

KVANTTIMEKANIIKAN JATKOKURSSI

LUENTOMATERIAALI

Dosentti Pekka Pietiläinen

Oulun yliopisto

Fysikaalisten tieteiden laitos/Teoreettinen fysiikka

Linnanmaa

90570 Oulu

syyskuu 1998

¹Kurssin runko perustuu pääosin kirjaan J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*

Sisällysluettelo

1	Johdanto	7
1.1	Tilavektorit	7
1.2	Translaatiot	14
1.3	Aikakehitysoperaattori	19
1.4	Kvanttistatistiikkaa	28
2	Impulssimomentti	33
2.1	$O(3)$ ja rotaatio-operaattorit	33
2.2	Spinorit ja $SU(2)$	38
2.3	Impulssimomenttialgebraa	42
2.4	$3j$ - $6j$ - ja $9j$ -symbolit	53
2.5	Tensorioperaattorit	60
3	Symmetria kvanttimekaniikassa	71
3.1	Symmetriat, liikevakiot ja degeneraatiot	71
3.2	Pariteetti	73
3.3	Hilatranslaatiot	79
3.4	Ajankääntö	82
4	Häiriöteoriaa	93
4.1	Stationäärinen häiriölasku	93
4.2	Ajasta riippuvat potentiaalit	103
4.3	Ajasta riippuva häiriölasku	108
4.4	Energiasiirtymät ja viivanleveydet	113
4.5	Säteilyn ja materian vuorovaikutus	116
5	Relativistista kvanttimekaniikkaa	123
5.1	Klassiset kentät	123
5.2	Klein-Gordonin yhtälö	126
5.3	Fotonit	129
5.4	Diracin yhtälö	141

Kuvat

1.1	Stern-Gerlachin koe	8
1.2	Intensiteetti (a) klassisen mekaniikan mukaan ja (b) todellisuudessa	8
1.3	Peräkkäisiä Stern-Gerlachin kokeita.	12
2.1	Clebsch-Gordanin kertoimien palautuskaava $m_1 m_2$ -tasossa	49
2.2	Palautuskaavojen käyttö Clebsch-Gordanin kertoimia laskettaessa.	50
2.3	Rekursiorelaatiot Clebsch-Gordanin kertoimille, kun $j_1 = l$ ja $j_2 = s = \frac{1}{2}$	51
3.1	Symmetrisen kaksoiskuoppapotentiaalin kaksi alinta tilaa.	77
3.2	Yksidimensioinen a -periodinen potentiaali.	79

Taulukot

2.1	Eräitä usein esiintyviä $3j$ -symboleita	55
4.1	Evoluution generoija eri kuvissa	105

Luku 1

Johdanto

1.1 Tilavektorit

Dramaattinen demonstraatio klassisen mekaniikan riittämätömyydestä fysikaalisten ilmiöiden kuvaajana on Stern-Gerlachin koe. Tiettyssä mielessä Stern-Gerlachin kaksi-tila-systeemi on vähiten klassinen ja eniten kvanttimekaaninen systeemi. Tästä johtuen tulemme usein soveltamaan siihen jatkossa esiteltäviä kvanttimekaniikan menetelmiä.

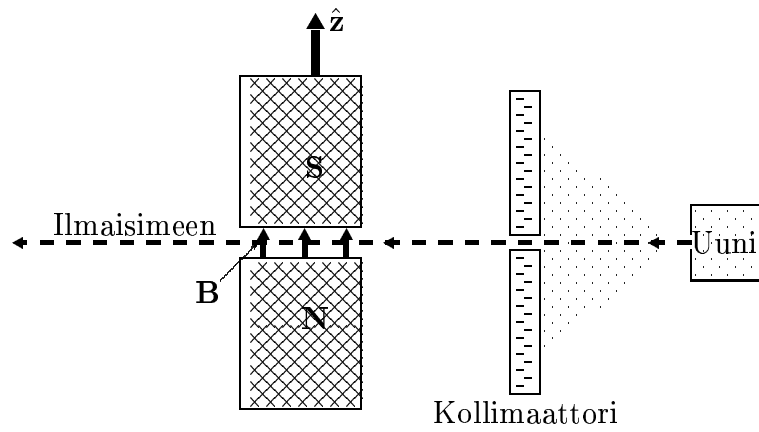
Stern-Gerlachin kokeessa (Kuva 1.1) lämmitetään hopea-atomeja uunissa, josta ne pääsevät poistumaan kapean raon kautta. Kollimoinnin jälkeen suihku johdetaan epähomogeeniseen magneettikenttään, esimerkkinä tapauksessa oletetaan magneettikentän olevan vakion xy -tasossa ja muuttuvan z -akselin suunnassa. Ilmaisimella mitataan magneettikentästä lähteneen suihkun intensiteettiä koordinaatin z funktiona.

Atomifysiikasta tiedämme, että hopea-atomien 47 elektronista 46 muodostavat pallosymmetrisen kuoren, jonka ulkopuolella olevan 47:nneen elektronin rataimpulssimomentti on 0 ($5s$ -tila). Hopea-atomien magneettisen momentin $\boldsymbol{\mu}$ määrää siis lähes yksinomaan tämän yksinäisen elektronin sisäinen magneettinen momentti, joka taas on suoraan verrannollinen elektronin spiniin: $\boldsymbol{\mu} = c\mathbf{S}$. Magneettikentässä olevan magneettisen momentin potentiaalienergia on $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, jolloin esimerkkinä tapauksessa elektroniin vaikuttaa z -akselin suuntainen voima

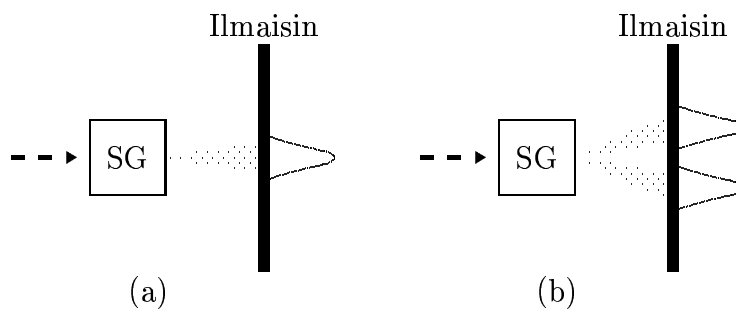
$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (1.1)$$

Intensiteetin mittauksemme siis kertoo, millainen on magneettikentän läpi kulkeneiden atomien impulssimomentin z -komponentin jakauma. Uunista lähtiessään atomit ovat täysin satunnaisesti orientoituneita, joten olettaisimme intensiteetin käyttäytyvän kuvan 1.2 (a) osoittamalla tavalla. Todellisuudessa havaitaan kuitenkin suihkun jakautuvan selvästi kahteen komponenttiin (Kuva 1.2 (b)). Mittauksesta voidaan laskea näihin liittyvät atomien impulssimomenttien z -komponentit, jolloin todetaan, että ylempää jakaumaa vastaa arvo $S_z = \hbar/2$ ja alemmaa $S_z = -\hbar/2$. Kvanttimekaniikassa sanotaan, että atomit tällöin ovat impulssimomentin *tiloissa* $\hbar/2$ ja $-\hbar/2$.

Tilavektori on tilojen esittämiseen käytettävä matemaattinen apuneuvo. Ilmaisimeen saapuvia atomeja voidaan kuvata esim. ket-vektoreilla $|S_z; \uparrow\rangle$ ja $|S_z; \downarrow\rangle$. Ket-vektoreihin liittyvät duaaliset n.s. bra-vektorit: $\langle S_z; \uparrow|$ ja $\langle S_z; \downarrow|$. Tilavektorin ajatellaan olevan esittämänsä systeemin täydellinen kuvaus. Tilavektorit muodostavat lineaarisen (Hilbert-) avaruu-



Kuva 1.1 Stern-Gerlachin koe



Kuva 1.2 Intensiiteetti (a) klassisen mekaniikan mukaan ja (b) todellisuudessa

den, joten niihin liittyvä matemaattinen teoria on (ääretönulotteisten) lineaariavaruuksien teoria.

Atomien lähtiessä uunista, ei ole mitään syytä olettaa, että jokaisen yksittäisen atomin impulssimomentti olisi orientoitunut z -akselin suuntaisesti. Koska tilavektorit muodostavat lineaariavaruuden, myös superpositio

$$c_{\uparrow}|S_z; \uparrow\rangle + c_{\downarrow}|S_z; \downarrow\rangle \quad (1.2)$$

on tilavektori ja ilmeisestikin kuvaa atomia, jonka impulssimomentilla voi olla sekä positiivisen että negatiivisen z -akselin suuntainen komponentti. Stern-Gerlachin kokeen magneettia voidaan ajatella mittalaitteena, joka määrittää impulssimomentin z -komponentin. Kokeesta opimme, että mittauksen jälkeen atomit ovat definiitissä impulssimomentin tilassa, t.s. tila (1.2) kutistuu mittauksessa joko tilaksi $|S_z; \uparrow\rangle$ tai tilaksi $|S_z; \downarrow\rangle$.

Yleistäen saamme kvanttimekaniikan mittaustapahtumat:

Postulaatti 1 *Jokaiseen mitattavaan suureeseen liittyy Hermiittinen operaattori, jonka ominaisvektorit muodostavat täydellisen kannan.*

ja

Postulaatti 2 *Mittauksessa systeemi siirtyy vastaavan operaattorin ominaistilaan mittauksen tuloksen ollessa k.o. ominaistilaa vastaava ominaisarvo.*

Jos $\mathcal{A}$ on jokin mitattava suure ja A sitä vastaava Hermiten operaattori, niin mielivaltainen tila $|\alpha\rangle$ on silloin esitettävissä superpositiona

$$|\alpha\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle, \quad (1.3)$$

missä vektorit $|a'\rangle$ toteuttavat

$$A|a'\rangle = a'|a'\rangle. \quad (1.4)$$

Mittautapahtuma $\mathcal{A}$ voidaan esittää symbolisesti

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{\mathcal{A}} |a'\rangle. \quad (1.5)$$

Stern-Gerlachin kokeessa mitattava suure on spinin z -komponentti. Kun merkitsemme mitaustapahtumaa symbolilla $\boxed{\text{SG}\hat{z}}$ ja vastaavaa Hermiten operaattoria symbolilla S_z saamme

$$\begin{aligned} S_z |S_z; \uparrow\rangle &= \frac{\hbar}{2} |S_z; \uparrow\rangle \\ S_z |S_z; \downarrow\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |S_z; \downarrow\rangle \\ |S_z; \alpha\rangle &= c_{\uparrow} |S_z; \uparrow\rangle + c_{\downarrow} |S_z; \downarrow\rangle \\ |S_z; \alpha\rangle &\xrightarrow{\boxed{\text{SG}\hat{z}}} |S_z; \uparrow\rangle \quad \text{tai} \\ |S_z; \alpha\rangle &\xrightarrow{\boxed{\text{SG}\hat{z}}} |S_z; \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Koska relaation (1.4) vektorit $|a'\rangle$ ovat Hermiittisen operaattorin ominaisvektoreita, ovat ne keskenään ortogonaalisia. Oletamme, että ne on myös normitettu, t.s.

$$\langle a'|a''\rangle = \delta_{a'a''}. \quad (1.7)$$

Vektorijoukon täydellisyydestä seuraa, että niille on voimassa

$$\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| = 1, \quad (1.8)$$

missä 1 tarkoittaa identiteettioperaattoria. Tätä ominaisuutta kutsutaan *sulkeumaksi* (*closure*). Superposition (1.3) kertoimet voidaan ortonormitusehtoa (1.7) hyväksikäyttäen kirjoittaa skalaaritulona

$$c_{a'} = \langle a'|\alpha\rangle. \quad (1.9)$$

Mielivaltainen lineaarinen operaattori B puolestaan on kirjoitettavissa täydellisen kannan $\{|a'\rangle\}$ avulla muotoon

$$B = \sum_{a',a''} |a'\rangle \langle a'| B |a''\rangle \langle a''|. \quad (1.10)$$

Abstraktit operaattorit voidaan *esittää* matriiseina:

$$B \mapsto \begin{matrix} & |a_1\rangle & |a_2\rangle & |a_3\rangle & \dots \\ \begin{matrix} \langle a_1| \\ \langle a_2| \\ \langle a_3| \\ \vdots \end{matrix} & \begin{pmatrix} \langle a_1|B|a_1\rangle & \langle a_1|B|a_2\rangle & \langle a_1|B|a_3\rangle & \dots \\ \langle a_2|B|a_1\rangle & \langle a_2|B|a_2\rangle & \langle a_2|B|a_3\rangle & \dots \\ \langle a_3|B|a_1\rangle & \langle a_3|B|a_2\rangle & \langle a_3|B|a_3\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \end{matrix}. \quad (1.11)$$

Korostettakoon, että matriisiesitys *ei* ole yksikäsitteinen, vaan riippuu valitusta kannasta. Esimerkkinne tapauksessa saamme 2×2 -matriisiesityksen

$$S_z \mapsto \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (1.12)$$

kun kantana käytetään joukkoa $\{|S_z; \uparrow\rangle, |S_z; \downarrow\rangle\}$. Tällöin kantavektorit kuvautuvat kaksiuotteisen Euklidisen avaruuden yksikkövektoreiksi

$$\begin{aligned} |S_z; \uparrow\rangle &\mapsto \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |S_z; \downarrow\rangle &\mapsto \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Vaikka operaattoreiden matriisiesitykset eivät olekaan yksikäsitteisiä, vallitsee niiden välillä suhteellisen yksinkertainen relaatio. Tiedämme nimittäin, että

Lause 1 Jos kannat $\{|a'\rangle\}$ ja $\{|b'\rangle\}$ molemmat ovat ortonormitettuja ja täydellisiä, on olemassa unitaarinen operaattori U siten, että

$$|b_1\rangle = U|a_1\rangle, |b_2\rangle = U|a_2\rangle, |b_3\rangle = U|a_3\rangle, \dots \quad (1.14)$$

Jos nyt X on operaattorin A esitys kannassa $\{|a'\rangle\}$ saadaan esitys X' kannassa $\{|b'\rangle\}$ n.s. similariteettimuunnoksella

$$X' = T^\dagger X T, \quad (1.15)$$

missä T on kannan muunnosoperaattorin U esitys kannassa $\{|a'\rangle\}$. Operaattorin U unitaarisuudesta seuraa, että matriisi T on unitaarinen matriisi.

Abstrakti tilavektori on, vaihetekijää lukuunottamatta, fysikaalisen systeemin yksiksitteinen kuvaus. Toisaalta olemme nähneet, että tilat voidaan kirjoittaa eri kantavektori-joukkojen superpositioina, jolloin vastaavasti abstrakteille operaattoreille saadaan erilaisia matriisiesityksiä. Fysiikan täytyy siis sisältyä näiden matriisien invariantteihin ominaisuuksiin. Tiedämme, että

Lause 2 *Jos T on unitaarinen matriisi, niin matriiseilla X ja $T^\dagger X T$ on sama jälki (trace) ja samat ominaisarvot.*

Sama lause on voimassa myös operaattoreille, kun jälki määritellään

$$\text{tr} A = \sum_{a'} \langle a' | A | a' \rangle. \quad (1.16)$$

Aivan ilmeisesti operaattoreilla ja niitä esittävillä matriiseilla on samat ominaisarvot ja sama jälki. Postulaattien 1 ja 2 mukaan mitattavaa suuretta vastaa Hermiten operaattori ja mittautulokseksi saadaan jokin tämän operaattorin ominaisarvoista. Näin ollen mittaustulokset ovat valitusta esitystavasta riippumattomia ja kaiken lisäksi jokainen mittaustapahtuma, jota vastaa unitaarisella similariteettimuunnoksella saatava operaattori antaa samat mittaustulokset.

Tähän mennessä esitetyt postulaatit eivät kerro, *mikä* ominaisarvo mittauksen tulokseksi saadaan. Vastauksen tarjoaa

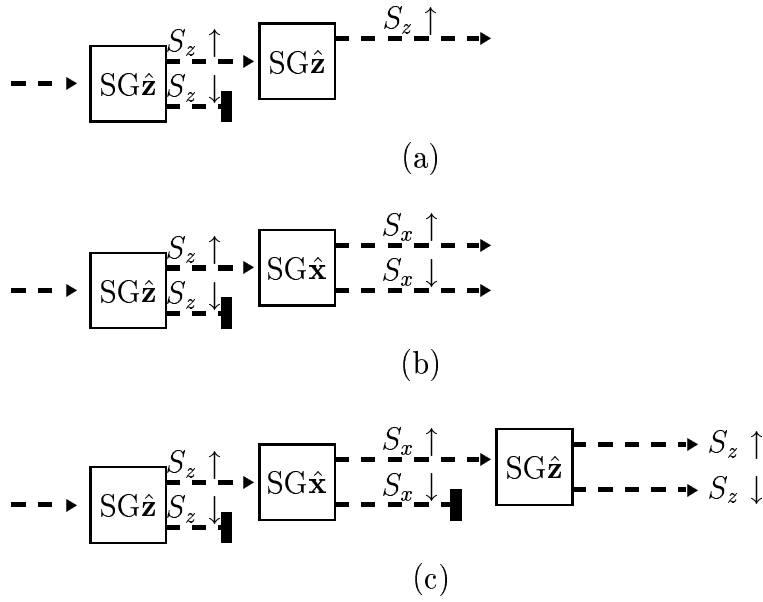
Postulaatti 3 *Jos A on mittausta $\mathcal{A}$ vastaava Hermiten operaattori, $\{|a'\rangle\}$ ovat operaattorin A ominaisarvoihin $\{a'\}$ liittyvät ominaisvektorit, niin mittaustuloksen a' todennäköisyys on $|c_{a'}|^2$ mitattavan systeemin ollessa tilassa*

$$|\alpha\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle.$$

Vain silloin, kun systeemi jo ennen mittausta on definiitissä ominaistilassa, voidaan mittauksen tulos ennustaa tarkasti. Voimme esimerkiksi estää Stern-Gerlachin kokeesta SG $\hat{z}$ lähtevän alemman suihkun etenemisen, jolloin jäljelle jäävät ne atomit, joiden spin on suunnistettu positiivisen z -akselin suuntaan. Sanomme, että systeemi on *preparoitu* tilaan $|S_z; \uparrow\rangle$. Jos nyt annamme tämän polarisoituneen suihkun kulkea uuden SG $\hat{z}$ -kokeen läpi (Kuva 1.3 (a)), toteamme, että jälkimmäisen mittauksen läpäissyt suihku ei enää jakaannu kahtia. Tämän mittauksen tulos on y.o. postulaatin mukaan tarkasti ennustettavissa.

Yllä oleva postulaatti voidaan myös tulkita siten, että suureet $|c_{a'}|^2$ ilmoittavat todennäköisyyden sille, että systeemi on tilassa $|a'\rangle$. Matriisielementin $\langle \alpha | A | \alpha \rangle$ fysikaaliseksi merkitykseksi näemme mittauksen odotusarvon (keskiarvon) ja normitusehto $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$ puolestaan sanoo, että systeemi on jossakin tilassa $|a'\rangle$.

Sen sijaan, että mittaisimme z -suuntaan polarisoituneiden atomien spinin z -komponenttia, voimme kysyä, mitä tapahtuu, jos alistamme tämän suihkun mittaukselle SG $\hat{x}$ (Kuva



Kuva 1.3 Peräkkäisiä Stern-Gerlachin kokeita.

1.3 (b)). Tulos on täsmälleen kuvan 1.2 (b) kaltainen: suihku jakautuu jälleen kahteen —tällä kertaa x -suunnassa— intensiteetiltään yhtä voimakkaaseen komponenttiin. Toisin sanoen olemme suorittaneet mittauksen:

$$\begin{aligned}
 |S_z; \uparrow\rangle & \xrightarrow{\boxed{\text{SG}\hat{x}}} |S_x; \uparrow\rangle \quad \text{tai} \\
 |S_z; \uparrow\rangle & \xrightarrow{\boxed{\text{SG}\hat{x}}} |S_x; \downarrow\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{1.17}$$

Kokeen analysointi antaa jälleen impulssimomentin x -komponenttien arvoiksi $S_x = \hbar/2$ ja $S_x = -\hbar/2$. Tästä voidaan päätellä, että tila $|S_z; \uparrow\rangle$ on itseasiassa superpositio

$$|S_z; \uparrow\rangle = c_{\uparrow\uparrow}|S_x; \uparrow\rangle + c_{\uparrow\downarrow}|S_x; \downarrow\rangle. \tag{1.18}$$

Vastaavasti toiselle komponentille on voimassa

$$|S_z; \downarrow\rangle = c_{\downarrow\uparrow}|S_x; \uparrow\rangle + c_{\downarrow\downarrow}|S_x; \downarrow\rangle. \tag{1.19}$$

Intensiteettien ollessa yhtäsuuret kertoo postulaatti 3, että kertoimet toteuttavat

$$\begin{aligned}
 |c_{\uparrow\uparrow}| &= |c_{\uparrow\downarrow}| = \frac{1}{\sqrt{2}} \\
 |c_{\downarrow\uparrow}| &= |c_{\downarrow\downarrow}| = \frac{1}{\sqrt{2}}.
 \end{aligned}
 \tag{1.20}$$

Vaihetekijää lukuunottamatta postulaattimme määräävät muunnoskertoimet. Kun vielä huomioimme tilavektorien $|S_z; \uparrow\rangle$ ja $|S_z; \downarrow\rangle$ ortogonaalisuuden, voimme kirjoittaa

$$|S_z; \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|S_x; \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|S_x; \downarrow\rangle$$

$$|S_z; \downarrow\rangle = e^{i\delta_1} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |S_x; \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |S_x; \downarrow\rangle \right). \quad (1.21)$$

Suunta $\hat{x}$ ei ole missään erikoisasemassa —sen paremmin kuin mikään muukaan suunta. Aivan yhtä hyvin voisimme antaa suihkun kulkea kokeen $\boxed{\text{SG}\hat{y}}$ läpi, josta voisimme päätellä relaatiot

$$\begin{aligned} |S_z; \uparrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |S_y; \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |S_y; \downarrow\rangle \\ |S_z; \downarrow\rangle &= e^{i\delta_2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |S_y; \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |S_y; \downarrow\rangle \right), \end{aligned} \quad (1.22)$$

tai voisimme ensin tehdä kokeen $\boxed{\text{SG}\hat{x}}$ ja sitten kokeen $\boxed{\text{SG}\hat{y}}$ ja tuloksena saisimme

$$\begin{aligned} |S_x; \uparrow\rangle &= \frac{e^{i\delta_3}}{\sqrt{2}} |S_y; \uparrow\rangle + \frac{e^{i\delta_4}}{\sqrt{2}} |S_y; \downarrow\rangle \\ |S_x; \downarrow\rangle &= \frac{e^{i\delta_3}}{\sqrt{2}} |S_y; \uparrow\rangle - \frac{e^{i\delta_4}}{\sqrt{2}} |S_y; \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Toisin sanoen

$$\begin{aligned} |\langle S_y; \uparrow | S_x; \uparrow \rangle| &= |\langle S_y; \downarrow | S_x; \uparrow \rangle| = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ |\langle S_y; \uparrow | S_x; \downarrow \rangle| &= |\langle S_y; \downarrow | S_x; \downarrow \rangle| = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Voimme nyt päätellä, että tuntemattomien vaihetekijöiden on toteutettava relaatio

$$\delta_2 - \delta_1 = \pi/2 \text{ tai } -\pi/2. \quad (1.25)$$

Yleensä valitaan vaihe $\delta_1 = 0$, jolloin lopulta saamme esimerkiksi

$$\begin{aligned} |S_z; \uparrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |S_x; \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |S_x; \downarrow\rangle \\ |S_z; \downarrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |S_x; \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |S_x; \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Klassisen mekaniikan ajattelutavan mukaan mittaukset $\boxed{\text{SG}\hat{z}}$ ja $\boxed{\text{SG}\hat{x}}$ läpikäyneen suihkun ylemmän komponentin atomien spinin x -komponentti samoin kuin z -komponentti on $S_{x,z} = \hbar/2$. Toisaalta voimme kääntää yllä olevat superpositiot, jolloin saamme

$$|S_x; \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; \downarrow\rangle, \quad (1.27)$$

eli positiivisen x -akselin suuntainen spin-tila onkin superpositio sekä positiivisen että negatiivisen z -akselin suuntaisista spin-tiloista. Stern-Gerlachin koe vahvistaa tämän (Kuva 1.3 (c)). Viimeisen $\boxed{\text{SG}\hat{z}}$ -mittauksen jälkeen nähdään suihkun jälleen jakautuvan kahteen yhtä voimakkaaseen komponenttiin. Koe kertoo meille, että *on olemassa suureita, joiden yhtäaikainen tarkka mittaaminen on mahdotonta*. Tässä tapauksessa ei voida määrittää spinin sekä z - että x -komponentteja samalla kertaa. Toisen mittaaminen saa atomin siirtymään tilaan, jossa on edustettuna toisen mittauksen molemmat mahdolliset tulokset.

Tiedämme, että

Lause 3 *Kommutoivilla operaattoreilla on yhteiset ominaisvektorit.*

Jos mittaamme operaattoriin A liittyvää suuretta, siirtyy systeemi operaattorin A johonkin ominaistilaan $|a'\rangle$. Jos nyt B kommutoi operaattorin A kanssa, t.s.

$$[A, B] = 0, \quad (1.28)$$

niin $|a'\rangle$ on myös operaattorin B ominaistila. Mitattaessa operaattoriin B liittyvää suuretta systeemin ollessa jo valmiiksi ominaistilassa saadaan mittaustulokseksi vastaava operaattorin B ominaisarvo. Tässä tapauksessa siis molempien suureiden yhtäaikainen tarkka mittaaminen on mahdollista. Suureiden S_x ja S_z samanaikainen mittaaminen ei taas ole mahdollista, josta voimme päätellä, että

$$[S_x, S_z] \neq 0. \quad (1.29)$$

Olemme käsitelleet esimerkkiä, jossa systeemin tilaa on kuvattu spinin (esim. z -akseliin nähden) suunnalla: $\uparrow$ ja $\downarrow$. Tämä informaatio k.o. systeemistä on riittävä, koska esimerkimmme mittaukset eivät voi kertoa systeemistä sen enempää. Jos mittaisimme sellaista suuretta, jota vastaava operaattori kommutoi esim. operaattorin S_z kanssa, täytyisi meidän luonnehtia tiloja myös tämän operaattorin ominaisarvojen avulla. Kvanttimekaniikka onkin paljolti systeemiin liittyvien keskenään kommutoivien operaattoreiden maksimaalisen joukon etsintää. Kun tällainen joukko on löydetty, voidaan tilat luokitella täydellisesti operaattoreiden ominaisarvojen perusteella.

1.2 Translaatiot

Olemme tähän mennessä käsitelleet operaattoreita, joiden spektri on diskreetti: joko äärellinen tai numeroituvasti ääretön. Esittämämme tilavektorialismi on yleistettävissä myös jatkuviin spektreihin. Tällöin summaukset korvataan integroinneilla ja Kroneckerin δ -funktio Diracin δ -funktioilla. Tyypillinen mittaaminen, jonka tuloksena on jatkumo arvoja, on paikan määrittäminen. Paikan x -koordinaatin mittaamiseen liittyvä operaattori x on Hermiittinen, joten sen ominaisarvot $\{x'\}$ ovat reaalilukuja ja ominaisvektorit $\{|x'\rangle\}$ muodostavat täydellisen kannan:

$$x|x'\rangle = x'|x'\rangle \quad (1.30)$$

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx' |x'\rangle \langle x'| \quad (1.31)$$

$$|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx' |x'\rangle \langle x'|\alpha\rangle, \quad (1.32)$$

missä $|\alpha\rangle$ on mielivaltainen tilavektori. Suuretta $\langle x'|\alpha\rangle$ sanotaan *aaltofunktioksi* ja se kirjoitetaan usein funktiomerkillä käyttäen

$$\langle x'|\alpha\rangle = \psi_\alpha(x'). \quad (1.33)$$

Ilmeisestikin voidaan suure $|\psi_\alpha(x')|^2 dx'$ tulkita postulaatin 3 ja kehittelyn (1.32) perusteella todennäköisyydeksi sille, että tila on lokalisoitunut pisteen x' ympäristöön $(x', x' + dx')$.

Paikka on yleistettävissä kolmeen ulottuvuuteen. Merkitsemme tällöin symbolilla $|\mathbf{x}'\rangle$ operaattoreiden x , y ja z *yhtäaikaista* ominaisvektoria, t.s.

$$\begin{aligned} |\mathbf{x}'\rangle &\equiv |x', y', z'\rangle \\ x|\mathbf{x}'\rangle &= x'|\mathbf{x}'\rangle, \quad y|\mathbf{x}'\rangle = y'|\mathbf{x}'\rangle, \quad z|\mathbf{x}'\rangle = z'|\mathbf{x}'\rangle. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Jotta tällainen yhtäaikainen ominaisvektori olisi ylipäättään konstruoitavissa, täytyy vastaavien operaattoreiden kommutoida:

$$[x_i, x_j] = 0. \quad (1.35)$$

Oletetaan, että systeemin tila on lokalisoitunut pisteeseen $\mathbf{x}'$. Tarkastellaan operaatiota, joka muuttaa tämän tilan toiseksi, tällä kertaa pisteeseen $\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'$, lokalisoituneeksi tilaksi kaikkien muiden observaabeleiden säilyessä muuttumattomina. Tätä operaatiota sanotaan *infinitesimaaliseksi translaatioksi*. Vastaavaa operaattoria merkitään symbolilla $\mathcal{T}(d\mathbf{x}')$:

$$\mathcal{T}(d\mathbf{x}')|\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle. \quad (1.36)$$

Oikeanpuoleinen tilavektori on jälleen paikkaoperaattorin ominaistila. Ilmeisestikään vektori $|\mathbf{x}'\rangle$ ei ole operaattorin $\mathcal{T}(d\mathbf{x}')$ ominaistila.

Infinitesimaalisen translaation efekti mielivaltaiseen tilaan nähdään kehittämällä se paikan ominaistilojen avulla:

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle \longrightarrow \mathcal{T}(d\mathbf{x}')|\alpha\rangle &= \mathcal{T}(d\mathbf{x}') \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}'|\alpha\rangle \\ &= \int d^3x' |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}'|\alpha\rangle \\ &= \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' - d\mathbf{x}'|\alpha\rangle, \end{aligned} \quad (1.37)$$

sillä $\mathbf{x}'$ on tavallinen integrointimuuttuja.

