PERUSTEET 2

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

5. OPERAATTOREIDEN OMINAISUUKSIA

Kvanttimekaniikan postulaatit:

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

Huomaa Diracin bra–ket -merkintätapa $|\mathbf{K}\rangle = \Psi_{\mathbf{K}}$ ja $\langle \mathbf{K}| = \Psi_{\mathbf{K}}^*$ sekä

$$\langle \mathbf{K}|\Omega|\mathbf{L}\rangle = \int \psi_{\mathbf{K}}^* \, \Omega \, \psi_{\mathbf{L}} \, d\tau \ , \qquad (5.2.3)$$

missä $\mathbf{K}$ ja $\mathbf{L}$ ovat kvanttilukujoukkoja.

Esim. Aaltofunktioiden ψ_n ja ψ_m ortonormaalisuusehto voidaan kirjoittaa nyt

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

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

Funktio f on operaattorin Ω ominaisfunktio, jos

$$\Omega f = \omega f \qquad \text{eli} \qquad \Omega |f\rangle = \omega |f\rangle \tag{5.1.1}$$

ja tällöin ω on funktiota f vastaava ominaisarvo.

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

$$g = \sum_n c_n f_n \qquad \text{tai} \qquad g = \sum_n c_n |n\rangle \ . \tag{5.1.2}$$

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

Tarkastellaan esimerkkinä vetyatomin p-orbitaaleja:

Ominaisarvoyhtälöitä:

$J_z\, p_{m_\ell} = m_\ell \backslash\ p_{m_\ell}$ eli $J_z\, |m_\ell\rangle = m_\ell \backslash\ |m_\ell\rangle$

$J_z\, p_0 = J_z\, p_z = 0 \backslash\ p_0$ eli $J_z\, |0\rangle = 0 \backslash\ |0\rangle = 0$

$J_z\, p_1 = 1 \backslash\ p_1 = \backslash\ p_1$

$J_z\, p_{-1} = -1 \backslash\ p_{-1} = -\backslash\ p_{-1}$,

mutta $J_z\, p_x = J_z\, (p_{+1} + p_{-1}) = \backslash\ (p_{+1} - p_{-1})$.

Postulaatti3: Kun systeemi on tilassa ψ, on mitatun suureen keskiarvo sama kuin suuretta vastaavan operaattorin Ω odotusarvo, ^Ω&

Jatkona edelliseen esimerkkiin, tilassa p_{+1}

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

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".

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

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

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

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

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

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

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

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

Voidaan osoittaa, että

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

ja Ω sanotaan liikevakioksi, jos

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

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

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

Tarkastellaan vielä S-yhtälöä $H\psi = E\psi$ matriisiyhtälönä. 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

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

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

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

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

$$\sum_\ell \langle k|A|\ell\rangle \langle \ell|B|m\rangle = \sum_\ell A_{k\ell}\, B_{\ell m} = (AB)_{km} = \langle k|AB|m\rangle ,$$

voidaan kirjoittaa ns. täydellisyys (completeness, closure) relaatio

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

6. IMPULSSIMOMENTTI

6.1. Impulssimomenttioperaattorit

Klassisesti impulssimomentti (liikemäärämomentti) määritellään

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

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

josta saadaan sen komponenteille

$$\ell_x = y p_z - z p_y \ , \quad \ell_y = z p_x - x p_z \ \text{ ja } \ \ell_z = x p_y - y p_x \ . \qquad (6.1.2)$$

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

Kvanttimekaniikassa paikan ja liikemäärän peruskommutointisäännöt ovat

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

eli

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

Impulssimomenttioperaattorin komponenteiksi saadaan, koska $\left(p_x \to \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)$

$$\ell_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) ,$$

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

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

Lasketaan impulssimomentin komponenttien kommutaattorit:
$[\ \ell_x, \ell_y\ ] =$

(6.1.5)

