

## 4. Liikemäärämomentti

Jatkossa tarkastellaan toisaalta yleisiä (ja tarkkoja) menetelmiä, sellaisia kuin *liikemäärämomenttialgebra* ja *ryhmäteoria*, sekä toisaalta approksimointimenetelmiä, sellaisia kuin *häiriöteoria*, kvanttimekaniikan sovellutuksissa.

Tarkastellaan ensin liikemäärämomenttia (kulmaliikemäärä, pyörimismäärä, ent. impulssimomentti, engl. angular momentum) ja johdetaan edellä aaltoyhtälöstä seurannut kvanttuminen lähtien vain kommutaatiorelaatioista.

### Liikemäärämomenttioperaattorit

liikemäärämomenttioperaattorit voidaan muodostaa paikan ja liikemäärän operaattoreista  $q$  ja  $p_q$ , jotka noudattavat kommutaatiorelaatiota

$$[q, p_q] = i\hbar\delta_{qq} \quad (4.1)$$

#### 4.1. Operaattorit ja niiden kommutaatiorelaatiot

**Klassillisesti** liikemäärämomentti (impulssimomentti) määritellään

$$\boldsymbol{\ell} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (4.2)$$

$$= (yp_z - zp_y)\hat{\mathbf{i}} + (zp_x - xp_z)\hat{\mathbf{j}} + (xp_y - yp_x)\hat{\mathbf{k}},$$

josta saadaan sen komponenteille

$$\ell_x = yp_z - zp_y, \quad \ell_y = zp_x - xp_z \quad \text{ja} \quad \ell_z = xp_y - yp_x. \quad (4.3)$$

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

$$\text{Edelleen klassisesti } \ell^2 = \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2. \quad (4.4)$$

Koska kvanttimekaniikassa

$$\left( p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right), \left( p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad \text{ja} \quad \left( p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

saadaan liikemäärämomenttioperaattorin komponenteiksi

$$\begin{aligned} \ell_x &= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \ell_y &= \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad \text{ja} \\ \ell_z &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Lasketaan liikemäärämomentin komponenttien kommutaattorit:

$$[\ell_x, \ell_y] =$$

Samoin kaksi muuta kommutaattoria, ja siis

$$[\ell_x, \ell_y] = i\hbar\ell_z, \quad [\ell_y, \ell_z] = i\hbar\ell_x \quad \text{ja} \quad [\ell_z, \ell_x] = i\hbar\ell_y, \quad (4.7)$$

jotka ovat liikemäärämomentin komponenttien peruskommutaatiösäännöt kvanttimekaniikassa.

Samoin kuin yllä, voidaan osoittaa, että

$$[\ell^2, \ell_q] = 0. \quad (4.8)$$

## 4.2. Liikemäärämometti"vektori"

Muistisääntönä perusyhtälöille (4.7) voidaan kirjoittaa

$$\mathbf{l} \times \mathbf{l} = i\hbar \mathbf{l} \quad (4.9)$$

koska

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

## 4.3. Tikapuuoperaattorit

Määritellään *nostava ja laskeva operaattori* (shift or raising and lowering operators) eli ns. *tikapuuoperaattorit* (ladder operators)

$$\begin{aligned} l_+ &= l_x + il_y \quad \text{ja} \\ l_- &= l_x - il_y, \end{aligned} \quad (4.10)$$

joista voidaan ratkaista

$$\begin{aligned} l_x &= \frac{1}{2}(l_+ + l_-) \quad \text{ja} \\ l_y &= \frac{1}{2i}(l_+ - l_-). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Helposti on nyt osoitettavissa, että

$$[l_+, l_z] = -\hbar l_+, \quad [l_-, l_z] = \hbar l_- \quad \text{ja} \quad [l_+, l_-] = 2\hbar l_z, \quad (4.12)$$

ja että  $l^2$  kommutoi tikapuuoperaattoreiden kanssa

$$[l^2, l_{\pm}] = 0. \quad (4.13)$$

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

## Sallitut tilat

Etsitään seuraavaksi liikemäärämomenttien sallitut tilat kommutaatiorelaatioiden avulla.

## 4.4. Tikapuuoperaattoreilla "operointi"

Merkitään luvussa 3 löydettyjä liikemäärämomentin neliön  $l^2$  ja liikemäärämomentin z-komponentin  $l_z$  ominaisfunktioita  $|l, m_l\rangle$  missä  $l$  on liikemäärämomenttikvanttiluku ja  $m_l$  sen z-komponentin kvanttiluku, (ns. magneettinen kvanttiluku).

**Koska  $l^2$  ja  $l_z$  kommutoivat, (4.7), niillä on yhteiset ominaisfunktio.** Yhtälöiden (3.33) ja (3.37) perusteella voidaan kirjoittaa **ominaisarvoyhtälöt**

$$\begin{aligned} l^2 |l, m_l\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle \quad \text{ja} \\ l_z |l, m_l\rangle &= \hbar m_l |l, m_l\rangle, \end{aligned} \quad (4.14-15)$$

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 (4.12) mukaan

$$\begin{aligned} l_+ l_z - l_z l_+ &= -\hbar l_+, \quad \text{joten} \quad l_z l_+ |l, m_l\rangle = (l_+ l_z + \hbar l_+) |l, m_l\rangle \\ &= l_+ \hbar m_l |l, m_l\rangle + \hbar l_+ |l, m_l\rangle = \hbar(m_l + 1) l_+ |l, m_l\rangle. \end{aligned}$$

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

$$l_+ |l, m_l\rangle = \text{vakio} \times |l, m_l + 1\rangle \quad (4.17a)$$

ja samoin

$$l_- |l, m_l\rangle = \text{vakio} \times |l, m_l - 1\rangle \quad (4.17b)$$

Nämä yhtälöt pätevät, jos  $m_l \leq l$  ja  $m_l \geq -l$ , mutta

$l_+ |l, l\rangle = 0$  ja  $l_- |l, -l\rangle = 0$ . Tämän vuoksi  $l_+$  ja  $l_-$  ovat nimeltään *nostava ja laskeva operaattori*.

## 4.5. Liikemäärämomenttioperaattoreiden ominaisarvot

Luvussa 3 todettiin operaattoreiden  $l^2$  ja  $l_z$  sekä niitä vastaavien ominaisfunktioiden kuvaavan elektronien "*rotaatioliiketiljoja*" *atomiorbitaaleilla*, jolloin  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Tällöin kvanttuminen seuraa aaltofunktion yksikäsitteisyydestä.

Yleisemmin, lähtemällä vain kommutaatiorelaatioista (4.6), huomataan, että *liikemäärämomenttikvanttiluku voi saada myös puolilukuisia arvoja*. Esim. elektronin ja protonin *spin*it ovat puolilukuisia liikemäärämomenteja.

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

$$\begin{aligned} j^2 |j, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j, m_j\rangle ; j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad \text{ja} \\ j_z |j, m_j\rangle &= \hbar m_j |j, m_j\rangle ; m_j = j, j-1, \dots, -j . \end{aligned} \quad (4.22)$$

#### 4.6. Operaattoreiden matriisielementit

liikemäärämomenttioperaattoreiden matriisielementit voidaan usein laskea tikapuuoperaattoreiden ja relaatioiden (4.10) ja (4.11) avulla. Lasketaan siksi  $j^\pm |j, m_j\rangle = c^\pm |j, m_j \pm 1\rangle$ . Kehitetään ensin tulo

$$j^- j^+ =$$

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

$$j^+ |j, m_j\rangle = \hbar (j(j+1) - m_j(m_j+1))^{1/2} |j, m_j+1\rangle \quad (4.29a)$$

ja samoin  $j^- |j, m_j\rangle = \hbar (j(j+1) - m_j(m_j-1))^{1/2} |j, m_j-1\rangle \quad (4.29b)$

#### 4.7. Liikemäärämomenttioperaattorin ominaisfunktiot

Tarkastellaan esimerkkinä **rataliikemäärämomenttia**  $\ell$ , jonka ominaisfunktioiksi löydettiin **palloharmoniset funktiot** luvussa 3 suoraan pyörimisliikkeen Schrödingerin yhtälöstä. **Etsitään ratkaisut nyt liikemäärämomentin ominaisuuksien avulla.**

Pallokoordinaattiesityksessä liikemäärämomenttioperaattorit ovat

$$\begin{aligned} \ell_x &= -\frac{\hbar}{i} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \ell_y &= \frac{\hbar}{i} \left( \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \ell_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned} \quad (4.30)$$

ja

$$\ell^+ = \ell_x + i \ell_y = \hbar e^{i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right). \quad (4.31)$$

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

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

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 ratkaisuja ovat palloharmoniset funktiot, joilla  $m_\ell = \ell$

$$\psi_{\ell\ell}(\theta, \phi) = Y_{\ell\ell}(\theta, \phi) = N \sin^\ell\theta e^{i\ell\phi}, \quad (4.32)$$

koska

Huomaa, että alempia  $m_\ell$ :n arvoja vastaavat ominaisfunktiot saadaan nyt helposti  $\ell^-$ -operaattorin avulla.