Operaattorin $\mathcal{T}(d\mathbf{x}')$ eksplisiittiseksi konstruoinniksi tarvitsemme lisäehtoja. Ensinnäkin on luonnollista vaatia, että se säilyttää tilavektorien normituksen (s.o. todennäköisyyden säilyminen):

$$\langle \alpha|\alpha\rangle = \langle \alpha|\mathcal{T}^\dagger(d\mathbf{x}')\mathcal{T}(d\mathbf{x}')|\alpha\rangle. \quad (1.38)$$

Tämä ominaisuus toteutuu, jos $\mathcal{T}(d\mathbf{x}')$ on unitaarinen, eli

$$\mathcal{T}^\dagger(d\mathbf{x}')\mathcal{T}(d\mathbf{x}') = 1. \quad (1.39)$$

Toiseksi vaadimme, että kahdella peräkkäisellä translaatiolla on sama efekti kuin yhdellä kombinoitulla translaatiolla:

$$\mathcal{T}(d\mathbf{x}')\mathcal{T}(d\mathbf{x}'') = \mathcal{T}(d\mathbf{x}' + d\mathbf{x}''). \quad (1.40)$$

Kolmas ominaisuus, joka translaation tulisi toteuttaa, on, että vastakkaissuuntainen translaatio on ekvivalentti alkuperäisen translaation käänteisoperaation kanssa:

$$\mathcal{T}(-d\mathbf{x}') = \mathcal{T}^{-1}(d\mathbf{x}'). \quad (1.41)$$

Neljäs vaatimus on, että päädyimme identiteettioperaation, kun $d\mathbf{x}' \rightarrow 0$:

$$\lim_{d\mathbf{x}' \rightarrow 0} \mathcal{T}(d\mathbf{x}') = 1. \quad (1.42)$$

On helppo nähdä, että operaattori

$$\mathcal{T}(d\mathbf{x}') = 1 - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}', \quad (1.43)$$

missä vektorin $\mathbf{K}$ komponentit K_x , K_y ja K_z ovat *Hermiittisiä operaattoreita*, toteuttaa kaikki neljä ehtoa. Käyttäen eksplisiittistä esitystä (1.43) voimme osoittaa, että

$$[\mathbf{x}, \mathcal{T}(d\mathbf{x}')] = d\mathbf{x}', \quad (1.44)$$

josta edelleen seuraa kommutaatiorelaatio:

$$[x_i, K_j] = i\delta_{ij}. \quad (1.45)$$

Yhtälöä (1.43) yhdessä ominaisuuden (1.36) kanssa voidaan pitää operaattorin $\mathbf{K}$ määritelmänä. Mikä sitten on operaattorin $\mathbf{K}$ fysikaalinen merkitys? Voitaneen olettaa, että sillä on jotakin tekemistä impulssin kanssa. Se ei voi suoraan olla impulssi, sillä sen dimensio on väärä: 1/pituus. Kirjoittamalla

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{K} \quad (1.46)$$

saamme operaattorin $\mathbf{p}$, jonka dimensio on impulssin dimensio ja voimme ottaa tämän relaation impulssin määritelmäksi. Kommutaatiorelaatio (1.45) on nyt esitettävissä tutussa muodossa

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (1.47)$$

Tähän mennessä olemme käsitelleet infinitesimaalisia translaatioita. Äärellinen translaatio saadaan aikaiseksi, kun tehdään peräkkäin lukuisia infinitesimaalisia operaatioita. Tarastellaan translaatiota matkan $\Delta x'$ verran x -akselin suuntaan:

$$\mathcal{T}(\Delta x' \hat{\mathbf{x}})|\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}' + \Delta x' \hat{\mathbf{x}}\rangle. \quad (1.48)$$

Kootaan tämä translaatio infinitesimaalisista $\Delta x'/N$ -mittaisista siirroksista antamalla $N \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(\Delta x' \hat{\mathbf{x}}) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{ip_x \Delta x'}{N\hbar} \right)^N \\ &= \exp \left(-\frac{ip_x \Delta x'}{\hbar} \right). \end{aligned} \quad (1.49)$$

On suhteellisen helppo osoittaa, että translaatio-operaattoreille on voimassa

$$[\mathcal{T}(\Delta y' \hat{\mathbf{y}}), \mathcal{T}(\Delta x' \hat{\mathbf{x}})] = 0, \quad (1.50)$$

josta seuraa edelleen, että

$$[p_y, p_x] = 0, \quad (1.51)$$

tai yleisesti

$$[p_i, p_j] = 0. \quad (1.52)$$

Tämä kommutaatiorelaatio kertoo, että on mahdollista konstruoida tilavektori, joka on samalla kertaa kaikkien impulssioperaattorin komponenttien yhteinen ominaistila, t.s. on olemassa vektori

$$|\mathbf{p}'\rangle \equiv |p'_x, p'_y, p'_z\rangle, \quad (1.53)$$

siten, että

$$p_x|\mathbf{p}'\rangle = p'_x|\mathbf{p}'\rangle, \quad p_y|\mathbf{p}'\rangle = p'_y|\mathbf{p}'\rangle, \quad p_z|\mathbf{p}'\rangle = p'_z|\mathbf{p}'\rangle. \quad (1.54)$$

Translaation $\mathcal{T}(d\mathbf{x}')$ efekti impulssin ominaistilaan on

$$\mathcal{T}(d\mathbf{x}')|\mathbf{p}'\rangle = \left(1 - \frac{i\mathbf{p}' \cdot d\mathbf{x}'}{\hbar}\right) |\mathbf{p}'\rangle = \left(1 - \frac{i\mathbf{p}' \cdot d\mathbf{x}'}{\hbar}\right) |\mathbf{p}'\rangle. \quad (1.55)$$

Tila $|\mathbf{p}'\rangle$ on siis operaattorin $\mathcal{T}(d\mathbf{x}')$ ominaistila: tulos, joka oli ennustettavissa, sillä

$$[\mathbf{p}, \mathcal{T}(d\mathbf{x}')] = 0. \quad (1.56)$$

Huomattakoon, että operaattorin $\mathcal{T}(d\mathbf{x}')$ omiaisarvot ovat kompleksisia, sillä se ei ole Hermiittinen operaattori.

Yhteenvetona todettakoon, että olemme johtaneet n.s. *kanoniset kommutaatiorelaatiot* tai *peruskommutaatiorelaatiot*

$$[x_i, x_j] = 0, \quad [p_i, p_j] = 0, \quad [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (1.57)$$

Jo aikaisemmin totesimme, että tilan $|\alpha\rangle$ projektiota tilavektorin $|x'\rangle$ suuntaan kutsutaan *aaltofunktioksi* ja sitä merkitään symbolilla $\psi_\alpha(x')$. Koska vektorit $|x'\rangle$ muodostavat täydellisen kannan, on tilojen $|\alpha\rangle$ ja $|\beta\rangle$ skalaaritulo kirjoitettavissa aaltofunktioiden avulla

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \int dx' \langle\beta|x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle = \int dx' \psi_\beta^*(x')\psi_\alpha(x'), \quad (1.58)$$

eli $\langle\beta|\alpha\rangle$ kertoo, miten paljon vastaavat aaltofunktiot osuvat päällekkäin. Jos $|a'\rangle$ on operaattorin A ominaistila, määrittelemme vastaavan *ominaisfunktion* $u_{a'}(x')$ relaatiolla

$$u_{a'}(x') = \langle x'|a'\rangle. \quad (1.59)$$

Mielivaltainen aaltofunktio $\psi_\alpha(x')$ on kehitettävissä ominaisfunktioiden avulla

$$\psi_\alpha(x') = \sum_{a'} c_{a'} u_{a'}(x'). \quad (1.60)$$

Operaattorin A matriisielementti $\langle\beta|A|\alpha\rangle$ on myös lausuttavissa aaltofunktioiden avulla

$$\begin{aligned} \langle\beta|A|\alpha\rangle &= \int dx' \int dx'' \langle\beta|x'\rangle\langle x'|A|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\ &= \int dx' \int dx'' \psi_\beta^*(x')\langle x'|A|x''\rangle\psi_\alpha(x'') \end{aligned} \quad (1.61)$$

Jotta tätä kaavaa voitaisiin soveltaa, on pystyttävä laskemaan matriisielementit $\langle x'|A|x''\rangle$, jotka yleisessä tapauksessa ovat kahden muuttujan, x' ja x'' , funktioita. Operaattorin A riippuessa ainoastaan paikkaoperaattorista x ,

$$A = f(x), \quad (1.62)$$

yksinkertaistuu lasku huomattavasti:

$$\langle \beta | f(x) | \alpha \rangle = \int dx' \psi_\beta^*(x') f(x') \psi_\alpha(x'). \quad (1.63)$$

Huomattakoon, että yhtälön (1.63) vasemmalla puolella oleva $f(x)$ on operaattori ja oikealla puolella oleva $f(x')$ tavallinen luku.

Katsomme nyt, miltä impulssioperaattori näyttää x -kannassa, t.s. mikä on operaattorin $\mathbf{p}$ esitys kannassa $\{|\mathbf{x}'\rangle\}$. Yksinkertaisuuden vuoksi tarkastelemme yksiulotteista tapausta. Yleistys kolmeen ulottuvuuteen on suoraviivaista. Yhtälön (1.37) perusteella voimme kirjoittaa

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{ip\Delta x'}{\hbar}\right) |\alpha\rangle &= \int dx' \mathcal{T}(\Delta x') |x'\rangle \langle x' | \alpha \rangle \\ &= \int dx' |x'\rangle \langle x' - \Delta x' | \alpha \rangle \\ &= \int dx' |x'\rangle \left(\langle x' | \alpha \rangle - \Delta x' \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | \alpha \rangle \right). \end{aligned} \quad (1.64)$$

Viimeinen muoto tässä on saatu kehittämällä aaltofunktio $\langle x' - \Delta x' | \alpha \rangle$ Taylorin sarjaksi. Vertaamalla yhtälön (1.64) molempia puolia, nähdään että

$$p|\alpha\rangle = \int dx' |x'\rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | \alpha \rangle \right), \quad (1.65)$$

tai ottamalla skalaaritulo molemmin puolin paikan ominaistilan kanssa

$$\langle x' | p | \alpha \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | \alpha \rangle. \quad (1.66)$$

Jos erikoisesti valitaan $|\alpha\rangle = |x'\rangle$ saadaan matriisielementiksi

$$\langle x' | p | x'' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x''). \quad (1.67)$$

Ottamalla skalaaritulo yhtälön (1.65) molemmin puolin mielivaltaisen tilavektorin $|\beta\rangle$ kanssa saadaan tärkeä relaatio

$$\langle \beta | p | \alpha \rangle = \int dx' \psi_\beta^*(x') \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \psi_\alpha(x'). \quad (1.68)$$

Aivan samoin kuin paikan ominaisarvot, muodostavat impulssioperaattorin ominaisarvot p' jatkumon. Analogisesti voidaan määritellä *impulssiavaruuden aaltofunktio*

$$\langle p' | \alpha \rangle = \phi_\alpha(p'). \quad (1.69)$$

Siirtyminen impulssiavaruuden ja paikka-avaruuden esitysten välillä tapahtuu relaatioilla

$$\begin{aligned}\psi_\alpha(x') &= \langle x'|\alpha\rangle = \int dp' \langle x'|p'\rangle \langle p'|\alpha\rangle \\ \phi_\alpha(p') &= \langle p'|\alpha\rangle = \int dx' \langle p'|x'\rangle \langle x'|\alpha\rangle.\end{aligned}\tag{1.70}$$

Muunnosfunktion $\langle x'|p'\rangle$ laskemiseksi sijoitamme yhtälöön (1.66) tilavektoriksi impulssin ominaisvektorin $|p'\rangle$, jolloin

$$\langle x'|p|p'\rangle = p'\langle x'|p'\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|p'\rangle.\tag{1.71}$$

Tämän differentiaaliyhtälön ratkaisu on

$$\langle x'|p'\rangle = C \exp\left(\frac{ip'x'}{\hbar}\right),\tag{1.72}$$

jossa normitustekijä C voidaan määrätä identiteetistä

$$\langle x'|x''\rangle = \int dp' \langle x'|p'\rangle \langle p'|x''\rangle.\tag{1.73}$$

Tässä vasen puoli on yksinkertaisesti $\delta(x' - x'')$ ja oikean puolen integrointi antaa $2\pi\hbar|C|^2\delta(x' - x'')$. Muunnosfunktioiksi saamme siis

$$\langle x'|p'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{ip'x'}{\hbar}\right),\tag{1.74}$$

ja relaatiot (1.70) voidaan kirjoittaa tuttuun Fourier-muunnosmuotoon

$$\begin{aligned}\psi_\alpha(x') &= \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right] \int dp' \exp\left(\frac{ip'x'}{\hbar}\right) \phi_\alpha(p') \\ \phi_\alpha(p') &= \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right] \int dx' \exp\left(-\frac{ip'x'}{\hbar}\right) \psi_\alpha(x').\end{aligned}\tag{1.75}$$

1.3 Aikakehitysoperaattori

Toisin kuin paikka aika ei ole kvanttimekaniikan observaabeli. Ei ole olemassa mitään Hermiten operaattoria, jonka ominaisarvoina saataisiin systeemin aika. Kvanttimekaniikka käsittelee toki dynaamisia ilmiöitä, mutta tällöin aika esiintyy ainoastaan parametrina, ei mitattavana suurena. Vastoin suhteellisuusteorian opetuksia aika ja paikka eivät siis ole kvanttimekaniikassa samanarvoisia suureita. Relativistinen kvanttikenttäteoria palauttaa tuon samanarvoisuuden, tosin paikan kustannuksella. Siinä paikka alennetaan parametrin asemaan ja observaabeleiksi tulevat kentät.

Tarkastellaan systeemiä, joka jollakin ajan hetkellä t_0 on tilassa $|\alpha\rangle$. Ajan kuluessa ei ole yleensä mitään syytä olettaa systeemin pysyvän tässä tilassa. Oletetaan, että jonakin myöhempänä hetkenä t systeemiä kuvaa tila

$$|\alpha, t_0; t\rangle, \quad (t > t_0),\tag{1.76}$$

missä olemme merkinneet eksplisiittisesti näkyviin parametrin t_0 muistuttamaan siitä, että juuri tällä hetkellä systeemi oli tilassa $|\alpha\rangle$. Koska aika on jatkuva parametri, on ilmeisestikin voimassa

$$\lim_{t \rightarrow 0} |\alpha, t_0; t\rangle = |\alpha\rangle, \quad (1.77)$$

ja voimme käyttää lyhyempää merkintää

$$|\alpha, t_0; t_0\rangle = |\alpha, t_0\rangle. \quad (1.78)$$

Tarkoituksemme on nyt katsoa, miten tilavektori kehittyy ajan myötä:

$$|\alpha, t_0\rangle \xrightarrow{\text{evoluutio}} |\alpha, t_0; t\rangle. \quad (1.79)$$

Menettelemme samoin kuin translaatioiden kanssa. Määrittelemme *aikakehitysoperaattorin* $\mathcal{U}(t, t_0)$:

$$|\alpha, t_0; t\rangle = \mathcal{U}(t, t_0)|\alpha, t_0\rangle, \quad (1.80)$$

jolle asetamme fysikaalisesti mielekkäitä ehtoja.

Ensimmäinen ehto seuraa todennäköisyyden säilymisestä. Kehitetään tila hetkellä t_0 jonkin observaabelin A ominaistilojen avulla:

$$|\alpha, t_0\rangle = \sum_{a'} c_{a'}(t_0)|a'\rangle. \quad (1.81)$$

Jonakin myöhempänä hetkenä saamme kehitelmän

$$|\alpha, t_0; t\rangle = \sum_{a'} c_{a'}(t)|a'\rangle. \quad (1.82)$$

Yleensä emme voi olettaa, että todennäköisyys systeemin olemiselle jossakin spesifisessä tilassa $|a'\rangle$ säilyisi ajan myötä vakiona, t.s. useimmiten on voimassa

$$|c_{a'}(t)| \neq |c_{a'}(t_0)|. \quad (1.83)$$

Esimerkiksi spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkanen, joka hetkellä t_0 on tilassa $|S_x; \uparrow\rangle$, ollessaan vakioisessa z -akselin suuntaisessa magneettikentässä prekessoi xy -tasossa: tuloksen $\hbar/2$ todennäköisyys mittauksessa $\boxed{\text{SG}\hat{x}}$ vaihtelee ajan kuluessa 0:n ja 1:n välillä. Joka tapauksessa todennäköisyys tulokselle $\hbar/2$ tai $-\hbar/2$ säilyy koko ajan vakiona 1. Yleistäen on luonnollista vaatia, että

$$\sum_{a'} |c_{a'}(t_0)|^2 = \sum_{a'} |c_{a'}(t)|^2. \quad (1.84)$$

Toisin ilmaistuna ehto (1.84) sanoo, että tilojen normitus ei riipu ajasta:

$$\langle\alpha, t_0|\alpha, t_0\rangle = \langle\alpha, t_0; t|\alpha, t_0; t\rangle = \langle\alpha, t_0|\mathcal{U}^\dagger(t, t_0)\mathcal{U}(t, t_0)|\alpha, t_0\rangle. \quad (1.85)$$

Tämä ehto toteutuu, kun vaadimme, että $\mathcal{U}(t, t_0)$ on unitaarinen, eli

$$\mathcal{U}^\dagger(t, t_0)\mathcal{U}(t, t_0) = 1. \quad (1.86)$$

Toinen toivottava ominaisuus, joka operaattorin $\mathcal{U}(t, t')$ tulisi toteuttaa, on samoin analoginen translaatio-operaattorille esittämämme vaatimusten kanssa. Jos haluamme tietää,

millaiseksi systeemin tila on kehittynyt hetkellä t_2 , kun se hetkellä t_0 oli jossakin tunnetussa tilassa, niin saamme tämän informaation seuraamalla tilan evoluutiota ensin hetkestä t_0 johonkin väliaikapisteeseen t_1 ja sitten tästä myöhempään hetkeen t_2 . Formaalisti ilmaistuna tulisi olla voimassa kompositio-ominaisuus

$$\mathcal{U}(t_2, t_0) = \mathcal{U}(t_2, t_1)\mathcal{U}(t_1, t_0), \quad (t_2 > t_1 > t_0). \quad (1.87)$$

Kuten translaatio-operaattorin tapauksessa kannattaa nytkin aluksi tarkastella infinitesimaalisia evoluutioita

$$|\alpha, t_0; t_0 + dt\rangle = \mathcal{U}(t_0 + dt, t_0)|\alpha, t_0\rangle. \quad (1.88)$$

Jatkuvuusehdosta (1.77) saamme evoluutio-operaattorille ehdon

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \mathcal{U}(t_0 + dt, t_0) = 1, \quad (1.89)$$

ja oletamme operaattorin $\mathcal{U}(t_0 + dt, t_0)$ poikkeaman identiteettioperaattoriin nähden olevan kertalukua dt .

Kun nyt asetamme

$$\mathcal{U}(t_0 + dt, t_0) = 1 - i\Omega dt, \quad (1.90)$$

missä Ω on Hermiten operaattori, näemme, että se toteuttaa kompositioehdon (1.87), on unitaarinen ja poikkeaa identiteettioperaattorista termillä $\mathcal{O}(dt)$.

Fysikaalinen sisältö operaattorille Ω saadaan, kun muistetaan, että klassisessa mekaniikassa Hamilton generoi aikakehityksen. Määritelmästä (1.90) näemme, että operaattorin Ω dimensio on frekvenssi, joten se on kerrottava jollakin vakiolla ennenkuin voimme samaistaa sen ja Hamiltonin operaattorin H :

$$H = \hbar\Omega, \quad (1.91)$$

eli

$$\mathcal{U}(t_0 + dt, t_0) = 1 - \frac{iH dt}{\hbar}. \quad (1.92)$$

Tässä esiintyvän kertoimen $\hbar$ ei välttämättä tarvitsisi olla sama kuin translaatioiden yhteydessä esitelty kerroin $\hbar$. Osoittautuu kuitenkin, että päätyäksemme klassisella rajalla Newtonin liikeyhtälöihin, täytyy molempien kertoimien olla samat.

Voimme nyt johtaa aikakehitysoperaattorille differentiaaliyhtälön. Soveltamalla kompositio-ominaisuutta (1.87) saamme

$$\mathcal{U}(t + dt, t_0) = \mathcal{U}(t + dt, t)\mathcal{U}(t, t_0) = \left(1 - \frac{iH dt}{\hbar}\right) \mathcal{U}(t, t_0), \quad (1.93)$$

missä aikaerotuksen $t - t_0$ ei tarvitse olla infinitesimaalinen. Tämä on kirjoitettavissa muotoon

$$\mathcal{U}(t + dt, t_0) - \mathcal{U}(t, t_0) = -i \left(\frac{H}{\hbar}\right) dt \mathcal{U}(t, t_0), \quad (1.94)$$

josta saadaan kehittämällä vasen puoli Taylorin sarjaksi

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{U}(t, t_0) = H \mathcal{U}(t, t_0). \quad (1.95)$$

Tämä on *aikakehitysoperaattorin Schrödingerin yhtälö*. Kaikki, jolla on jotakin tekemistä ajan kulumisen kanssa, seuraa tästä yhtälöstä.

Kertomalla yhtälön (1.95) molemmat puolet tilavektorilla $|\alpha, t_0\rangle$ saamme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{U}(t, t_0) |\alpha, t_0\rangle = H \mathcal{U}(t, t_0) |\alpha, t_0\rangle. \quad (1.96)$$

Koska tila $|\alpha, t_0\rangle$ on ajasta t riippumaton, voimme kirjoittaa tilavektoreiden Schrödingerin yhtälön muotoon

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle = H |\alpha, t_0; t\rangle. \quad (1.97)$$

Itseasiassa tilavektoreiden Schrödingerin yhtälö on useimmissa tapuksissa tarpeeton, sillä kaikki informaatio syteemin dynamiikasta sisältyy aikakehitysoperaattoriin $\mathcal{U}(t, t_0)$. Jos tunnemme tämän operaattorin ja tiedämme, miten operoida sillä tilavektoreihin, saamme syteemin tilan mielivaltaisella ajanhetkellä soveltamalla määritelmää (1.80). Ensimmäinen tehtävämme on siis etsiä yhtälön (1.95) formaalit ratkaisut. Tarkastelemme erikseen kolmea tapausta:

(i) **Hamiltonin operaattori ei riipu ajasta.** Esimerkiksi ajasta riippumattomassa magneettikentässä olevan spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasen Hamilton kuuluu tähän kategoriaan. Yhtälön (1.95) ratkaisu on

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{iH(t - t_0)}{\hbar} \right]. \quad (1.98)$$

Tämä voidaan osoittaa kehittämällä eksponenttifunktio sarjaksi ja derivoimalla termi termiltä ajan suhteen. Toinen mahdollinen tapa ratkaisuun (1.98) päätymiseksi on konstruoida äärellinen evoluutio infinitesimaalisista operaatioista:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{(iH/\hbar)(t - t_0)}{N} \right]^N = \exp \left[-\frac{iH(t - t_0)}{\hbar} \right]. \quad (1.99)$$

(ii) **Hamiltonin operaattori H riippuu ajasta, mutta eri ajanhetkiin liittyvät operaattorit H kommutoivat keskenään.** Esimerkkinä olkoon jälleen spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkanen magneettikentässä, jonka voimakkuus tällä kertaa vaihtelee ajan funktiona suunnan kuitenkin säilyessä vakiona. Muodollinen ratkaisu yhtälölle (1.95) on nyt

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \exp \left[-\left(\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t dt' H(t') \right], \quad (1.100)$$

joka voidaan osoittaa oikeaksi jälleen kehittämällä eksponenttifunktio sarjaksi.

(iii) **Eri ajanhetkillä lasketut operaattorit H eivät kommutoi keskenään.** Esimerkiksi spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasen Hamilton magneettikentässä, jonka suunta muuttuu ajan kuluessa, on tällainen operaattori: H on verrannollinen termiin $\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$ ja jos nyt hetkellä $t = t_1$ magneettikenttä on x -akselin suuntainen ja hetkellä $t = t_2$ y -akselin suuntainen, on $H(t_1) \propto BS_x$ ja $H(t_2) \propto BS_y$, eli $[H(t_1), H(t_2)] \propto B^2[S_x, S_y] \neq 0$. Voidaan osoittaa, että Schrödingerin yhtälön muodollinen ratkaisu on nyt

$$\mathcal{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_1) H(t_2) \cdots H(t_n). \quad (1.101)$$

Tämä kehitemä tunnetaan *Dysonin sarjan* nimellä. Palaamme tähän tapaukseen myöhemmin n.s. vuorovaikutuskuvan yhteydessä. Siihen saakka oletamme, että Hamiltonin operaattori on ajasta riippumaton.

Nähdäksemme, mikä on aikakehitysoperaattorin efekti alkutilaan $|\alpha\rangle$, täytyy meidän tietää, miten $\mathcal{U}(t, t_0)$ vaikuttaa k.o. tilan kehitelmässä käytettyihin vektoreihin. Jos kehitämme tilan $|\alpha\rangle$ sellaisen operaattorin A ominaistilojen avulla, jolle on voimassa

$$[A, H] = 0, \quad (1.102)$$

on tarkastelu yksinkertaista. Nyt nimittäin operaattorin A ominaistilat $|a'\rangle$ ovat myös Hamiltonin H ominaistiloja, n.s. *energian ominaistiloja*. Kun merkitsemme vastaavia Hamiltonin ominaisarvoja symbolilla $E_{a'}$, niin

$$H|a'\rangle = E_{a'}|a'\rangle. \quad (1.103)$$

Aikakehitysoperaattori on nyt kirjoitettavissa näiden ominaistilojen avulla. Valitsemalla $t_0 = 0$ saadaan

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) &= \sum_{a'} \sum_{a''} |a''\rangle \langle a''| \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) |a'\rangle \langle a'| \\ &= \sum_{a'} |a'\rangle \exp\left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar}\right) \langle a'|. \end{aligned} \quad (1.104)$$

Käyttäen tätä muotoa aikakehitysoperaattorille voimme ratkaista jokaisen alkuarvoprobleeman, jos vain osaamme kehittää alkutilan joukon $\{|a'\rangle\}$ avulla. Jos esimerkiksi alkutila on kehitettävissä muodossa

$$|\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle, \quad (1.105)$$

saamme lausekkeen (1.104) avulla

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) |\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle \exp\left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar}\right). \quad (1.106)$$

Toisin sanoen kehityskertoimet muuttuvat ajan myötä kuten

$$c_{a'}(t = 0) \longrightarrow c_{a'}(t) = c_{a'}(t = 0) \exp\left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar}\right) \quad (1.107)$$

kertoimien itseisarvojen pysyessä muuttumattomina. Huomattakoon, että eri komponenttien suhteellinen vaihe muuttuu ajan kuluessa, koska komponenttien oskillaatiofrekvenssit poikkeavat toisistaan.

Erikoistapauksena tarkastelemme alkutilaa, joka koostuu yhdestä ainoasta energian ominaistilasta

$$|\alpha, t_0 = 0\rangle = |a'\rangle. \quad (1.108)$$

Jonakin myöhemmänä ajanhetkenä on tämä kehittynyt tilaksi

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = |a'\rangle \exp\left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar}\right). \quad (1.109)$$

Joten, jos systeemi alunperin on Hamiltonin H ja operaattorin A ominaistilassa, se myös ikuisesti pysyy siinä. Ainoastaan vaihekerroin $\exp(-iE_a t/\hbar)$ voi vaihdella. Tässä mielessä observaabelit, joita vastaavat operaattorit kommutoivat Hamiltonin operaattorin kanssa, ovat *liikevakioita*.

Kutsumme observaabeleita (tai operaattoreita), joita vastaavat operaattorit kommutoivat keskenään *yhteensopiviksi* (*compatible*). Kuten jo aikaisemmin mainittiin, on fysikaalisen probleeman tarkastelu monesti yhteensopivien observaabelien maksimaalisen suuren joukon etsintää. Jos operaattorit $A, B, C, \dots$ kuuluvat tähän joukkoon, t.s.

$$[A, B] = [B, C] = [A, C] = \dots = 0, \quad (1.110)$$

ja jos vielä

$$[A, H] = [B, H] = [C, H] = \dots = 0, \quad (1.111)$$

eli myös Hamilton on yhteensopiva muiden operaattoreiden kanssa, voidaan aikakehitysope-
raattori kirjoittaa muodossa

$$\exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) = \sum_{K'} |K'\rangle \exp\left(-\frac{iE_{K'}t}{\hbar}\right) \langle K'|. \quad (1.112)$$

Tässä K' on kollektiivinen indeksi:

$$A|K'\rangle = a'|K'\rangle, \quad B|K'\rangle = b'|K'\rangle, \quad C|K'\rangle = c'|K'\rangle, \quad \dots \quad (1.113)$$

Kvanttidynamiikka on siis täydellisesti ratkaistu (silloin kun H ei riipu ajasta), jos vain löydämme *yhteensopivien, myös Hamiltonin kanssa kommutoivien, operaattorien maksimaalisen joukon*.

Katsomme nyt miten operaattorin odotusarvo kehittyy ajan myötä. Oletetaan aluksi, että hetkellä $t = 0$ systeemi on Hamiltonin H kanssa kommutoivan operaattorin A ominaistilassa $|a'\rangle$. Operaattori B , jonka odotusarvosta olemme kiinnostuneita, ei välttämättä kommutoi A :n eikä H :n kanssa. Hetkellä t on systeemimme tilassa

$$|a', t_0 = 0; t\rangle = \mathcal{U}(t, 0)|a'\rangle. \quad (1.114)$$

Operaattorin B odotusarvolle $\langle B \rangle$ on tässä erikoistapauksessa voimassa

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= \langle a' | \mathcal{U}^\dagger(t, 0) B \mathcal{U}(t, 0) | a' \rangle \\ &= \langle a' | \exp\left(\frac{iE_{a'}t}{\hbar}\right) B \exp\left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar}\right) | a' \rangle \\ &= \langle a' | B | a' \rangle, \end{aligned} \quad (1.115)$$

eli odotusarvo *ei riipu ajasta*. Tästä syystä energian ominaistiloja kutsutaan yleensä *stationäärisiksi tiloiksi*.

Tilanne on mielenkiintoisempi, jos odotusarvo lasketaan energian ominaistilojen superpositiossa eli *ei-stationäärisessä tilassa*:

$$|\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle. \quad (1.116)$$

On helppo nähdä, että operaattorin B odotusarvo on nyt

$$\langle B \rangle = \sum_{a'} \sum_{a''} c_{a'}^* c_{a''} \langle a' | B | a'' \rangle \exp \left[-\frac{i(E_{a''} - E_{a'})t}{\hbar} \right]. \quad (1.117)$$

Tällä kertaa odotusarvo koostuu termeistä, jotka oskilloivat Bohrin frekvenssiehdon

$$\omega_{a''a'} = \frac{E_{a''} - E_{a'}}{\hbar} \quad (1.118)$$

määrittämällä taajuuksilla.