Samoin kaksi muuta kommutaattoria, ja siis

$$\left[\ \ell_x, \ \ell_y\ \right] = i\hbar\ \ell_z\ , \quad \left[\ \ell_y, \ \ell_z\ \right] = i\hbar\ \ell_x \text{ ja } \left[\ \ell_z, \ \ell_x\ \right] = i\hbar\ \ell_y\ , \tag{6.1.6}$$

jotka ovat impulssimomentin komponenttien peruskommutaatiosäännöt kvanttimekaniikassa. Mutta samoin kuin yllä, voidaan osoittaa, että

$$[\ \ell^2, \ell_z\ ] = 0. \tag{6.1.7}$$

Muistisääntönä perusyhtälöille (6.1.6) voidaan kirjoittaa

$$\boldsymbol{\ell} \times \boldsymbol{\ell} = i\hbar\ \boldsymbol{\ell}\ , \tag{6.1.8}$$

koska

$\boldsymbol{\ell} \times \boldsymbol{\ell} =$

6.2. Tikapuuoperaattorit

Määritellään nostava ja laskeva operaattori, eli ns. tikapuuoperaattorit

$$\begin{aligned} \ell^+ &= \ell_x + i\ \ell_y \ \text{ ja} \\ \ell^- &= \ell_x - i\ \ell_y\ , \end{aligned} \tag{6.2.1}$$

joista voidaan ratkaista

$$\begin{aligned} \ell_x &= \tfrac{1}{2}\left(\ \ell^+ + \ell^-\right) \ \text{ ja} \\ \ell_y &= \tfrac{1}{2i}\left(\ \ell^+ - \ell^-\right)\ . \end{aligned} \tag{6.2.2}$$

Helposti on nyt osoitettavissa, että

$$\left[\ \ell^+, \ \ell_z\ \right] = -\hbar\ \ell^+\ , \quad \left[\ \ell^-, \ \ell_z\ \right] = \hbar\ \ell^- \text{ ja } \left[\ \ell^+, \ \ell^-\ \right] = 2\hbar\ \ell_z\ , \tag{6.2.3}$$

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 neliön ℓ^2 ja impulssimomentin z-komponentin ℓ_z ominaisfunktioita $|\ell, m_\ell\rangle$, 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

$$\ell^2 |\ell, m_\ell\rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) |\ell, m_\ell\rangle \text{ ja} \qquad (6.3.9)$$

$$\ell_z |\ell, m_\ell\rangle = \hbar\, m_\ell |\ell, m_\ell\rangle , \qquad (6.3.1)$$

missä $\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots$ ja $m_\ell = \ell, \ell-1, \ell-2, \ldots, -\ell$.

Lasketaan seuraavaksi $\ell^+ |\ell, m_\ell\rangle$. Yhtälön (6.2.3) mukaan

$$\ell^+\ell_z - \ell_z\ell^+ = -\hbar\, \ell^+ , \text{ joten } \ell_z\ell^+ |\ell, m_\ell\rangle = (\ell^+\ell_z + \hbar\, \ell^+) |\ell, m_\ell\rangle$$
$$= \ell^+ \hbar\, m_\ell |\ell, m_\ell\rangle + \hbar\, \ell^+ |\ell, m_\ell\rangle = \hbar\, (m_\ell+1)\, \ell^+ |\ell, m_\ell\rangle .$$

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

$$\ell^+ |\ell, m_\ell\rangle = \text{vakio} \times |\ell, m_\ell+1\rangle \qquad (6.3.5)$$

ja samoin

$$\ell^- |\ell, m_\ell\rangle = \text{vakio} \times |\ell, m_\ell-1\rangle \qquad (6.3.6)$$

Nämä yhtälöt pätevät, jos $m_\ell + 1 \le \ell$ ja $m_\ell \ge -\ell$, mutta $\ell^+ |\ell, \ell\rangle = 0$ ja $\ell^- |\ell, -\ell\rangle = 0$. Tämän vuoksi ℓ^+ ja ℓ^- ovat nimeltään nostava ja laskeva operaattori.

Operaattoreiden ℓ^2 ja ℓ_z sekä niitä vastaavien ominaisfunktioiden todettiin luvussa 4 kuvaavan elektronien "rotaatioliiketiloja" atomiorbitaaleilla, jolloin $\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots$. 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

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

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

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

ja samoin

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

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

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

$$\ell_x = -\frac{\hbar}{i}\left(\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\,\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$
$$\ell_y = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\,\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad (6.4.1)$$
$$\ell_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

ja

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

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

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

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 ratkaisuiksi on helppo todeta palloharmoniset funktiot ($m_\ell = \ell$)

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

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

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

Ominaisarvoyhtälöt ovat

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

ja tikapuuoperaattoreilla saadaan

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

ja siten esim.

$$\langle\alpha|s_+|\beta\rangle = \hbar \quad \text{ja} \quad \langle\beta|s_-|\alpha\rangle = \hbar\ .$$