#### 4.8. Spin

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

Elektronin spin (liikemäärämomenttikvanttiluku) 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

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

Ominaisarvoyhtälöt ovat

$$\begin{aligned} s_z \alpha &= \frac{1}{2} \hbar \alpha, & s_z \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta, \\ s^2 \alpha &= \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha & \text{ja} & \quad s^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \end{aligned} \quad (4.33)$$

ja tikapuuoperaattoreilla saadaan

$$\begin{aligned} s^+ \alpha &= 0, & s^+ \beta &= \hbar \alpha, \\ s^- \alpha &= \hbar \beta & \text{ja} & \quad s^- \beta = 0 \end{aligned} \quad (4.34)$$

ja siten esim.

$$\langle \alpha | s^+ | \beta \rangle = \hbar \text{ ja } \langle \beta | s^- | \alpha \rangle = \hbar . \quad (4.35)$$

#### Liikemäärämomenttien kytkeytyminen

Tarkastellaan seuraavaksi kahden liikemäärämomentin muodostamaa systeemiä, esim. kahden elektronin rataliikemäärämomentit  $\ell$  tai yhden elektronin  $\ell$  ja  $s$ .

#### 4.9. Kytkeytymätön ja kytkeytynyt tila

Kahden liikemäärämomentin muodostaman systeemin tila voidaan ilmoittaa "luettelemalla kvanttiluvut" ket-vektorissa  $|j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle$ . Näin siksi, koska

$j_1^2, j_{1z}, j_2^2$  ja  $j_{2z}$  kommutoivat keskenään.

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

$j_1^2, j_2^2, j^2$  ja  $j_z$  kommutoivat keskenään.

Sen sijaan yleensä

$$[j_{1z}, j^2] \neq 0 \text{ ja } [j_{2z}, j^2] \neq 0, \quad (4.37)$$

joten kvanttilukuja  $m_{j_1}$  ja  $m_{j_2}$  ei voi yleensä käyttää kuvaamaan samaa tilaa kvanttiluvun  $j$  kanssa.

Myöhemmin nähdään, että tapauksesta riippuen on parempi käyttää joko *kytkeytymätöntä esitystä*  $|j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle$  tai *kytkeytynyttä esitystä*  $|j_1, j_2; j, m_j\rangle$ .

Onko  $j = j_1 + j_2$  liikemäärämomentti?

(4.38)

### 4.10. Kokonaisliikemäärämomentin sallitut arvot

Määrätään seuraavaksi arvot, joita  $j$  ja  $m_j$  voivat saada.

Koska

$$\begin{aligned} j_z |j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle &= (j_{z1} + j_{z2}) |j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle \\ &= \hbar (m_{j_1} + m_{j_2}) |j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle \end{aligned}$$

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

$$m_j = m_{j_1} + m_{j_2}. \quad (4.41)$$

Koska suurin  $m_j$ :n arvo on siten  $j_1 + j_2$ ,  $j$  voi saada arvoja ns.

"Clebsch–Gordan sarjan" mukaisesti

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (4.42)$$

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.

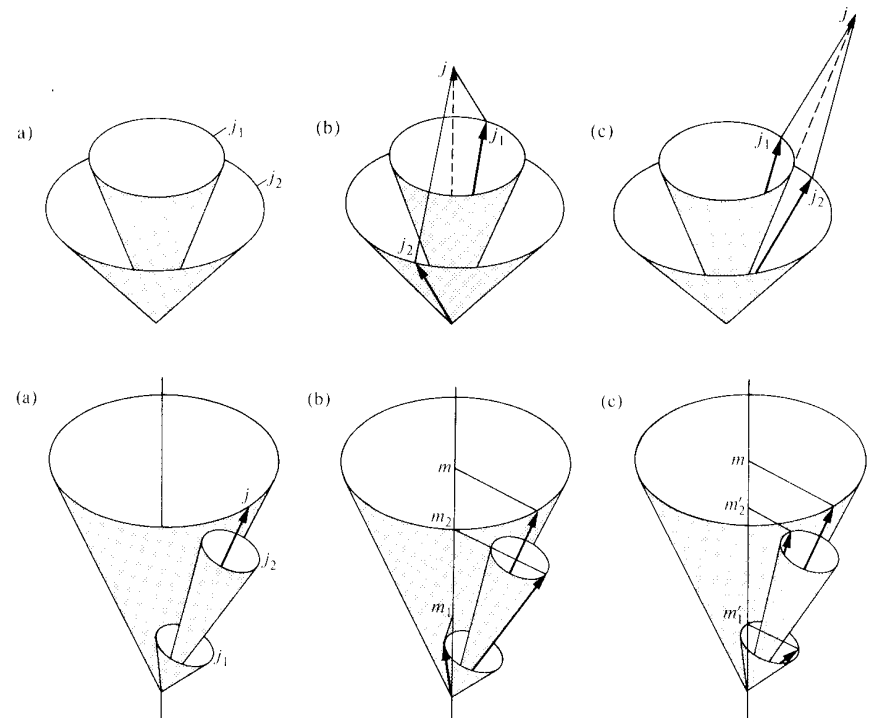
"kolmioehtona".

**Esim.** Vetyatomin p-elektronin liikemäärämomenttien  $\ell = 1$  ja  $s = 1/2$  kytkeminen.

### 4.11. Kytkeytymisen vektorimalli

Kahden liikemäärämomentin kytkeytymistä voidaan havainnollistaa graafisesti. Graafisen havainnollistuksen tulisi täyttää seuraavat ehdot:

1.  $|j| = \sqrt{j(j+1)}$ , missä  $j$  on jokin Clebsch–Gordan sarjan sallituista arvoista.
2.  $j$ -vektorin suunta ei ole määrätty, vain z-komponentti  $\Rightarrow$  kuvataan kartiolla.
3. Komponenteille on myös voimassa  $|j_1| = \sqrt{j_1(j_1+1)}$  ja  $|j_2| = \sqrt{j_2(j_2+1)}$   $\Rightarrow$  kuvataan kartioilla.
4. a)  $j$ :n z-komponentti ja  $m_j$  on määrätty kytketyssä esityksessä  
b)  $j_1$ :n ja  $j_2$ :n z-komponentit kytkemättömässä esityksessä



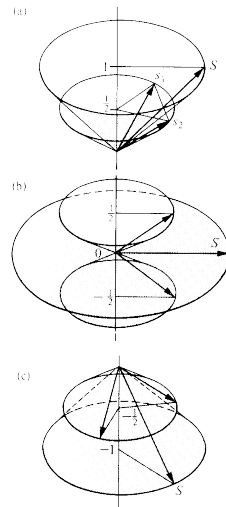
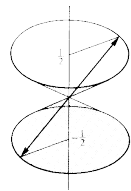
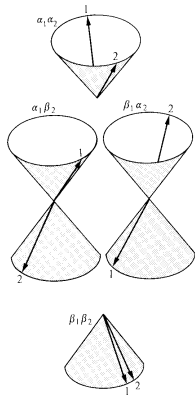
Tarkastellaan vielä yksityiskohtaisesti kahden spinin  $s_1 = 1/2$  ja  $s_2 = 1/2$  kytkeytymistä. Kytkeytymättömässä esityksessä on **neljä mahdollista tilaa**  $|s_1 m_{s1}; s_2 m_{s2}\rangle$

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

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

Kytkenässä kokonaisliikemäärämomentti 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  $|s_1 s_1; S M_S\rangle \equiv |\frac{1}{2} \frac{1}{2}; S M_S\rangle \equiv |S M_S\rangle$

$$\begin{aligned} &|1 1\rangle \quad |1 0\rangle \quad |1 -1\rangle \\ &\quad \quad |0 0\rangle \end{aligned}$$



### 4.12. 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

$$|j_1 j_2; j m_j\rangle = \sum_{\substack{m_{j1} m_{j2} \\ m_j = m_{j1} + m_{j2}}} c_{m_{j1} m_{j2}} |j_1 m_{j1}; j_2 m_{j2}\rangle, \quad (4.43)$$

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

Määritetään kytentäkertoimet 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  $|1 1\rangle = \alpha_1 \alpha_2,$  (4.45)

joten  $c_{\alpha\alpha} = 1$ . Operoidaan nyt yllä olevaan yhtälöön laskevalla operaattorilla  $S^- = s_1^- + s_2^-$ . Koska yhtälön (4.30) mukaan

$$S^- |S, M_S\rangle = \hbar \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S-1)} |S, M_S-1\rangle, \quad (4.46)$$

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

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

$$|1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2). \quad (4.47)$$

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

$$|1 -1\rangle = \beta_1 \beta_2. \quad (4.48)$$

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

$$|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\ \beta_2 - \beta_1\ \alpha_2). \quad (4.49)$$

Näistä voidaan koota taulukko:

Vektorikytkentäker-  
toimet kahdelle spi-  
nille  $s_1 = 1/2$  ja  $s_2$   
 $= 1/2$ .

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

#### 4.13. Usean liikemäärämomentin kytkentyminen

Kolmesta tai useammasta liikemäärämomentista voidaan kytkeä ensin kaksi ja sitten loput yksitellen jo aikaisemmin saadun "summan" kanssa.