Sovellutuksena esitetyille formalismille tarkastelemme, miten spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkaset käyttäytyvät vakioisessa magneettikentässä. Kun oletamme näiden magneettisen momentin olevan $e\hbar/2m_e c$ (kuten elektroneilla), on Hamiltonin operaattori

$$H = - \left(\frac{e}{m_e c} \right) \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}. \quad (1.119)$$

Kun vielä valitaan $\mathbf{B} \parallel \hat{\mathbf{z}}$, on

$$H = - \left(\frac{eB}{m_e c} \right) S_z. \quad (1.120)$$

Operaattorit H ja S_z poikkeavat toisistaan ainoastaan vakiokertoimella, joten ne aivan ilmeisesti kommutoivat ja operaattorin S_z ominaistilat ovat samalla energian ominaistiloja, joiden energiat ovat

$$\begin{aligned} E_{\uparrow} &= -\frac{e\hbar B}{2m_e c} \quad \text{tilalle } |S_z; \uparrow\rangle \\ E_{\downarrow} &= +\frac{e\hbar B}{2m_e c} \quad \text{tilalle } |S_z; \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (1.121)$$

Määrittelemme *syklotronifrekvenssin* ω_c siten, että tilojen energioiden erotus on $\hbar\omega_c$:

$$\omega_c \equiv \frac{|e|B}{m_e c}. \quad (1.122)$$

Operaattori H on nyt kirjoitettavissa

$$H = \omega_c S_z, \quad (1.123)$$

jos oletamme, että $e < 0$.

Kaikki tieto systeemin evoluutiosta sisältyy operaattoriin

$$\mathcal{U}(t, 0) = \exp \left(-\frac{i\omega_c S_z t}{\hbar} \right). \quad (1.124)$$

Systeemin ollessa hetkellä $t = 0$ tilassa

$$|\alpha\rangle = c_{\uparrow} |S_z; \uparrow\rangle + c_{\downarrow} |S_z; \downarrow\rangle, \quad (1.125)$$

on helppo nähdä, että hetkellä t se on tilassa

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = c_{\uparrow} \exp \left(-\frac{i\omega_c t}{2} \right) |S_z; \uparrow\rangle + c_{\downarrow} \exp \left(+\frac{i\omega_c t}{2} \right) |S_z; \downarrow\rangle. \quad (1.126)$$

Jos nyt alkutilana on $|S_z; \uparrow\rangle$, mikä yhtälön (1.126) kannalta tarkoittaa, että

$$c_{\uparrow} = 1, \quad c_{\downarrow} = 0, \quad (1.127)$$

näemme että systeemi kaikkina aikoina on edelleen tässä tilassa. Tämä oli odotettavissakin, sillä kyseessä oli stationäärinen tila.

Oletetaan seuraavaksi, että systeemi on aluksi tilassa $|S_x; \uparrow\rangle$. Relaatio (1.27) antaa kertoimille arvot

$$c_{\uparrow} = c_{\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (1.128)$$

Todennäköisyyksille, että systeemi hetkellä t on operaattorin S_x ominaistiloissa, saamme

$$|\langle S_x; \uparrow | \alpha, t_0 = 0; t \rangle|^2 = \cos^2 \frac{\omega_c t}{2} \quad (1.129)$$

$$|\langle S_x; \downarrow | \alpha, t_0 = 0; t \rangle|^2 = \sin^2 \frac{\omega_c t}{2}. \quad (1.130)$$

Vaikka spin alkuaan olikin positiivisen x -akselin suuntainen, z -akselin suuntainen magneetikenttä saa spinin suunnan pyörimään. On olemassa äärellinen todennäköisyys löytää systeemi jonakin myöhempänä ajan hetkenä tilasta $|S_x; \downarrow\rangle$. Eri orientoitumissuuntia vastaavien todennäköisyyksien summa on 1.

On helppo nähdä, että operaattorin $\mathbf{S}$ komponenttien odotusarvoille on voimassa

$$\langle S_x \rangle = \left(\frac{\hbar}{2} \right) \cos \omega_c t \quad (1.131)$$

$$\langle S_y \rangle = \left(\frac{\hbar}{2} \right) \sin \omega_c t \quad (1.132)$$

$$\langle S_z \rangle = 0. \quad (1.133)$$

Fysikaalisesti tämä tarkoittaa, että spin *prekessoi* xy -tasossa.

Katsomme lopuksi, miten eri ajan hetkiin liittyvät systeemin tilavektorit korreloivat. Oletetaan, että fysikaalista systeemiä kuvaa hetkellä $t = 0$ alkutila $|\alpha\rangle$, joka ajan myötä kehittyy tilaksi $|\alpha, t_0 = 0; t\rangle$. Olemme kiinnostuneita siitä, miten samanlaisia nämä tilat ovat. Eräs kuvata kvantitatiivisesti samankaltaisuutta, on laskea tilojen välinen skalaaritulo, joka kertoo, miten paljon tilat ovat ”pällekkäin”. Määrittelemme *korrelaatioamplitudin* $C(t)$:

$$\begin{aligned} C(t) &= \langle \alpha | \alpha, t_0 = 0; t \rangle \\ &= \langle \alpha | \mathcal{U}(t, 0) | \alpha \rangle. \end{aligned} \quad (1.134)$$

Korrelaatioamplitudin itseisarvo ilmoittaa, miten paljon eri ajan hetkiin liittyvät systeemin tilat ”muistuttavat” toisiaan.

Jos erikoisesti alkutila on energian ominaistila $|a'\rangle$, on

$$C(t) = \exp \left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar} \right), \quad (1.135)$$

ja korrelaatioamplitudin itseisarvo on 1 kaikkina aikoina. Kun alkutila on superpositio energian ominaistiloista, saadaan korrelaatioamplitudiksi

$$C(t) = \sum_{a'} |c_{a'}|^2 \exp \left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar} \right). \quad (1.136)$$

Kohtalaisen suurilla t :n arvoilla summan termit oskilloivat nopeasti eri frekvensseillä, joten termit todennäköisesti kumoavat toisiaan. On siis odotettavissa, että korrelaatioamplitudi, joka hetkellä $t = 0$ on arvoltaan 1, itseisarvoltaan pienenee suhteellisen nopeasti ajan kasvaessa.

Voimme estimoida lausekkeen (1.136) arvoa konkreettisemmin, kun oletamme, että systeemin tilavektorit koostuvat niin monista, lähes samaenergisistä, energian ominaisvektoreista, että voimme ajatella niiden muodostavan melkein jatkumon. Silloin on sallittua korvata summaus integroinnilla:

$$\sum_{a'} \longrightarrow \int dE \rho(E), \quad c_{a'} \longrightarrow g(E) \Big|_{E \approx E_{a'}}, \quad (1.137)$$

missä $\rho(E)$ on energian ominaistilojen tiheys. Lauseke (1.136) voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$C(t) = \int dE |g(E)|^2 \rho(E) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \quad (1.138)$$

jonka on toteutettava normitusehto

$$\int dE |g(E)|^2 \rho(E) = 1. \quad (1.139)$$

Monissa realistisissa fysikaalisissa tapauksissa $|g(E)|^2 \rho(E)$ on keskittynyt jonkin pisteen $E = E_0$ pieneen ΔE -mittaiseen ympäristöön. Kirjoittamalla lauseke (1.138) muotoon

$$C(t) = \exp\left(-\frac{iE_0 t}{\hbar}\right) \int dE |g(E)|^2 \rho(E) \exp\left[-\frac{i(E - E_0)t}{\hbar}\right], \quad (1.140)$$

näemme, että t :n kasvaessa integrandi oskilloi hyvin nopeasti, ellei energiaväli $|E - E_0|$ ole pieni verrattuna suureeseen $\hbar/t$. Jos väli, jolle on voimassa $|E - E_0| \approx \hbar/t$, on paljon lyhyempi kuin ΔE —alue, jolta integraali saa kontribuutionsa—, häviää korrelaatioamplitudi lähes kokonaan. Karakteristinen aika, jonka kuluttua korrelaatioamplitudin itseisarvo poikkeaa huomattavasti alkuarvostaan 1, on

$$t \approx \frac{\hbar}{\Delta E}. \quad (1.141)$$

Vaikka tämä yhtälö on johdettu kvasi-jatkuvalla energiaspektrille, se pitää paikkansa myös kaksitilasysteemille, jota käytimme tarkastellessamme spinin prekessiota: alkutila $|S_x; \uparrow\rangle$ alkaa menettää identiteettiään ajan $\approx 1/\omega_c = \hbar/(E_\uparrow - E_\downarrow)$ kuluttua, kuten yhtälöstä (1.129) nähdään.

Yhteenvetona todettakoon, että evoluution seurauksena systeemin alkutilaa kuvaava tilavektori ei enää kertalukua $\hbar/\Delta E$ olevan ajan kuluttua kuvaa sitä. Tätä ominaisuutta kutsutaan usein *ajan ja energian epämääräisyysrelaatioksi*. Korostettakoon kuitenkin, että kyseinen epämääräisyysrelaatio on luonteeltaan aivan toisenlainen kuin esimerkiksi paikkaan ja impulssiin liittyvä epämääräisyysrelaatio, sillä aika ei ole kvanttimekaniikan observaabeli.

1.4 Kvanttistatistiikkaa

Formalismi, jota olemme tähän mennessä esitelleet, kykenee ennustamaan, millaisia mittaus-tuloksia on odotettavissa *tilastollisesta joukosta* (*ensamble*) identtisesti preparoituja systee-mejä, joista jokaista esittää sama tilavektori $|\alpha\rangle$. Esimerkiksi Stern-Gerlachin kokeesta SG $\hat{z}$ lähtevän ylemmän suihkun jokaista atomia esittää tilavektori $|S_z; \uparrow\rangle$.

Kun hopea-atomit Stern-Gerlachin kokeessa lähtevät uunista, niiden spin on ennen koetta SG $\hat{z}$ täysin stokastisesti orientoitunut. Tätä tulevaa suihkua ei voida kuvata tilavektorilla

$$|\alpha\rangle = c_\uparrow |S_z; \uparrow\rangle + c_\downarrow |S_z; \downarrow\rangle, \quad (1.142)$$

sillä tämä esittää atomia, jonka spin on orientoitunut määrättyyn suuntaan: napakulma β ja atsimuuttikulma α ovat määrättävissä yhtälöstä

$$\frac{c_\uparrow}{c_\downarrow} = \frac{\cos(\beta/2)}{e^{i\alpha} \sin(\beta/2)}. \quad (1.143)$$

Uunista lähtevien atomien spineistä vain häviävän pienellä murto-osalla on tämä suunta. Jokaista atomia toki esittää tila (1.142), mutta kertoimet $c_\uparrow$ ja $c_\downarrow$ vaihtelevat atomista toiseen.

Voidaksemme kuvata joukkoa, jonka jäsenillä on erilaiset tilavektorit, otamme käyt-töön *osamiehityksen* (*fractional population*) käsitteen. Täysin satunnaisesti orientoituneiden hopea-atomien joukkoa voidaan esimerkiksi karakterisoida sanomalla, että 50% atomeista on spin orientoitunut positiivisen z -akselin suuntaan ja 50% atomeista negatiivisen z -akselin suuntaan. Sanomme, että spin-ylös-tilojen ja spin-alas-tilojen (osa)miehitykset, $w_\uparrow$ ja $w_\downarrow$, ovat

$$w_\uparrow = 0.5, \quad w_\downarrow = 0.5. \quad (1.144)$$

Koska atomeilla ei ole mitään etuoikeutettua suuntaa, voidaan aivan yhtä hyvin ajatella tämän joukon olevan 50-50-seos tiloista $|S_x; \uparrow\rangle$ ja $|S_x; \downarrow\rangle$.

On tärkeää huomata, että esiteltyt kertoimet $w_\uparrow$ ja $w_\downarrow$ ovat *reaalilukuja*. Ne eivät sisällä mitään informaatiota spin-ylös- ja spin-alas-tilojen välisestä vaihe-erosta. Tällaista joukkoa on tapana kutsua *epäkoherentiksi* (*incoherent*) sekoitukseksi. Vastakohtana on koherentti lineaarinen superpositio, esimerkiksi

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) |S_z; \uparrow\rangle + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) |S_z; \downarrow\rangle, \quad (1.145)$$

joka esittää xy -tasoon suuntautunutta spiniä ja jossa kertoimien vaiheilla on oleellinen mer-kitys: spin on positiivisen x -akselin suuntainen. Yleisesti ottaen ei myöskään kertoimia $w_\uparrow$ ja $w_\downarrow$ pidä sekoittaa kertoimiin $|c_\uparrow|^2$ ja $|c_\downarrow|^2$.

Suoraan uunista lähtevien atomien suihku on esimerkki *täysin satunnaisesta joukosta* (*completely random ensamble*); suihkun sanotaan olevan *polarisoitumaton*, koska mikään suunta ei ole muita suuntia etuoikeutetummassa asemassa. Toisaalta suihku, joka on käynyt läpi selektiivisen Stern-Gerlachin kokeen, on esimerkki *puhtaasta joukosta* (*pure ensamble*); suihku on *polarisoitunut*, koska jokaista atomia esittää sama määrättyä spinin suuntaa ku-vaava tilavektori. Kun täysin polarisoitumattoman suihkun annetaan kulkea kokeen SG $\hat{n}$ läpi, jakaantuu se aina intensiteetiltään kahteen yhtä voimakkaaseen suihkuun riippumatta

magneettikentän suunnasta $\hat{n}$. Polarisoitunut suihku jakaantuu myös kokeessa $\boxed{\text{SG}\hat{n}}$ kahden komponenttiin, mutta näiden intensiteetit ovat verrannollisia lukuihin $\cos^2(\beta/2)$ ja $\sin^2(\beta/2)$ polarisaatiosuunnan ja magneettikentän $B\hat{n}$ välisen kulman ollessa β .

Ääritapausten, täysin satunnaisten ja puhtaan joukon, välillä olevia joukkoja sanotaan *sekoitejoukoiksi* (*mixed ensamble*). Sekoitejoukossa tiettyä osaa —esim. 70%— jäsenistä karakterisoi tilavektori $|\alpha\rangle$ ja loppuja —30%— toinen tilavektori $|\beta\rangle$. Suihkun sanotaan olevan nyt *osittain polarisoitunut* (*partially polarized*). Huomattakoon, että tilojen $|\alpha\rangle$ ja $|\beta\rangle$ ei tarvitse olla keskenään ortogonaalisia: suihkua voidaan karakterisoida esim. sanomalla että 70%:lla atomeista spin on positiivisen z -akselin suuntaan ja 30%:lla negatiivisen x -akselin suuntaan.

Yleistäen kuvaamme sekoitejoukkoa ilmoittamalla tilojen $|\alpha_i\rangle$ osamiehitykset w_i , jotka toteuttavat normitusehdon

$$\sum_i w_i = 1. \quad (1.146)$$

Kuten jo mainittiin, tilojen $|\alpha_i\rangle$ ei tarvitse olla keskenään ortogonaalisia ja kaiken lisäksi niitten lukumäärä voi olla suurempi kuin vastaavan vektoriavaruuden dimensio. Voisimme esimerkiksi luonnehtia spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasten joukkoa sanomalla, että 40%:lla hiukkasista on spin positiivisen z -akselin suuntaan, 30%:lla positiivisen x -akselin suuntaan ja lopuilla 30%:lla negatiivisen y -akselin suuntaan.

Oletetaan nyt, että haluamme mitata sekoitejoukossa jotakin suuretta, jota vastaa Hermiten operaattori A . Mittauksen keskiarvon antaa *joukkokeskiarvo* (*ensamble average*)

$$\begin{aligned} [A] &\equiv \sum_i w_i \langle \alpha_i | A | \alpha_i \rangle \\ &= \sum_i \sum_{a'} w_i |\langle a' | \alpha_i \rangle|^2 a', \end{aligned} \quad (1.147)$$

missä $|a'\rangle$ on operaattorin A ominaistila. Voimme kirjoittaa joukkokeskiarvon mielivaltaisten kantavektoreiden $\{|b'\rangle\}$ avulla muotoon

$$[A] = \sum_{b'} \sum_{b''} \left(\sum_i w_i \langle b'' | \alpha_i \rangle \langle \alpha_i | b' \rangle \right) \langle b' | A | b'' \rangle. \quad (1.148)$$

Määrittelemme nyt *tiheysoperaattorin* ρ seuraavasti:

$$\rho \equiv \sum_i w_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|. \quad (1.149)$$

Tiheysoperaattorin esitystä

$$\langle b'' | \rho | b' \rangle = \sum_i w_i \langle b'' | \alpha_i \rangle \langle \alpha_i | b' \rangle \quad (1.150)$$

jossakin kannassa $\{|b'\rangle\}$ sanotaan *tiheysmatriisiksi*. Tiheysoperaattori sisältää kaiken sen fysikaalisesti merkityksellisen tiedon, joka joukosta on mahdollista saada. Tiheysmatriisin avulla on joukkokeskiarvo (1.148) kirjoitettavissa muotoon

$$\begin{aligned} [A] &= \sum_{b'} \sum_{b''} \langle b'' | \rho | b' \rangle \langle b' | A | b'' \rangle \\ &= \text{tr}(\rho A). \end{aligned} \quad (1.151)$$

Jäljen ollessa esityksestä riippumaton voidaan $\text{tr}(\rho A)$ laskea kannassa, jossa se on helpointa.

Tiheysoperaattorilla on kaksi huomionarvoista ominaisuutta: ensiksi se on hermiittinen ja toiseksi se toteuttaa normitusehdon:

$$\text{tr}\rho = 1. \quad (1.152)$$

Puhtaalle joukolle, joka saadaan erikoistapauksena sekoitejoukosta asettamalla jokin osamiehityksistä $w_n = 1$ muiden tilojen ollessa miehittämättömiä ($w_i = 0$, $i \neq n$), on lisäksi voimassa

$$\text{tr}(\rho^2) = 1. \quad (1.153)$$

Tarkastelemme nyt, miten tiheysoperaattori muuttuu ajan myötä. Oletamme, että joukkoa ei häiritä, jolloin osamiehitykset w_i ovat vakioita. Ainoastaan tilavektorit $|\alpha_i\rangle$ muuttuvat ja muutosta

$$|\alpha_i\rangle \text{ hetkellä } t_0 \longrightarrow |\alpha_i, t_0; t\rangle \quad (1.154)$$

kuvaava tilavektoreiden Schrödingerin yhtälö (1.97). Derivoimalla tiheysoperaattoria hetkellä t esittävä yhtälö

$$\rho(t) = \sum_i w_i |\alpha_i, t_0; t\rangle \langle \alpha_i, t_0; t| \quad (1.155)$$

ajan suhteen, saamme tiheysoperaattorille liikeyhtälön

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H]. \quad (1.156)$$

Tämä muistuttaa suuresti Heisenbergin liikeyhtälöä, mutta merkki on väärä. Se ei kuitenkaan ole huolestuttavaa, sillä ρ ei ole observaabeli.

Edellä esitetty formalismi on yleistettävissä jatkumoon. Voimme kirjoittaa esimerkiksi paikan ominaisvektoreiden avulla

$$[A] = \int d^3x' \int d^3x'' \langle \mathbf{x}'' | \rho | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | A | \mathbf{x}'' \rangle. \quad (1.157)$$

Tiheysmatriisi on muuttujien $\mathbf{x}'$ ja $\mathbf{x}''$ funktio:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}'' | \rho | \mathbf{x}' \rangle &= \langle \mathbf{x}'' | \left(\sum_i w_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| \right) | \mathbf{x}' \rangle \\ &= \sum_i w_i \psi_i(\mathbf{x}'') \psi_i^*(\mathbf{x}'), \end{aligned} \quad (1.158)$$

missä ψ_i on tilaan $|\alpha_i\rangle$ liittyvä aaltofunktio. Huomattakoon, että diagonaalelementit ovat todennäköisyystiheyksien painotettuja summia.

Määrittelemme nyt suureen σ :

$$\sigma = -\text{tr}(\rho \ln \rho). \quad (1.159)$$

On osoitettavissa, että täysin satunnaiselle joukolle on $\sigma = \ln N$, missä N on systeemin vapausasteiden —mahdollisten riippumattomien tilojen— lukumäärä, ja puhtaalle joukolle

$\sigma = 0$. Voimme siis päätellä, että σ on joukon epäjärjestyksen mitta. Määrittelemme joukon *entropian* S , siten että se on suoraan verrannollinen suureeseen σ

$$S = k\sigma \quad (1.160)$$

verrannollisuuskertoimen k ollessa Boltzmannin vakion.

Joukon ollessa termodynaamisessa tasapainossa tiheysoperaattori ilmeisestikin pysyy vakiona, t.s.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (1.161)$$

Liikkeyhtälö (1.156) kertoo nyt, että Hamiltonilla H ja tiheysoperaattorilla ρ on yhteiset ominaisvektorit. Voimme siis esittää operaattorin ρ diagonaalisen matriisina energian ominaistilojen muodostamassa kannassa. Määräämme nyt matriisielementit ρ_{kk} maksimoimalla suureen σ , sillä tiedämme, että luonto aina pyrkii tilaan, jossa entropialla on suurin arvonsa. Maksimoinnissa on kuitenkin otettava huomioon kaksi ehtoa: (i) joukon jäsenillä on tietty keskimääräinen energia, n.s. sisäinen energia $U = [H]$ ja (ii) normitusehdon (1.152) täytyy toteutua. Vaadimme siis, että

$$\delta\sigma = -\sum_k \delta\rho_{kk}(\ln\rho_{kk} + 1) = 0 \quad (1.162)$$

ehdoilla

$$\delta[H] = \delta(\text{tr}(\rho H)) = \sum_k \delta\rho_{kk}E_k = 0 \quad (1.163)$$

ja

$$\delta(\text{tr}\rho) = \sum_k \delta\rho_{kk} = 0. \quad (1.164)$$

Lagrangen kertoimia käyttäen saamme ehdon

$$\sum_k \delta\rho_{kk}[(\ln\rho_{kk} + 1) + \beta E_k + \gamma] = 0, \quad (1.165)$$

joka toteutuu vain jos

$$\rho_{kk} = \exp(-\beta E_k - \gamma - 1). \quad (1.166)$$

Normitusehdon (1.152) avulla voidaan vakio γ eliminoida jolloin saamme

$$\rho_{kk} = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_l e^{-\beta E_l}}. \quad (1.167)$$

Statistisessa mekaniikassa joukkoa, jonka tiheysmatriisin elementit ovat muotoa (1.167), kutsutaan *kanoniseksi joukoksi*. Suure β on yhdistettävissä lämpötilaan T :

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (1.168)$$

Lausekkeen (1.167) nimittäjä

$$Z = \sum_k e^{-\beta E_k} \quad (1.169)$$

on tunnistettavissa statistisen mekaniikan partitiofunktioksi. Se voidaan kirjoittaa myös muotoon

$$Z = \text{tr} \left(e^{-\beta H} \right), \quad (1.170)$$

jolloin tiheysoperaattori on

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}. \quad (1.171)$$

Kaikki fysikaalisesti relevantti tieto sisältyy tähän yhtälöön. Minkä tahansa observaabelin A joukkokeskiarvo voidaan välittömästi laskea yhtälöstä

$$\begin{aligned} [A] &= \frac{\text{tr} \left(e^{-\beta H} A \right)}{Z} \\ &= \frac{\left[\sum_k^N \langle A \rangle_k e^{-\beta E_k} \right]}{\sum_k^N e^{-\beta E_k}}, \end{aligned} \quad (1.172)$$

missä symbolilla $\langle A \rangle_k$ tarkoitetaan operaattorin A odotusarvoa energiaa E_k vastaavassa energian ominaistilassa. Erikoisesti sisäiseksi energiaksi U hiukkasta kohti saadaan

$$\begin{aligned} U &= \frac{\left[\sum_k^N E_k e^{-\beta E_k} \right]}{\sum_k^N e^{-\beta E_k}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z). \end{aligned} \quad (1.173)$$

Esimerkkinä tarkastelemme jälleen uniformisessa z -akselin suuntaisessa magneettikentässä olevaa spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasten kanonista joukkoa. Hamiltonin operaattori on ennestään tuttu (1.123). Koska H ja S_z kommutoivat, on tiheysmatriisi diagonaalinen kannassa $\{|S_z; \uparrow\rangle, |S_z; \downarrow\rangle\}$, ja voimme kirjoittaa

$$\rho \mapsto \frac{\begin{pmatrix} e^{-\beta \hbar \omega_c/2} & 0 \\ 0 & e^{\beta \hbar \omega_c/2} \end{pmatrix}}{Z} \quad (1.174)$$

partitiofunktion ollessa

$$Z = e^{-\beta \hbar \omega_c/2} + e^{\beta \hbar \omega_c/2}. \quad (1.175)$$

Tiheysmatriisin (1.174) avulla voimme nyt laskea joukkokeskiarvot

$$[S_x] = [S_y] = 0, \quad [S_z] = -\left(\frac{\hbar}{2}\right) \tanh\left(\frac{\beta \hbar \omega_c}{2}\right). \quad (1.176)$$

Luku 2

Impulssimomentti

2.1 $O(3)$ ja rotaatio-operaattorit

Jokainen ortogonaalinen 3×3 -matriisi R voidaan tulkita tavallisen kolmiulotteisen Euklidisen avaruuden $\mathcal{R}^3$ rotaatioksi ja kääntäen: jokainen kolmiulotteisen Euklidisen avaruuden rotaatio on kuvattavissa 3×3 -ortogonaalisella matriisilla. Voimme karakterisoida rotaatioita esimerkiksi ilmoittamalla sen yksikkövektorin $\hat{n}$ napa- ja atsimuuttikulmat, jonka ympäri systeemiä kierretään, sekä itse kierron määrän ϕ . Ekvivalentisti sama rotaatio voidaan spesifioida antamalla vektorin $\hat{n}\phi$ karteesiset komponentit. Joka tapauksessa näemme, että tarvitsemme kolme reaalilukua tietyn rotaation kuvaamiseksi.

Toinen tapa kiertoon liittyvien parametrien lukumäärän selvittämiseksi on laskea, kuinka monta vapaata muuttujaa on mielivaltaisessa ortogonaalisessa 3×3 -matriisissa. Reaalisessa 3×3 -matriisissa R on 9 alkia. Ortogonaalisuusehto

$$RR^T = 1 \quad (2.1)$$

vastaa 6 riippumatonta yhtälöä, sillä matriisi RR^T on symmetrinen, joten sen 9 alkista vain 6 on vapaata. Kaiken kaikkiaan jäljelle jää siis $9 - 6 = 3$ vapaata parametria.

Huomattakoon, että tarkastelemme tässä *aktiivisia rotaatioita*, s.o. kierrämme itse systeemiä kiertokulman ilmoittaman määrän vastapäivään koordinaatiston pysyessä paikallaan. Toinen tapa käsitellä kiertoja on antaa systeemin pysyä paikallaan ja kiertää koordinaatistoa, jolloin puhutaan *passiivisista rotaatioista*. Kirjallisuutta lukiessa on syytä tarkastaa, onko kyseessä aktiivinen vai passiivinen rotaatio.

On helppo nähdä, että 3×3 -ortogonaalimatriisit —siis myös $\mathcal{R}^3$ -avaruuden rotaatiot— muodostavat matriisien kertolaskun suhteen ryhmän:

(i) Jos R_1 ja R_2 ovat ortogonaalimatriiseja, niin myös $R_1 R_2$ on ortogonaalinen, sillä

$$(R_1 R_2)(R_1 R_2)^T = R_1 R_2 R_2^T R_1^T = 1.$$

(ii) Tulo on assosiatiivinen:

$$R_1(R_2 R_3) = (R_1 R_2) R_3$$

- (iii) Yksikkömatriisi 1 (ei rotaatiota) on ortogonaalinen.
- (iv) Jos matriisi R on ortogonaalinen, niin myös käänteismatriisi R^{-1} (vastakkaissuuntainen rotaatio) on ortogonaalinen, sillä

$$R^{-1}(R^{-1})^T = R^{-1}(R^T)^T = R^{-1}R = 1$$

Tämä ryhmä tunnetaan nimellä $O(3)$, missä O tarkoittaa ortogonaalista ja 3 avaruuden dimensiota.

Jos teemme peräkkäin useita kiertoja, riippuu lopputulos kiertojen suoritusjärjestyksestä eli rotaatiot eivät kommutoi. Vain yhteisen akselin ympäri tehdyille kierroille on järjestys yhdentekevää. Kierrot $—O(3)—$ muodostavat *ei-Abelisen* ryhmän. Katsomme nyt kvantitatiivisesti, millä tavoin rotaatiot koordinaattiakselien ympäri eivät kommutoi. On helppo nähdä, että matriisi

$$R_z(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

vastaa kiertoa kulman ϕ verran z -akselin ympäri. Infinitesimaalista kiertoa kulman ϵ verran z -akselin ympäri kuvaa siis matriisi

$$R_z(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & -\epsilon & 0 \\ \epsilon & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

kun jätämme pois termit, jotka ovat korkeampaa kertalukua kuin ϵ^2 . Vastaavasti saamme infinitesimaalisille rotaatioille x - ja y -akselien ympäri:

$$R_x(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & -\epsilon \\ 0 & \epsilon & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

ja

$$R_y(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & 0 & \epsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ -\epsilon & 0 & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Pudottamalla jälleen termit, jotka ovat korkeampaa kertalukua kuin ϵ^2 , saamme nyt matriisien $R_x(\epsilon)$ ja $R_y(\epsilon)$ kommutaattoriksi

$$\begin{aligned} R_x(\epsilon)R_y(\epsilon) - R_y(\epsilon)R_x(\epsilon) &= \begin{pmatrix} 0 & -\epsilon^2 & 0 \\ \epsilon^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= R_z(\epsilon^2) - 1. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Tähän mennessä emme ole käyttäneet rotaatioiden tarkastelussa kvanttimekaniikan käsitteitä. Ortogonaalinen matriisimme R operoi tavallisiin $\mathcal{R}^3$ -avaruuden kolmikomponenttiin pystyvektoreihin. Koska kierrot vaikuttavat fysikaalisiin systeemeihin, aivan ilmeisesti niitä kuvaavat tilavektorit muuntuvat kierroissa. Assosioimme jokaista rotaatiota R kohti tilavektoriavaruuden operaattorin $\mathcal{D}(R)$:

$$|\alpha\rangle_R = \mathcal{D}(R)|\alpha\rangle, \quad (2.7)$$

missä $|\alpha\rangle_R$ ja $|\alpha\rangle$ ovat rotatoidun ja alkuperäisen systeemin tilat. Menettelemme täsmälleen samoin kuin translaatio- ja aikakehitysoperaattoreiden tapauksessa. Tarkastelemme infinitesimaalisia rotaatiota akselin $\hat{n}$ ympäri. Vaadimme, että vastaava operaattori

$$\mathcal{D}(\hat{n}, d\phi) = 1 - i \left(\frac{\mathbf{J} \cdot \hat{n}}{\hbar} \right) d\phi \quad (2.8)$$

on unitaarinen, toteuttaa dekompositio-ominaisuuden ja on identiteettioperaattori kun $d\phi \rightarrow 0$. Jälleen nämä ehdot toteutuvat, kun $\mathbf{J}$ on Hermiten operaattori. Tällä kertaa otamme yhtälöt (2.7) ja (2.8) yhdessä Hermitisyysominaisuuden

$$\mathbf{J}^\dagger = \mathbf{J} \quad (2.9)$$

kanssa impulssimomenttioperaattorin $\mathbf{J}$ *määritelmäksi*. Olemme ennakoineet tämän asettamalla operaattorin $\mathbf{J}$ dimension oikeaksi lausekkeessa (2.8). Äärellinen rotaatio saadaan jälleen tekemällä peräkkäin infinitesimaalisia rotaatioita:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\hat{n}\phi) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - i \left(\frac{\mathbf{J} \cdot \hat{n}}{\hbar} \right) \left(\frac{\phi}{N} \right) \right]^N \\ &= \exp \left(- \frac{i \mathbf{J} \cdot \hat{n} \phi}{\hbar} \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$= 1 - i \frac{\mathbf{J} \cdot \hat{n} \phi}{\hbar} - \frac{(\mathbf{J} \cdot \hat{n})^2 \phi^2}{2\hbar^2} + \dots \quad (2.11)$$

Saadaksemme enemmän fysikaalista sisältöä rotaatiooperaattoreille vaadimme, että niiden on noudatettava samoja ryhmäominaisuuksia kuin alkuperäisten rotaatioiden. Ennen kaikkea ne ovat kommutoimatta täsmälleen samoin kuin vastaavat rotaatiot:

$$\mathcal{D}_x(\epsilon)\mathcal{D}_y(\epsilon) - \mathcal{D}_y(\epsilon)\mathcal{D}_x(\epsilon) = \mathcal{D}_z(\epsilon^2) - 1, \quad (2.12)$$

missä olemme operaattorin alaindeksinä ilmoittaneet rotaatiakselin. Sijoittamalla tähän Taylorin sarjan (2.11) kertalukuun ϵ^2 saakka saamme

$$\begin{aligned} &\left(1 - \frac{iJ_x\epsilon}{\hbar} - \frac{J_x^2\epsilon^2}{2\hbar^2} \right) \left(1 - \frac{iJ_y\epsilon}{\hbar} - \frac{J_y^2\epsilon^2}{2\hbar^2} \right) \\ &\quad - \left(1 - \frac{iJ_y\epsilon}{\hbar} - \frac{J_y^2\epsilon^2}{2\hbar^2} \right) \left(1 - \frac{iJ_x\epsilon}{\hbar} - \frac{J_x^2\epsilon^2}{2\hbar^2} \right) \\ &= 1 - \frac{J_z\epsilon^2}{\hbar} - 1. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Kertalukua ϵ olevat termit supistuvat tässä yhtälössä, ja asettamalla termin ϵ^2 kertoimet molemmiin puolin yhtälöä yhtäsuuriksi näemme, että operaattorin $\mathbf{J}$ komponenttien on toteutettava

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z. \quad (2.14)$$

Vastaavasti voimme johtaa kommutaatio­säännöt muillekin komponenteille, jolloin saamme

$$[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k. \quad (2.15)$$

Näitä relaatioita nimitetään *impulssimomentin peruskommutaatio­säännöiksi*. Kaikki, mitä impulssimomentista voidaan koskaan sanoa, seuraa näistä säännöistä.