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 ja j_{2z} kommutoivat keskenään. (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 ja j_z kommutoivat keskenään. (6.6.3)

Sen sijaan yleensä

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

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

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

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

$$m_j = m_{j1} + m_{j2}. \tag{6.6.6}$$

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

$$j = j_1+j_2, j_1+j_2-1, \ldots, | j_1-j_2 | . \tag{6.6.7}$$

Clebsh–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 $| s_1\ m_{s1}\ ;\ s_2\ m_{s2} \rangle$

$$| \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ ;\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2} \rangle = \alpha_1\ \alpha_2 \quad | \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ ;\ \tfrac{1}{2}\ -\tfrac{1}{2} \rangle = \alpha_1\ \beta_2$$
$$| \tfrac{1}{2}\ -\tfrac{1}{2}\ ;\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2} \rangle = \beta_1\ \alpha_2 \quad | \tfrac{1}{2}\ -\tfrac{1}{2}\ ;\ \tfrac{1}{2}\ -\tfrac{1}{2} \rangle = \beta_1\ \beta_2 \qquad (6.7.1)$$

Kytkennässä kokonaisimpulssimomentti saa arvot $S = s_1+s_2, \ldots, |s_1-s_2| = 1, 0$ 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 $| s_1\ s_1\ ;\ S\ M_S \rangle \equiv | \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ ;\ S\ M_S \rangle \equiv | S\ M_S \rangle$

$$| 1\ 1 \rangle \quad | 1\ 0 \rangle \quad | 1\ -1 \rangle$$
$$| 0\ 0 \rangle \qquad (6.7.2)$$

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

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

missä $c_{mj1\ mj2}$ ovat Clebsh–Gordan kertoimia (vektorikytkentä-kertoimia, 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Näistä voidaan koota taulukko:

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

m_{s1}	m_{s2}	$\lvert 1\ 1 \rangle$	$\lvert 1\ 0 \rangle$	$\lvert 0\ 0 \rangle$	$\lvert 1\ -1 \rangle$
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 nollasta poikkeavia 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) ?

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

$[\, H, \ell_z \,] =$

(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 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 $360°/n$ 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, **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 horisontaalinen 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 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.

7.2. Molekyylien luokittelu

Molekyylin kaikkien symmetriaoperaatioiden (tai symmetria-elementtien) 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" + $6\,\sigma_d$ 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 akseleita. 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 sisätää 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 $\mathrm{T(SR) = (TS)R}$,
(3) joukon kahden alkion "tulo" kuuluu myös tähän joukkoon ja
(4) joukon alkion "käänteisalkio" kuuluu myös joukkoon.
Huom! Kertolaskun ei tarvitse olla vaihdannainen $\mathrm{TS \neq ST}$.

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 tavanomaisn laskusäännöin.

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= \ 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" $\mathbb{f} = (s_N, s_A, s_B, s_C)$, 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 $\sigma_v\ (s_N,\ s_A,\ s_B,\ s_C) =$

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

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

$$\sigma_v\ s_N = s_N\ , \quad \sigma_v\ s_A = s_A\ ,$$
$$\sigma_v\ s_B = s_C \text{ ja } \quad \sigma_v\ s_C = s_B\ .$$

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

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

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

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

eli

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

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.

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

eli symmeriaoperaatioiden tulo saadaan nyt matriisien kertolaskulla. Ja yleisesti, jos R ja S ovat ryhmän symmeriaoperaatioita, niin

$$\mathbb{D}(R)\,\mathbb{D}(S) = \mathbb{D}(RS). \qquad (7.4.5)$$

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

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

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \chi(E) = 4$$

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

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

ja

$$D(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi(\sigma_v) = 2$$

$$D(\sigma_v') = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \chi(\sigma_v') = 2$$

$$D(\sigma_v'') = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi(\sigma_v'') = 2$$

Huomaa siis, että em. merkinnöillä

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

$(RS)\,\mathbb{f} = R\,(S\,\mathbb{f})$.

7.5. Matriisiesityksen ominaisuuksia

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

$s_1 = s_A + s_B + s_C$, $s_2 = 2\,s_A - s_B - s_C$ ja $s_3 = s_B - s_C$.