**Esim. 4.2** Vetyatomin kolmen p-elektronin rataliikemäärämomenttien  $\ell_{1,2,3} = 1$  kytkentyminen.

## 5. Ryhmäteoria

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. Millä ehdoilla elektronin  $\ell^2$  tai  $\ell_z$  kommutoivat Hamiltonin operaattorin kanssa (eli ovat liikevakioita ja siten hyviä kvanttilukuja energian ominaistiloille) ?

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

$$[H, \ell_z] =$$

## Symmetria

**Symmetriaominaisuuksien systemaattinen tarkastelu perustuu symmetriaoperaatioiden muodostamien ryhmien ominaisuuksiin ja ryhmäteoriaan.**

### 5.1. Symmetriaoperaatiot

**Symmetriaoperaatio** on toimenpide, joka jättää toimenpiteen kohteen näennäisesti muuttumattomaksi, ja siten se voi ainoastaan 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.



$\sigma$ , **heijastus** (reflection) *heijastustason* (mirror plane) suhteen. Jos pääakseli on heijastustasossa, sanotaan tasoa **vertikaaliseksi** ja heijastusoperaatiota merkitään  $\sigma_v$ , ja jos pääakseli on heijastustasoa vastaan kohtisuora on taso **horisontaalinen** ja heijastus  $\sigma_h$ . **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 paikaltaan 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. Huomaa, että  $S_1 = \sigma_h$  ja  $S_2 = i$ .

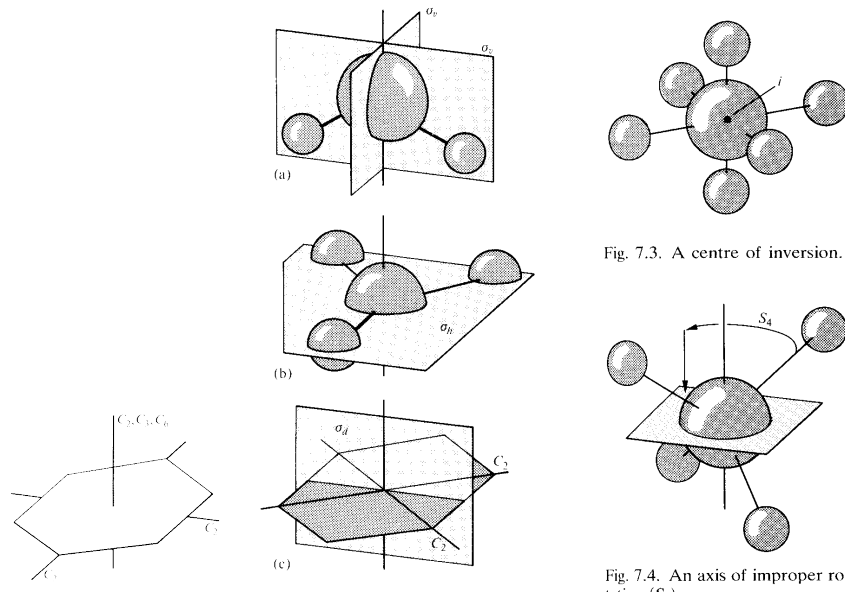


Fig. 7.3. A centre of inversion.

Fig. 7.4. An axis of improper rotation.

## 5.2. Molekyylilien 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)  $\sigma$  eli  $m$ .

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

$C_n$ :  $E$  ja  $n$ -lukuisen rotaatio  $C_n$  eli  $n$ .

$C_{nv}$ :  $E$ ,  $C_n$  ja  $n$  kappaletta heijastuksia  $\sigma_v$ .

$C_{nh}$ :  $E$ ,  $C_n$  ja  $\sigma_h$ .

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

$D_{nh}$ : Kaikki  $D_n$ -ryhmän operaatiot ja lisäksi  $\sigma_h$ .

$D_{nd}$ : Kaikki  $D_n$ -ryhmän operaatiot ja  $n$  kappaletta  $\sigma_d$ .

$S_n$ :  $E$  ja  $S_n$ . Huomaa, että jos  $n$  on pariton, niin  $S_n = C_{nh}$ .

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

$T_d$ : " $T$ " +  $6 \sigma_d$  ja  $6 S_4$  (säännöllisen tetraedrin ryhmä).

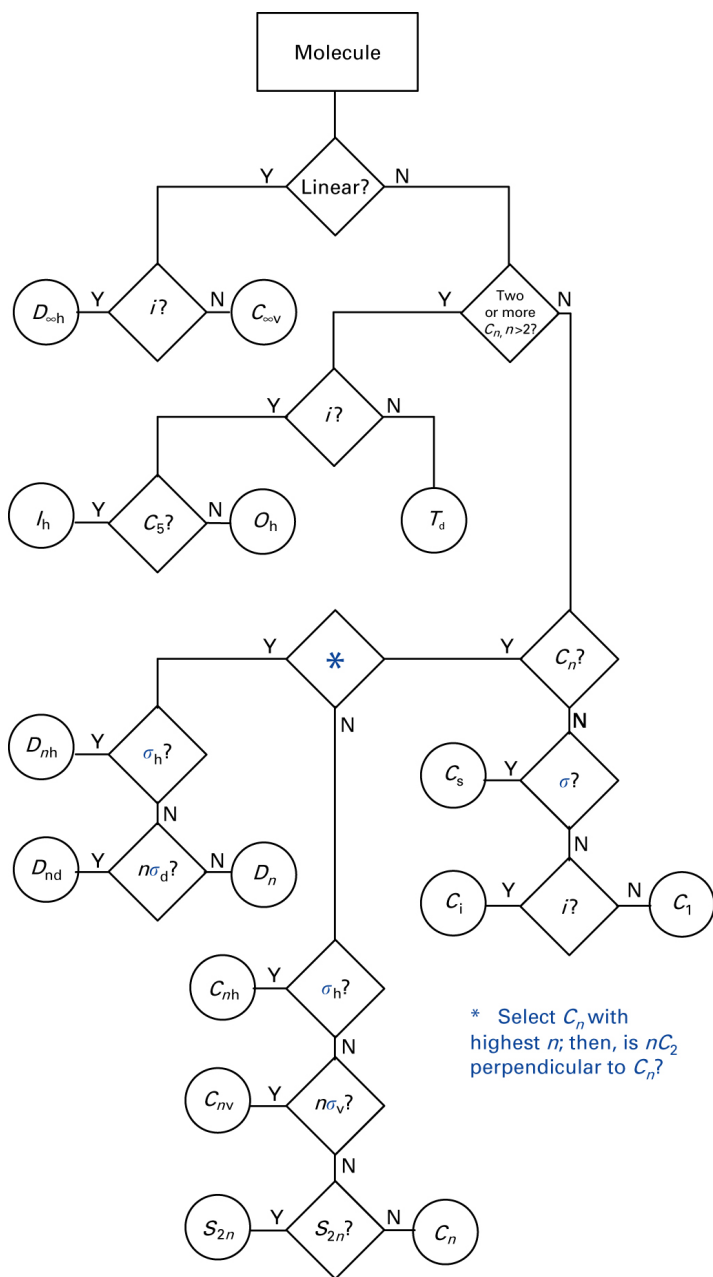
$T_h$  on  $T_d$  lisättyä inversiosymmetrialla.

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

$O_h$ :  $O$  + oktaedrin heijastukset (säännöllisen oktaedrin ryhmä)

$I$ : Ikosaedrin pisteryhmä.

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* nimitystä pisteryhmille. Toinen käytössä oleva nimitys, jossa tavallaan luetellaan symmetriaelementit, on ns. *Herman-Mauguin* (tai International) nimitys, ks. taulukko alla.

$C_i: \bar{1}$	$C_s: m$	$C_3: 3$	$C_4: 4$	$C_6: 6$
$C_1: 1$	$C_2: 2$	$C_3: 3$	$C_4: 4$	$C_6: 6$
	$C_{2v}: 2mm$	$C_{3v}: 3m$	$C_{4v}: 4mm$	$C_{6v}: 6mm$
	$C_{2h}: 2/m$	$C_{3h}: \bar{6}$	$C_{4h}: 4/m$	$C_{6h}: 6/m$
	$D_2: 222$	$D_3: 32$	$D_4: 422$	$D_6: 622$
	$D_{2h}: mmm$	$D_{3h}: \bar{6}2m$	$D_{4h}: 4/mmm$	$D_{6h}: 6/mmm$
	$D_{2d}: \bar{4}2m$	$D_{3d}: \bar{3}m$	$S_4: \bar{4}$	$S_6: \bar{3}$
$T: 23$	$T_d: \bar{4}3m$	$T_h: m\bar{3}$	$O: 432$	$O_h: m\bar{3}m$

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 liikemäärämomentin ominaisuudet.

## Ryhmäteoria ja matriisit

### 5.3. Ryhmä

Joukko **alkioita**, joille on määritelty "kertolasku",

$$RS = T, \quad (5.1)$$

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  $TS \neq ST$ .