Huomattakoon, että määritellesämme impulssimomentin ja johtaessamme kommutaatio­relaatioita (2.15) emme missään vaiheessa ole turvautuneet rataimpulssimomentin lausekkeeseen $\mathbf{x} \times \mathbf{p}$, sillä emme ole halunneet sitoa impulssimomenttia paikka- ja impulssiavaruuden observaabeleihin. Tämä on tärkeää siksi, että formalisimme tulisi soveltua myös spin-impulssimomenttiin, jolla ei ole mitään tekemistä operaattoreiden p_i ja x_i kanssa.

Koska olemme lähestyneet impulssimomenttia melko abstraktilla tavalla, on syytä tarkistaa, että määrittelemämme impulssimomentti on fysikaalisesti mielekäs. Teemme tämän tarkastelemalla odotusarvoa $\langle \mathbf{J} \rangle$, jonka odottaisimme käyttäytyvän rotaatioissa kuten tavalisen $\mathcal{R}^3$ -avaruuden vektorin. Katsomme erikoisesti, miten suure $\langle J_x \rangle$ muuntuu rotaatiossa $\mathcal{D}_z(\phi)$, t.s. millainen on muunnos

$$\langle J_x \rangle \equiv \langle \alpha | J_x | \alpha \rangle \longrightarrow {}_R \langle \alpha | J_x | \alpha \rangle_R = \langle \alpha | \mathcal{D}_z^\dagger(\phi) J_x \mathcal{D}_z(\phi) | \alpha \rangle. \quad (2.16)$$

Meidän on siis laskettava

$$\mathcal{D}_z^\dagger(\phi) J_x \mathcal{D}_z(\phi) = \exp\left(\frac{iJ_z\phi}{\hbar}\right) J_x \exp\left(-\frac{iJ_z\phi}{\hbar}\right). \quad (2.17)$$

Soveltamalla *Baker-Hausdorffin lemmaa*

$$\begin{aligned} e^{iG\lambda} A e^{-iG\lambda} &= A + i\lambda[G, A] + \left(\frac{i^2\lambda^2}{2!}\right) [G, [G, A]] + \dots \\ &\quad + \left(\frac{i^n\lambda^n}{n!}\right) [G, [G, [G, \dots [G, A]]] \dots] + \dots \end{aligned} \quad (2.18)$$

missä G on Hermiten operaattori ja λ reaalityyppinen luku, voimme kehittää lausekkeen (2.17) muotoon

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{iJ_z\phi}{\hbar}\right) J_x \exp\left(-\frac{iJ_z\phi}{\hbar}\right) &= J_x + \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right) \underbrace{[J_z, J_x]}_{i\hbar J_y} \\ &\quad + \left(\frac{1}{2!}\right) \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^2 \underbrace{[J_z, [J_z, J_x]]}_{i\hbar^2 J_x} + \left(\frac{1}{3!}\right) \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^3 \underbrace{\left[J_z, [J_z, [J_z, J_x]]\right]}_{i\hbar^3 J_y} + \dots \\ &= J_x \left[1 - \frac{\phi^2}{2!} + \dots\right] - J_y \left[\phi - \frac{\phi^3}{3!} + \dots\right] \\ &= J_x \cos \phi - J_y \sin \phi. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Ottamalla nyt odotusarvon tilassa $|\alpha\rangle$ saamme

$$\langle J_x \rangle \longrightarrow {}_R\langle \alpha | J_x | \alpha \rangle_R = \langle J_x \rangle \cos \phi - \langle J_y \rangle \sin \phi. \quad (2.20)$$

Vastaavasti voimme johtaa operaattorin $\mathbf{J}$ muiden komponenttien odotusarvoille muunnokset rotaatiossa $\mathcal{D}_z(\phi)$:

$$\langle J_y \rangle \longrightarrow \langle J_y \rangle \cos \phi + \langle J_x \rangle \sin \phi \quad (2.21)$$

ja

$$\langle J_z \rangle \longrightarrow \langle J_z \rangle. \quad (2.22)$$

Tarkastelemalla rotaatioita muiden akselien ympäri saamme transformaatiokaavan:

$$\langle J_k \rangle \longrightarrow \sum_l R_{kl} \langle J_l \rangle, \quad (2.23)$$

missä R_{kl} ovat rotaatiota vastaavan 3×3 -ortogonaalimatriisin elementit. Näemme siis, että $\langle \mathbf{J} \rangle$ käyttäytyy todellakin kierroissa kuten tavallinen vektori.

Totesimme aikaisemmin, että kiertojen spesifioimiseksi tarvitaan kolme reaalityyppiä. Näinä olemme käyttäneet kiertoakselin suuntakulmia ja kiertokulmaa. On olemassa myös toinen kanonisoitunut parametrijoukko. Käyttäen hyväksi kiertojen ryhmäominaisuutta voidaan mielivaltaisesti ilmoittaa kolmen *Eulerin kulman*, α , β ja γ , avulla:

α Kierretään systeemiä kulman α verran vastapäivään z -akselin ympäri. Ajattelemme, että myös systeemiin on kiinnitetty koordinaatisto, joka alunperin yhtyy tavalliseen koordinaatistoon. Tässä rotaatiossa systeemikoordinaatiston y -akseli kiertyy uuteen asentoon y' .

β Kierretään systeemiä kulman β verran vastapäivään y' -akselin ympäri. Systeemikoordinaatiston z -akseli kiertyy nyt uuteen asentoon z' .

γ Kierretään systeemiä kulman γ verran vastapäivään z' -akselin ympäri.

Ortogonaalimatriisien avulla nämä kolme operaatiota ovat kirjoitettavissa muodossa

$$R(\alpha, \beta, \gamma) \equiv R_{z'}(\gamma) R_{y'}(\beta) R_z(\alpha). \quad (2.24)$$

Johtuen viittauksista kierrettyihin koordinaattiakseleihin ei rotaatioiden esitys tässä muodossa ole kovin käyttökelpoinen. Onneksi voimme esittää systeemikoordinaatiston akselien ympäri tehdyt rotaatiot kiertoina kiinteän koordinaatiston akselien ympäri. Näemme nimittäin, että saamme aikaiseksi kierron $R_{y'}(\beta)$, kun ensin kierrämme systeemin —ja samalla systeimin y -akselin— takaisin alkuasemaansa, kierrämme sitten systeemiä kulman β verran y -akselin ympäri ja lopuksi kierrämme systeemiä z -akselin ympäri kulman α verran, eli

$$R_{y'}(\beta) = R_z(\alpha) R_y(\beta) R_z^{-1}(\alpha). \quad (2.25)$$

Vastaavasti voimme kirjoittaa, että

$$R_{z'}(\gamma) = R_{y'}(\beta) R_z(\gamma) R_{y'}^{-1}(\beta). \quad (2.26)$$

Sijoittamalla lausekkeet (2.25) ja (2.26) määritelmään (2.24) ja käyttäen hyväksi sitä tosiasiaa, että saman akselin ympäri tehdyt rotaatiot kommutoivat, saamme käyttökelpoisen esityksen rotaatioille:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma). \quad (2.27)$$

Rotaatio-operaattorit noudattavat määritelmänsä mukaan samoja ryhmäominaisuuksia kuin rotaatiomatriisit, joten myös ne ovat parametrisoitavissa Eulerin kulmien avulla:

$$\mathcal{D}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathcal{D}_z(\alpha)\mathcal{D}_y(\beta)\mathcal{D}_z(\gamma). \quad (2.28)$$

2.2 Spinorit ja SU(2)

Pienin avaruuden dimensio, jossa impulssimomentin kommutaatio säännöt (2.15) ovat realisoitavissa, on $N = 2$. Operaattorin S_z ominaistilat $|S_z; \uparrow\rangle$ ja $|S_z; \downarrow\rangle$ virittävät kaksiulotteisen avaruuden. On helppo nähdä, että tässä avaruudessa operoivat spinoperaattorit

$$\begin{aligned} S_x &= \left(\frac{\hbar}{2}\right) \{(|S_z; \uparrow\rangle\langle S_z; \downarrow| + |S_z; \downarrow\rangle\langle S_z; \uparrow|)\} \\ S_y &= \left(\frac{i\hbar}{2}\right) \{-(|S_z; \uparrow\rangle\langle S_z; \downarrow|) + (|S_z; \downarrow\rangle\langle S_z; \uparrow|)\} \\ S_z &= \left(\frac{\hbar}{2}\right) \{(|S_z; \uparrow\rangle\langle S_z; \uparrow| - |S_z; \downarrow\rangle\langle S_z; \downarrow|)\} \end{aligned} \quad (2.29)$$

toteuttavat nämä kommutaatiorelaatiot. On kokeellinen tosiasia, että on olemassa hiukkasia, joiden sisäinen impulssimomentti on $\frac{1}{2}$, joten luonto on ilmeisesti päättänyt realisoida impulssimomentin myös alimmassa mahdollisessa dimensiossa.

Tarkastellaan nyt rotaatioita z -akselin ympäri. Spinavaruudessa operoiva rotaatio-operaattori on

$$\mathcal{D}_z(\phi) = \exp\left(-\frac{iS_z\phi}{\hbar}\right), \quad (2.30)$$

kuten yhtälöstä (2.10) nähdään. Kehittämällä tila $|\alpha\rangle$ muotoon

$$|\alpha\rangle = |S_z; \uparrow\rangle\langle S_z; \uparrow|\alpha\rangle + |S_z; \downarrow\rangle\langle S_z; \downarrow|\alpha\rangle, \quad (2.31)$$

näemme, että se transformoituu rotaatioissa yhtälön

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_z(\phi)|\alpha\rangle &= \exp\left(-\frac{iS_z\phi}{\hbar}\right)|\alpha\rangle \\ &= e^{-i\phi/2}|S_z; \uparrow\rangle\langle S_z; \uparrow|\alpha\rangle + e^{i\phi/2}|S_z; \downarrow\rangle\langle S_z; \downarrow|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

mukaisesti. Erikoistapauksena saamme

$$\mathcal{D}_z(2\pi)|\alpha\rangle = -|\alpha\rangle. \quad (2.33)$$

Tämä on oikeastaan melkoinen yllätys, sillä olettaisimme systeemin päätyvän alkuperäiseen tilaansa täyden 2π -kierron jälkeen. Itse asiassa miinus-merkki yhtälössä (2.33) on välillisesti havaittavissa neutronien interferenssikokeissa.

Tarkastelemme nyt spinin prekessiota uudesta näkökulmasta. Muistamme —yhtälö (1.123)—, että uniformisessa z -akselin suuntaisessa magneettikentässä liikkuvien elektronien Hamiltonin operaattori voitiin kirjoittaa muotoon

$$H = \omega_c S_z. \quad (2.34)$$

Tähän liittyvä aikakehitysoperaattori oli (1.124)

$$\mathcal{U}(t, 0) = \exp \left(-\frac{i S_z \omega_c t}{\hbar} \right). \quad (2.35)$$

Vertaamalla tätä lausekkeeseen (2.30) näemme, että aikakehitysoperaattori on täsmälleen sama kuin rotaatio-operaattori $\mathcal{D}_z(\omega_c t)$. Tämä selittää sen, miksi Hamilton (2.34) saa elektronin spinin pyörimään. Voimme myös välittömästi lukea yhtälöistä (2.20–2.22), miten spinin odotusarvot muuttuvat ajan funktiona:

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle_t &= \langle S_x \rangle_{t=0} \cos \omega_c t - \langle S_y \rangle_{t=0} \sin \omega_c t \\ \langle S_y \rangle_t &= \langle S_y \rangle_{t=0} \cos \omega_c t + \langle S_x \rangle_{t=0} \sin \omega_c t \\ \langle S_z \rangle_t &= \langle S_z \rangle_{t=0}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Ajan $t = 2\pi/\omega_c$ kuluttua spin palaa alkuperäiseen suuntaansa. Toisaalta tilavektori itse palautuu ennalleen vasta ajan $t = 4\pi/\omega_c$ kuluttua.

Tarkastelemme nyt spin-operaattoreiden ja -tilavektorien matriisiesitystä. Olemme jo todenneet, että kannassa $\{|S_z; \uparrow\rangle, |S_z; \downarrow\rangle\}$ saamme esitykset

$$\begin{aligned} |S_z; \uparrow\rangle &\mapsto \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \chi_\uparrow & |S_z; \downarrow\rangle &\mapsto \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv \chi_\downarrow \\ \langle S_z; \uparrow| &\mapsto (1, 0) \equiv \chi_\uparrow^\dagger & \langle S_z; \downarrow| &\mapsto (0, 1) \equiv \chi_\downarrow^\dagger, \end{aligned} \quad (2.37)$$

jolloin mielivaltainen tilavektori on esitettävissä kaksikomponenttisena vektorina

$$|\alpha\rangle \mapsto \begin{pmatrix} \langle S_z; \uparrow | \alpha \rangle \\ \langle S_z; \downarrow | \alpha \rangle \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

$$\langle \alpha | \mapsto (\langle \alpha | S_z; \uparrow \rangle, \langle \alpha | S_z; \downarrow \rangle). \quad (2.39)$$

Pystyvektoria (2.38) kutsutaan *kaksikomponenttiseksi spinoriksi* ja se kirjoitetaan usein muotoon

$$\chi = \begin{pmatrix} \langle S_z; \uparrow | \alpha \rangle \\ \langle S_z; \downarrow | \alpha \rangle \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

Määrittelemme *Paulin spin-matriiseina* tunnetut matriisit σ_k siten, että

$$(S_k)_{ij} \equiv \left(\frac{\hbar}{2} \right) (\sigma_k)_{ij}, \quad (2.41)$$

missä $(S_k)_{ij}$ ovat operaattorin S_k kannassa $\{|S_z; \uparrow\rangle, |S_z; \downarrow\rangle\}$ esitetyn matriisin elementit. Eksplisiittisesti saamme:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

Spinmatriisit noudattavat algebraa

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij} \quad (2.43)$$

ja

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k. \quad (2.44)$$

Niiden muita ominaisuuksia ovat mm.

$$\sigma_i^\dagger = \sigma_i, \quad (2.45)$$

$$\det(\sigma_i) = -1, \quad (2.46)$$

$$\text{tr}(\sigma_i) = 0. \quad (2.47)$$

Voimme laskea kolmikomponenttisen vektorin $\mathbf{a}$ ja operaattorin $\boldsymbol{\sigma}$ skalaaritulon

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a} &\equiv \sum_k a_k \sigma_k \\ &= \begin{pmatrix} +a_3 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & -a_3 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Mille tahansa kolmikomponenttisille vektoreille $\mathbf{a}$ ja $\mathbf{b}$ on voimassa

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}), \quad (2.49)$$

josta erikoistapauksena saamme reaaliselle vektorille $\mathbf{a}$

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})^2 = |\mathbf{a}|^2. \quad (2.50)$$

Voimme nyt konstruoida rotaatio-operaattorille eksplisiittisen 2×2 -matriisiesityksen:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\hat{\mathbf{n}}, \phi) &= \exp\left(-\frac{i\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right) \mapsto \exp\left(-\frac{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{2}\right) = \\ &= \mathbf{1} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - i\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) = \\ &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - in_z \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & (-in_x - n_y) \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \\ (-in_x + n_y) \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) + in_z \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Spinorit käyttäytyvät rotaatioissa kuten

$$\chi \longrightarrow \exp\left(-\frac{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{2}\right) \chi. \quad (2.52)$$

Vektorinotaatiosta huolimatta matriisit σ_k eivät muunnu rotaatiossa. Sen sijaan suure $\chi^\dagger \boldsymbol{\sigma} \chi$ käyttäytyy kuten vektori:

$$\chi^\dagger \sigma_k \chi \longrightarrow \sum_l R_{kl} \chi^\dagger \sigma_l \chi. \quad (2.53)$$

Aikaisemmin totesimme, että 2π -rotaatioissa tilavektori vaihtaa merkkiään. 2×2 -analogia yhtälölle (2.33) on

$$\exp\left(-\frac{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{2}\right)\Big|_{\phi=2\pi} = -1, \quad \text{mille tahansa } \hat{\mathbf{n}}. \quad (2.54)$$

Rotatoimalla spinoria $\chi_{\uparrow}$ voimme eksplisiittisen esityksen (2.51) avulla konstruoida matriisin $\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}$ ominaisspinorin χ :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}\chi = \chi, \quad (2.55)$$

kun

$$\chi = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) e^{-i\alpha/2} \\ \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) e^{i\alpha/2} \end{pmatrix}. \quad (2.56)$$

Tämä on kaksikomponenttinen esitys tilavektorille $|\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}; \uparrow\rangle$, joka toteuttaa

$$\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}|\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}; \uparrow\rangle = \left(\frac{\hbar}{2}\right)|\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}; \uparrow\rangle. \quad (2.57)$$

Eulerin kulmien avulla ilmaistulle rotaatio-operaattorille (2.28) saamme 2×2 -esityksen

$$\mathcal{D}(\alpha, \beta, \gamma) \mapsto \mathcal{D}^{(\frac{1}{2})}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) & -e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) \\ e^{i(\alpha-\gamma)/2} \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) & e^{i(\alpha+\gamma)/2} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \end{pmatrix}, \quad (2.58)$$

missä symbolin $\mathcal{D}$ yläindeksi ilmoittaa, että kyseessä on matriisiesitys ja että nyt erikoisesti on kyseessä n.s. $j = \frac{1}{2}$ redusoitumaton esitys.

Edellisessä kappaleessa näimme, että 3×3 -ortogonaalimatriisit kuvaavat kiertoja. Tässä kappaleessa olemme oppineet toisenkin tavan kiertojen esittämiseen: 2×2 -matriisit (2.51) operoimassa 2-komponenttisiin spinoreihin. Aivan samoin kuin ortogonaalimatriisit muodostavat ryhmän, täytyy myös matriisien (2.51) kiertojen esityksinä muodostaa ryhmä. Dimension lisäksi voimme karakterioida näitä matriiseja kahdella ominaisuudella:

(i) Aivan ilmeisesti matriisit (2.51) ovat unitaarisia, joten ne säilyttävät spinorien normin,

$$|c_{\uparrow}|^2 + |c_{\downarrow}|^2 = 1$$

on invariantti.

(ii) Matriisien (2.51) determinantti on 1, eli ne ovat unimodulaarisia, kuten kohta näemme.

Mielivaltainen unitaarinen unimodulaarinen 2×2 -matriisi U on kirjoitettavissa muotoon

$$U(a, b) = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \quad (2.59)$$

missä a ja b ovat kompleksilukuja, jotka toteuttavat unimodulaarisuusehdon

$$|a|^2 + |b|^2 = 1. \quad (2.60)$$

Huomattakoon, että matriisissa (2.59) on jälleen kolme vapaata reaalista parametriä. Matriisit (2.59) ovat unitaarisia, sillä

$$U(a, b)^\dagger U(a, b) = \begin{pmatrix} a^* & -b \\ b^* & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} = 1. \quad (2.61)$$

Sen, että unitaariset unimodulaariset matriisit muodostavat ryhmän, voimme todeta suoraan kertomalla:

$$U(a_1, b_1)U(a_2, b_2) = U(a_1a_2 - b_1b_2^*, a_1b_2 + a_2^*b_1), \quad (2.62)$$

ja

$$|a_1a_2 - b_1b_2^*|^2 + |a_1b_2 + a_2^*b_1|^2 = 1. \quad (2.63)$$

Lisäksi unitaarisen unimodulaarisen matriisin käänteismatriisi on unitaarinen unimodulaarinen, sillä

$$U^{-1}(a, b) = U(a^*, -b). \quad (2.64)$$

Tämä ryhmä tunnetaan nimellä $SU(2)$, missä S tulee sanasta 'special' ja U sanasta 'unitaarinen' luvun 2 tarkoittaessa matriisien dimensiota.

Spin- $\frac{1}{2}$ -systeemien rotaatioita esittävät matriisit (2.51) muodostavat ryhmän $SU(2)$, kuten voimme todeta identifioimalla matriisin (2.59) elementit:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(a) &= \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) & \operatorname{Im}(a) &= -n_z \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \\ \operatorname{Re}(b) &= -n_y \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & \operatorname{Im}(b) &= -n_x \sin\left(\frac{\phi}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.65)$$

Kompleksiluvut a ja b tunnetaan *Cayley-Kleinin parametreinä*.

Koska molemmat ryhmät, $O(3)$ ja $SU(2)$, kuvaavat rotaatioita, tuntuisi houkuttelevalta samaistaa ne, t.s. sanoa, että ne ovat isomorfiset. Näin ei kuitenkaan voida tehdä, sillä esimerkiksi sekä 2π - että 4π -kiertoja vastaa ryhmässä $O(3)$ yksikkömatriisi, kun taas ryhmässä $SU(2)$ edellistä esittää $-1 \times$ yksikkömatriisi ja jälkimmäistä yksikkömatriisi. Yleisesti ottaen sekä matriisia $U(a, b)$ ja matriisia $U(-a, -b)$ vastaa *yksi* ryhmän $O(3)$ matriisi. Kuvaus ryhmästä $SU(2)$ ryhmään $O(3)$ on kaksi yhteen. Toisaalta ryhmät ovat kuitenkin lokaalisti isomorfisia. Eulerin kulmien avulla ilmaistuna tämä tarkoittaa sitä, että on olemassa pisteen (α, β, γ) ympäristö, jossa olevat $SU(2)$:n alkiot kuvautuvat bijektiivisesti $O(3)$:n alkioiksi.

2.3 Impulssimomenttialgebraa

Kuten jo aikaisemmin todettiin, kaikki impulssimomenttiin liittyvä seuraa kommutaatio-säännöistä (2.15). Näemme näistä, että operaattori

$$\mathbf{J}^2 = J_x J_x + J_y J_y + J_z J_z \quad (2.66)$$

kommutoi operaattorien J_x , J_y ja J_z kanssa. Voimme siis konstruoida tilavektorin, joka on yhtäaikaan sekä operaattorin $\mathbf{J}^2$ että jonkin komponentin J_i ominaistila. Täksi komponentiksi on tapana valita J_z .

Karakterisoimme yhteistä ominaistilaa kokonaisimpulssimomentilla $j\hbar$, jossa j voi saada kokonais- tai puolikaslukuarvoja

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots, \quad (2.67)$$

sekä sen z -komponentilla $m\hbar$, jossa kvanttiluvun m mahdolliset arvot ovat

$$m = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (2.68)$$

Merkitsemme tätä tilaa symbolilla $|j, m\rangle$. Se toteuttaa ominaisarvoyhtälöt

$$\mathbf{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle \quad (2.69)$$

$$J_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle. \quad (2.70)$$

Osoittautuu hyödylliseksi määritellä nosto- ja laskuoperaattorit, J_+ ja J_- :

$$J_{\pm} \equiv J_x \pm iJ_y. \quad (2.71)$$

Nämä toteuttavat kommutaatio säännöt:

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad (2.72)$$

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm\hbar J_{\pm} \quad (2.73)$$

$$[\mathbf{J}^2, J_{\pm}] = 0. \quad (2.74)$$

Nimensä mukaisesti ne joko nostavat tai laskevat impulssimomentin z -komponentin arvoa:

$$J_+|j, m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)\hbar}|j, m+1\rangle \quad (2.75)$$

$$J_-|j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)\hbar}|j, m-1\rangle. \quad (2.76)$$

Kun oletamme tilat $|j, m\rangle$ normitetuiksi, saamme operaattoreiden $\mathbf{J}^2$, J_z ja $J_{\pm}$ matriisielementeiksi

$$\langle j', m' | \mathbf{J}^2 | j, m \rangle = j(j+1)\hbar^2 \delta_{j'j} \delta_{m'm} \quad (2.77)$$

$$\langle j', m' | J_z | j, m \rangle = m\hbar \delta_{j'j} \delta_{m'm} \quad (2.78)$$

$$\langle j', m' | J_{\pm} | j, m \rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)\hbar} \delta_{j'j} \delta_{m', m \pm 1}. \quad (2.79)$$

Kannassa $\{|j, m\rangle\}$ esitettyjä rotaatio-operaattoreita

$$\mathcal{D}_m^{(j)}(R) = \langle j, m' | \exp\left(-\frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right) | j, m \rangle \quad (2.80)$$

kutsutaan *Wignerin funktioiksi*. Huomattakoon, että ei ole tarpeen tarkastella operaattorin $\mathcal{D}(R)$ matriisielementtejä eri j -arvoihin liittyvien tilojen välillä, sillä

$$[\mathbf{J}^2, \mathcal{D}(R)] = [\mathbf{J}^2, \exp\left(-\frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right)] = 0, \quad (2.81)$$

joten $\mathcal{D}(R)$ ei muuta operaattorin $\mathbf{J}^2$ ominaistilaa. Matriisi, jonka elementit ovat $\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R)$, on rotaatio-operaattorin $\mathcal{D}(R)$ $(2j+1)$ -ulotteinen redusoitumaton esitys. Näillä matriiseilla on ryhmäominaisuudet:

$$\mathcal{D}_{m''m}^{(j)}(R_1 R_2) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m''m'}^{(j)}(R_1) \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R_2), \quad (2.82)$$

missä $R_1 R_2$ on rotaatioiden R_1 ja R_2 kombinoitu rotaatio, ja

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R^{-1}) = \mathcal{D}_{mm'}^{(j)*}(R). \quad (2.83)$$

Tilavektorit $|j, m\rangle$ muuntuvat rotaatioissa, kuten

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(R)|j, m\rangle &= \sum_{m'} |j, m'\rangle \langle j, m' | \mathcal{D}(R) | j, m \rangle \\ &= \sum_{m'} |j, m'\rangle \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R). \end{aligned} \quad (2.84)$$

Matriisielementit (2.80) on tapana parametrisoida Eulerin kulmia käyttäen, jolloin

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R) &= \langle j, m' | \exp\left(-\frac{iJ_z\alpha}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{iJ_y\beta}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{iJ_z\gamma}{\hbar}\right) | j, m \rangle \\ &= e^{-i(m'\alpha+m\gamma)} d_{m'm}^{(j)}(\beta), \end{aligned} \quad (2.85)$$

missä olemme määritelleet matriisin $d^{(j)}(\beta)$ siten, että

$$d_{m'm}^{(j)}(\beta) \equiv \langle j, m' | \exp\left(-\frac{iJ_y\beta}{\hbar}\right) | j, m \rangle. \quad (2.86)$$

Matriisielementit $d_{m'm}^{(j)}$ voidaan laskea *Wignerin kaavasta*

$$\begin{aligned} d_{m'm}^{(j)}(\beta) &= \sum_k (-1)^{k-m+m'} \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!}}{j+m-k)!k!(j-k-m')!(k-m+m')!} \\ &\quad \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2j-2k+m-m'} \times \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2k-m+m'}, \end{aligned} \quad (2.87)$$

missä summaukset ulotetaan niiden k -arvojen yli, joilla nimittäjässä olevat kertomat ovat olemassa.