Tämä voidaan kirjoittaa

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

eli

$$\mathbb{f}' = \mathbb{f}\ \mathbb{c}, \qquad (7.5.2)$$

missä

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

Yhtälö (7.4.2) voidaan kirjoittaa

$$R\ \mathbb{f} = \mathbb{f}\ \mathbb{D}(R) \qquad (7.5.3)$$

ja vastaavasti, kun matriisiesitys on kannassa $\mathbb{f}'$,

$$R\ \mathbb{f}' = \mathbb{f}'\ \mathbb{D}'(R). \qquad (7.5.4)$$

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

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

ja

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

Kun

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

voidaan pisteryhmän C_{3v} matriisiesitys kannassa $\mathbb{f}'$ 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 diagonaalielementtien summa, ns. karakteeri (character)

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

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

$$\text{tr } \mathbb{ABC} = \text{tr } \mathbb{BCA} = \text{tr } \mathbb{CAB} \,. \qquad (7.5.8)$$

Siis yleisesti

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

Lisäksi havaitaan, että eri tyyppisillä operaatioilla on erilaiset ja saman tyyppisillä operaatioilla on samat karakteerit: $\chi(\mathrm{E}) = 4$, $\chi(\text{rotaatio}) = 1$ ja $\chi(\text{heijastus}) = 2$. Siten karakteeri "karakterisoi" s-operaatiota ja sitä voidaan käyttää jakamaan s-operaatiot (ryhmän alkiot) luokkiin (class). Ryhmäteoriassa luokat määritellään siten, että alkiot R_1 ja R_2 kuuluvat samaan luokkaan, jos ryhmässä on sellainen alkio S, että

$$\mathrm{R}_1 = \mathrm{S}^{-1}\,\mathrm{R}_2\,\mathrm{S}\,. \qquad (7.5.10)$$

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

7.6. Redusoitumattomat esitykset

Jos ryhmän matriisiesitys on, tai saadaan similaarimuunnoksella, "blokki–diagonaalimuotoon", kuten esim. matriisit taulukossa 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 $\mathbb{D}^{(4\mathrm{x}4)} = \mathbb{D}^{(1\mathrm{x}1)} + \mathbb{D}^{(3\mathrm{x}3)}$. Yksi-dimensioinen esitys koostuu kuudesta $1\mathrm{x}1$ 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 $\mathbb{D}^{(4\mathrm{x}4)} = 2\,\mathbb{D}^{(1\mathrm{x}1)} + \mathbb{D}^{(2\mathrm{x}2)}$ 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 karakteerit ovat $(1, 1, 1, 1, 1, 1)$ on Γ_1 ja 2-dim RE, jonka karakteerit 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:

$$\sum_R D^{\ell}_{ij}(R)^* \, D^{\ell'}_{i'j'}(R) = \frac{h}{d_\ell} \, \delta_{\ell\ell'} \, \delta_{ii'} \, \delta_{jj'} \,, \qquad (7.7.1)$$

missä h on ryhmän kertaluku, ℓ viittaa REhen Γ_ℓ ja d_ℓ on REn dimensio.

REkseille pätee myös pieni ortogonaalisuusteoreema:

$$\sum_R \chi^{\ell}(R)^* \, \chi^{\ell'}(R) = h \, \delta_{\ell\ell'} \,, \qquad (7.7.2)$$

tai

$$\sum_c g(c) \, \chi^{\ell}(c)^* \, \chi^{\ell'}(c) = h \, \delta_{\ell\ell'} \,, \qquad (7.7.3)$$

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

Suuresta ortogonaalisuusteoreemasta seuraa, että pisteryhmän

symmetrialajien lukumäärä = luokkien lukumäärä (7.7.4)

ja

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

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} karakteeritaulu.

C_{3v}	E	2 C_3	3 σ_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

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

mitä vastaten

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

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 reduktio-) kertoimet a_{ℓ}.

Similaarimuunnoksen ominaisuuteen (säilyttää matriisin jälki) perustuen

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

josta pienen ortogonaalisuusteoreeman avulla voidaan ratkaista

$$a_\ell = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(\ell)}(R)^* \, \chi(R) \qquad (7.8.4)$$

ja

$$a_\ell = \frac{1}{h} \sum_c g(c) \, \chi^{(\ell)}(c)^* \, \chi(c) \; . \qquad (7.8.5)$$

Usein symmetrialajien määrittämiseen riittää pelkästään karakteeritaulun 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

$$P_{ij}^{(\ell)} = \frac{d_\ell}{h} \sum_R D_{ij}^{(\ell)}(R)^* \, R \qquad (7.9.1)$$

on ominaisuus

$$P_{ij}^{(\ell)} \, f_{j'}^{(\ell')} = f_i^{(\ell)} \, \delta_{\ell\ell'} \, \delta_{jj'} \, , \qquad (7.9.2)$$

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

Projektio-operaattorilla

$$p^{(\ell)} = \sum_i P_{ii}^{(\ell)} = \frac{d_\ell}{h} \sum_R \chi^{(\ell)}(R)^* \, R \qquad (7.9.6)$$

on taas ominaisuus

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

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 typpiatomin 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.