Huom!

$$R R^{-1} = R^{-1} R = E. \quad (5.2)$$

On helppo havaita, että **pisteryhmän symmetriaoperaatiot muodostavat ryhmän.**

### 5.4. Ryhmän kertotaulu

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

Määrätään kuitenkin ensin erään esimerkkiryhmän (matriisiesityksestä riippumaton) kertolaskun kertotaulu.

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  $\sigma_v$ , ja edelleen, **symmetriaoperaatiot** ovat E,  $C_3^+$ ,  $C_3^-$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$  ja  $\sigma_v''$ . Ryhmän alkioiden lukumäärä on 6, jota sanotaan **ryhmän kertaluvuksi** h.

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

Taulukko 5.2.

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

### 5.5. Matriisiesitykset

Matriisit, jotka noudattavat tätä kertolaskutaulukkoa, voidaan valita usealla ( $\infty$ ) eri tavalla. Valinnan määrää ns. **kanta**, jonka valitsemme nyt oheisen kuvan mukaisesti. Kuva voi esittää esim.  $NH_3$  molekyylin atominen 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

$$\sigma_v (s_N, s_A, s_B, s_C) = (s_N, s_A, s_C, s_B) \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

Matriisia kutsutaan operaation  $\sigma_v$  *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-opeaatiolle R voidaan kirjoittaa

$$R f_i = \sum_j f_j D_{ji}(R) \quad (5.4)$$

Samoin kuin edellä, symmetriaoperaation  $C_{3^+}$  tapauksessa on  $C_3^+ (s_N, s_A, s_B, s_C) =$

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

eli

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

jokaiselle kantafunktiolle  $f_i$ . Ryhmän  $C_{3v}$  kaikkien symmetriaoperaatioiden matriisiesitykset kannassa  $(s_N, s_A, s_B, s_C)$  on annettu taulukossa 5.3 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

$$D(R) D(S) = D(RS) \quad (5.5)$$

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

Taulukko 5.3. Ryhmän  $C_{3v}$  matriisiesitys kannassa  $(s_N, s_A, s_B, s_C)$ .

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

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

$$(RS) f = R (S f); \quad \text{ja}$$

$$D(R^{-1}) = D(R)^{-1}. \quad (5.6)$$

### 5.6. 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

$$f'_i = \sum_j f_j c_{ji}$$

eli

$$f' = f c,$$

missä

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

Yhtälö (5.4) voidaan kirjoittaa

$$R f = f D(R)$$

ja vastaavasti, kun matriisiesitys on kannassa  $f'$ ,

$$R f' = f' D'(R).$$

Kun tähän sijoitetaan (5.8), 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 (5.9) voidaan kirjoittaa ns. *similaari(suus)muunnos* ("samanlaisuusmuunnos")

$$D(R) = c D'(R) c^{-1} \tag{5.7a}$$

ja

$$D'(R) = c^{-1} D(R) c. \tag{5.7b}$$

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

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

Taulukoissa 5.3 ja 5.4 on annettu myös jokaisen matriisin jälki (trace, spur) eli **matriisin diagonaalelementtien summa**. Vertaa näitä taulukoita.

### 5.7. Esitysten karakteri

Matriisin jälki (diagonaalelementtien summa) on sen *karakteri* (character)

$$\chi(\mathbf{R}) = \sum_i D_{ii}(\mathbf{R}) = \text{Tr } \mathbf{D}(\mathbf{R}). \quad (5.8)$$

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

$$\text{Tr } \mathbf{ABC} = \text{Tr } \mathbf{BCA} = \text{Tr } \mathbf{CAB}. \quad (5.9)$$

Siis yleisesti

$$\chi(\mathbf{R}) = \chi'(\mathbf{R}).$$

### 5.8. Karakterit ja luokat

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

$\chi(\mathbf{E}) = 4$ ,  $\chi(\text{rotaatio}) = 1$  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  $\mathbf{R}_1$  ja  $\mathbf{R}_2$  kuuluvat samaan luokkaan, jos ryhmässä on sellainen alkio  $\mathbf{S}$ , että

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R}_2 \mathbf{S}. \quad (5.10)$$

Eri luokkiin kuuluvilla operaatioilla voi olla kuitenkin samatkin karakterit, esityksestä riippuen. Tutki esim. yksi-dimensioista esitystä, joka koostuu  $1 \times 1$  matriiseista [1].

### 5.9. Redusoitumattomat esitykset

Jos ryhmän matriisiesitys on, tai saadaan similaarimuunnoksella, "blokki-diagonaaliin", kuten esim. matriisitaulukossa 5.3, voidaan esitys *reduoida* kahdeksi (tai useammaksi) esitykseksi. Taulukon 5.3 4-dimensioinen esitys voidaan siten redusoida 1- ja 3-dimensioisiksi esityksiksi, mitä merkitään  $\mathbb{D}^{(4)} = \mathbb{D}^{(1)} + \mathbb{D}^{(3)}$ . Yksi-dimensioinen esitys koostuu kuudesta  $1 \times 1$  matriisista [1], jotka noudattavat ryhmän  $C_{3v}$  kertotaulua, taulukko 5.2.

Kolme-dimensioinenkin esitys on vielä redusoitavissa, kuten taulukosta 5.4 käy ilmi. Siten siis  $\mathbb{D}^{(4)} = 2 \mathbb{D}^{(1)} + \mathbb{D}^{(2)}$  ja nämä esitykset eivät ole enää edelleen redusoitavissa, vaan ne ovat ryhmän  $C_{3v}$  *reduoitumattomia esityksiä* (irreducible representation tai irrep). Käytetään tälle jatkossa lyhennettä RE.

Viereisessä kuvassa 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  $\Gamma_1$  ja 2-dim RE, jonka karakterit ovat (2, -1, -1, 0, 0, 0) on  $\Gamma_3$ . Tavallisesti käytetään myös nimiä  $A_1$  ja E. Huomaa, että myös identiteettioperaattorille käytetään "sattumalta" samaa merkintää E.

### 5.10. Ortogonaalisuusteoreemat

**Redusoitumattomille esityksille** on voimassa suuri ortogonaalisuusteoreema:

$$\sum_{\mathbf{R}} D_{ij}^{\ell}(\mathbf{R})^* D_{i'j'}^{\ell'}(\mathbf{R}) = \frac{h}{d_{\ell}} \delta_{\ell\ell'} \delta_{ii'} \delta_{jj'}, \quad (5.12)$$

missä  $h$  on ryhmän kertaluku,  $l$  viittaa REhen  $\Gamma_l$  ja  $d_l$  on REn dimensio.

**REkseille** pätee myös pieni ortogonaalisuusteoreema:

$$\sum_{\mathbf{R}} \chi^{\ell}(\mathbf{R})^* \chi^{\ell'}(\mathbf{R}) = h \delta_{\ell\ell'}, \quad (5.13)$$

tai

$$\sum_c g(c) \chi^{\ell}(c)^* \chi^{\ell'}(c) = h \delta_{\ell\ell'}, \quad (5.14)$$

missä  $c$  viittaa ryhmän luokkiin ja  $g(c)$  on s-operaatioiden lukumäärä luokassa  $c$ .

Suuresta ortogonaalisuusteoreemasta seuraa, että pisteryhmän

**symmetrialajien lukumäärä = luokkien lukumäärä**

ja

$$\sum_l d_l^2 = h. \quad (5.18)$$

Tarkastellaan nyt vielä ryhmää  $C_{3v}$ , jossa on kolme luokkaa. Tällöin on myös symmetrialajeja ja REiä kolme, joista kaksi,  $\Gamma_1$  ja  $\Gamma_3$  eli  $A_1$  ja  $E$ , ovat jo olleet esillä. Yhtälön (5.18) mukaan puuttuvan,  $\Gamma_2$  eli  $A_2$ , dimensiolle voidaan kirjoittaa  $1^2 + d_2^2 + 2^2 = 6$ , josta saadaan  $d_2 = 1$ . Käyttäen pientä ortogonaalisuusteoreemaa (5.20) voidaan nyt kirjoittaa puuttuva rivi ryhmän  $C_{3v}$  ns. **karakteeritaulukoon**, taulukko 5.5.

Huom! Myös sarakkeet ovat ortogonaalisia keskenään.

Taulukko 5.5.  
Ryhmän  $C_{3v}$  karakteritaulu.

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

### Redusoidut esitykset

Tarkastellaan seuraavaksi kuinka voidaan selvittää, mitä symmetrialajeja jokin kantafunktiojoukko virittää.

#### 5.11. Esitysten redusoiminen

Haluttaessa selvittää mitä symmetrialajeja kantafunktiojoukko virittää on pisteryhmän matriisiesitys redusoitava

$$\mathbb{D}(\mathbf{R}) = \sum_{\ell} a_{\ell} \mathbb{D}^{(\ell)}(\mathbf{R}), \quad (5.19)$$

mitä vastaten

$$\Gamma = \sum_{\ell} a_{\ell} \Gamma_{\ell}. \quad (5.20)$$

Esim. edellä, kantajoukolla  $(s_N, s_A, s_B, s_C)$  pisteryhmässä  $C_{3v}$   $\Gamma = 2 A_1 + E$ . Tehtävänä on siis määrittää redusointi- (eli re-duk-tio-) kertoimet  $a_l$ .