Rataimpulssimomentti

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} \quad (2.88)$$

toteuttaa tunnetusti peruskommutaatio säännöt (2.15)

$$[L_i, L_j] = i\epsilon_{ijk}\hbar L_k. \quad (2.89)$$

Parametrisoimalla paikan ominaistila pallokoordinaattien avulla, s.o.

$$|\mathbf{x}'\rangle = |r, \theta, \phi\rangle \quad (2.90)$$

voimme laskea matriisielementit

$$\langle \mathbf{x}' | L_z | \alpha \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \quad (2.91)$$

$$\langle \mathbf{x}' | L_x | \alpha \rangle = -i\hbar \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \quad (2.92)$$

$$\langle \mathbf{x}' | L_y | \alpha \rangle = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \quad (2.93)$$

$$\langle \mathbf{x}' | L_{\pm} | \alpha \rangle = -i\hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm i \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \quad (2.94)$$

$$\langle \mathbf{x}' | \mathbf{L}^2 | \alpha \rangle = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle. \quad (2.95)$$

Merkitsemme operaattorien $\mathbf{L}^2$ ja L_z yhteistä ominaistilaa ket-vektorilla $|l, m\rangle$, t.s.

$$L_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle \quad (2.96)$$

ja

$$\mathbf{L}^2 |l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m\rangle, \quad (2.97)$$

missä l samoin kuin m voivat olla vain kokonaislukuja. Tilavektorit $|\hat{\mathbf{n}}\rangle$ muodostavat täydellisen kannan pallon pinnalla, eli

$$\int d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}} |\hat{\mathbf{n}}\rangle \langle \hat{\mathbf{n}}| = 1. \quad (2.98)$$

Määrittelemme palloharmoniset funktiot $Y_l^m(\theta, \phi)$ siten, että ne ovat ominaistilojen $|l, m\rangle$ projektioita pallon pinnalla:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\hat{\mathbf{n}}) = \langle \hat{\mathbf{n}} | l, m \rangle. \quad (2.99)$$

Ottamalla skalaaritulo vektorin $\langle \hat{\mathbf{n}} |$ kanssa ominaisarvoyhtälöiden (2.96) ja (2.97) molemmiin puolin sekä huomioimalla matriisielementit (2.91) ja (2.95) saamme pallofunktioille tutut differentiaaliyhtälöt:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.100)$$

ja

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + l(l+1) \right] Y_l^m(\theta, \phi) = 0. \quad (2.101)$$

Tässä olemme käyttäneet hyväksi sitä, että paikan ominaistila voidaan kirjoittaa muotoon

$$|\mathbf{x}'\rangle = |r\rangle |\hat{\mathbf{n}}\rangle. \quad (2.102)$$

Katsomme seuraavaksi, mikä yhteys on pallofunktioilla ja rotaatiomatriiseilla $\mathcal{D}^{(l)}$. Etsimme ensiksi rotaatio-operaattorin, joka kiertää tilan $|\hat{\mathbf{z}}\rangle$ tilaksi $|\hat{\mathbf{n}}\rangle$:

$$|\hat{\mathbf{n}}\rangle = \mathcal{D}(R) |\hat{\mathbf{z}}\rangle. \quad (2.103)$$

Tämä saadaan aikaiseksi, kun kierrämme systeemiä ensin y -akselin ympäri kulman θ verran ja sitten z -akselin ympäri kulman ϕ verran. Eulerin kulmien avulla etsitty rotaatio-operaattori on siis

$$\mathcal{D}(R) = \mathcal{D}(\alpha = \phi, \beta = \theta, \gamma = 0). \quad (2.104)$$

Kehittämällä tila $|\hat{\mathbf{z}}\rangle$ kannassa $\{|l, m\rangle\}$ saamme yhtälöstä (2.103)

$$|\hat{\mathbf{n}}\rangle = \sum_l \sum_m \mathcal{D}(R) |l, m\rangle, \langle l, m | \hat{\mathbf{z}}\rangle \quad (2.105)$$

josta projisioimalla päädyimme lausekkeeseen

$$\langle l, m | \hat{\mathbf{n}}\rangle = \sum_m \mathcal{D}_{m' m}^{(l)}(\alpha = \phi, \beta = \theta, \gamma = 0) \langle l, m' | \hat{\mathbf{z}}\rangle. \quad (2.106)$$

Skalaaritulo $\langle l, m | \hat{\mathbf{z}}\rangle$ on $Y_l^{m*}(\theta = 0, \phi \text{ määräämätön})$. Tämän tiedetään olevan

$$Y_l^{m*}(0, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} \delta_{m0}. \quad (2.107)$$

Voimme siis kirjoittaa yhtälön (2.106) muotoon

$$Y_l^{m*}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha = \phi, \beta = \theta, \gamma = 0) \quad (2.108)$$

tai kääntäen

$$\mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma = 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_l^{m*}(\theta, \phi) \Big|_{\theta=\beta, \phi=\alpha}. \quad (2.109)$$

Tärkeänä erikoistapauksena tästä saamme:

$$d_{00}^{(l)}(\beta) \Big|_{\beta=\theta} = P_l(\cos \theta). \quad (2.110)$$

Tarkastellaan nyt kahta impulssimomenttia, $\mathbf{J}_1$ ja $\mathbf{J}_2$, jotka operoivat eri aliavaruuksissa; esimerkiksi kahden eri hiukkasen impulssimomentit tai saman hiukkasen rata- ja spin-impulssimomentit. Kummankin operaattorin komponentit toteuttavat tavalliset kommutaatiolaitteet (2.15):

$$[J_{1i}, J_{1j}] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_{1k} \quad (2.111)$$

ja

$$[J_{2i}, J_{2j}] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_{2k}. \quad (2.112)$$

Kuitenkin

$$[J_{1i}, J_{2j}] = 0, \quad (2.113)$$

sillä operaattoreiden määrittelyavaruudet ovat erillisiä. Infinitesimaalinen rotaatio-operaattori, joka vaikuttaa sekä aliavaruuteen 1 että aliavaruuteen 2, voidaan kirjoittaa muotoon

$$\left(1 - \frac{i\mathbf{J}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}} \delta\phi}{\hbar}\right) \otimes \left(1 - \frac{i\mathbf{J}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}} \delta\phi}{\hbar}\right) = 1 - \frac{i(\mathbf{J}_1 \otimes 1 + 1 \otimes \mathbf{J}_2) \cdot \hat{\mathbf{n}} \delta\phi}{\hbar}. \quad (2.114)$$

Kokonaisimpulssimomentin $\mathbf{J}$ määritelmä on

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 \otimes 1 + 1 \otimes \mathbf{J}_2, \quad (2.115)$$

mistä on tapana jättää merkitsemättä aliavaruuksien identiteettioperaattorit, s.o.

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2. \quad (2.116)$$

Rotaation (2.114) äärellinen versio on

$$\mathcal{D}_1(R) \otimes \mathcal{D}_2(R) = \exp\left(-\frac{\mathbf{J}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right) \otimes \exp\left(-\frac{\mathbf{J}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right). \quad (2.117)$$

Kommutaatioäännöistä (2.111–2.113) on suoraan nähtävissä, että kokonaisimpulssimomentti $\mathbf{J}$ toteuttaa impulssimomentilta edellytettävät kommutaatiorelaatiot,

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k, \quad (2.118)$$

mikä puolestaan tarkoittaa, että kokonaisimpulssimomentti on impulssimomentti. Fysikaalisesti tämä on mielekästä, sillä operaattori $\mathbf{J}$ generoi koko systeemin rotaatiot. Kaikki, mitä olemme edellä oppineet impulssimomentista —operaattoreiden $\mathbf{J}^2$ ja J_z spektri, nosto- ja laskuoperaattorit, . . . —, pitää siis paikkansa myös operaattorille $\mathbf{J}$.

On kaksi mahdollista tapaa valita koko systeemiin liittyvän avaruuden kantavektorit:

(i) Operaattoreiden $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, J_{1z} ja J_{2z} yhtäaikainen ominaistila. Tämä on mahdollista, sillä aivan ilmeisesti nämä operaattorit kommutoivat keskenään. Kyseinen tila on aliavaruuksien vastaavien tilojen suora tulo, joka on tapana kirjoittaa lyhyemmin muotoon

$$|j_1j_2; m_1m_2\rangle \equiv |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle. \quad (2.119)$$

Toisinaan, kun kvanttiluvut j_1 ja j_2 on kiinnitetty ja niiden arvot ilmenevät asiayhteydestä, lyhennetään merkintää entisestään:

$$|m_1m_2\rangle = |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad j_1 \text{ ja } j_2 \text{ kiinnitettyjä.} \quad (2.120)$$

Tilavektoreiden (2.119) merkinnässä käytetyt kvanttiluvut saadaan ominaisarvoyhtälöistä

$$\mathbf{J}_1^2|j_1j_2; m_1m_2\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (2.121)$$

$$J_{1z}|j_1j_2; m_1m_2\rangle = m_1\hbar|j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (2.122)$$

$$\mathbf{J}_2^2|j_1j_2; m_1m_2\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (2.123)$$

$$J_{2z}|j_1j_2; m_1m_2\rangle = m_2\hbar|j_1j_2; m_1m_2\rangle. \quad (2.124)$$

(ii) Operaattoreiden $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$ ja J_z yhtäaikainen ominaistila. On helppo nähdä, että nämä operaattorit kommutoivat keskenään, joten niiden yhteinen ominaistila on olemassa. Kyseistä tilaa merkitään symbolilla $|j_1j_2; jm\rangle$ tai lyhyesti $|jm\rangle$ silloin, kun asiayhteydestä on selvää, mitkä ovat kvanttilukujen j_1 ja j_2 arvot. Nämä tilavektorit toteuttavat ominaisarvoyhtälöt

$$\mathbf{J}_1^2|j_1j_2; jm\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1j_2; jm\rangle \quad (2.125)$$

$$\mathbf{J}_2^2|j_1j_2; jm\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1j_2; jm\rangle \quad (2.126)$$

$$\mathbf{J}^2|j_1j_2; jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|j_1j_2; jm\rangle \quad (2.127)$$

$$J_z|j_1j_2; jm\rangle = m\hbar|j_1j_2; jm\rangle. \quad (2.128)$$

Koska

$$[\mathbf{J}^2, J_{1z}] \neq 0, \quad [\mathbf{J}^2, J_{2z}] \neq 0, \quad (2.129)$$

emme voi lisätä operaattoria $\mathbf{J}^2$ vaihtoehtoon (i) operaattorijoukkoon emmekä operaattoreita J_{1z} tai J_{2z} vaihtoehtoon (ii) joukkoon. Molemmat operaattorijoukkomme ovat siis maksimaalisia ja molemmat tilavektori-joukot muodostavat saman avaruuden täydellisen ortonormaalisen kannan.

Kannasta (i) kantaan (ii) päästään unitaarisella muunnoksella

$$|j_1 j_2; j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle, \quad (2.130)$$

missä olemme käyttäneet identiteettioperaattoria

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2| = 1 \quad (2.131)$$

sellaisessa aliavaruudessa, missä kvanttiluvuilla j_1 ja j_2 on kiinteät arvot. Unitarisen muunnosmatriisin elementit $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle$ tunnetaan Clebsch-Gordanin kertoimien nimellä.

Koska $J_z = J_{1z} + J_{2z}$, toteuttavat Clebsch-Gordanin kertoimet ehdon

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle = 0, \text{ jos } m \neq m_1 + m_2. \quad (2.132)$$

Edelleen voidaan näyttää, että kertoimet ovat nolasta poikkeavia vain, kun

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2. \quad (2.133)$$

Kertoimien vaihe voidaan valita siten, että ne ovat kaikki reaalisia. Kannan $\{|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\}$ ortonormaalisuudesta seuraa silloin, että Clebsch-Gordanin kertoimien muodostama matriisi on ortogonaalinen:

$$\sum_j \sum_m \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; j m\rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \quad (2.134)$$

Samoin kanta $\{|j_1 j_2; j m\rangle\}$ on ortonormaali, joten on myös voimassa

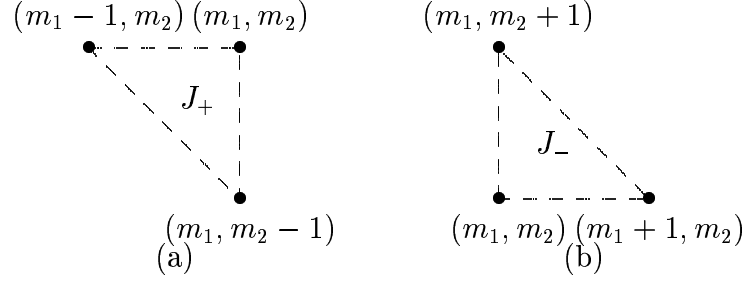
$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j' m'\rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (2.135)$$

Asettamalla $j' = j$ ja $m' = m = m_1 + m_2$ saamme tästä erikoistapauksena tilavektorin $|j_1 j_2; j m\rangle$ normitusehdon

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} |\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle|^2 = 1. \quad (2.136)$$

Kun kvanttiluvut j_1 , j_2 ja j ovat kiinnitettyjä, vallitsee eri kvanttilukujen m_1 ja m_2 arvoihin liittyvien kertoimien välillä rekursiorelaatio. Operoimalla nosto- ja laskuoperaattorilla tilaan $|j_1 j_2; j m\rangle$,

$$J_{\pm} |j_1 j_2; j m\rangle = (J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle, \quad (2.137)$$



Kuva 2.1 Clebsch-Gordanin kertoimien palautuskaava $m_1 m_2$ -tasossa

saamme

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j_1 j_2; j, m \pm 1\rangle \\
 &= \sum_{m'_1} \sum_{m'_2} \left(\sqrt{(j_1 \mp m'_1)(j_1 \pm m'_1 + 1)} |j_1 j_2; m'_1 \pm 1, m'_2\rangle \right. \\
 & \quad \left. + \sqrt{(j_2 \pm m'_2)(j_2 \pm m'_2 + 1)} |j_1 j_2; m'_1, m'_2 \pm 1\rangle \right) \\
 & \quad \times \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; j m \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.138}$$

Ottamalla nyt skalaaritulo molemmin puolin tilavektorin $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 |$ kanssa saamme palautuskaavat

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j, m \pm 1 \rangle \\
 &= \sqrt{(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)} \langle j_1 j_2; m_1 \mp 1, m_2 | j_1 j_2; j m \rangle \\
 & \quad + \sqrt{(j_2 \mp m_2 + 1)(j_2 \pm m_2)} \langle j_1 j_2; m_1, m_2 \mp 1 | j_1 j_2; j m \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.139}$$

Huomattakoon, että m ei ole vapaa parametri, vaan valintasäännön (2.132) mukaan

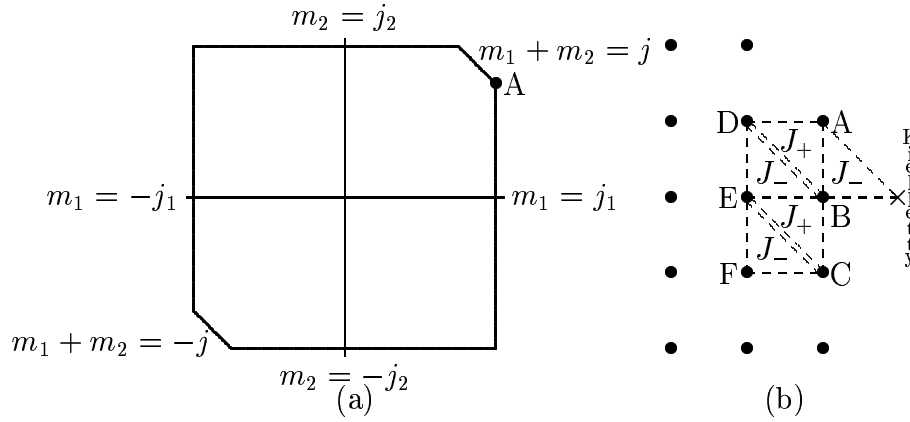
$$m_1 + m_2 = m \pm 1. \tag{2.140}$$

Kuva 2.1(a) esittää graafisesti J_+ -operaattoriin liittyvää rekursiota (ylempi merkki) $m_1 m_2$ -tasossa. Clebsch-Gordanin kerroin pisteessä (m_1, m_2) riippuu kertoimista pisteissä $(m_1 - 1, m_2)$ ja $(m_1, m_2 - 1)$. Vastaavasti kuvassa 2.1(b) nähdään J_- -operaattorin efekti (alempi merkki). Piste (m_1, m_2) riippuu nyt pisteistä $(m_1 + 1, m_2)$ ja $(m_1, m_2 + 1)$.

Palautuskaavat (2.139) ja normitusehto (2.136) määräävät Clebsch-Gordanin kertoimet melkein yksikäsitteisesti. Joidenkin kertoimien merkkejä ei voida palautuskaavoista päätellä. Näille merkeille on sovittu tietyt arvot. On m.m. sovittu, että operaattorin J_{1z} nollasta poikkeavat matriisielementit kannassa $\{|j_1 j_2; j m\rangle\}$ ovat positiivisia. Tästä on seurauksena esimerkiksi se, että kytkentäjärjestys on oleellinen: $|j_a j_b; j m\rangle$ on $\pm |j_b j_a; j m\rangle$.

Katsotaan nyt, miten palautuskaavoja käytetään. Kiinnitetään j_1 , j_2 ja j . Kvanttilukujen m_1 ja m_2 sallitut arvot ovat

$$|m_1| \leq j_1, \quad |m_2| \leq j_2, \quad |m_1 + m_2| \leq j. \tag{2.141}$$



Kuva 2.2 Palautuskaavojen käyttö Clebsch-Gordanin kertoimia laskettaessa.

Kuvassa 2.2(a) on piirretty tämä $m_1 m_2$ -tason sallittu alue. Lähdemme liikkeelle alueen symbolilla A merkitystä oikeasta yläkulmasta. Kuvassa 2.2(b) on esitetty suurennos kyseisen pisteen ympäristöstä. Sovellamme ensin J_- -rekursiota. Tämä vie meidät pisteeseen B ja pisteeseen $\times$, joka on sallitun alueen ulkopuolella eli siihen liittyvän kertoimen täytyy hävitä. Pisteessä B oleva kerroin riippuu siis ainoastaan pisteen A kertoimesta. Kun nyt sovellamme J_+ -rekursiota pisteisiin A ja B, saamme määräytyksi kertoimen pisteessä D. Rekursiolla J_- pääsemme pisteistä B ja D pisteeseen E. Käyttäen vuorottain molempia palautuskaavoja voimme käydä läpi koko sallitun alueen ja näemme, että jokainen kerroin riippuu ainoastaan lähtöpisteemme A kertoimesta. Normitusehdosta (2.136) voidaan nyt laskea tämän kertoimen itseisarvo. Kertoimen merkki määräytyy sopimuksista.

Katsotaan esimerkkinä tärkeää erikoistapausta, jossa kytkemme spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasen rataimpulssimomentin ja spinin. Relevantit kvanttiluvut ovat

$$\begin{aligned} j_1 &= l \text{ (kokonaisluku)}, & m_1 &= m_l, \\ j_2 &= s = \frac{1}{2}, & m_2 &= m_s = \pm \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (2.142)$$

Kokonaisimpulssimomentin j mahdolliset arvot ovat

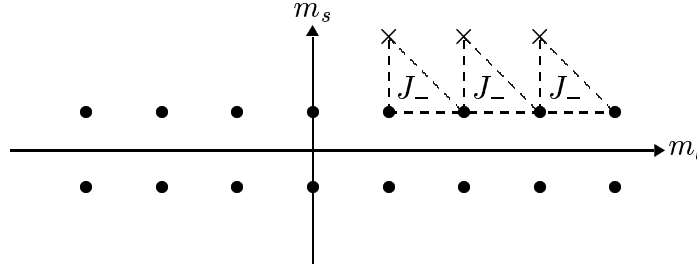
$$j = l \pm \frac{1}{2}, \quad l > 0; \quad j = \frac{1}{2}, \quad l = 0. \quad (2.143)$$

Tämän kytkennän $m_1 m_2$ -, tai nyt $m_l m_s$ -, taso (Kuva 2.3) on hyvin yksinkertainen. Sallitut pisteet ovat kahdessa rivissä: ylemmällä rivillä on $m_s = \frac{1}{2}$ ja alemmalla $m_s = -\frac{1}{2}$. Katsotaan erikoisesti $j = l + \frac{1}{2}$ tapausta. Koska m_s ei voi ylittää arvoa $\frac{1}{2}$, pitää J_- -rekursio meidät aina ylimmällä rivillä arvojen m_l muuttuessa yhdellä. Lyhennettyjä merkintöjä käyttäen saamme

$$\begin{aligned} &\sqrt{(l + \frac{1}{2} + m + 1)(l + \frac{1}{2} - m)} \langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m \rangle \\ &= \sqrt{(l + m + \frac{1}{2})(l - m + \frac{1}{2})} \langle m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m + 1 \rangle, \end{aligned} \quad (2.144)$$

missä olemme käyttäneet valintasääntöä (2.132) muodossa

$$m_1 = m_l = m - \frac{1}{2}, \quad m_2 = m_s = \frac{1}{2}. \quad (2.145)$$



Kuva 2.3 Rekursiorelaatiot Clebsch-Gordanin kertoimille, kun $j_1 = l$ ja $j_2 = s = \frac{1}{2}$.

Tällä tavoin voimme liikkua $m_l m_s$ -tasossa vaakasuunnassa yhden yksikön:

$$\langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m \rangle = \sqrt{\frac{l + m + \frac{1}{2}}{l + m + \frac{3}{2}}} \langle m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m + 1 \rangle. \quad (2.146)$$

Oikeanpuoleinen Clebsch-Gordanin kerroin on samalla tavoin lausuttavissa kertoimen $\langle m + \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m + 2 \rangle$ avulla. Jatkamalla samoin päädyimme kertoimeen, jossa kvanttiluvulla m_l on maksiarvonsa, $m_l = l$:

$$\begin{aligned} & \langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m \rangle \\ &= \sqrt{\frac{l + m + \frac{1}{2}}{l + m + \frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{l + m + \frac{3}{2}}{l + m + \frac{5}{2}}} \langle m + \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m + 2 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{l + m + \frac{1}{2}}{l + m + \frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{l + m + \frac{3}{2}}{l + m + \frac{5}{2}}} \sqrt{\frac{l + m + \frac{5}{2}}{l + m + \frac{7}{2}}} \\ & \quad \langle m + \frac{5}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m + 3 \rangle \\ &= \\ & \quad \vdots \\ &= \sqrt{\frac{l + m + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \langle l, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2} \rangle. \end{aligned} \quad (2.147)$$

Kun kytketään kaksi impulssimomenttia, j_1 ja j_2 , maksiarvoonsa $j_{\max} = j_1 + j_2$ siten, että myös kvanttiluvulla m on suurin mahdollinen arvo $m_{\max} = j_1 + j_2$, on summassa (2.130) valintasäännöistä johtuen vain yksi tilavektoritulo. Tämän tulon kerroin on itseisarvoltaan 1 ja sopimuksen mukaan positiivinen, t.s.

$$\langle j_1 j_2; j_1, j_2 | j_1 j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2 \rangle = 1. \quad (2.148)$$

Tarkasteltavassa spin-rata-kytkennässä tämä tarkoittaa sitä, että

$$\langle l, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2} \rangle = 1, \quad (2.149)$$

joten saamme lopulta

$$\langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m \rangle = \sqrt{\frac{l + m + \frac{1}{2}}{2l + 1}}. \quad (2.150)$$

Kerroin $\langle m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m \rangle$ on nyt määrättävissä normitusehdosta (2.136)

$$|\langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m \rangle|^2 + |\langle m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m \rangle|^2 = 1, \quad (2.151)$$

ja siitä, että sopimuksen mukaan operaattorin J_- matriisielementit ovat ei-negatiivisia ja jokainen tila $|j = l + \frac{1}{2}, m\rangle$ on saavutettavissa peräkkäisillä J_- -operaatioilla lähtien tilasta $|j = l + \frac{1}{2}, m = l + \frac{1}{2}\rangle$. Ortonormalisuusehtoa (2.135) käyttäen saamme lopulta

$$\begin{pmatrix} |j = l + \frac{1}{2}, m\rangle \\ |j = l - \frac{1}{2}, m\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \\ -\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |m_l = m - \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle \\ |m_l = m + \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.152)$$

Tarkastellaan nyt impulssimomenttien yhteenlaskua rotaatiomatriisien kannalta. Jos $\mathcal{D}^{(j_1)}(R)$ on rotaatiomatriisi niiden impulssimomentin ominaistilojen kannassa, joilla ominaisarvo on j_1 , ja $\mathcal{D}^{(j_2)}(R)$ vastaavasti kannassa, jossa ominaisarvo on j_2 , niin aivan ilmeisesti suora tulo $\mathcal{D}^{(j_1)}(R) \otimes \mathcal{D}^{(j_2)}(R)$ on rotaatiomatriisi $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$ -ulotteisessa kannassa $\{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\}$. Tämä rotaatiomatriisi on kuitenkin redusoituva, sillä sopivilla kantavektoreiden valinnalla se on kirjoitettavissa muotoon

$$\begin{pmatrix} \boxed{\mathcal{D}^{(j_1+j_2)}} & & & & 0 \\ & \boxed{\mathcal{D}^{(j_1+j_2-1)}} & & & \\ & & \boxed{\mathcal{D}^{(j_1+j_2-2)}} & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & \boxed{\mathcal{D}^{(|j_1-j_2|)}} \end{pmatrix}. \quad (2.153)$$

Ilmaistuna ryhmäteorian merkinnöin tämä voidaan kirjoittaa

$$\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)} = \mathcal{D}^{(j_1+j_2)} \oplus \mathcal{D}^{(j_1+j_2-1)} \oplus \dots \mathcal{D}^{(|j_1-j_2|)}. \quad (2.154)$$

Vastaava kehitemä on johdettavissa matriisielementeille seuraavasti: ensinnäkin operaattorin $\mathcal{D}(R)$ matriisielementeille on voimassa

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | \mathcal{D}(R) | j_1 j_2; m'_1 m'_2 \rangle &= \langle j_1 m_1 | \mathcal{D}(R) | j_1 m'_1 \rangle \langle j_2 m_2 | \mathcal{D}(R) | j_2 m'_2 \rangle \\ &= \mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(j_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(j_2)}(R), \end{aligned} \quad (2.155)$$

ja toiseksi sama matriisielementti on laskettavissa sijoittamalla täydellinen kantavektori-joukko $\{|jm\rangle\}$

$$\begin{aligned} &\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | \mathcal{D}(R) | j_1 j_2; m'_1 m'_2 \rangle \\ &= \sum_j \sum_m \sum_{j'} \sum_{m'} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \langle j_1 j_2; jm | \mathcal{D}(R) | j_1 j_2; j' m' \rangle \\ &\quad \times \langle j_1 j_2; j' m' | j_1 j_2; m'_1 m'_2 \rangle \\ &= \sum_j \sum_m \sum_{j'} \sum_{m'} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \mathcal{D}_{mm'}^{(j)}(R) \delta_{jj'} \\ &\quad \times \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; j' m' \rangle. \end{aligned} \quad (2.156)$$

Näistä saamme *Clebsch-Gordanin sarjana* tunnetun kehitelmän:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(j_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(j_2)}(R) &= \sum_j \sum_m \sum_{m'} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle \\ &\quad \times \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; j m' \rangle \mathcal{D}_{m m'}^{(j)}(R). \end{aligned} \quad (2.157)$$

Eräänä sovellutuksena Clebsch-Gordanin sarjalle on johdettavissa kolmen palloharmonisen funktion integrointikaava:

$$\begin{aligned} \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) \\ = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} \langle l_1 l_2; 00 | l_1 l_2; l 0 \rangle \langle l_1 l_2; m_1 m_2 | l_1 l_2; l m \rangle. \end{aligned} \quad (2.158)$$

2.4 3j- 6j- ja 9j-symbolit

Totesimme aikaisemmin, että kytkentäjärjestys tilaa $|j_1 j_2; j m\rangle$ muodostettaessa on oleellinen. Clebsch-Gordanin kertoimissa järjestyksen vaikutus näkyy relaatioissa

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - j} \langle j_2 j_1; m_2 m_1 | j_2 j_1; j m \rangle. \quad (2.159)$$

Palautuskaavoista (2.139) ja ortogonaalisuusehdosta (2.135) on pääteltävissä symmetriarelaatiot

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j_3 m_3 \rangle \\ = (-1)^{j_2 + m_2} \sqrt{\frac{2j_3 + 1}{2j_1 + 1}} \langle j_2 j_3; -m_2, m_3 | j_2 j_3; j_1 m_1 \rangle \end{aligned} \quad (2.160)$$

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j_3 m_3 \rangle \\ = (-1)^{j_1 - m_1} \sqrt{\frac{2j_3 + 1}{2j_2 + 1}} \langle j_3 j_1; m_3, -m_1 | j_3 j_1; j_2 m_2 \rangle \end{aligned} \quad (2.161)$$

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j_3 m_3 \rangle \\ = (-1)^{j_1 + j_2 - j_3} \langle j_1 j_2; -m_1, -m_2 | j_1 j_2; j_3, -m_3 \rangle. \end{aligned} \quad (2.162)$$

Näemme, että Clebsch-Gordanin kertoimet eivät ole kovin symmetrisiä argumenttiensa funktioita. Tämän vuoksi määritellään huomattavasti symmetrisemmät *3j-symbolit*:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \equiv \frac{(-1)^{j_1 - j_2 - m_2}}{\sqrt{2j_3 + 1}} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j_3, -m_3 \rangle. \quad (2.163)$$

Pystyrievien parillisissa permutaatioissa 3j-symbolit ovat invariantteja,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}, \quad (2.164)$$

mutta parittomat permutaatiot vastaavat kertomista vaihetekijällä,

$$\begin{aligned} (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ m_3 & m_2 & m_1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.165)$$

Kvanttilukujen m_i merkin vaihtoa vastaava relaatio on

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}. \quad (2.166)$$

Eräs sovellutus symmetriarelaatioille on, että niiden avulla nähdään tiettyjen kertoimien häviävän. Tällaisia ovat m.m.

$$\begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 2 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 2 & 2 & 3 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix}.$$

Ortogonaaliominaisuudet eivät valitettavasti ole $3j$ -symboleilla yhtä yksinkertaisia kuin alkuperäisillä Clebsch-Gordanin kertoimilla:

$$\sum_{j_3} \sum_{m_3} (2j_3 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (2.167)$$

ja

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \frac{\delta_{j_3 j'_3} \delta_{m_3 m'_3} \delta(j_1 j_2 j_3)}{\sqrt{2j_3 + 1}}, \quad (2.168)$$

missä $\delta(j_1 j_2 j_3)$ on 1 silloin kun valintasääntö (2.133) on voimassa ja 0 muulloin.

Korostettakoon, että $3j$ -symbolit eivät tuo mitään uusia fysikaalisia käsitteitä; ne ovat vain mukavampi tapa kirjoittaa Clebsch-Gordanin kertoimia sisältäviä lausekkeita. Niiden tärkein merkitys lienee siinä, että useat taulukkokirjat antavat kytkinkertoimet $3j$ -symboleina.

Tarkastellaan nyt, miten voisimme kytkeä *kolme* impulssimomenttia, j_1 , j_2 ja j_3 , resultantti-impulssimomentiksi J . Huomaamme, että ei ole mitään yksikäsitteistä tapaa tehdä k.o. kytkentää. Voimme esimerkiksi (i) kytkeä ensin impulssimomentit j_1 ja j_2 resultantiksi j_{12} ja kytkeä sitten tämän ja impulssimomentin j_3 resultantiksi J , tai aivan yhtä hyvin (ii) kytkeä ensin j_2 :n ja j_3 :n impulssimomentiksi j_{23} ja lopuksi j_{23} :n ja j_1 :n resultantiksi J . Kaiken lisäksi kytkentöjen järjestys — j_{12} tai j_{21} — vaikuttaa lopputuloksen merkkiin.

Oletetaan, että olemme valinneet vaihtoehdon (i). On olemassa (2.133) useita arvoja j_{12} , joiksi impulssimomentit j_1 ja j_2 voidaan kytkeä: $|j_1 - j_2| \leq j_{12} \leq j_1 + j_2$. Näistä puolestaan monet ovat kelpollisia kytkeytymään impulssimomentin j_3 kanssa kokonaisimpulssimomentiksi J . Kelpoisuusehtona on jälleen valintasääntö (2.133): $|j_{12} - j_3| \leq J \leq j_{12} + j_3$. Eri välitiloihin j_{12} liittyvät kytketyt tilat ovat toisistaan riippumattomia, joten kytkennässä on aina eksplisiittisesti spesifioitava käytetty impulssimomentin väliarvo j_{12} .