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

ja

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

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

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 karakteerien 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 karakteerit symmetriaoperaatioille R ovat

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

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 karakteerit ovat $3, 0$ ja 1, ks. taulukko 7.6. Yhtälön (7.11.2) mukaan suora-tulokannan karakteerit ovat siten $9, 0$ ja 1, ja C_{3v} ryhmän karakteeritaulua tutkimalla nähdään, että nämä luvut saadaan vain symmetrialajien "suorasta summasta" $2\, A_1 + A_2 + 3\, E$. Edelleen karakteeritauluja tutkimalla voidaan päätellä, että

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

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

(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 $i = 1,2, \ldots, h$ ja $j = 1, 2, \ldots, h'$. Symmetriaoperaatiot R_iR_j' muodostavat ryhmien G ja G' ns. suora-tuloryhmän, jota merkitään $G'' = G \times G'$. Suora-tuloryhmän symmetriaoperaatioiden karakteereille pätee

$$\chi(RR') = \chi(R)\,\chi(R'). \qquad (7.12.2)$$

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

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

Samoin voidaan muodostaa karakteeritaulut 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 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 transitiotodennäköisyyksien) 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

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

Esim. Määrää ne NH_3 molekyylin typpiatomin 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 kiinteän 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 kommutaatiosääntöineen. Impulssimomenttien kytkentä on myös tehtävissä redusoimalla kytkeytyvien impulssimomenttien virittämien symmetrialajien (REn) suora tulo.

8. HÄIRIÖTEORIAA JA VARIAATIOTEOREEMA

Käytännön kvanttikemian tai molekyylifysiikan 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

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

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

$$H\,\psi = E\,\psi \qquad (8.1.2)$$

yritteellä

$$\psi = a_1\,\psi_1 + a_2\,\psi_2 = a_1\,_1\& + a_2\,_2\&. \qquad (8.1.3)$$

Sijoittamalla saadaan $H\,(a_1\,_1\& + a_2\,_2\&) = E\,(a_1\,_1\& + a_2\,_2\&)$ ja kertomalla vasemmalta sekä vektorilla ^1_että ^2_saadaan yhtälöt

$$a_1\,\hat{}1_H_1\& + a_2\,\hat{}1_H_2\& = E\,a_1$$

$$a_1\,\hat{}2_H_1\& + a_2\,\hat{}2_H_2\& = E\,a_2$$

eli

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

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

koska $\hat{}i_j\& = \delta_{ij}$.

Tuntemattomille kertoimille a_1 ja a_2 saadaan siten yhtälöpari

$$\begin{aligned} (H_{11}-E)\, a_1 + H_{12}\, a_2 &= 0 \\ H_{21}\, a_1 + (H_{22}-E)\, a_2 &= 0\,, \end{aligned} \qquad (8.1.4)$$

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

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

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

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

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 $\varepsilon/\Delta E << 1$, niin käyttäen kaavaa

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

missä $x << 1$, saadaan

Kuva 8.1.

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

Ratkaistaan vielä aaltofunktiot. Käytetään yritteitä

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8.1. Ajasta riippumaton häiriöteoria

Tarkastellaan nyt yleistä tapausta, jossa tunnetun vertailusysteemin

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

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

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}\ (+ H^{(2)} + \ldots) \qquad (8.1.12)$$

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

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \ldots \qquad (8.1.13)$$

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

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \ldots \qquad (8.1.14)$$

ja energialle

$$E = E_0 + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \ldots \qquad (8.1.15)$$

ja sijoitetaan nämä ratkaistavaan S-yhtälöön

$$H \psi = E \psi \; . \qquad (8.1.16)$$

Tällöin saadaan

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

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

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

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

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

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

$$\psi_0^{(1)} = \sum_n a_n \psi_n = \sum_n a_n \; _n\&, \qquad (8.1.18)$$

joka sijoitetaan yhtälöön (8.1.17b). Tällöin saadaan

$$\sum_n a_n (E_n - E_0) \; _n\& = (E_0^{(1)} - H^{(1)}) \; _0\& \qquad (8.1.19)$$

ja kertomalla tämä vasemmalta vektorilla ^0 _seuraa

$0 = E_0^{(1)} -$ ^0 _$H^{(1)}$ _0&, josta voidaan ratkaista

energian ominaisarvon 1-kertaluvun korjaus

$$E_0^{(1)} = \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle \tag{8.1.20}$$