Similaarimuunnoksen ominaisuuteen (säilyttää matriisin jälki) perustuen

$$\chi(\mathbf{R}) = \sum_{\ell} a_{\ell} \chi^{(\ell)}(\mathbf{R}), \quad (5.21)$$

josta pienen ortogonaalisuusteoreeman avulla voidaan ratkaista

$$a_{\ell} = \frac{1}{h} \sum_{\mathbf{R}} \chi^{(\ell)}(\mathbf{R})^* \chi(\mathbf{R}) \quad (5.22)$$

ja

$$a_{\ell} = \frac{1}{h} \sum_c g(c) \chi^{(\ell)}(c)^* \chi(c). \quad (5.23)$$

**Usein symmetrialajien määrittämiseen riittää pelkästään karakteritaulun tarkastelu.**

**Esim. 5.8.** Mitä symmetrialajeja CH<sub>4</sub>-molekyylin hiilen 2s- ja vetyatomien 1s-orbitaalit virittävät?

### 5.12. Symmetria-adaptoituneet kannat

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

Projektio-operaattorilla

$$P_{ij}^{(\ell)} = \frac{d_l}{h} \sum_{R} D_{ij}^{(\ell)}(R)^* R \quad (5.24)$$

on ominaisuus

$$P_{ij}^{(\ell)} f_j^{(\ell)} = f_i^{(\ell)} \delta_{ij}, \quad (5.25)$$

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

Projektio-operaattorilla

$$P^{(\ell)} = \sum_i P_{ii}^{(\ell)} = \frac{d_l}{h} \sum_{R} \chi^{(\ell)}(R)^* R \quad (5.29-30)$$

on taas ominaisuus

$$P^{(\ell)} f_j = \sum_i f_i^{(\ell)}, \quad (5.31)$$

eli se **projisioi funktiosta  $f_j$  kaikkien lajiin  $\ell$  kuuluvien funktioiden summan.**

**Esim 5.9.** Määritetään symmetria-adaptoituneet kantafunktiot edellä esillä olleesta kannasta, nyt yksinkertaistettuna muotoon ( $s_A, s_B, s_C$ ), pisteryhmässä  $C_{3v}$ .



## Orbitaalien symmetriasta

### 5.13. Atomaaristen p-orbitaalien symmetriaominaisuudet

Tarkastellaan nyt  $\text{NH}_3$  molekyylin typpi-atomin p-orbitaalien viittä symmetrialajea 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  $\mathbf{f} = (x, y, z)$ , jonka transformaatiot ryhmän  $C_{3v}$  operaatioille on esitetty kuvassa 5.28. Niinpä voidaan kirjoittaa esim.

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

ja

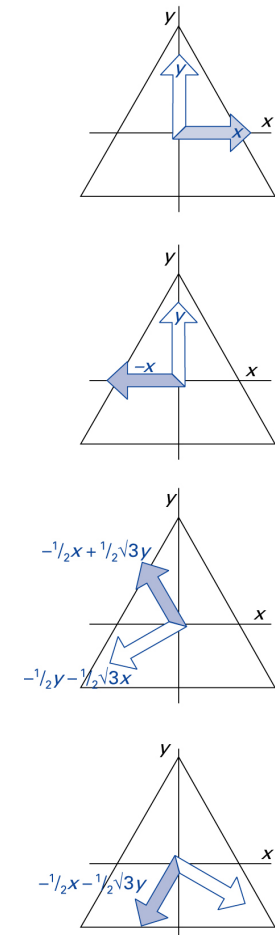
$$C_3^+(x, y, z) = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}\sqrt{3}y, -\frac{1}{2}\sqrt{3}x - \frac{1}{2}y, z\right) =$$

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

j.n.e. Ryhmän  $C_{3v}$  esitys kannassa  $(x, y, z)$  on koottu taulukkoon 5.7.

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

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



Kuva: 5.28.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} D(E) \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \chi(E) = 3 \end{array} & 
 \begin{array}{c} D(C_3) \\ \begin{bmatrix} -1/2 & -1/2\sqrt{3} & 0 \\ 1/2\sqrt{3} & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \chi(C_3) = 0 \end{array} & 
 \begin{array}{c} D(C_3) \\ \begin{bmatrix} -1/2 & 1/2\sqrt{3} & 0 \\ -1/2\sqrt{3} & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \chi(C_3) = 0 \end{array} \\
 \\ 
 \begin{array}{c} D(\sigma_v) \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \chi(\sigma_v) = 1 \end{array} & 
 \begin{array}{c} D(\sigma_v) \\ \begin{bmatrix} 1/2 & -1/2\sqrt{3} & 0 \\ -1/2\sqrt{3} & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \chi(\sigma_v) = 1 \end{array} & 
 \begin{array}{c} D(\sigma_v) \\ \begin{bmatrix} -1/2 & 1/2\sqrt{3} & 0 \\ 1/2\sqrt{3} & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \chi(\sigma_v) = 1 \end{array}
 \end{array}$$

Taulukko 5.7

**5.14. 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  $\Gamma_\ell$  ja  $\Gamma_{\ell'}$  virittävien kantajoukkojen suoraa tuloa, niin voidaan osoittaa, että matriisiesityksen karakterit symmetriaoperaatioille R ovat

$$\chi(R) = \chi^{(\ell)}(R) \chi^{(\ell')}(R) \tag{5.32}$$

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 5.7. Yhtälön (5.32) 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

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

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

(Symmetrialajien väliset suorat tulot on taulukoitu, ks. liite 1). 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.

**5.15. Suoratuloryhmä**

Tarkastellaan kahta ryhmää G ja G', jotka ovat kertalukuja h ja h', joiden ainoa yhteinen alkio on E 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. suoratuloryhmän, jota merkitään  $G'' = G \times G'$ . Suoratuloryhmän symmetriaoperaatioiden karaktereille pätee

$$\chi(RR') = \chi(R) \chi(R') \tag{5.37}$$

Suoratuloryhmän kertaluku on  $hh'$  ja luokkien lukumäärä on "tekijäryhmien" luokkien lukumäärien tulo.

**Esim. 5.10.** Muodostetaan suoratuloryhmän  $D_{3h} = C_{3v} \times C_s$  karakteritaulu yhtälön (5.37) avulla.

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

### 5.16. 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  $\sigma_h$ , ja siten se kuuluu pisteryhmään  $C_s$ . Funktiot  $g$  ja  $f$  virittävät symmetrialajit  $A'$  ja  $A''$ , tässä järjestyksessä. Jos otetaan lähtökohdaksi 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 transiitiodennäköisyyksien) 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 ortogonaalisiksi*

$$\int_{\tau} f_i^{(l)*} f_j^{(l')} d\tau \propto \delta_{ll'} \delta_{ij}. \quad (5.38)$$

**Esim. 5.12.** Määrää ne  $\text{NH}_3$  molekyylin typpi-atomin orbitaalit, joilla voi olla nollasta eriävä *peittointegraali* (overlap integral) vetyatomien  $1s$  orbitaalien muodostamien funktioiden ( $s_1, s_2, s_3$ ) kanssa.

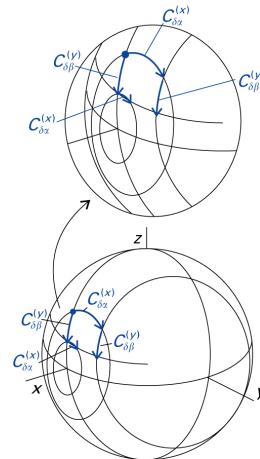
### 5.17. Symmetria ja degeneraatio

Systeemin Hamiltonin operaattorin on oltava invariantti eli muuttumaton kaikissa symmetriaoperaatioissa. Sen vuoksi Hamiltonin operaattorilla on täysi symmetria (korkein symmetrialaji) ja se kommutoi kaikkien symmetria operaatioiden kanssa. Ja edelleen, tästä seuraa, että  $\psi$  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 symmetrialajin ominaisfunktiot saadaan yhdestä, käyttämällä symmetriaoperaatioita (projektioperaattoreita). Sen vuoksi degeneraation aste on  $R\text{En}$  dimensio eli  $\chi(E)$ .

## Rotaatioryhmät

### 5.18. Rotaatio-operaattorit

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



### 5.19. Pallon pisteryhmä

Atomien (pallosymmetrian) pisteryhmän  $R_3$  ominaisuuksista on taas johdettavissa kaikki edellä saadut liikemäärämomentin ominaisuudet kommutaatiösääntöineen.

Liikemäärämomenttien kytkentä on myös tehtävissä redusoidulla kytkettyjen liikemäärämomenttien virittämien symmetrialajien ( $R\text{En}$ ) suora tulo.

Kirjoittamalla rotaation  $C_a^{(z)}$  esitys palloharmonisten kannassa  $\{Y_{\ell, \ell}, Y_{\ell, \ell-1}, \dots, Y_{\ell, -1}\}$  nähdään, että sen karakteri on

$$\chi(C_a) = \frac{\sin[(l + \frac{1}{2})\alpha]}{\sin[\frac{1}{2}\alpha]}. \quad (5.47b)$$

## 6. Häiriöteoriaa ja variaatioteoreema

Käytännön kvanttikemian tai molekyyllifysiikan tehtävissä joudutaan tavallisesti, tehtävien monimutkaisuuden vuoksi, tyytymään **approksimatiivisiin (likimääräisiin) menetelmiin** ja ratkaisuihin. Seuraavassa tarkastellaan tavallisimpia tällaisia menetelmiä: **häiriöteoriaa** ja **variaatioteoreeman** käyttöä sekä myöhemmin myös iteratiivisia laskumenetelmiä.