$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{(-1)^{j-m}}{\sqrt{2j+1}}$
$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_1 + j_2 \\ m_1 & m_2 & -m_1 - m_2 \end{pmatrix}$	$(-1)^{j_1-j_2+m_1+m_2} \sqrt{\frac{(2j_1)!(2j_2)!}{(2j_1+2j_2+1)!}}$ $\times \sqrt{\frac{(j_1+j_2+m_1+m_2)!(j_1+j_2-m_1-m_2)!}{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}}$
$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & -j_1 - m_3 & m_3 \end{pmatrix}$	$(-1)^{-j_1+j_2+m_3} \sqrt{\frac{(2j_1)!(j_3-m_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!(j_3+m_3)!}}$ $\times \sqrt{\frac{(-j_1+j_2+j_3)!(j_1+j_2+m_3)!}{(j_1-j_2+j_3)!(j_1+j_2-j_3)!(-j_1+j_2-m_3)!}}$
$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{(-1)^{\frac{1}{2}(j_1+j_2+j_3)}(\frac{1}{2}(j_1+j_2+j_3))!}{(\frac{1}{2}(-j_1+j_2+j_3))!(\frac{1}{2}(j_1-j_2+j_3))!(\frac{1}{2}(j_1+j_2-j_3))!}$ $\times \sqrt{\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!}}$ kun $j_1 + j_2 + j_3$ parillinen 0 kun $j_1 + j_2 + j_3$ pariton
$\begin{pmatrix} j + \frac{1}{2} & j & \frac{1}{2} \\ m & -m - \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$(-1)^{j-m-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{j-m+\frac{1}{2}}{(2j+2)(2j+1)}}$
$\begin{pmatrix} j+1 & j & 1 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix}$	$(-1)^{j-m-1} \sqrt{\frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)}}$
$\begin{pmatrix} j+1 & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix}$	$(-1)^{j-m-1} \sqrt{\frac{2(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)}}$
$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix}$	$(-1)^{j-m} \sqrt{\frac{2(j-m)(j+m+1)}{(2j+2)(2j+1)(2j)}}$
$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix}$	$(-1)^{j-m} \frac{m}{\sqrt{(2j+1)(j+1)j}}$

Table 2.1 Eräitä usein esiintyviä 3j-symboleita

Merkitään vaihtoehdon (i) kytkettyjä tiloja symbolilla $|(j_1 j_2) j_{12} j_3; JM\rangle$ ja tavan (ii) tiloja symbolilla $|j_1(j_2 j_3) j_{23}; JM\rangle$. Näiden eksplisiittiset lausekkeet ovat

$$\begin{aligned}
 & |(j_1 j_2) j_{12} j_3; JM\rangle \\
 &= \sum_{m_{12}} \sum_{m_3} |j_1 j_2; j_{12} m_{12}\rangle |j_3 m_3\rangle \langle j_{12} j_3; m_{12} m_3 | j_{12} j_3; JM\rangle \\
 &= \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{12}} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \\
 &\quad \times \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j_{12} m_{12}\rangle \langle j_{12} j_3; m_{12} m_3 | j_{12} j_3; JM\rangle
 \end{aligned} \tag{2.169}$$

ja

$$\begin{aligned}
 & |j_1(j_2 j_3) j_{23}; JM\rangle \\
 &= \sum_{m_{23}} \sum_{m_1} |j_1 m_1\rangle |j_2 j_3; j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 j_{23}; m_1 m_{23} | j_1 j_{23}; JM\rangle \\
 &= \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{23}} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \\
 &\quad \times \langle j_2 j_3; m_2 m_3 | j_2 j_3; j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 j_{23}; m_1 m_{23} | j_1 j_{23}; JM\rangle
 \end{aligned} \tag{2.170}$$

Molempien tapojen mukaiset tilavektorit muodostavat täydellisen kannan, joten niiden välillä on unitaarinen muunnos:

$$\begin{aligned}
 |j_1(j_2 j_3) j_{23}; JM\rangle &= \sum_{j_{12}} |(j_1 j_2) j_{12} j_3; JM\rangle \\
 &\quad \times \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3; JM | j_1(j_2 j_3) j_{23}; JM\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.171}$$

Olemme tässä ilmaisseet identiteettioperaattorin siinä aliavaruudessa, missä kvanttiluvuilla j_1, j_2, j_3, J ja M on kiinnitetty arvot, täydellisen kannan $\{|(j_1 j_2) j_{12} j_3; JM\rangle\}$ avulla. Muunnoskerroin yhtälössä (2.171) ei riipu luvusta M , sillä

Lause 4 Muunnoksessa

$$|\alpha; jm\rangle = \sum_{\beta} |\beta; jm\rangle \langle \beta; jm | \alpha; jm\rangle$$

kertoimet $\langle \beta; jm | \alpha; jm\rangle$ eivät riipu kvanttiluvusta m .

Todistus: Oletetaan, että $m < j$. Nyt

$$|\alpha; j, m+1\rangle = \sum_{\beta} |\beta; j, m+1\rangle \langle \beta; j, m+1 | \alpha; j, m+1\rangle.$$

Toisaalta

$$\begin{aligned}
 |\alpha; j, m+1\rangle &= \frac{J_+}{\hbar \sqrt{(j+m+1)(j-m)}} |\alpha; jm\rangle \\
 &= \sum_{\beta} |\beta; j, m+1\rangle \langle \beta; jm | \alpha; jm\rangle,
 \end{aligned}$$

joten

$$\langle \beta; j, m+1 | \alpha; j, m+1 \rangle = \langle \beta; j, m | \alpha; j, m \rangle \quad \blacksquare$$

Voimme siis vastaisuudessa jättää luvun M merkitsemättä kyseisessä muunnoskertoimissa.

Muunnoskertoimien —*uudelleenkytkentäkertoimien (recoupling coefficients)*— eksplisiittiset lausekkeet saadaan yhtälöiden (2.169) ja (2.170) avulla:

$$\begin{aligned} & \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3; J | j_1 (j_2 j_3) j_{23}; J \rangle \\ &= \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 \\ m_{12} m_{23}}} \langle j_{12} j_3; JM | j_{12} j_3; m_{12} m_3 \rangle \langle j_1 j_2; j_{12} m_{12} | j_1 j_2; m_1 m_2 \rangle \\ & \times \langle j_2 j_3; m_2 m_3 | j_2 j_3; j_{23} m_{23} \rangle \langle j_1 j_{23}; m_1 m_{23} | j_1 j_{23}; JM \rangle. \end{aligned} \quad (2.172)$$

Aivan kuten Clebsch-Gordanin kertoimien tapauksessa on nytkin tapana määritellä uudelleenkytkentäkertoimia symmetrisemmät suureet, *6j-symbolit*:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{array} \right\} &\equiv \frac{(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}}{\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)}} \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3; J | j_1 (j_2 j_3) j_{23}; J \rangle \\ &= \frac{(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}}{\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)}} \\ & \times \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j_{12}, m_1 + m_2 \rangle \\ & \times \langle j_{12} j_3; m_1 + m_2, M - m_1 - m_2 | j_{12} j_3; JM \rangle \\ & \times \langle j_2 j_3; m_2, M - m_1 - m_2 | j_2 j_3; j_{23}, M - m_1 \rangle \\ & \times \langle j_1 j_{23}; m_1, M - m_1 | j_1 j_{23}; JM \rangle. \end{aligned} \quad (2.173)$$

6j-symbolit ovat invariantteja pystyrivien vaihdon suhteen. Ne säilyvät myös muuttumattomina vaihdettaessa keskenään kahden pystyrivin ylemmät ja alemmat argumentit, esimerkiksi

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_5 & j_6 \\ j_4 & j_2 & j_3 \end{array} \right\}. \quad (2.174)$$

Uudelleenkytkentäkertoimet välittävät muunnoksen täydellisestä kannasta toiseen täydelliseen kantaan, joten niiden muodostama matriisi on unitaarinen. Vastaava ehto reaalisille 6j-symboleille on:

$$\sum_j (2j+1)(2j''+1) \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j' \\ j_3 & j_4 & j \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_3 & j_2 & j \\ j_1 & j_4 & j'' \end{array} \right\} = \delta_{j'j''}, \quad (2.175)$$

eli

$$\sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j' \\ j_3 & j_4 & j \end{array} \right\}$$

on ortogonaalinen matriisi, jonka rivi- ja sarakeindeksit ovat j ja j' .

Sijoittamalla kehitelmään

$$\begin{aligned} & \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3; j | j_2 (j_3 j_1) j_{31}; j \rangle \\ &= \sum_{j_{23}} \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3; j | j_1 (j_2 j_3) j_{23}; j \rangle \langle j_1 (j_2 j_3) j_{23}; j | j_2 (j_3 j_1) j_{31}; j \rangle \end{aligned} \quad (2.176)$$

6j-symbolit saamme toisen summasäännön

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_1 & j_{31} \\ j_2 & j & j_{12} \end{matrix} \right\} \\ &= \sum_{j_{23}} (-1)^{j_{23}+j_{31}+j_{12}} (2j_{23} + 1) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ j_1 & j & j_{31} \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (2.177)$$

Kolmas, n.s. Elliott-Biedenharnin summasääntö saadaan tarkastelemalla neljän impulssimomentin uudelleenkytkentöjä:

$$\begin{aligned} & \langle ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j_{123} j_4; j | (j_2 j_3) j_{23} (j_1 j_4) j_{14}; j \rangle \\ &= \langle ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j_{123} j_4; j | ((j_2 j_3) j_{23} j_1) j_{123} j_4; j \rangle \\ & \quad \times \langle ((j_2 j_3) j_{23} j_1) j_{123} j_4; j | (j_2 j_3) j_{23} (j_1 j_4) j_{14}; j \rangle. \end{aligned} \quad (2.178)$$

Tämä uudelleenkytkentä voidaan toisaalta tehdä kolmessa vaiheessa

$$\begin{aligned} & \langle ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j_{123} j_4; j | (j_2 j_3) j_{23} (j_1 j_4) j_{14}; j \rangle \\ &= \sum_{j_{124}} \langle ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j_{123} j_4; j | ((j_1 j_2) j_{12}) j_4) j_{124} j_3; j \rangle \\ & \quad \times \langle ((j_1 j_2) j_{12}) j_4) j_{124} j_3; j | ((j_1 j_4) j_{14} j_2) j_{124} j_3; j \rangle \\ & \quad \times \langle ((j_1 j_4) j_{14} j_2) j_{124} j_3; j | (j_2 j_3) j_{23} (j_1 j_4) j_{14}; j \rangle. \end{aligned} \quad (2.179)$$

Näistä saamme 6j-symboleita sitovan relaation

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_{123} & j_{23} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{23} & j_1 & j_{123} \\ j_4 & j & j_{14} \end{matrix} \right\} \\ &= \sum_{j_{124}} (-1)^{j_1+j_2+j_2+j_4+j_{12}+j_{23}+j_{14}+j_{123}+j_{124}} (2j_{124} + 1) \\ & \quad \times \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_2 & j_{23} \\ j_{14} & j & j_{124} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & j_{12} \\ j_4 & j_{124} & j_{14} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_{12} & j_{123} \\ j_4 & j & j_{124} \end{matrix} \right\}, \end{aligned} \quad (2.180)$$

jota käytetään monesti 6j-symbolien palautuskaavojen johdossa.

Elliott-Biedenharnin summasääntöä johtaessamme tarkastelimme *neljän* impulssimomentin kytken-
töjä. Nämä kytkennät voidaan suorittaa myös siten, että vastaavat uudelleen-
kytkentäkertoimet eivät enää ole tuloja kolmen impulssimomentin uudelleenkytkentäkerto-
mista. Muodostamme tällä kertaa tiloista $|j_1 m_1\rangle$, $|j_2 m_2\rangle$, $|j_3 m_3\rangle$, ja $|j_4 m_4\rangle$ kytketyt tilat

$$|(j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34}; j m\rangle$$

ja

$$|(j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24}; j m\rangle.$$

Matriisi, jonka elementit ovat

$$\langle (j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34}; j m | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24}; j m \rangle,$$

välittää muunnoksen kytkentäkaavasta toiseen. Tämä elementti, jonka arvo ei lauseen 4 mukaan riipu kvanttiluvusta m , on lausuttavissa 6j-symbolien avulla, kun teemme uudelleenkytkennät

$$\begin{aligned} & \langle (j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34}; j m | \\ &= \sum_{j'} \langle (j_1 j_2) j_{12} j_{34}; j | j_1 (j_2 j_3) j'; j \rangle \langle j_1 (j_2 j_3) j'; j m | \end{aligned} \quad (2.181)$$

ja

$$\begin{aligned} & |(j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24}; j m\rangle \\ &= \sum_{j''} |j_1 (j_3 j_4) j''; j m\rangle \langle j_1 (j_3 j_4) j''; j | (j_1 j_3) j_{13} j_{24}; j \rangle. \end{aligned} \quad (2.182)$$

Ottamalla näiden tilojen välinen skalaaritulo ja sijoittamalla 6j-symbolit saamme uudelleenkytkentäkertoimiksi

$$\begin{aligned} & \langle (j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34}; j | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24}; j \rangle \\ &= \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{34} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1)} \sum_{j'} (-1)^{2j'} (2j' + 1) \\ &= \times \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & j & j' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & j' & j_{24} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{13} & j_{24} & j \\ j' & j_1 & j_3 \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (2.183)$$

Neljän impulssimomentin uudelleenkytkentöjä tarvitaan usein. Siksi on tapana määrittellä 9j-symboli:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{matrix} \right\} \\ & \equiv \frac{\langle (j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34}; j | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24}; j \rangle}{\sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{34} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1)}}. \end{aligned} \quad (2.184)$$

Valitsemalla indeksit symmetrisemmin saamme yhtälöstä (2.183)

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} \\ &= \sum_{\kappa} (-1)^{2\kappa} (2\kappa + 1) \\ & \times \left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{32} & j_{33} & \kappa \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{21} & \kappa & j_{23} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ \kappa & j_{11} & j_{12} \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (2.185)$$

Jos vielä lausumme $6j$ -symbolit $3j$ -symbolien avulla, voimme kirjoittaa tämän erittäin symmetriseen muotoon

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{pmatrix} \\
&= \sum_{\text{Kaikki } m:t} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} j_{31} & j_{32} & j_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix}. \tag{2.186}
\end{aligned}$$

$9j$ -symboleille on johdettavissa ortogonaalisuusehtoja ja muita summasääntöjä täsmälleen samoin kuin $6j$ -symboleille. Esimerkiksi relaatiot

$$\begin{aligned}
& \sum_{j_{12}j_{34}} (2j_{12} + 1)(2j_{34} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1) \\
& \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j'_{13} & j'_{24} & j \end{pmatrix} = \delta_{j_{13}j'_{13}} \delta_{j_{24}j'_{24}} \tag{2.187}
\end{aligned}$$

ja

$$\begin{aligned}
& \sum_{j_{13}j_{24}} (-1)^{2j_2+j_{24}+j_{23}-j_{34}} (2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1) \\
& \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ j_4 & j_2 & j_{24} \\ j_{14} & j_{23} & j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_4 & j_3 & j_{34} \\ j_{14} & j_{23} & j \end{pmatrix} \tag{2.188}
\end{aligned}$$

ovat voimassa $9j$ -symboleille.

2.5 Tensorioperaattorit

Olemme käyttäneet sellaisia merkintöjä kuin $\mathbf{x}$, $\mathbf{p}$ ja $\mathbf{J}$ ja tarkoittaneet niillä kolmikomponenttisia operaattoreita. Tietyissä tapauksissa olemme antaneet niille joitakin karteesisien vektoreiden ominaisuuksia; esimerkiksi ilmaisulla $\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}'$ olemme tarkoittaneet lauseketta $p_x x' + p_y y' + p_z z'$ eli aivan tavallista skalaarituloa. Mutta ovatko ne todella vektoreita? Ennen kuin voimme vastata tähän kysymykseen, meidän täytyy tietää, millainen on *vektorioperaattori*.

Klassisessa fysiikassa vektorilla tarkoitetaan suuretta, joka rotaatioissa käyttäytyy kuten Euklidisen avaruuden vektori: $\mathbf{V} \in \mathcal{R}^3$ (tai $\in \mathcal{C}^3$) on vektori jos (ja vain jos) sen komponentit kierron $R \in O(3)$ jälkeen saadaan lausekkeesta $V'_i = \sum_{j=1}^3 R_{ij} V_j$. Siksi on luonnollista vaatia

vektorioperaattorilta $\mathbf{V}$, että avaruuden $\mathcal{C}^3$ alkio $\langle \mathbf{V} \rangle$ on vektori, eli

$${}_R \langle \alpha | V_i | \alpha \rangle_R = \langle \alpha | \mathcal{D}^\dagger(R) V_i \mathcal{D}(R) | \alpha \rangle = \sum_{j=1}^3 R_{ij} \langle \alpha | V_j | \alpha \rangle \quad (2.189)$$

olipa $|\alpha\rangle$ mikä tahansa tilavektori. Tämä on mahdollista ainoastaan, jos yhtälö

$$\mathcal{D}^\dagger(R) V_i \mathcal{D}(R) = \sum_j R_{ij} V_j \quad (2.190)$$

on voimassa *operaattoriyhtälönä* kaikille rotaatioille $R \in O(3)$.

Lauseke (2.190) on vektorioperaattorin määritelmä. Valitettavasti monien operaattoreiden kohdalla sen verifointi on työlästä. Etsitään sen vuoksi helpommin todennettava relaatio lähtien liikkeelle määritelmän (2.190) infinitesimaalisesta versiosta:

$$V_i + \frac{\epsilon}{i\hbar} [V_i, \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}] = \sum_j R_{ij}(\hat{\mathbf{n}}\epsilon) V_j, \quad (2.191)$$

joka saadaan sijoittamalla infinitesimaalinen rotaatio-operaattori

$$\mathcal{D}(\hat{\mathbf{n}}\epsilon) = 1 - \frac{i\epsilon \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}}{\hbar} \quad (2.192)$$

määritelmään. Käyttämällä eksplisiittisiä esityksiä koordinaattiakselien ympäri tehdyille kierroille (2.3–2.5), voimme johtaa lausekkeen

$$[V_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} V_k. \quad (2.193)$$

Aivan ilmeisesti operaattorin $\mathbf{V}$ käyttäytyminen äärellisissäkin rotaatioissa seuraa tästä ehdosta: sovellamme Baker-Hausdorffin lemmaa lausekkeen

$$\exp\left(\frac{iJ_j\phi}{\hbar}\right) V_i \exp\left(-\frac{iJ_j\phi}{\hbar}\right)$$

kaltaisiin suureisiin, jolloin kommutaattorit

$$[J_j, [J_j, [\dots [J_j, V_i] \dots]]]$$

antavat vuoronperään komponentteihin V_i ja V_k ($k \neq i, j$) verrannollisia termejä.

Määrittelemme siis vektorioperaattorin siten, että se toteuttaa ehdon (2.193). On helppo nähdä, että monet tutut operaattorit, kuten $\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$ ja $\mathbf{J}$, ovat vektorioperaattoreita.

Klassisessa fysiikassa on tapana määritellä tensori $T_{ijk\dots}$ yleistämällä muunnosominaisuus $V_i \longrightarrow \sum_j R_{ij} V_j$ seuraavasti:

$$T_{ijk\dots} \longrightarrow \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_{k'} \dots R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} \dots T_{i'j'k'\dots} \quad (2.194)$$

rotaatioissa $R \in O(3)$. Indeksien lukumäärä ilmoittaa tensorin *kertaluvun* (*rank*). Tällaista tensoria sanotaan *karteesiseksi tensoriksi*.

Yksinkertaisin esimerkki toisen kertaluvun karteesisesta tensorista on kahden vektorin, $\mathbf{U}$ ja $\mathbf{V}$, dyadinen tulo

$$T_{ij} = U_i V_j. \quad (2.195)$$

Aivan ilmeisesti tämä transformoituu rotaatioissa yhtälön (2.194) mukaisesti.

Karteestisten tensoreiden haittana on se, että ne ovat redusoituvia: ne ovat jaettavissa osiin, jotka transformoituvat rotaatioissa eri tavoin. Esimerkiksi dyadi (2.195) on hajoitettavissa osiin:

$$U_i V_j = \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij} + \frac{(U_i V_j - U_j V_i)}{2} + \left(\frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij} \right). \quad (2.196)$$

Ensimmäinen termi, $\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}$, on skalaaritulona invariantti rotaatioissa. Toinen termi on antisymmetrinen tensori, joka on kirjoitettavissa vektoritulona $\epsilon_{ijk}(\mathbf{U} \times \mathbf{V})_k$. Näistä termeistä kaiken kaikkiaan kolme on toisistaan riippumatonta. Viimeinen termi on 3×3 symmetrinen tensori, jonka jälki on 0. Näitä elementtejä on 5 ($= 6 - 1$, missä 1 johtuu jäljettömyys ehdosta). Oikealla puolella olevien riippumattomien termien lukumäärä on 9 ($= 1 + 3 + 5$), mikä on yhtäpitävä vasemmalla puolella olevien dyadien $U_i V_j$ lukumäärän (3×3) kanssa. Olemme johtaneet yhtälön

$$3 \times 3 = 1 + 3 + 5, \quad (2.197)$$

joka antaa vihjeitä tekemämme dekomposition luonteesta. Maagiset luvut 1, 3 ja 5 ovat nimittäin täsmälleen impulssimomenttitilojen $l = 0$, $l = 1$ ja $l = 2$ multiplisiteetit. On siis ajateltavissa, että olemme hajottaneet alkuperäisen dyadin tensoreiksi, jotka transformoituvat pallofunktioiden tavoin. Olemme redusoineet karteesisen tensorin redusoitumattomiksi *pallotensoreiksi*.

Katsotaan erästä mahdollista tapaa muodostaa kertalukua k oleva pallotensori. Otetaan pallofunktio $Y_l^m(\theta, \phi)$, joka, kuten olemme nähneet, on kirjoitettavissa muotoon $Y_l^m(\hat{\mathbf{n}})$. Kun nyt korvaamme pallofunktiossa yksikkövektorin $\hat{\mathbf{n}}$ jollakin vektorilla $\mathbf{V}$, on meillä kässissämme kertaluvun k pallotensori:

$$T_q^{(k)} = Y_{l=k}^{m=q}(\mathbf{V}). \quad (2.198)$$

Jos erikoisesti otamme pallofunktion Y_1 ja korvaamme muuttujan $z/r = \hat{n}_z$ muuttujalla V_z j.n.e., saamme

$$\begin{aligned} Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \mapsto T_0^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} V_z \\ Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}r} \mapsto T_{\pm 1}^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left(\mp \frac{V_x \pm iV_y}{\sqrt{2}} \right). \end{aligned} \quad (2.199)$$

Samoin voisimme konstruoida esimerkiksi kertalukua 2 olevan pallotensorin

$$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2} \mapsto T_{\pm 2}^{(2)} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (V_x \pm iV_y)^2. \quad (2.200)$$

Tensorit $T_q^{(k)}$ ovat redusoitumattomia aivan kuten pallofunktio Y_l^m . Siksi niiden käsittely on miellyttävämpää kuin karteestisten tensoreiden.

Katsotaan nyt, miten edellä esitetyllä tavalla muodostetut pallotensorit transformoituvat. Ensinnäkin suunnan ominaistila muuntuu, kuten

$$|\hat{\mathbf{n}}\rangle \longrightarrow \mathcal{D}(R)|\hat{\mathbf{n}}\rangle \equiv |\hat{\mathbf{n}}'\rangle. \quad (2.201)$$

Voimme nyt kirjoittaa funktion $Y_l^m(\hat{\mathbf{n}}')$ funktioiden $Y_l^m(\hat{\mathbf{n}})$ avulla käyttäen hyväksi tilavektoreiden muunnosta

$$\mathcal{D}(R^{-1})|l, m\rangle = \sum_{m'} |l, m'\rangle \mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(R^{-1}). \quad (2.202)$$

Ottamalla skalaaritulon suunnan ominaistilan $|\hat{\mathbf{n}}\rangle$ ja sijoittamalla lausekkeen (2.201) saamme

$$Y_l^m(\hat{\mathbf{n}}') = \sum_{m'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{n}}) \mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(R^{-1}). \quad (2.203)$$

Jos meillä on nyt operaattori, joka käyttäytyy kuten $Y_l^m(\mathbf{V})$, tuntuu luonnolliselta vaatia sen muuntuvan kuten

$$\mathcal{D}^\dagger(R) Y_l^m(\mathbf{V}) \mathcal{D}(R) = \sum_{m'} Y_l^{m'}(\mathbf{V}) \mathcal{D}_{mm'}^{(l)*}(R), \quad (2.204)$$

missä olemme käyttäneet hyväksi rotaatio-operaattoreiden unitaarisuutta (2.83).

Edellä esitetyn on tarkoitus motivoida kvanttimekaanista pallotensorin määritelmää: $T_q^{(k)}$ on kertalukua k oleva $(2k+1)$ -komponenttinen pallotensori jos ja vain jos

$$\mathcal{D}^\dagger(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}(R) = \sum_{q'=-k}^k \mathcal{D}_{qq'}^{(k)*}(R) T_{q'}^{(k)} \quad (2.205)$$

tai yhtäpitävästi

$$\mathcal{D}(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}^\dagger(R) = \sum_{q'=-k}^k \mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(R) T_{q'}^{(k)}. \quad (2.206)$$

Tämä määritelmä on voimassa riippumatta siitä voidaanko $T_q^{(k)}$ kirjoittaa pallofunktiona $Y_{l=k}^{m=q}(\mathbf{V})$ vai ei.

Aivan kuten vektoreidenkin tapauksessa etsimme pallotensoreille toisenkin, joskus helpommin todennettavan, määritelmän. Lausekkeen (2.206) infinitesimaalinen muoto on

$$\left(1 + \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\epsilon}{\hbar}\right) T_q^{(k)} \left(1 - \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\epsilon}{\hbar}\right) = \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \langle kq' | \left(1 + \frac{i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\epsilon}{\hbar}\right) | kq \rangle. \quad (2.207)$$

Tämä on jälleen kirjoitettavissa kommutaattorina

$$[\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}, T_q^{(k)}] = \sum_{q'} T_{q'}^{(k)} \langle kq' | \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} | kq \rangle. \quad (2.208)$$

Kun valitsemme suunnat $\hat{\mathbf{z}}$ ja $\hat{\mathbf{x}} \pm i\hat{\mathbf{y}}$, saamme lopulliset ehdot

$$[J_z, T_q^{(k)}] = \hbar q T_q^{(k)} \quad (2.209)$$

ja

$$[J_\pm, T_q^{(k)}] = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} T_{q\pm 1}^{(k)}. \quad (2.210)$$

Palataan takaisin dyaditulon dekompositioon (2.196). Kaavoista (2.199) näemme, että vektorioperaattoreista $\mathbf{U}$ ja $\mathbf{V}$ muodostetut ensimmäisen kertaluvun pallotensorit ovat

$$\begin{aligned} U_0 &= U_z, & V_0 &= V_z, \\ U_{\pm 1} &= \mp \frac{U_x \pm iU_y}{\sqrt{2}}, & V_{\pm 1} &= \mp \frac{V_x \pm iV_y}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (2.211)$$

Voimme kirjoittaa dekompositiossa (2.196) esiintyvät termit pallotensoreiden

$$\begin{aligned} T_0^{(0)} &= -\frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} = \frac{U_{+1}V_{-1} + U_{-1}V_{+1} - U_0V_0}{3}, \\ T_q^{(1)} &= \frac{(\mathbf{U} \times \mathbf{V})_q}{i\sqrt{2}}, \\ T_{\pm 2}^{(2)} &= U_{\pm 1}V_{\pm 1}, \\ T_{\pm 1}^{(2)} &= \frac{U_{\pm 1}V_0 + U_0V_{\pm 1}}{\sqrt{2}}, \\ T_0^{(2)} &= \frac{U_{+1}V_{-1} + 2U_0V_0 + U_{-1}V_{+1}}{\sqrt{6}} \end{aligned} \quad (2.212)$$

avulla.

Periaatteessa voisimme redusoida useampienkin vektorioperaattoreiden tai korkeamman kertaluvun tensorioperaattoreiden tuloja edellä esitetyllä tavalla. Tämä menetelmä vaatii kuitenkin arvaamista ja joka tapauksessa on aina tarkastettava, että reduktiot toteuttavat määritelmät (2.205) tai (2.206). Onneksi redusointi voidaan tehdä systemaattisesti:

Lause 5 *Olkoot $X_{q_1}^{(k_1)}$ ja $Z_{q_2}^{(k_2)}$ kertaluvun k_1 ja k_2 redusoitumattomia pallotensoreita. Silloin*

$$T_q^{(k)} = \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1 k_2; q_1 q_2 | k_1 k_2; kq \rangle X_{q_1}^{(k_1)} Z_{q_2}^{(k_2)}$$

on kertalukua k oleva (redusoitumaton) pallotensori.

Todistus: Osoitetaan, että $T_q^{(k)}$ transformoituu kuten (2.205). Nyt

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^\dagger(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}(R) &= \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1 k_2; q_1 q_2 | k_1 k_2; kq \rangle \\ &\quad \times \mathcal{D}^\dagger(R) X_{q_1}^{(k_1)} \mathcal{D}(R) \mathcal{D}^\dagger Z_{q_2}^{(k_2)} \mathcal{D}(R) \\ &= \sum_{q_1} \sum_{q_2} \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \langle k_1 k_2; q_1 q_2 | k_1 k_2; kq \rangle \\ &\quad \times X_{q'_1}^{(k_1)} \mathcal{D}_{q'_1 q_1}^{(k_1)}(R^{-1}) Z_{q'_2}^{(k_2)} \mathcal{D}_{q'_2 q_2}^{(k_2)}(R^{-1}) \\ &= \sum_{k''} \sum_{q_1} \sum_{q_2} \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \sum_{q''} \sum_{q'} \langle k_1 k_2; q_1 q_2 | k_1 k_2; kq \rangle \\ &\quad \times \langle k_1 k_2; q'_1 q'_2 | k_1 k_2; k'' q' \rangle \\ &\quad \times \langle k_1 k_2; q_1 q_2 | k_1 k_2; k'' q'' \rangle \mathcal{D}_{q' q''}^{(k'')}(R^{-1}) X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)}, \end{aligned}$$

missä olemme sijoittaneet Clebsch-Gordanin sarjakehitelmän (2.157). Ottamalla huomioon Clebsch-Gordanin kertoimien ortogonaalisuuden (2.135) saamme

$$\begin{aligned} & \mathcal{D}^\dagger(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}(R) \\ &= \sum_{k''} \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \sum_{q''} \sum_{q'} \delta_{kk''} \delta_{qq''} \langle k_1 k_2; q'_1 q'_2 | k_1 k_2; k'' q' \rangle \\ & \quad \times \mathcal{D}_{q' q''}^{(k'')} (R^{-1}) X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)}, \end{aligned}$$

joka edelleen voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} & \mathcal{D}^\dagger(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}(R) \\ &= \sum_{q'} \left(\sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \langle k_1 k_2; q'_1 q'_2 | k_1 k_2; k q' \rangle X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)} \right) \mathcal{D}_{q' q}^{(k)} (R^{-1}) \\ &= \sum_{q'} T_{q'}^{(k)} \mathcal{D}_{q' q}^{(k)} (R^{-1}) = \sum_{q'} \mathcal{D}_{qq'}^{(k)*} T_{q'}^{(k)} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Edellä esitetty lause kertoo meille, miten voimme konstruoida tensorioperaattoreita kahden tensorioperaattorin tulona. Näemme, että menetelmä on täysin analoginen kahden impulssimomentin yhteenlaskun kanssa: samat Clebsch-Gordanin kertoimet esiintyvät molemissa.