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

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

ja

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

Siten 1-kertaluvun aaltofunktioksi tulee

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

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

Toisen kertaluvun lausekkeita etsitään samoin yritteellä

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

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

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

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

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

ja kun osoittajaa merkitään

$$\Delta\varepsilon^2 = \langle 0 | H^{(1)2} | 0 \rangle - \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle^2 , \tag{8.1.27}$$

voidaan kirjoittaa

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

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

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

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

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

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

$$\psi_i = \phi_{0i} + \lambda\,\psi_{0i}^{(1)} + \ldots \qquad (8.2.3)$$

ja

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

jotka sijoitetaan S-yhtälöön

$$H\,\psi_i = E_i\,\psi_i\ . \qquad (8.2.5)$$

Kahden alimman kertaluvun termeistä saadaan (samoin kuin edellä) yhtälöt

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

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

Kirjoitetaan nyt aaltofunktion 1-kertaluvun korjaus muotoon

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

missä ensimmäinen summa käy yli degeneroituneiden tilojen $\psi_{o\ell}$ ja jälkimmäinen yli kaikkien muiden tilojen. Merkitsemällä nyt $\psi_{o\ell} = _0\ \ell\&$ ja sijoittamalla edellinen yhtälö sekä (8.2.2) $\phi_{0i} = \sum_\ell c_{i\ell} _0\ \ell\&$ yhtälöön (8.2.6b) saadaan

$$\sum_\ell a_\ell \, (E_0 - E_0) _0\ \ell\& + \sum_n{}' a_n \, (E_n - E_0) _n\& = \sum_\ell c_{i\ell} \, (E_{0i}^{(1)} - H^{(1)}) _0\ \ell\&$$

Kertomalla tämä vasemmalta vektorilla $\hat{}0\ k_$, joka on jokin (mahdollisesti lineaarikombinaatio) funktioista $\hat{}0\ \ell_$siten, että $\hat{}0\ k_n\& = 0$ ja

$$S_{kl} = \hat{}0\ k_0\ \ell\&, \qquad (8.2.8)$$

saadaan ns. sekulaariyhtälöt

$$0 = \sum_\ell c_{i\ell} \, (E_{0i}^{(1)} \, S_{k\ell} - \hat{}0\ k_H^{(1)}_0\ \ell\&)$$

eli

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

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

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

mistä 1-kertaluvun korjaukset energiaan $E_{0i}^{(1)}$ $(i = 1, 2, \ldots , r)$ 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)

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

jolle pätee variaatioteoreema

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

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 $\psi_y = \sum_n c_n \psi_n = \sum_n c_n$ _n& missä ψ_n ovat S-yhtälön $H \psi_n = E_n \psi_n$ ratkaisut [=> $\{\psi_n\}$ on täydellinen joukko]. Koska

$$\text{^}\psi_y _(H\text{-}E_0)_\psi_y\text{&} = \sum_{n,n'} c_n^* \, c_{n'} \, \text{^}n _(H\text{-}E_0)_n'\text{&} =$$

$$= \sum_{n,n'} c_n^* \, c_{n'} \, (E_n\text{-}E_0) \, \text{^}n _n'\text{&} = \sum_n |c_n|^2 \, (E_n\text{-}E_0) \geq 0,$$

saadaan

$$\text{^}\psi_y _H_\psi_y\text{&} \geq E_0 \, \text{^}\psi_y _\psi_y\text{&},$$

josta variaatioteoreema seuraa.

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

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

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

Esim. 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.