### Ajastariippumaton häiriöteoria

Tarkastellaan systeemiä, jonka Hamiltonin operaattori  $H$  poikkeaa "vähän", **häiriön**  $H^{(1)}$  verran, jonkin vertailusysteemin Hamiltonin operaattorista  $H^{(0)}$ . Siis

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}. \quad (6.10)$$

#### 6.1. Kahden tason häiriöteoria

Vertailusysteemin ratkaisut oletetaan tunnetuiksi yhtälön

$$H^{(0)} \psi^{(0)}_m = E_m \psi^{(0)}_m \quad (6.11a)$$

ratkaisuina. Oletetaan vielä aluksi, että vertailusysteemi voi olla vain kahdessa tilassa:  $\psi^{(0)}_m$ ;  $m = 1$  tai  $2$ ; eli  $|1\rangle$  ja  $|2\rangle$ ; ja yritetään ratkaista Schrödingerin yhtälö

$$H \psi = E \psi \quad (6.11b)$$

yrityksellä

$$\psi = a_1 \psi^{(0)}_1 + a_2 \psi^{(0)}_2 = a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle. \quad (6.12)$$

Sijoittamalla (6.12) yhtälöön (6.11b) saadaan

$$H (a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle) = E (a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle)$$

ja kertomalla vasemmalta sekä vektorilla  $\langle 1|$  että  $\langle 2|$  saadaan edelleen yhtälöt

$$a_1 \langle 1|H|1\rangle + a_2 \langle 1|H|2\rangle = E a_1$$

$$a_1 \langle 2|H|1\rangle + a_2 \langle 2|H|2\rangle = E a_2$$

eli

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

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

koska  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ . Tuntemattomille kertoimille  $a_1$  ja  $a_2$  saadaan siten yhtälöpari

$$\begin{aligned} (H_{11}-E) a_1 + H_{12} a_2 &= 0 \\ H_{21} a_1 + (H_{22}-E) a_2 &= 0, \end{aligned} \quad (6.13)$$

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

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0. \quad (6.14a)$$

Tästä seuraa, että

$$(H_{11}-E)(H_{22}-E) - H_{12} H_{21} = 0, \quad (6.14b)$$

jolle saadaan ratkaisut

$$E_{\pm} = 1/2 (H_{11}+H_{22}) \pm 1/2 \{ (H_{11}-H_{22})^2 + 4 H_{12} H_{21} \}^{1/2}. \quad (6.14c)$$

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

$$E_{\pm} = 1/2 (E_1+E_2) \pm 1/2 \{ (E_1-E_2)^2 + 4 \varepsilon^2 \}^{1/2}, \quad (6.15)$$

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

$$\varepsilon^2 = |H^{(1)}_{12}|^2,$$

koska  $H$  on hermiittinen.

Kuvassa 6.4 on esitetty kuinka "häiriö"  $\varepsilon$  aiheuttaa tasojen  $E_1$  ja  $E_2$  etääntymisen.

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

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

missä  $x \ll 1$ , saadaan

$$\begin{aligned} E_+ &\approx E_1 - \varepsilon^2/\Delta E \\ \text{ja } E_- &\approx E_2 + \varepsilon^2/\Delta E. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Kuvat 6.3 ja 6.4

Ratkaistaan vielä aaltofunktiot. Käytetään yritteitä

$$\psi_+ = \cos\beta \psi^{(0)}_1 + \sin\beta \psi^{(0)}_2 \quad \text{ja} \quad \psi_- = -\sin\beta \psi^{(0)}_1 + \cos\beta \psi^{(0)}_2, \quad (6.17a)$$

jotka on "valmiiksi ortonormalisoitu" kertoimien valinnalla, jos  $\psi_1$  ja  $\psi_2$  ovat, sillä  $\langle + | + \rangle = \langle - | - \rangle = \sin^2\beta + \cos^2\beta = 1$  ja  $\langle + | - \rangle = \sin\beta \cos\beta - \sin\beta \cos\beta = 0$ . Ratkaistaan  $\beta$  "sijoittamalla  $\psi_-$  S-yhtälöön" ja käytetään ortogonaalisuusehtoa

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

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

$$\tan 2\beta = 2 |H^{(1)}_{12}| / (E_1 - E_2). \quad (6.17b)$$

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

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

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

$$\psi_+ \approx \psi_1 - (H^{(1)}_{12} / \Delta E) \psi_2 \quad \text{ja} \quad \psi_- \approx \psi_2 + (H^{(1)}_{12} / \Delta E) \psi_1. \quad (6.18)$$

## 6.2. Usean tason häiriöteoria

Tarkastellaan nyt yleisempää tapausta, jossa tunnetun vertailusysteemin

$$H^{(0)} |n\rangle = E_n |n\rangle; \quad n = 0, 1, \dots \quad (6.19)$$

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

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

tai kun halutaan pitää kertaluvut erillään käytetään kerrointa  $\lambda$  (häiriön voimakkuus) siten, että

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots \quad (6.20a)$$

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

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \dots \quad (6.20b)$$

ja energialle

$$E = E_0 + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (6.20c)$$

ja sijoitetaan nämä ratkaistavaan S-yhtälöön

$$H \psi = E \psi.$$

Tällöin saadaan

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

Koska  $\lambda$  on mielivaltainen, voidaan kukin kertaluku erikseen merkitä nollassi, joten

$$H^{(0)} \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (6.21a)$$

$$(H^{(0)} - E_0) \psi_0^{(1)} = (E_0^{(1)} - H^{(1)}) \psi_0 \quad (6.21b)$$

$$(H^{(0)} - E_0) \psi_0^{(2)} = (E_0^{(2)} - H^{(2)}) \psi_0 + (E_0^{(1)} - H^{(1)}) \psi_0^{(1)}. \quad (6.21c)$$

### Ensimmäisen kertaluvun energiatermi

Ensimmäinen näistä on vertailusysteemin tunnettu S-yhtälö funktiolle  $\psi_0$  (huomaa, että tämä sama tarkastelu pätee samanlaisena myös muille tiloille  $\psi_n$ ). Samoin kuin kahden tason (tilan) tapauksessa, ratkaistaan nyt 1-kertaluvun korjaus aaltofunktiolle  $\psi_0$  yritteellä

$$\psi_0^{(1)} = \sum_n a_n \psi_n = \sum_n a_n |n\rangle, \quad (6.22)$$

joka sijoitetaan yhtälöön (6.21b). Tällöin saadaan

$$\sum_n a_n (E_n - E_0) |n\rangle = (E_0^{(1)} - H^{(1)}) |0\rangle \quad (6.23)$$

ja kertomalla tämä vasemmalta vektorilla  $\langle 0|$  seuraa

$0 = E_0^{(1)} - \langle 0|H^{(1)}|0\rangle$ , josta voidaan ratkaista **energian ominaisarvon 1-kertaluvun korjaus**

$$E_0^{(1)} = \langle 0|H^{(1)}|0\rangle. \quad (6.24)$$

### Ensimmäisen kertaluvun korjaus aaltofunktion

Kerrotaan nyt (6.23) vasemmalta vektorilla  $\langle k|$ , kun  $k \neq 0$ , jolloin saadaan

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

ja

$$a_k = H^{(1)}_{k0} / (E_0 - E_k). \quad (6.26)$$

Siten **1-kertaluvun aaltofunktioksi tulee**

$$\psi \approx \psi_0 + \sum_k' \left( \frac{H_{k0}^{(1)}}{E_0 - E_k} \right) \psi_k, \quad (6.27)$$

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

### Toisen kertaluvun energiatermi

Toisen kertaluvun lausekkeita etsitään samoin yritteellä

$$\psi_0^{(2)} = \sum_n b_n \psi^{(0)}_n = \sum_n b_n |n\rangle, \quad (6.28)$$

joka sijoitetaan yhtälöön (6.21c). Samoin kuin edellä 1-kertaluvussa saadaan myös **2-kertaluvun korjaus energiaan**

$$E_0^{(2)} = H_{00}^{(2)} + \sum_n' \left( \frac{H_{0n}^{(1)} H_{n0}^{(1)}}{E_0 - E_n} \right). \quad (6.30)$$

### 6.3.Käytännön näkökohtia

Voidaan osoittaa, että jo  $n$  kertaluvun aaltofunktio määrää  $2n+1$  kertaluvun energiatermin.

Häiriöteorian sarjakehitelmien suppenemiseen vaikuttaa keskeisimmin häiriön suuruus. Toisena merkittävänä tekijänä on kehitelmissä olevien matriisielementtien

$$H_{0n}^{(1)} = \langle 0|H^{(1)}|n\rangle \quad (6.31)$$

mahdollinen häviäminen symmetriasystä.