Tarkastellessamme sähkömagneettisen kentän vuorovaikutuksia atomeissa ja ytimissä on usein tarpeen laskea tensorioperaattoreiden matriisielementtejä impulssimomentin ominaistilojen välillä. Yleisesti ottaen näiden elementtien lasku on hyvin työlästä. Kuitenkin matriisielementeillä on tiettyjä puhtaasti kinemaattisia tai geometrisia ominaisuuksia, jotka saatavat helpottaa tarkasteluja.

Ensinnäkin on voimassa *m-valintasääntö*:

Lause 6 Tensorioperaattorin $T_q^{(k)}$ matriisielementille on voimassa

$$\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = 0,$$

ellei $m' = q + m$.

Todistus: Ominaisuuden (2.209) mukaan

$$\begin{aligned} \langle \alpha', j' m' | [J_z, T_q^{(k)}] - \hbar q T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle &= [(m' - m)\hbar - q\hbar] \\ &\quad \times \langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = 0, \end{aligned}$$

joten

$$\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = 0,$$

jos $m' \neq q + m$ ■

Eräs tärkeimmistä kvanttimekaniikan lauseista on *Wigner-Eckartin teoreema*:

Lause 7 Impulssimomentin ominaistilojen välillä otetut tensorioperaattorien matriisielementit toteuttavat yhtälön

$$\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = \langle j k; m q | j k; j' m' \rangle \frac{\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}},$$

missä redusoitu matriisielementti $\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle$ ei riipu kvanttiluvuista m , m' eikä q .

Todistus: Koska $T_q^{(k)}$ on tensorioperaattori, se toteuttaa ehdon (2.210), joten

$$\langle \alpha', j'm' | [J_{\pm}, T_q^{(k)}] | \alpha, jm \rangle = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha', j'm' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha, jm \rangle.$$

Sijoittamalla nosto- ja laskuoperaattoreiden matriisielementit, saamme edelleen

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m' + 1)} \langle \alpha', j', m' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \\ &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle \alpha', j', m' | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \pm 1 \rangle \\ &+ \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha', j', m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha, jm \rangle. \end{aligned}$$

Jos nyt sijoittaisimme $j' \rightarrow j$, $m' \rightarrow m$, $j \rightarrow j_1$, $m \rightarrow m_1$, $k \rightarrow j_2$ ja $q \rightarrow m_2$, niin toteaisimme, että ylläoleva rekursiokaava on kertoimiltaan täsmälleen sama kuin Clebsch-Gordanin kertoimia sitova palutuskaava (2.139). Molemmat rekursiot ovat muotoa $\sum_j a_{ij} x_j = 0$, eli lineaarisia homogeenisia yhtälöryhmiä, joilla on samat kertoimet a_{ij} . Meillä on siis kaksi yhtälöryhmää

$$\sum_j a_{ij} x_j = 0, \quad \sum_j a_{ij} y_j = 0,$$

toinen tensorioperaattorin matriisielementeille (x_i) ja toinen Clebsch-Gordanin kertoimille (y_i). Nämä yhtälöryhmät kertovat, että

$$\frac{x_j}{x_k} = \frac{y_j}{y_k} \quad \forall j \text{ ja } k \text{ kiinnitetty,}$$

joten $x_j = cy_j$ suureen c ollessa jokin indeksistä j riippumaton verrannollisuuskertoim. Näemme siis, että

$$\begin{aligned} & \langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \\ &= (\text{lukuista } m, q \text{ ja } m' \text{ riippumaton vakio}) \langle jk; mq | jk; j'm' \rangle. \end{aligned}$$

Kun kirjoitamme verrannollisuuskertoimeksi

$$\frac{\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j + 1}}$$

saamme lauseen todistetuksi ■

Huomattakoon, että lauseen todistus ei määrää nimittäjässä olevaa tekijää $\sqrt{2j + 1}$, joka on valittu vain mukavuussyistä. Aivan yhtä hyvin se voisi olla mikä tahansa lukuista m , m' ja q riippumaton funktio kunhan vain redusoidun matriisielementin määritelmää muutetaan vastaavasti.

Tämän lauseen mukaan tensorioperaattorin matriisielementti on siis kahden tekijän tulo. Näistä ensimmäinen on Clebsch-Gordanin kerroin, joka vastaa impulssimomenttien j ja k yhteenlaskua impulssimomeniksi j' . Tämä kerroin riippuu ainoastaan geometriasta —siitä, miten systeemi on orientoitunut z -akseliin nähden. Se ei sisällä minkäänlaisia viittauksia kyseessäolevaan tensorioperaattoriin. Jälkimmäinen tekijä riippuu systeemin dynamiikasta. Suure α voi tarkoittaa esimerkiksi radiaalista kvanttilukua, jolloin tämän tekijän määrittämisessä joudutaan laskemaan radiaalisia integraaleja. Toisaalta se on täysin riippumaton

magneettisista kvanttiluvuista m , m' ja q , jotka spesifioivat systeemin orientaation z -akseliin nähden. Voimme siis määrätä kaikki näiden kvanttilukujen eri arvoihin liittyvät elementit $\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle$ pelkästään laskemalla niistä yhden.

Clebsch-Gordanin kertoimien symmetriaominaisuuksia käyttäen voimme kirjoittaa Wigner-Eckartin lauseen myös muotoon

$$\begin{aligned} & (-1)^{j-m} \sqrt{\frac{(2j+1)(2k+1)}{2j'+1}} \langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle \\ & = \langle j' j; m', -m | j' j; k q \rangle \langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle. \end{aligned} \quad (2.213)$$

Clebsch-Gordanin kertoimien ortonormaalisuusehdon (2.135) avulla voimme kääntää Wigner-Eckartin lauseen muotoon

$$\begin{aligned} \langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle \delta_{kk'} \delta_{qq'} & = \sqrt{\frac{(2j+1)(2k+1)}{2j'+1}} \\ & \times \sum_m \sum_{m'} (-1)^{j-m} \langle j' j; m', -m | j' j; k' q' \rangle \langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle. \end{aligned} \quad (2.214)$$

Kun $j = j'$, saamme soveltamalla Wigner-Eckartin lausetta vektorioperaattoriin *projektioteoremana* tunnetun lauseen:

Lause 8 *Olkoot*

$$J_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (J_x \pm i J_y) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} J_{\pm}, \quad J_0 = J_z$$

impulssimomenttia vastaavan tensorioperaattorin komponentit. Silloin

$$\langle \alpha', j m' | V_q | \alpha, j m \rangle = \frac{\langle \alpha', j m | \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} | \alpha, j m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle j m' | J_q | j m \rangle.$$

Todistus: Kehitelmien (2.212) nojalla voimme kirjoittaa

$$\begin{aligned} \langle \alpha', j m | \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} | \alpha, j m \rangle & = \langle \alpha', j m | (J_0 V_0 - J_{+1} V_{-1} - J_{-1} V_{+1}) | \alpha, j m \rangle \\ & = m \hbar \langle \alpha', j m | V_0 | \alpha, j m \rangle \\ & \quad + \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \langle \alpha', j, m-1 | V_{-1} | \alpha, j m \rangle \\ & \quad - \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \langle \alpha', j, m+1 | V_{+1} | \alpha, j m \rangle \\ & = c_{jm} \langle \alpha' j || \mathbf{V} || \alpha j \rangle, \end{aligned}$$

missä Wigner-Eckartin lauseen mukaan kerroin c_{jm} ei riipu suureista α , α' eikä $\mathbf{V}$ operaattoreiden V_0 ja $V_{\pm 1}$ ollessa kaikkien verrannollisia redusoituun matriisielementtiin. Kerroin c_{jm} ei riipu myöskään kvanttiluvusta m , sillä $\mathbf{J} \cdot \mathbf{V}$ on skalaarioperaattori, joten voimme kirjoittaa sen lyhyesti c_j . Koska c_j ei riipu operaattorista $\mathbf{V}$, edellä oleva yhtälö on voimassa myös silloin kun $\mathbf{V} \rightarrow \mathbf{J}$ ja $\alpha' \rightarrow \alpha$, eli

$$\langle \alpha, j m | \mathbf{J}^2 | \alpha, j m \rangle = \hbar^2 j(j+1) = c_j \langle \alpha j || \mathbf{J} || \alpha j \rangle.$$

Kun nyt sovellamme Wigner-Eckartin lausetta operaattoreihin V_q ja J_q , saamme matriisielementtien suhteille

$$\frac{\langle \alpha', jm' | V_q | \alpha, jm \rangle}{\langle \alpha, jm' | J_q | \alpha, jm \rangle} = \frac{\langle \alpha' j | \mathbf{V} | \alpha j \rangle}{\langle \alpha j | \mathbf{J} | \alpha j \rangle}.$$

Tämän yhtälön oikea puoli on toisaalta sama kuin

$$\frac{\langle \alpha', jm | \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} | \alpha, jm \rangle}{\langle \alpha, jm | \mathbf{J}^2 | \alpha, jm \rangle},$$

joten

$$\langle \alpha', jm' | V_q | \alpha, jm \rangle = \frac{\langle \alpha', jm | \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} | \alpha, jm \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle jm' | J_q | jm \rangle \quad \blacksquare$$

Voimme tarkastella myös yleisempiä tensorioperaattoreiden tuloja. Suoraviivainen lasku näyttää, että kahden tensorioperaattorin, $X_{q_1}^{(k_1)}$ ja $Z_{q_2}^{(k_2)}$, redusoitumattoman tulon $T_q^{(k)}$ redusoiduille matriisielementeille on voimassa

$$\begin{aligned} \langle \alpha' j' | T^{(k)} | \alpha j \rangle &= \sqrt{2k+1} (-1)^{k+j+j'} \\ &\times \sum_{\alpha''} \sum_{j''} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k \\ j & j' & j'' \end{matrix} \right\} \langle \alpha' j' | X^{(k_1)} | \alpha'' j'' \rangle \langle \alpha'' j'' | Z^{(k_2)} | \alpha j \rangle. \end{aligned} \quad (2.215)$$

Jos operaattorit $X_{q_1}^{(k_1)}$ ja $Z_{q_2}^{(k_2)}$ operoivat eri aliavaruuksissa, voidaan edelleen näyttää, että

$$\begin{aligned} \langle \alpha' j'_1 j'_2 j' | T^{(k)} | \alpha j_1 j_2 j \rangle &= \sqrt{(2j+1)(2j'+1)(2k+1)} \\ &\times \sum_{\alpha''} \left\{ \begin{matrix} j'_1 & j_1 & k_1 \\ j'_2 & j_2 & k_2 \\ j' & j & k \end{matrix} \right\} \langle \alpha' j'_1 | X^{(k_1)} | \alpha'' j_1 \rangle \langle \alpha'' j'_2 | Z^{(k_2)} | \alpha j_2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.216)$$

Tästä erikoistapauksena saadaan kommutoivien tensorioperaattoreiden skalaaritulolle ($k = 0, k_1 = k_2 = t$) kaava

$$\begin{aligned} \langle \alpha' j'_1 j'_2; j' m' | T_0^{(0)} | \alpha j_1 j_2; j m \rangle &= \delta_{j'j} \delta_{m'm} \sqrt{\frac{(2j'_1+1)(2j'_2+1)}{(2j_1+1)(2j_2+1)}} \\ &\times (-1)^{j_1+j'_2+j} \left\{ \begin{matrix} j & j'_2 & j'_1 \\ t & j_1 & j_2 \end{matrix} \right\} \sum_{\alpha''} \langle \alpha' j'_1 | X^{(t)} | \alpha'' j_1 \rangle \langle \alpha'' j'_2 | Z^{(t)} | \alpha j_2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.217)$$

Eräs tärkeä sovellutus viimeksi kirjoitetulle yhtälölle on Legendren polynomien P_l matriisielementtien lasku. Nämä polynomit toteuttavat nimittäin yhteenlaskukaavan

$$\begin{aligned} P_l(\cos \theta_{12}) &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_l^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m (-1)^m Y_l^{-m}(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2), \end{aligned} \quad (2.218)$$

kun $\cos \theta_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$ eli $P_l(\cos \theta_{12})$ on tulkittavissa kommutoivien tensorioperaattoreiden $Y^{(l)}(\theta_1, \phi_1)$ ja $Y^{(l)}(\theta_2, \phi_2)$ skalaarituloksi. Yhtälöstä (2.217) saadaan nyt

$$\begin{aligned}
& \langle l'_1 l'_2; l' m' | P_k(\cos \theta_{12}) | l_1 l_2; l m \rangle \\
&= \frac{4\pi}{2k+1} \langle l'_1 l'_2; l' m' | \left(\sum_{m''} (-1)^{m''} Y_k^{-m''}(\theta_1, \phi_1) Y_k^{m''}(\theta_2, \phi_2) \right) | l_1 l_2; l m \rangle \\
&= (-1)^{l_1+l'_2+l} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \sqrt{(2l_1+1)(2l'_1+1)(2l_2+1)(2l'_2+1)} \\
&\quad \times \left\{ \begin{matrix} l & l'_2 & l'_1 \\ k & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} l_1 & k & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_2 & k & l'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right). \tag{2.219}
\end{aligned}$$

Jos kahden hiukkasen välinen potentiaali on esimerkiksi muotoa

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12}}}, \tag{2.220}$$

niin tämä on kehitettävissä Legendren polynomien sarjana

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \theta_{12}), \tag{2.221}$$

missä $r_{<}$ on pienempi ja $r_{>}$ suurempi muuttujista r_1 ja r_2 . Tulosta (2.219) käyttäen voimme laskea tämän kehitelmän termien matriisielementit silloin, kun hiukkasten kokonaisrataimpulssimomentti l on hyvä kvanttiluku.

Luku 3

Symmetria kvanttimekaniikassa

3.1 Symmetriat, liikevakiot ja degeneraatiot

Jos klassisen mekaniikan Lagrangen funktio $\mathcal{L}$, joka riippuu yleistetyistä koordinaateista q_i ja nopeuksista $\dot{q}_i$, on invariantti koordinaattimuunnoksissa

$$q_i \longrightarrow q_i + \delta q_i, \quad (3.1)$$

niin kanonisesti konjugoitu impulssi

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.2)$$

on liikevakio, t.s.

$$\frac{dp_i}{dt} = 0. \quad (3.3)$$

Tämä nähdään Lagrangen liikeyhtälöstä

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0, \quad (3.4)$$

missä invariantisuudesta johtuen

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0. \quad (3.5)$$

Jos siis Lagrangen funktio $\mathcal{L}$ ei muutu siirroksissa (3.1), niin on olemassa säilyvä suure.

Samalla tavoin formuloitaessa klassinen mekaniikka käyttäen Hamiltonin funktiota $\mathcal{H}$, joka riippuu muuttujista q_i ja p_i , on impulssi p_i liikevakio, eli

$$\frac{dp_i}{dt} = 0, \quad (3.6)$$

aina kun

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = 0. \quad (3.7)$$

Toisin sanoen, kun $\mathcal{H}$ on symmetrinen operaatioissa $q_i \longrightarrow q_i + \delta q_i$, niin on olemassa säilyvä suure.

Kvanttimekaniikassa olemme oppineet assosioimaan unitaarisen operaattorin, $\mathcal{S}$, sellaisiin operaatioihin kuin translaatio ja rotaatio. Operaattoria $\mathcal{S}$ on tapana kutsua *symmetriaoperaattoriksi* riippumatta siitä, onko tarkasteltavalla systeemillä kyseistä symmetriaa vai ei. Olemme edelleen nähneet, että voimme kirjoittaa jonkin Hermiten operaattorin G avulla symmetriaoperaatiot muotoon

$$\mathcal{S} = 1 - \frac{i\epsilon}{\hbar}G \quad (3.8)$$

silloin, kun ne poikkeavat infinitesimaalisen vähän identiteettioperaatiosta. Operaattoria G olemme sanoneet kyseisen symmetriaoperaation generaattoriksi.

Oletetaan nyt että Hamiltonin operaattori on invariantti operaatioissa $\mathcal{S}$, eli

$$\mathcal{S}^\dagger H \mathcal{S} = H. \quad (3.9)$$

Tämä on ekvivalenttia sen kanssa, että

$$[G, H] = 0, \quad (3.10)$$

joten Heisenbergin liikeyhtälön

$$\frac{dG}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[A, H] \quad (3.11)$$

perusteella

$$\frac{dG}{dt} = 0. \quad (3.12)$$

Heisenbergin formalismissa observaabeli G on siis liikevakio. Jos H on invariantti esimerkiksi translaatioissa, niin impulssi on liikevakio, tai jos H on invariantti rotaatioissa, niin impulssimomentti on liikevakio.

Katsotaan tilannetta myös Hamiltonin H kanssa kommutoivan operaattorin G ominaisvektorien kannalta. Oletetaan, että hetkellä t_0 systeemi on operaattorin G ominaistilassa $|g'\rangle$. Jonakin myöhempänä hetkenä t systeemin tila, joka aikakehitysoperaattorin $U(t, t_0)$ avulla on lausuttavissa muodossa

$$|g', t_0; t\rangle = U(t, t_0)|g'\rangle, \quad (3.13)$$

on edelleen operaattorin G ominaisarvoon g' liittyvä ominaistila, sillä aivan ilmeisesti G ja $U(t, t_0)$, joka on rakennettu pelkästään Hamiltonin operaattoreista H , kommutoivat. Toisin sanoen, jos tila joskus on operaattorin G ominaistila, se on sitä aina vieläpä vastaavan ominaisarvon säilyessä muuttumattomana.

Katsotaan nyt, miten degeneraatio liittyy symmetriaan. Oletetaan, että Hamilton H on invariantti symmetriaoperaatioissa $\mathcal{S}$:

$$[\mathcal{S}, H] = 0. \quad (3.14)$$

Merkitään energian ominaistiloja symbolilla $|n\rangle$ ja vastaavia ominaisarvoja symbolilla E_n . Tällöin myös $\mathcal{S}|n\rangle$ on energiaan E_n liittyvä ominaistila, sillä

$$H(\mathcal{S}|n\rangle) = \mathcal{S}H|n\rangle = E_n\mathcal{S}|n\rangle. \quad (3.15)$$

Jos nyt $|n\rangle$ ja $\mathcal{S}|n\rangle$ ovat eri tiloja, liittyy samaan ominaisarvoon E_n kaksi ominaistilaa, eli nämä tilat ovat degeneroituneita. Symmetriaoperaatio $\mathcal{S}$ on usein karakterisoitavissa jatkuvalla muuttujalla λ . Tällöin kaikilla tiloilla $\mathcal{S}(\lambda)|n\rangle$ on sama energia.

Tyypillinen esimerkki jatkuvista muuttujista riippuvasta symmetriaoperaatiosta on rotaatio $\mathcal{D}(R)$. Jos nyt Hamilton on invariantti rotaatioissa, eli

$$[\mathcal{D}(R), H] = 0, \quad (3.16)$$

niin silloin on myös voimassa

$$[\mathbf{J}, H] = 0, \quad [\mathbf{J}^2, H] = 0. \quad (3.17)$$

Voimme siis muodostaa operaattoreitten H , $\mathbf{J}^2$ ja J_z yhtäaikaiset ominaisvektorit $|n; jm\rangle$. Nyt myös jokainen rotatoitu tila $\mathcal{D}(R)|n; jm\rangle$ on samaan energiaan kuuluva Hamiltonin ominaistila. Edellisessä luvussa näimme, että $\mathcal{D}(R)|n; jm\rangle$ on $(2j+1)$ riippumattoman tilan superpositio

$$\mathcal{D}(R)|n; jm\rangle = \sum_{m'} |n; jm'\rangle \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R). \quad (3.18)$$

Kun rotaatiota R karakterisoivat parametrit muuttuvat, muuttuu myös lineaarikombinaatio. Koska kaikilla mahdollisilla tiloilla $\mathcal{D}(R)|n; jm\rangle$ on sama energia, täytyy jokaisella tilalla $|n; jm\rangle$ kvanttiluvusta m riippumatta olla sama energia. Degeneraatio on siis $(2j+1)$ -kertainen. Sama tulokseen oltaisiin myös päädytty siitä, että kaikki eri kvanttiluvun m arvoihin liittyvät tilat saadaan tilasta $|n; jm\rangle$ soveltamalla siihen peräkkäin operaattoreita $J_{\pm}$, jotka kommutoivat Hamiltonin H kanssa.

Katsotaan eräänä sovellutuksena atomista elektronia, jonka potentiaali on muotoa $V(r) + V_{LS} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Koska sekä r että $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ovat rotaatioinvariantteja, oletamme, että jokainen atominen energiataso on $(2j+1)$ -kertaisesti degeneroitunut. Jos atomi kuitenkin on z -akselin suuntaisessa magneettikentässä, niin rotaatiosymmetria särkyy ja $(2j+1)$ -kertainen degeneraatio poistuu. Eri magneettisen kvanttiluvun m arvoihin liittyvillä tiloilla ei enää ole sama energia.

3.2 Pariteetti

Symmetriaoperaattorit, joita tähän mennessä olemme käsitelleet, ovat olleet jatkuvia — operaatioita, jotka ovat toteutettavissa tekemällä peräkkäisiä infinitesimaalisia operaatioita. Kvanttimekaniikassa on myös sellaisia symmetriaoperaatioita, joita ei voida konstruoida infinitesimaalisista muunnoksista. Tarkastelemme näistä kolmea: pariteettia, hilatranslaatioita ja ajankääntöä.

Aloitamme *pariteetti*- eli avaruuden kääntöoperaatiosta. Sovellettaessa pariteettioperaatiota koordinaattisysteemiin muuttuu se oikeakätisestä vasenkätiseksi: $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$. Kuitenkin, aivan kuten rotaatioiden yhteydessä, omaksumme tässäkin aktiivisen tarkastelukulman, toisin sanoen katsomme mikä vaikutus pariteettioperaatiolla on tilavektoreihin. Jos alkuperäinen tila on $|\alpha\rangle$, niin tarkastelemme tilaa, joka saadaan soveltamalla siihen avaruuden kääntöoperaattoria π :

$$|\alpha\rangle \rightarrow \pi|\alpha\rangle. \quad (3.19)$$

Operaattorin π oletamme olevan unitaarinen. Luonnollinen vaatimus on, että operaattorin $\mathbf{x}$ odotusarvon täytyy vaihtaa merkkiä tässä operaatiossa, t.s.

$$\langle \alpha | \pi^\dagger \mathbf{x} \pi | \alpha \rangle = -\langle \alpha | \mathbf{x} | \alpha \rangle, \quad (3.20)$$

olipa tila $|\alpha\rangle$ mikä tahansa. Tämä on mahdollista vain, jos

$$\pi^\dagger \mathbf{x} \pi = -\mathbf{x}, \quad (3.21)$$

eli

$$\pi \mathbf{x} = -\mathbf{x} \pi \quad (3.22)$$

operaattorin π ollessa oletuksemme mukaan unitaarinen. Operaattorit $\mathbf{x}$ ja π *antikommutoivat*.

Kun sovellamme avaruuden kääntöoperaattoria paikan ominaistilaan $|\mathbf{x}'\rangle$, niin antikommutaatio säännön mukaan on voimassa

$$\mathbf{x} \pi |\mathbf{x}'\rangle = -\pi \mathbf{x} |\mathbf{x}'\rangle = (-\mathbf{x}') \pi |\mathbf{x}'\rangle. \quad (3.23)$$

Tila $\pi |\mathbf{x}'\rangle$ on siis paikkaoperaattorin $\mathbf{x}$ ominaisarvoon $-\mathbf{x}'$ liittyvä ominaistila, joten vaihetekijää lukuunottamatta sen täytyy olla sama kuin $|- \mathbf{x}'\rangle$. Täksi määräämättömäksi vaihetekijäksi on tapana valita $+1$, jolloin

$$\pi |\mathbf{x}'\rangle = |- \mathbf{x}'\rangle. \quad (3.24)$$

Soveltamalla tähän vielä kerran operaattoria π nähdään, että $\pi^2 |\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}'\rangle$, joten $\pi^2 = 1$. Tästä voimme päätellä että operaattorin π ominaisarvot voivat olla vain $+1$ tai -1 ja että π ei ole vain unitaarinen vaan myös hermiittinen:

$$\pi^{-1} = \pi^\dagger = \pi. \quad (3.25)$$

Pariteettioperaattorin efekti impulssioperaattoriin nähdään tarkastelemalla translaatioita: translaation, jota seuraa avaruuden kääntö, täytyy olla sama kuin avaruuden kääntö, jota seuraa translaatio vastakkaiseen suuntaan. Formaalisti tämä on kirjoitettavissa muodossa

$$\pi \mathcal{T}(d\mathbf{x}') = \mathcal{T}(-d\mathbf{x}') \pi. \quad (3.26)$$

Sijoittamalla tähän translaatio-operaattorin eksplisiittisen lausekkeen nähdään, että impulssioperaattori $\mathbf{p}$ toteuttaa fysikaalisesti mielekkään relaation

$$\{\pi, \mathbf{p}\} = 0 \text{ eli } \pi^\dagger \mathbf{p} \pi = -\mathbf{p}, \quad (3.27)$$

toisin sanoen vaihtaa merkinsä pariteettioperaatiossa.

Pariteettioperaation vaikutus rataimpulssimomenttiin

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} \quad (3.28)$$

on helppo nähdä, sillä sekä $\mathbf{p}$ että $\mathbf{x}$ ovat parittomia. Operaattori $\mathbf{L}$ on siten invariantti avaruuden käännöissä:

$$[\pi, \mathbf{L}] = 0. \quad (3.29)$$

Spin-impulssimomentin transformaatio-ominaisuudet ovat pääteltävissä siitä, että $\mathbf{J}$ on rotaatioiden generaattori. Avaruudessa $\mathcal{R}^3$ pariteettioperaatiota vastaa matriisi

$$P = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.30)$$

joten aivan ilmeisesti

$$PR = RP \quad (3.31)$$

mille tahansa rotaatiolle $R \in O(3)$. Kvanttimekaniikassa on luonnollista postuloida, että vastaavat unitaariset operaattorit toteuttavat saman relaation:

$$\pi \mathcal{D}(R) = \mathcal{D}(R) \pi. \quad (3.32)$$

Jos nyt tarkastelemme infinitesimaalisia rotaatioita $\mathcal{D}(\epsilon \hat{\mathbf{n}}) = 1 - i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\epsilon/\hbar$, näemme, että

$$[\pi, \mathbf{J}] = 0 \text{ eli } \pi^\dagger \mathbf{J} \pi = \mathbf{J}. \quad (3.33)$$

Siis myös spin $\mathbf{S} (= \mathbf{J} - \mathbf{L})$ transformoituu kuten $\mathbf{L}$.

Rotaatioissa $\mathbf{x}$ ja $\mathbf{J}$ transformoituvat samalla tavoin —ne ovat molemmat vektoreita tai kertaluvun 1 pallotensoreita. Kuitenkin $\mathbf{x}$ (samoin kuin $\mathbf{p}$) on pariton kun taas $\mathbf{J}$ on parillinen avaruuden käännöksessä. Pariteettioperaatiossa parittomia vektoreita kutsutaan *polaarisiksi* ja parillisia *akσιαalisiksi* tai *pseudovektoreiksi*.

Katsotaan nyt sellaisia operaattoreita kuin $\mathbf{S} \cdot \mathbf{x}$. Rotaatioissa ne käyttäytyvät kuten tavalliset skalaarit, jollaisia ovat esimerkiksi $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ tai $\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}$. Avaruuden käännöksessä niiden ominaisuudet poikkeavat toisistaan, sillä

$$\pi^\dagger \mathbf{S} \cdot \mathbf{x} \pi = -\mathbf{S} \cdot \mathbf{x} \quad (3.34)$$

tavallisten skalaarien toteuttaessa relaation

$$\pi^\dagger \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \pi = \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (3.35)$$

Operaattori $\mathbf{S} \cdot \mathbf{x}$ on esimerkki *pseudoskalaarista*.

Jos ψ on tilaan $|\alpha\rangle$ liittyvä spinnittömän hiukkasen aaltofunktio, t.s.

$$\psi(\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle, \quad (3.36)$$

niin avaruusinvertoidun tilan $\pi|\alpha\rangle$ aaltofunktio on

$$\langle \mathbf{x}' | \pi|\alpha \rangle = \langle -\mathbf{x}' | \alpha \rangle = \psi(-\mathbf{x}'). \quad (3.37)$$

Oletetaan nyt, että $|\alpha\rangle$ on pariteetin ominaistila eli

$$\pi|\alpha\rangle = \pm|\alpha\rangle. \quad (3.38)$$

Vastaava aaltofunktio toteuttaa silloin ehdon

$$\psi(-\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | \pi|\alpha \rangle = \pm \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle = \pm \psi(\mathbf{x}'), \quad (3.39)$$

eli se on argumenttinsa parillinen tai pariton funktio.

Kaikilla fysikaalisesti mielekkäillä aaltofunktioilla ei ole määrättyä pariteettia. Katsotaan esimerkiksi impulssin ominaistilaa. Impulssioperaattori antikommutoi pariteettioperaattorin kanssa, joten ei ole oletettavissa, että impulssin ominaistila olisi myös pariteetin ominaistila. Tämä nähdään myös helposti siitä, että impulssin ominaisfunktio on tasoaalto, joka ei toteuta relaatiota (3.39).

