eli niitten stationääristen tilojen energioita, joista ajasta riippuva aaltofunktio on koottu. Siten siis, jos tila ei ole stationäärinen, ei sillä ole vain tiettyä energiaa, vaan jakautuma, jolle voidaan määrittää puoliarvoleveys, tavallaan epätarkkuus, δE . Lorentzin viivanmuodolle **puoliarvoleveys** $\delta E = \sqrt{2}\tau$. **Purkautumisen aikavakiota** τ kutsutaan siis tilan **elinajaksi** ja nämä on tapana esittää purkautuvan tilan energian ja elinajan **"epätarkkuusrelaationa"**

$$\tau \delta E \approx \sqrt{2}. \quad (8.9.2)$$

Tähän relaatioon perustuen on mahdollista määrittää viritettyjen tilojen elinaikoja kokeellisten spektriviivojen leveyksistä.