### Toisen kertaluvun energiatermin approksimointia

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

$$E_0^{(2)} \approx H_{00}^{(2)} - \{ \sum_n H_{0n}^{(1)} H_{n0}^{(1)} - H_{00}^{(1)} H_{00}^{(1)} \} / \Delta E \quad (6.32)$$

ja kun osoittajaa merkitään

$$\varepsilon^2 = \langle 0 | H^{(1)2} | 0 \rangle - \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle^2, \quad (6.33a)$$

voidaan kirjoittaa

$$E_0^{(2)} \approx H_{00}^{(2)} - \varepsilon^2 / \Delta E. \quad (6.33b)$$

### 6.4. 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

$$H^{(0)} \psi^{(0)}_{0\ell} = E_0 \psi^{(0)}_{0\ell}; \quad \ell = 1, 2, \dots, r \quad (6.35)$$

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 **"sopivat häiriön  $H^{(1)}$  symmetriaan"**. Valitaan sitten alimman kertaluvun aaltofunktioiksi lineaarikombinaatiot

$$\phi_{0i} = \sum_{\ell=1}^r c_{i\ell} \psi_{0\ell}, \quad (6.36)$$

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

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

ja

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

jotka sijoitetaan S-yhtälöön

$$H \psi_i = E_i \psi_i.$$

Kahden alimman kertaluvun termeistä saadaan (samoin kuin edellä) yhtälöt

$$H^{(0)} \phi_{0i} = E_0 \phi_{0i} \quad (6.37a)$$

$$(H^{(0)} - E_0) \psi_{0i}^{(1)} = (E_{0i}^{(1)} - H^{(1)}) \phi_{0i}. \quad (6.37b)$$

Kirjoitetaan nyt aaltofunktion 1-kertaluvun korjaus muotoon

$$\psi_{0i}^{(1)} = \sum_{\ell=1}^r a_{\ell} \psi_{0\ell} + \sum_n' a_n \psi_n, \quad (6.38)$$

missä ensimmäinen summa käy yli degeneroituneiden tilojen  $\psi_{0\ell}$  ja jälkimmäinen yli kaikkien muiden tilojen. Merkitsemällä nyt  $\psi_{0\ell} = |0 \ell\rangle$  ja sijoittamalla edellinen yhtälö sekä (6.36)  $\phi_{0i} = \sum_{\ell} c_{i\ell} |0 \ell\rangle$  yhtälöön (6.37b) saadaan

$$\sum_{\ell} a_{\ell} (E_0 - E_0) |0 \ell\rangle + \sum_n' a_n (E_n - E_0) |n\rangle = \sum_{\ell} c_{i\ell} (E_{0i}^{(1)} - H^{(1)}) |0 \ell\rangle. \quad (6.39a)$$

Kertomalla tämä vasemmalta vektorilla  $\langle 0 k |$ , joka on jokin (mahdollisesti lineaarikombinaatio) funktioista  $\langle 0 \ell |$  siten, että  $\langle 0 k | n \rangle = 0$  ja  $\langle 0 k | 0 \ell \rangle = S_{k\ell} \neq 0$ , saadaan ns. **sekulaariyhtälöt**

$$0 = \sum_{\ell} c_{i\ell} (E_{0i}^{(1)} S_{k\ell} - \langle 0 k | H^{(1)} | 0 \ell \rangle) \quad (6.39b)$$

eli

$$\sum_{\ell} c_{i\ell} (E_{0i}^{(1)} S_{k\ell} - H_{k\ell}^{(1)}) = 0, \quad (6.41)$$

missä

$$S_{k\ell} = \langle 0 k | 0 \ell \rangle \quad (6.40a)$$

ja

$$H_{k\ell}^{(1)} = \langle 0 k | H^{(1)} | 0 \ell \rangle. \quad (6.40b)$$

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**

$$\det [ H_{k\ell}^{(1)} - E_{0i}^{(1)} S_{k\ell} ]_{i\ell} = 0, \quad (6.42)$$

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 (6.41).

Huomaa, että jos valitaan  $S_{k\ell} = \delta_{k\ell}$  ja  $r = 2$ , saadaan yhtälöstä (6.42) jo aikaisemmin esillä ollut kahden tason tapaus, yhtälö (6.14c).



## Variaatioteoria

Schrödingerin yhtälön ratkaisua, aaltofunktiota, voi etsiä myös sopivalla yritteellä. Yriteaaltofunktio  $\psi_y$  voidaan kirjoittaa käyttäen sopivaa funktionaalista muotoa ja siinä sopivia parametrejä, joille etsitään sellaiset arvot, että yrite on mahdollisimman lähellä tarkkaa ratkaisua.

### 6.5. Variaatioteoreema

Määritellään ns. **Rayleighin suhde** (osamäärä)

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \psi_y | H | \psi_y \rangle}{\langle \psi_y | \psi_y \rangle}, \quad (6.43a)$$

jolle pätee *variaatioteoreema*

$$\mathcal{E} \geq E_0 \text{ mille tahansa } \psi_y \quad (6.43b)$$

missä  $E_0$  on Hamiltonin operaattorilla  $H$  kuvatun systeemin perustilan energia. Yhtäläisyys on voimassa silloin kun  $\psi_y$  on perustilan tarkka aaltofunktio  $\psi_0$ .

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

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

saadaan

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

josta variaatioteoreema seuraa.

**Parametrien määrittäminen tapahtuu yleensä** tavalliseen tapaan merkitsemällä Rayleighin osamäärän  $\mathcal{E}$  parametrien  $p_i$  suhteen lasketut derivaatat nolliksi

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

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

**Esim. 6.8.** Käytä yritefunktiota  $\psi_y(r) = e^{-kr}$  vedyn kaltaisille atomeille (vain yksi elektroni ja ydin, jonka varaus on  $Ze$ ) ja määrää parametri  $k$  sekä sitä vastaava (minimi)energia.

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

## 6.6. Rayleigh-Ritz variaatiomenetelmä

Rayleigh-Ritz variaatiomenetelmässä käytetään yritettä

$$\psi_y = \sum_i c_i \psi_i = \sum_i c_i |i\rangle, \quad (6.44)$$

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

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \psi_y | H | \psi_y \rangle}{\langle \psi_y | \psi_y \rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i c_j \langle i | H | j \rangle}{\sum_{ij} c_i c_j \langle i | j \rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}}, \quad (6.45)$$

kun sallitaan vain reaalisia kertoimia  $c_i$ . Minimoidaan  $\mathcal{E}$ :

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

Tämä on voimassa, jos jokaisella  $k$

$$\sum_i c_i (H_{ik} - \mathcal{E} S_{ik}) = 0, \quad (6.46)$$

ja siten ei-triviaaleja ratkaisuja saadaan, jos

$$\det (H_{ik} - \mathcal{E} S_{ik}) = 0. \quad (6.47)$$

Tästä saadaan **yhtä monta juurta (arvoa  $\mathcal{E}$ :lle) kuin on kantafunktioita yritteessä** (6.44). Perustilan energiaksi valitaan näistä alin ja haluttaessa, sitä vastaavat kertoimet  $c_i$  voidaan ratkaista sekulaariyhtälöistä (6.46), jolloin aaltofunktio saadaan yritteestä (6.44).

## Hellmann–Feynman teoreema

Atomien muodostamassa joukossa (molekyylissä, molekyyliryhmässä tms.) rakenteen tai ulkoisten vuorovaikutusten muuttuessa muuttuu Hamiltonin operaattori vastaavasti. Seuraavassa tarkastellaan **kuinka systeemin kokonaisenergia muuttuu Hamiltonin operaattorin muuttuessa**.

**Tarkastellaan Hamiltonin operaattoria, joka riippuu parametrilla  $P$**  (esim. jokin sidospituus molekyylissä tai jokin ulkoinen kenttä). Tällöin sekä systeemin aaltofunktio  $\psi$  että ominaisarvo  $E(P) = \langle \psi | H | \psi \rangle$  (ratkaistu yhtälöstä  $H\psi = E\psi$ ) riippuvat parametrilla  $P$ . Normitetaan aaltofunktio,  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ . **Energian muutos parametrin  $P$  muuttuessa** saadaan nyt derivaatasta

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

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

$$\frac{dE}{dP} = \left\langle \frac{dH}{dP} \right\rangle. \quad (6.48)$$

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

H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (1937).

R.P. Feynman, PR56, 340 (1939).

**Esim.** Määrää molekyylin kokonaisenergian riippuvuus ulkoisesta sähkökentästä  $\mathcal{E}$ , kun  $H = H^{(0)} - \mu_z \mathcal{E}$ .