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

Rayleigh-Ritz variaatiomenetelmässä käytetään yritettä

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

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

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

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

$$\frac{d\mathcal{E}}{dc_k} =$$

$$\frac{\left(\sum_j c_j \, H_{kj} + \sum_i c_i \, H_{ik} \right) \sum_{ij} c_i \, c_j \, S_{ij} \; - \; \left(\sum_j c_j \, S_{kj} + \sum_i c_i \, S_{ik} \right) \sum_{ij} c_i \, c_j \, H_{ij}}{\left(\sum_{ij} c_i \, c_j \, S_{ij} \right)^2} =$$

$$= \frac{\sum_j c_j \left(H_{kj} - \mathcal{E} \, S_{kj} \right) + \sum_i c_i \left(H_{ik} - \mathcal{E} \, S_{ik} \right)}{\sum_{ij} c_i \, c_j \, S_{ij}} = 0 \, .$$

Tämä on voimassa, jos jokaisella k

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

ja siten ei-triviaaleja ratkaisuja saadaan, jos

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

Tästä saadaan yhtä monta juurta (arvoa $\mathcal{E}$: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 parametristä P (esim. molekyylissä kahden ytimen välinen etäisyys tai jokin ulkoinen kenttä). Tällöin systeemin kokonaisenergia riippuu tästä parametrista: $E(P) = \langle\psi|H|\psi\rangle$, kun $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, ja

$$\frac{dE}{dP} = \frac{d}{dP}\int \psi^* H \psi \, d\tau$$

$$= \int \frac{d\psi^*}{dP} H \psi \, d\tau + \int \psi^* \frac{dH}{dP} \psi \, d\tau + \int \psi^* H \frac{d\psi}{dP} d\tau$$

$$= E \frac{d}{dP}\int \psi^* \psi \, d\tau + \int \psi^* \frac{dH}{dP} \psi \, d\tau = \left\langle \frac{dH}{dP} \right\rangle .$$

Siten on todistettu Hellmann–Feynman teoreema:

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

Tällä tavoin voidaan helposti laskea esim. atomien välisiä voimia molekyylidynamiikan simulointeja 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

$$H\,\Psi = i\backslash\ (\partial\Psi/\partial t). \qquad (8.5.1)$$

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

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

Stationääristen tilojen aikariippuvuus on

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

yhtälön (2.3.8) mukaan. Otetaan yritteeksi lineaarikombinaatio

$$\Psi(t) = a_1(t)\,\Psi_1(t) + a_2(t)\,\Psi_2(t), \tag{8.5.3}$$

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

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

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

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

ja samoin kuin edellä saadaan myös

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

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

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

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

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

$$\dot{a}_1 = (1/i\hbar)\, a_2\, H^{(1)}_{12}\, e^{-i\omega_0 t}$$
$$\dot{a}_2 = (1/i\hbar)\, a_1\, H^{(1)}_{21}\, e^{i\omega_0 t}, \qquad (8.5.7)$$

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

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

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

$$a_1(t) = \{ \cos\Omega t + i\, (\omega_0/2\Omega)\, \sin\Omega t \}\, e^{1/2\, i\omega_0 t}$$
ja
$$a_2(t) = -i\, (V/\Omega)\, \sin\Omega t\, e^{1/2\, i\omega_0 t}. \qquad (8.5.9)$$

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

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

Tarkastellaan kahta tavallisinta erikoistapausta, joista ensin
(i) degeneroitunutta systeemiä, jossa $E_1 = E_2$ ja siten $\omega_0 = 0$. Tällöin

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

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 $(E_2 - E_1)/\Lambda >> V$, jolloin

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

Tämä on esitetty kuvassa 8.8. Nyt huomataan, että oskillaation taajuuden 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) transitioita 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

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

voidaan osoittaa, että aluksi miehittämättömän tilan f miehitystodennäköisyys on

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

missä $V_{fi}^2 = H^{(1)}_{if}{}^2\, H^{(1)}_{fi}{}^2 / \hbar^2$. 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

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

ja kun määritellään transitionopeus (spektriviivan intensiteetti)

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

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

$$W_{if} = 2\pi\hbar\, V_{fi}^2\, \rho_N(E_f) = 2\pi/\hbar\, |H^{(1)}_{fi}|^2\, \rho_N(E_f). \qquad (8.7.5)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Vertaamalla tätä Planckin säteilylakiin (1.1.11)

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

saadaan

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

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 vaimenevalla 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

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

missä

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

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 $\delta E = \hbar/2\tau$. Purkautumisen aikavakiota τ kutsutaan siis tilan elinajaksi ja nämä on tapana esittää purkautuvan tilan energian ja elinajan "epätarkkuusrelaationa"

$$\tau\,\delta E \approx \hbar/2. \qquad (8.9.2)$$

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