## Ajastariippuva häiriöteoria

### 6.7. 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**

$$H(t) = H^{(0)} + H^{(1)}(t). \quad (6.49)$$

Tavallisin ajasta riippuva häiriö on sähkömagneettinen kenttä

$$H^{(1)}(t) = A \cos \omega t. \quad (6.50)$$

Etsitään ajasta riippuvaa ratkaisua  $\Psi$  aaltoyhtälölle

$$H \Psi = i\hbar (\partial \Psi / \partial t). \quad (6.51)$$

**Rajoitutaan tässä jälleen kahden tason systeemiin** (samoin kuin kappaleessa 6.1), jonka tasot ovat  $E_1$  ja  $E_2$  vastaten ominaisfunktioita  $\psi_1$  ja  $\psi_2$  vertailutilan yhtälöstä

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

Stationääristen tilojen aikariippuvuus on

$$\Psi_n(t) = \psi_n e^{-iE_n t / \hbar} \quad (6.52b)$$

yhtälön (1.38) mukaan. Otetaan yritteeksi lineaarikombinaatio

$$\Psi(t) = a_1(t) \Psi_1(t) + a_2(t) \Psi_2(t), \quad (6.53)$$

jossa myös **määrättävät kertoimet  $a_i(t)$  ovat ajan funktioita**. Sijoittamalla tämä yhtälöön (6.51) ja edelleen sijoittamalla

$$H^{(0)} \Psi_n = i\hbar (\partial \Psi_n / \partial t) \quad (6.52a)$$

saadaan

$$a_1 H^{(1)} \Psi_1 + a_2 H^{(1)} \Psi_2 = i\hbar \dot{a}_1 \Psi_1 + i\hbar \dot{a}_2 \Psi_2, \quad (6.54)$$

missä on käytetty lyhennemerkintää  $\dot{a} = da/dt$ .

Sijoittamalla nyt aikariippuvuudet (6.52b), saadaan (6.55a)

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

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

$$a_1 H^{(1)}_{11} e^{-iE_1 t / \hbar} + a_2 H^{(1)}_{12} e^{-iE_2 t / \hbar} = i\hbar \dot{a}_1 e^{-iE_1 t / \hbar}, \quad (6.55b)$$

missä

$$H^{(1)}_{ij} = \int \psi_i^* H^{(1)} \psi_j d\tau.$$

Kirjoitetaan nyt tasojen energioiden erotukselle  $E_2 - E_1 = \hbar \omega_{21}$  ja **oletetaan, että  $H^{(1)}_{11}(t) = H^{(1)}_{22}(t) = 0$** . Tämä oletus on voimassa tavallisimmille häiriöille, esim. sähkömagneettiselle kentälle. Tällöin saadaan

$$\dot{a}_1 = (1/i\hbar) a_2 H^{(1)}_{12} e^{-i\omega_{21} t} \quad (6.57a)$$

ja samoin kuin edellä saadaan myös

$$\dot{a}_2 = (1/i\hbar) a_1 H^{(1)}_{21} e^{i\omega_{21} t}. \quad (6.57b)$$

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

$$\Psi = a_1 \psi_1 e^{-iE_1 t / \hbar} + a_2 \psi_2 e^{-iE_2 t / \hbar}. \quad (6.58)$$

Tämä voidaan tulkita siten, että todennäköisyydellä

$|a_1 e^{-iE_1 t / \hbar}|^2 = |a_1|^2 = \text{vakio}$ , systeemi on tilassa  $\psi_1$  ja todennäköisyydellä  $|a_2|^2 = \text{vakio}$ , systeemi on tilassa  $\psi_2$ .

(ii) Jos taas häiriö on "päällä" vakiosuuruisena,  $H^{(1)}_{12} = \text{vakio}$  ja  $H^{(1)}_{21} = \text{vakio}$ , ratkaistaan diff.yhtälöpari (6.57a,6.57b)

$$\begin{aligned}\dot{a}_1 &= (1/i\hbar) a_2 H^{(1)}_{12} e^{-i\omega_{21}t} \\ \dot{a}_2 &= (1/i\hbar) a_1 H^{(1)}_{21} e^{i\omega_{21}t},\end{aligned}\quad (6.59)$$

josta

$$\begin{aligned}\ddot{a}_2 &= (1/i\hbar) \dot{a}_1 H^{(1)}_{21} e^{i\omega_{21}t} + i\omega_{21} (1/i\hbar) a_1 H^{(1)}_{21} e^{i\omega_{21}t} \\ &= (1/i\hbar)^2 a_2 H^{(1)}_{12} H^{(1)}_{21} + i\omega_{21} \dot{a}_2 \\ &= -V^2 a_2 + i\omega_{21} \dot{a}_2,\end{aligned}\quad (6.60)$$

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

$$a_2(t) = (A e^{i\Omega t} + B e^{-i\Omega t}) e^{1/2 i\omega_{21}t}; \quad \Omega = 1/2 (\omega_{21}^2 + 4|V|^2)^{1/2}, \quad (6.61)$$

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

$$a_1(t) = \{ \cos(\Omega t) + i (\omega_{21}/2\Omega) \sin(\Omega t) \} e^{1/2 i\omega_{21}t} \quad (6.62)$$

ja  $a_2(t) = -i (|V|/\Omega) \sin(\Omega t) e^{1/2 i\omega_{21}t}$ .

Nämä ovat tarkat ratkaisut kahden tason tapauksessa.

### Rabin oskillaatiot

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 oskillaatioita*

$$P_2 = |a_2|^2 = \frac{4V^2}{\omega_{21}^2 + 4V^2} \sin^2 \frac{(\omega_{21}^2 + 4V^2)^{1/2}}{2} t. \quad (6.63)$$

Tarkastellaan kahta tavallisinta erikoistapausta, joista ensin

(i) degeneroitunutta systeemiä, jossa  $E_1 = E_2$  ja siten  $\omega_{21} = 0$ . Tällöin

$$P_2(t) = \sin^2 |V|t, \quad (6.64)$$

joka on esitetty kuvassa 6.8. 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

$$P_2(t) \approx (2|V|/\omega_{21})^2 \sin^2(1/2 \omega_{21}t). \quad (6.65)$$

Tämä on esitetty kuvassa 6.9. Nyt huomataan, että oskillaation taajuuden määrää tasojen energiaero ja amplitudin häiriön voimakkuus suhteessa tasojen energiaeroon. Tason 2 miehitystodennäköisyys on nyt aina pienempi kuin yksi.

Kuvat 6.12 ja 6.13

### 6.8. 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) transiitioita kuvataan yksinkertaisimmin ns. *Feynmanin diagrammeilla*.

### 6.9. 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

$$H^{(1)}(t) = 2 H^{(1)} \cos \omega t, \quad (6.75)$$

voidaan osoittaa, että aluksi miehittämättömän tilan  $f$  miehitystodennäköisyys on

$$P_{fi}(t) = \frac{4V_{fi}^2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \sin^2 \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t, \quad (6.77)$$

missä  $V_{fi}^2 = H^{(1)}_{if} H^{(1)}_{fi} / \hbar^2$ . Vertaa tätä kahden tason tapaukseen, yht. (6.65). 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

$$P_{fi}(t) = 2\pi\hbar V_{fi}^2 \rho_N(E_f) t \quad (6.82)$$

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

$$W_{if} = dP_{fi}/dt, \quad (6.83)$$

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

$$W_{if} = 2\pi\hbar V_{fi}^2 \rho_N(E_f) = 2\pi/\hbar |H^{(1)}_{fi}|^2 \rho_N(E_f). \quad (6.84)$$

### 6.10. 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**

$$W_{if} = B_{if} \rho, \quad (6.86)$$

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

$$W_{fi} = B_{fi} \rho, \quad (6.87)$$

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

Koska termisessä tasapainossa energian ominaistilojen miehitykset noudattavat **Boltzmannin jakautumaa**, niin  $N_f / N_i = \exp(-h\nu / kT)$ . Mutta koska  $W_{if} = W_{fi}$ , on oltava vielä ainakin yksi (kolmas) transiitoprosessi. Tämä on **spontaani emissio**, jolle

$$W_{fi} = A_{fi}. \quad (6.90)$$

**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

$$\rho = (A/B) / \{\exp(h\nu/kT) - 1\}. \quad (6.92a)$$

Vertaamalla tätä Planckin säteilylakiin (1.1.11)

$$\rho(\nu) = (8\pi h\nu^3/c^3) / \{\exp(h\nu/kT) - 1\} \quad (6.92b)$$

saadaan

$$A/B = 8\pi h(\nu/c)^3. \quad (6.93)$$

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

### 6.11. 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**

$$\Psi(t) = \psi e^{-iEt/\hbar - t/2\tau}, \quad (6.95)$$

jolloin

$$|\Psi|^2 = |\psi|^2 e^{-t/\tau} \quad (6.94)$$

ja  $\tau$  kutsutaan viritetyn tilan **elinajaksi**.

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

$$e^{-Et/\hbar - t/2\tau} = \int g(E') e^{-E't/\hbar} dE', \quad (6.96a)$$

missä

$$g(E') = \frac{\hbar / \tau}{(E - E')^2 + (\hbar / 2\tau)^2}. \quad (6.96b)$$

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,  $\delta E$ . Lorentzin viivanmuodolle **puoliarvoleveys**  $\delta E = \hbar/\tau$ . **Purkautumisen aikavakiota**  $\tau$  kutsutaan siis tilan **elinajaksi** ja nämä on tapana esittää purkautuvan tilan energian ja elinajan **"epätarkkuusrelaationa"**

$$\tau \delta E \approx \hbar. \quad (6.97)$$

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