Rataimpulssimomentin ominaistila on oletettavasti myös pariteetin ominaistila, sillä $\mathbf{L}$ ja π kommutoivat. Operaattoreiden $\mathbf{L}^2$ ja L_z yhteisen ominaistilan $|\alpha, lm\rangle$ (symboli α esittää systeemin muita fysikaalisesti relevantteja kvanttilukuja) käyttäytyminen avaruuden käännössä on helpoimmin nähtävissä vastaavan aaltofunktion ominaisuuksista. Kirjoitetaan tämä aaltofunktio muotoon

$$R_\alpha(r)Y_l^m(\theta, \phi) = \langle \mathbf{x}' | \alpha, lm \rangle. \quad (3.40)$$

Pallokoordinaateissa muunnosta $\mathbf{x}' \longrightarrow -\mathbf{x}'$ vastaa muunnos

$$\begin{aligned} r &\longrightarrow r \\ \theta &\longrightarrow \pi - \theta \quad (\cos \theta \longrightarrow -\cos \theta) \\ \phi &\longrightarrow \phi + \pi \quad (e^{im\phi} \longrightarrow (-1)^m e^{im\phi}). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Käyttäen eksplisiittistä esitystä

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (3.42)$$

tarkastellaan erikoistapausta $m = 0$:

$$Y_l^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta). \quad (3.43)$$

Riippuen Legendren polynomin asteluvusta l se on joko parillinen tai pariton:

$$P_l(-z) = (-1)^l P_l(z). \quad (3.44)$$

Olemme siis saaneet relaation

$$\langle \mathbf{x}' | \pi | \alpha, l0 \rangle = (-1)^l \langle \mathbf{x}' | \alpha, l0 \rangle, \quad (3.45)$$

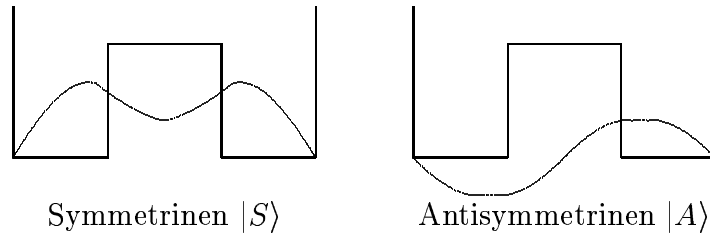
joten tilavektorit toteuttavat ehdon

$$\pi | \alpha, l0 \rangle = (-1)^l | \alpha, l0 \rangle. \quad (3.46)$$

Koska π ja $L_\pm$ kommutoivat, ovat myös tilat $L_\pm^r | \alpha, l0 \rangle \propto | \alpha, l, \pm r \rangle$, verrannollisuuskertoimen ollessa ei negatiivinen, operaattorin π ominaisarvoon $(-1)^l$ liittyviä ominaistiloja. Rataimpulssimomentin ominaistiloilla on siten definiitti pariteetti:

$$\pi | \alpha, lm \rangle = (-1)^l | \alpha, lm \rangle. \quad (3.47)$$

Energian ominaistilojen pariteettiominaisuuksia säätelee erittäin tärkeä lause:



Kuva 3.1 Symmetrisen kaksoiskuoppapotentiaalin kaksi alinta tilaa.

Lause 9 *Jos*

$$[H, \pi] = 0,$$

ja $|n\rangle$ on Hamiltonin H degeneroitumaton ominaisarvoon E_n liittyvä ominaistila, t.s.

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle,$$

niin $|n\rangle$ on myös pariteetin ominaistila.

Todistus: Ominaisuutta $\pi^2 = 1$ käyttäen on helppo havaita, että tila

$$\frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle$$

on pariteetin ominaisarvoon ± 1 liittyvä ominaistila. Tämä on toisaalta myös Hamiltonin H ominaistila energian ollessa E_n . Koska oletimme tilan $|n\rangle$ olevan degeneroitumaton, täytyy tilojen $|n\rangle$ ja $\frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle$ olla vaihtekijää lukuunottamatta samat, joten tila $|n\rangle$ on pariteetin ominaisarvoon ± 1 liittyvä ominaistila ■

Esimerkkinä olkoon yksinkertainen harmoninen oskillaattori. Sen ominaistilat ovat degeneroitumattomia ja Hamilton parillinen, joten lauseen ehdot ovat voimassa. Perustilan aaltofunktio on Gaussin funktiona parillinen. Ensimmäinen viritystila on pariton, seuraava parillinen j.n.e.

On erittäin tärkeää huomioida lauseen 9 degeneroitumattomuusoletus. Esimerkiksi impulssin ominaistila ei ole pariteetin ominaistila, vaikka aivan ilmeisesti onkin vapaan hiukkasen, pariteettioperaatiossa invariantin, Hamiltonin ominaistila. Syynä on se, että energian ominaistilana $|\mathbf{p}'\rangle$ on degeneroitunut —tilalla $|\mathbf{-p}'\rangle$ on sama energia. Toisaalta voimme muodostaa näistä superpositiona pariteetin ominaistilat $1/\sqrt{2}(|\mathbf{p}'\rangle \pm |\mathbf{-p}'\rangle)$, jotka ovat myös energian degeneroituneita ominaistiloja. Aaltofunktioiden kielellä voidaan sama asia ilmaista sanomalla, että funktiot $e^{\pm i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{x}'/\hbar}$ eivät ole parillisia eivätkä parittomia, mutta $\cos \mathbf{p}' \cdot \mathbf{x}'/\hbar$ ja $\sin \mathbf{p}' \cdot \mathbf{x}'/\hbar$ ovat.

Katsotaan vielä esimerkkinä kvanttimekaniikan alkeista tuttua symmetristä kaksoiskaivo-problemaa. Kuvassa 3.1 on näytetty kahden alimman tilan aaltofunktiot. Tiedämme, että perustilassa $|S\rangle$, jonka energia on E_S , aaltofunktio on symmetrinen. Ensimmäisen viritetyn tilan $|A\rangle$ aaltofunktio taas on antisymmetrinen. Vastaava energia E_A on jonkin verran suurempi kuin E_S . Tämä ero pienenee keskeisvalliin kasvaessa. Tilat $|S\rangle$ ja $|A\rangle$ ovat Hamiltonin H ja pariteetin π yhtäaikaista ominaistiloja. Voimme muodostaa superpositiot

$$|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle + |A\rangle) \quad (3.48)$$

ja

$$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle - |A\rangle). \quad (3.49)$$

Tilan (3.48) aaltofunktio on lokalisoitunut enimmäkseen oikeaan ja tilan (3.49) aaltofunktio vasempaan laitaan. Ne eivät ilmeisestikään ole pariteetin ominaistiloja; pariteettioperaatioissa ne vaihtuvat toisikseen. Ne eivät ole myöskään energian ominaistiloja vaan esimerkkejä *ei-stationäärisistä* tiloista. Olkoon hetkellä $t_0 = 0$ systeemin tila $|R\rangle$. Myöhemmänä hetkenä t systeemin tilaa kuvaa tilavektori

$$\begin{aligned} |R, t_0 = 0; t\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-iE_S t/\hbar}|S\rangle + e^{-iE_A t/\hbar}|A\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_S t/\hbar}(|S\rangle + e^{-i(E_A - E_S)t/\hbar}|A\rangle). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Hetkellä $t = T/2 = 2\pi\hbar/2(E_A - E_S)$ systeemi on puhtaassa $|L\rangle$ -tilassa ja hetkellä $t = T$ jälleen puhtaassa alkutilassaan $|R\rangle$. Systeemi oskilloi tilojen $|R\rangle$ ja $|L\rangle$ välillä kulmanopeudella

$$\omega = \frac{E_A - E_S}{\hbar}. \quad (3.51)$$

Oskillaatio voidaan tulkita myös kvanttimekaaniseksi tunneloitumiseksi. Alunperin oikealla puolella oleva hiukkanen voi tunneloitua äärellisen potentiaalivallin läpi vasemmalle ja takaisin. Annetaan nyt keskeisvallin kasvaa äärettömän korkeaksi. Silloin tilat $|S\rangle$ ja $|A\rangle$ tulevat degeneroituneiksi, joten tilat (3.48) ja (3.49) ovat molemmat energian mutta eivät pariteetin ominaistiloja. Jos systeemi joskus on tilassa $|R\rangle$, se pysyy siinä ikuisesti. Keskeisvallin ollessa äärettömän korkea tunneloituminen puolelta toiselle ei ole mahdollista. Kun on olemassa degeneraatiota, fysikaalisesti realisoituvan tilavektorin ei tarvitse olla pariteetin ominaistila. Vaikka Hamilton H onkin symmetrinen avaruuden käännössä, sen degeneroituneet ominaistilat eivät välttämättä tottele samaa symmetriaa.

Äskenen tapaus on yksinkertainen esimerkki *särkyneestä symmetriasta* (*broken symmetry*) ja degeneraatiosta. Luonnossa on loputon määrä vastaavanlaisia tilanteita. Ferromagneetissa rauta-atomien Hamilton on rotaatioinvariantti. Siitä huolimatta ferromagneetilla on avaruudessa tietty suunta, joten sen perustilat, joita on äärettömän monta, eivät ole rotaatioinvariantteja. Perustiloissa kaikkien atomien spinin ovat yhdensuuntaisia.

Pariteetti on tärkeä myös siinä mielessä, että se kieltää tietyn tyyppiset transiitot tilasta toiseen. Oletetaan, että tilat $|\alpha\rangle$ ja $|\beta\rangle$ ovat pariteetin ominaistiloja:

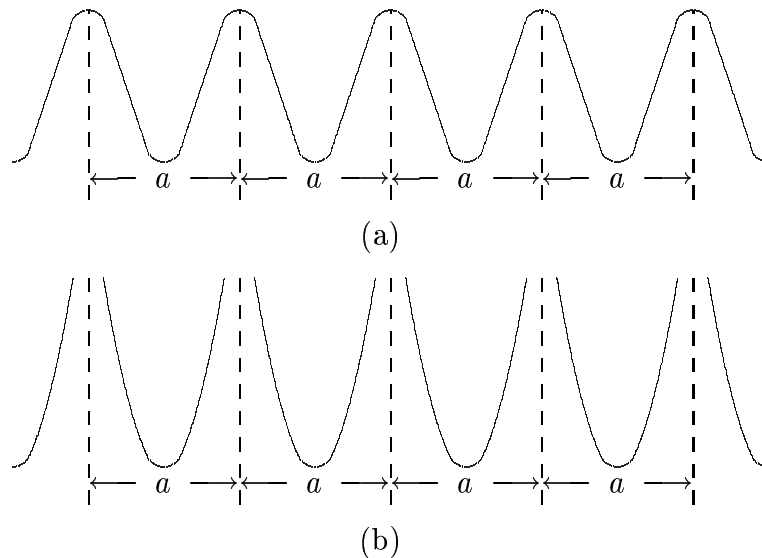
$$\begin{aligned} \pi|\alpha\rangle &= \epsilon_\alpha|\alpha\rangle \\ \pi|\beta\rangle &= \epsilon_\beta|\beta\rangle. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Tässä ϵ_α ja ϵ_β ovat tilojen pariteetit (± 1). Nyt

$$\langle\beta|\mathbf{x}|\alpha\rangle = \langle\beta|\pi^\dagger\pi\mathbf{x}\pi^\dagger\pi|\alpha\rangle = -\epsilon_\alpha\epsilon_\beta\langle\beta|\mathbf{x}|\alpha\rangle, \quad (3.53)$$

joten

$$\langle\beta|\mathbf{x}|\alpha\rangle = 0 \text{ ellei } \epsilon_\alpha = -\epsilon_\beta. \quad (3.54)$$



Kuva 3.2 Yksidimensioinen a -periodinen potentiaali.

Ominaisuutta (3.54) kutsutaan *pariteetin valintasäännöksi*. Se m.m. kertoo, että atomeissa radiatiiviset transiitot ovat mahdollisia vain sellaisten tilojen välillä, joilla on vastakkainen pariteetti. Tämä johtuu siitä (kuten myöhemmin näemme), että transition aiheuttava sähkömagneettinen kenttä on verrannollinen operaattoriin $\mathbf{x}$.

Eräs seuraus säännöstä (3.54) on, että systeemin Hamiltonin ollessa invariantti pariteettioperaatioissa ei degeneroitumattomilla energian ominaistiloilla voi olla pysyvää sähköistä dipolimomenttia. Lauseen (9) mukaan nimittäin degeneroitumaton ominaistila $|n\rangle$ on pariteetin ominaistila jolloin pariteetin valintasääntö kertoo, että:

$$\langle n|\mathbf{x}|n\rangle = 0. \quad (3.55)$$

Valintasääntö (3.54) voidaan yleistää koskemaan kaikkia operaattoreita, jotka ovat parittomia pariteettioperaatioissa —esimerkiksi $\mathbf{p}$ ja $\mathbf{S} \cdot \mathbf{x}$. Näillä on nollasta poikkeavat matriisielementit vain vastakkaista pariteettia olevien tilojen välillä.

3.3 Hilatranslaatiot

Hilatranslaatiot ovat diskreettejä symmetriaoperaatioita, jotka ovat erittäin tärkeitä kiinteän aineen fysiikassa. Tämä symmetria on seuraus siitä, että kiinteässä aineessa atomit ovat järjestäytyneet itseään toistavaksi geometriseksi rakenteeksi, hilaksi.

Tarkastellaan yksiulotteista periodista potentiaalia $V(x \pm a) = V(x)$ (Kuva 3.2) —yleistys kolmeen ulottuvuuteen on suoraviivainen. Tällaisen potentiaalin voisi kokea esimerkiksi elektroni liikkuessaan positiivisten, säännöllisin välein toistuvien ionien ketjussa. Systeemiä hallitseva Hamiltonin operaattori ei yleensä ole invariantti mielivaltaisissa translaatioissa $\tau(l)$:

$$\tau^\dagger(l)x\tau(l) = x + l, \quad \tau(l)|x'\rangle = |x' + l\rangle. \quad (3.56)$$

Kuitenkin, silloin kun l on täsmälleen sama kuin hilan periodi a , on voimassa

$$\tau^\dagger(a)V(x)\tau(a) = V(x+a) = V(x). \quad (3.57)$$

Koska Hamiltonin operaattorin kineettistä energiaa vastaava operaattori on translaatioinvariantti, koko Hamilton H toteuttaa ehdon

$$\tau^\dagger(a)H\tau(a) = H. \quad (3.58)$$

Translaatio-operaattori on unitaarinen, joten

$$[H, \tau(a)] = 0, \quad (3.59)$$

ja on siis mahdollista diagonalisoida H ja $\tau(a)$ samanaikaisesti. Vaikka $\tau(a)$ on unitaarinen, se ei ole Hermiten operaattori. Sen ominaisarvojen ei siis tarvitse olla reaalisia.

Ennen kuin määrittämme operaattorin $\tau(a)$ ominaisarvot ja -tilat, tarkastellaan sellaista periodista systeemiä, jossa hilapisteiden välinen potentiaalivalli on äärettömän korkea (Kuva 3.2(a)). Ilmeisestikin tila, jossa hiukkanen on lokalisoitunut jonkin hilapisteen ympäristöön —soluun, on kelvallinen ehdokas systeemin perustilaksi. Merkitään symbolilla $|n\rangle$ hilasoluun n lokalisoituneen hiukkasen tilaa. Tämä on energian ominaistila: $H|n\rangle = E_0|n\rangle$. Sen aaltofunktio $\langle x'|n\rangle$ on nolasta poikkeava vain hilasolussa n . Kuitenkin mihin muuhun tahansa hilasoluun lokalisoitunut samanlainen tila, jolla silloin on myös energia E_0 , on aivan yhtä hyvä perustila. Systeemillä on siis numeroituvasti ääretön määrä perustiloja $|n\rangle$, $n = -\infty, \dots, \infty$.

Tila $|n\rangle$ ei ilmeisestikään ole hilatranslaatio-operaattorin $\tau(a)$ ominaistila, sillä se toteuttaa ehdon

$$\tau(a)|n\rangle = |n+1\rangle. \quad (3.60)$$

Huolimatta siitä, että $\tau(a)$ ja H kommutoivat, energian ominaistila $|n\rangle$ ei ole operaattorin $\tau(a)$ ominaistila. Tässä ei kuitenkaan ole mitään ristiriitaista, sillä systeemimme on ääretönkertaisesti degeneroitunut. Jos tällainen degeneraatio on olemassa, ei avaruutta hallitsevan symmetrian tarvitse heijastua energian ominaistiloissa. Tiedämme, että *on olemassa* energian ominaistila, jolla on myös hilatranslaatioiden symmetria. Tehtävämme on nyt etsiä tämä tila.

Kokeillaan superpositiota

$$|\theta\rangle \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |n\rangle, \quad (3.61)$$

missä θ on reaalinen parametri ja $-\pi \leq \theta \leq \pi$. Väitämme, että $|\theta\rangle$ on sekä Hamiltonin H että hilatranslaation $\tau(a)$ ominaistila. Näistä ensimmäinen väite on selvä, sillä jokainen tiloista $|n\rangle$ on ominaisarvoon E_0 kuuluva energian ominaistila. Jälkimmäisen väitteen paikkansapitävyys nähdään seuraavasti:

$$\begin{aligned} \tau(a)|\theta\rangle &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |n+1\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i(n-1)\theta} |n\rangle \\ &= e^{-i\theta} |\theta\rangle. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Tätä operaattoreiden H ja $\tau(a)$ yhtäaikaista ominaistilaa karakterisoi jatkuva reaalinen parametri θ , josta energian ominaisarvo E_0 on täysin riippumaton.

Katsotaan nyt realistisempaa systeemiä, jossa hilapisteiden välinen potentiaalivalli ei ole äärettömän korkea. Voimme edelleenkin konstruoida hilasoluihin lokalisoituneet tilat $|n\rangle$, jotka toteuttavat ehdon $\tau(a)|n\rangle = |n+1\rangle$. Nyt kuitenkin kvanttimekaanisesta tunneloitumisesta johtuen nämä tilat voivat ”vuotaa” naapurisoluihin —aaltofunktioiden $\langle x'|n\rangle$ hännät ulottuvat lähisoluihin. Translaatiosymmetriasta johtuen Hamiltonin H diagonaalelementit kannassa $\{|n\rangle\}$ ovat kaikki keskenään yhtäsuuria:

$$\langle n|H|n\rangle = E_0. \quad (3.63)$$

Emme kuitenkaan oleta Hamiltonin olevan täysin diagonaalinen tässä kannassa. Oletetaan nyt, että vierekkäisten pisteiden välinen valli on korkea, mutta äärellinen. Silloin on ilmeisestikin järkevää jättää huomiotta Hamiltonin H matriisielementit toisistaan kaukana olevien tilojen välillä. Oletetaan, että ainoat varteenotettavat ei-diagonaaliset matriisielementit saadaan vierekkäisten tilojen välillä, t.s.

$$\langle n'|H|n\rangle \neq 0 \text{ vain jos } n' = n \text{ tai } n' = n \pm 1. \quad (3.64)$$

Kiinteän aineen fysiikassa tätä oletusta sanotaan *tiukan sidoksen aproksimaatioksi* (*tight binding approximation*). Määritellään suure Δ seuraavasti:

$$\langle n \pm 1|H|n\rangle = -\Delta. \quad (3.65)$$

Hamiltonin translaatiosymmetriasta johtuen Δ ei riipu hilapisteestä n . Kun käyttämämme kanta $\{|n\rangle\}$ on ortogonaalinen, saamme

$$H|n\rangle = E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle, \quad (3.66)$$

joten $|n\rangle$ ei ole energian ominaistila.

Muodostetaan jälleen lineaarikombinaatio

$$|\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n\rangle. \quad (3.67)$$

Tila $|\theta\rangle$ on jälleen hilatranslaation $\tau(a)$ ominaistila. Kun operoimme siihen Hamiltonin operaattorilla, saamme

$$\begin{aligned} H \sum e^{in\theta}|n\rangle &= E_0 \sum e^{in\theta}|n\rangle - \Delta \sum e^{in\theta}|n+1\rangle - \Delta \sum e^{in\theta}|n-1\rangle \\ &= E_0 \sum e^{in\theta}|n\rangle - \Delta \sum (e^{in\theta-i\theta} + e^{in\theta+i\theta})|n\rangle \\ &= (E_0 - 2\Delta \cos \theta) \sum e^{in\theta}|n\rangle. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Oleellinen ero tämän ja edellisen tilanteen välillä on se, että nyt energia riippuu parametrasta θ . Kun Δ on äärellinen, degeneraatio poistuu ja energia voi saada kaikki arvot väliltä $E_0 - 2\Delta$ ja $E_0 + 2\Delta$.

Nähdäksemme, mikä on parametrin θ fysikaalinen merkitys, tarkastellaan aaltofunktiota $\langle x'|\theta\rangle$. Translatoidussa tilassa $\tau(a)|\theta\rangle$ aaltofunktio on

$$\langle x'|\tau(a)|\theta\rangle = \langle x' - a|\theta\rangle, \quad (3.69)$$

kun annamme operaattorin $\tau(a)$ vaikuttaa vasemmalle paikan ominaistilaan $\langle x' |$. Jos $\tau(a)$ operoi oikealle tilaan $|\theta\rangle$, saamme

$$\langle x' | \tau(a) | \theta \rangle = e^{-i\theta} \langle x' | \theta \rangle, \quad (3.70)$$

joten on voimassa

$$\langle x' - a | \theta \rangle = \langle x' | \theta \rangle e^{-i\theta}. \quad (3.71)$$

Tämä yhtälö ratkeaa sijoittamalla

$$\langle x' | \theta \rangle = e^{ikx'} u_k(x'), \quad (3.72)$$

kun $\theta = ka$ ja $u_k(x')$ on periodinen funktio periodin ollessa a . Olemme johtaneet *Bloch'n teoreema* tunnetun lauseen:

Lause 10 *Translaatio-operaattorin $\tau(a)$ ominaistilan $|\theta\rangle$ aaltofunktio voidaan kirjoittaa tasoaallon $e^{ikx'}$ ja funktion, jonka periodi on a , tulona.*

Huomattakoon, että johtaessamme lausetta käytimme ainoastaan sitä tosiasiaa, että $|\theta\rangle$ oli operaattorin $\tau(a)$ ominaisarvoon $e^{i\theta}$ liittyvä ominaistila. Bloch'n teoreema on voimassa, vaikka tiukan sidoksen approksimaatio ei pitäisikään paikkaansa.

Voimme nyt tulkita aikaisemman tuloksemme (3.68). Tiedämme, että vastaava aaltofunktio on aaltovektorin k karakterisoima tasoaalto, jota moduloi periodinen funktio $u_k(x')$. Kun θ vaihtelee miniminsä $-\pi$ ja maksiminsa π välillä, aaltovektori saa vastaavasti arvot minimistä $-\pi/a$ maksimiinsa π/a . Energian ominaisarvo E riippuu nyt aaltovektorista k kuten

$$E(k) = E_0 - 2\Delta \cos ka. \quad (3.73)$$

Huomattakoon, että tämä energian dispersiorelaatio on riippumaton potentiaalin eksaktista muodosta niin kauan kuin tiukan sidoksen aproksimaatio on voimassa. Sallitut energian arvot välillä $E_0 - 2\Delta$ ja $E_0 + 2\Delta$ muodostavan *Brillouinin vyönä* (*Brillouin zone*) tunnetun jatkumon.

Tarkastelumme on käsitellyt vain yhtä hiukkasta periodisessa potentiaalissa. Realistisissa tilanteissa on tarkasteltava monien elektronien muodostamia systeemejä. Elektronit noudattavat Paulin kieltosääntöä, jolloin tiettyä energiatilaa kohti voi olla vain äärellinen määrä (riippuen muista vapausasteista kuten spin) elektroneja. Tällöin syntyy tilanteita, joissa energiavyöt alkavat täyttyä. Metallien, puolijohdeiden ja eristeiden kvalitatiiviset karakteristiset ominaisuudet ovat ymmärrettävissä hilatranslaatioinvarianssin ja Paulin kieltosäännön perusteella.

3.4 Ajankääntö

Ajankääntö, tai paremminkin liikkeen kääntö, tarkoittaa klassisessa mekaniikassa sitä, että voimakentässä liikkuvan hiukkasen Newtonin liikeyhtälöt ovat invariantteja muunnoksessa $t \rightarrow -t$: jos $\mathbf{x}(t)$ on yhtälön

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -\nabla V(\mathbf{x}) \quad (3.74)$$

ratkaisu, niin myös $\mathbf{x}(-t)$ on ratkaisu. Jos hiukkanen hetkellä $t = 0$ on päätnyt pisteeseen $\mathbf{x}(t = 0)$, niin asettamalla impulssin alkuarvoksi $\mathbf{p}|_{t=0} \longrightarrow -\mathbf{p}|_{t=0}$ hiukkanen seuraa trajektoria $\mathbf{x}(-t)$ takaisin lähtöpisteeseensä. Huomattakoon, että likeyhtälössä (3.74) ei esiinny dissipatiivisia voimia. Nämä tuhoaisivat liikkeenkäntöinvarianssin.

Koska aaltomekaniikan perusyhtälössä

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi \quad (3.75)$$

on ajan ensimmäinen derivaatta, ei $\psi(\mathbf{x}, -t)$ ole ratkaisu, vaikka $\psi(\mathbf{x}, t)$ olisikin. Toisaalta funktio $\psi^*(\mathbf{x}, -t)$ on ratkaisu. Kvantimekaniikassa ajankäännöllä on siis ilmeisestikin jotakin tekemistä kompleksiskonjugoinnin kanssa.

Tarkastellaan symmetriaoperaatiota

$$|\alpha\rangle \longrightarrow |\tilde{\alpha}\rangle, \quad |\beta\rangle \longrightarrow |\tilde{\beta}\rangle. \quad (3.76)$$

Aikaisemmin olemme vaatineet, että skalaaritulo on invariantti kyseisissä operaatioissa, t.s.

$$\langle \tilde{\beta} | \tilde{\alpha} \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle. \quad (3.77)$$

Tämä ehto toteutuu, kun vastaava symmetriaoperaattori U on unitaarinen:

$$\langle \beta | \alpha \rangle \longrightarrow \langle \beta | U^\dagger U | \alpha \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle. \quad (3.78)$$

Jos ajankäännössä todellakin tarvitaan kompleksiskonjugointia, niin ehto (3.77) on liian rajoittava. Asetamme sen sijaan lievemmän ehdon

$$|\langle \tilde{\beta} | \tilde{\alpha} \rangle| = |\langle \beta | \alpha \rangle|. \quad (3.79)$$

Jos symmetriaoperaatio toteuttaa ehdon (3.77), se aivan ilmeisesti toteuttaa myös ehdon (3.79). Tämä ei kuitenkaan ole ainoa mahdollisuus. Ehto

$$\langle \tilde{\beta} | \tilde{\alpha} \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle^* = \langle \alpha | \beta \rangle \quad (3.80)$$

kelpaa yhtä hyvin. Vastaava symmetriaoperaattori ei kuitenkaan voi olla unitaarinen. Sen vuoksi määrittelemme:

Transformaatio

$$|\alpha\rangle \longrightarrow |\tilde{\alpha}\rangle = \theta|\alpha\rangle, \quad |\beta\rangle \longrightarrow |\tilde{\beta}\rangle = \theta|\beta\rangle$$

on antiunitaarinen, jos

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\beta} | \tilde{\alpha} \rangle &= \langle \alpha | \beta \rangle^* \\ \theta(c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle) &= c_1^*\theta|\alpha\rangle + c_2^*\theta|\beta\rangle. \end{aligned}$$

Operaattori θ on antiunitaarinen operaattori. Jos operaattori toteuttaa vain jälkimmäisen näistä kahdesta ehdosta, sitä sanotaan antilineaariseksi.

Määritellään kompleksiskonjugointioperaattori K siten, että se muuntaa jokaisen oikealla puolellaan olevan tilavektoria kertovan skalaariluvun kompleksiskonjugoiduksi luvuksi:

$$Kc|\alpha\rangle = c^*K|\alpha\rangle. \quad (3.81)$$

Jos nyt tila $|\alpha\rangle$ on kehitetty kantatilojen $\{|a'\rangle\}$ avulla, on operaattorin K vaikutus tähän kehitelmään yhtälön

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle \xrightarrow{K} |\tilde{\alpha}\rangle = \sum_{a'} \langle a'|\alpha\rangle^* K|a'\rangle \\ &= \sum_{a'} \langle a'|\alpha\rangle^* |a'\rangle \end{aligned} \quad (3.82)$$

mukainen. Operaattori K ei siis muuta kantatiloja $|a'\rangle$. Tätä voidaan perustella sillä, että kannassa $\{|a'\rangle\}$ esitetty tila $|a'\rangle$ kuvautuu pystyvektoriksi

$$|a'\rangle \mapsto \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.83)$$

johon kompleksiskonjugointi ei vaikuta millään tavalla. Operaattorin K efekti riippuu siis kantatilojen valinnasta.

Jos operaattori U on unitaarinen, niin operaattori $\theta = UK$ on antiunitaarinen. Ensinnäkin sille on voimassa

$$\begin{aligned} \theta(c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle) &= UK(c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle) \\ &= (c_1^* UK|\alpha\rangle + c_2^* UK|\beta\rangle) \\ &= (c_1^* \theta|\alpha\rangle + c_2^* \theta|\beta\rangle), \end{aligned} \quad (3.84)$$

joten se on antilineaarinen. Toiseksi kehittämällä tilat $|\alpha\rangle$ ja $|\beta\rangle$ jossakin täydellisessä kannassa $\{|a'\rangle\}$ saadaan

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &\xrightarrow{\theta} |\tilde{\alpha}\rangle = \sum_{a'} \langle a'|\alpha\rangle^* UK|a'\rangle \\ &= \sum_{a'} \langle a'|\alpha\rangle^* U|a'\rangle \\ &= \sum_{a'} \langle \alpha|a'\rangle U|a'\rangle \end{aligned} \quad (3.85)$$

ja

$$|\tilde{\beta}\rangle = \sum_{a'} \langle a'|\beta\rangle^* U|a'\rangle \leftrightarrow \langle \tilde{\beta}| = \sum_{a'} \langle a'|\beta\rangle \langle a'|U^\dagger, \quad (3.86)$$

joten

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\beta}|\tilde{\alpha}\rangle &= \sum_{a''} \sum_{a'} \langle a''|\beta\rangle \langle a''|U^\dagger U|a'\rangle \langle \alpha|a'\rangle \\ &= \sum_{a'} \langle \alpha|a'\rangle \langle a'|\beta\rangle = \langle \alpha|\beta\rangle \\ &= \langle \beta|\alpha\rangle^*. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Operaattori θ on siis todellakin antiunitaarinen.

Palataan nyt ajankääntöoperaatioon. Merkitään vastaavaa operaattoria symbolilla Θ ja tarkastellaan muunnosta

$$|\alpha\rangle \longrightarrow \Theta|\alpha\rangle, \quad (3.88)$$

missä $\Theta|\alpha\rangle$ on aikakäännetty —paremminkin liikekäännetty— tila. Jos $|\alpha\rangle$ on impulssin ominaistila $|\mathbf{p}'\rangle$, tulisi tilan $\Theta|\alpha\rangle$ olla vaihtekijää lukuunottamatta sama kuin $|- \mathbf{p}'\rangle$.

Jos systeemi hetkellä $t = 0$ on tilassa $|\alpha\rangle$, se hieman myöhempänä hetkenä $t = \delta t$ on tilassa

$$|\alpha, t_0 = 0; t = \delta t\rangle = \left(1 - \frac{iH}{\hbar}\delta t\right) |\alpha\rangle \quad (3.89)$$

operaattorin H ollessa aikakehitystä hallitseva Hamiltonin operaattori. Sovelletaan nyt systeemiin hetkellä $t = 0$ ajankääntöoperaattoria Θ ja annetaan systeemin kehittyä Hamiltonin H alaisena. Hetkellä δt systeemi on silloin tilassa

$$\left(1 - \frac{iH}{\hbar}\delta t\right) \Theta|\alpha\rangle. \quad (3.90)$$

Jos systeemin liike on symmetrinen ajankäännössä, tulisi tämän tilan olla sama kuin

$$\Theta|\alpha, t_0 = 0; -\delta t\rangle, \quad (3.91)$$

eli katsotaan tilaa ensin aikaisempaan ajanhetkenä $-\delta t$ ja sitten käännetään impulssin $\mathbf{p}$ suunta. Matemaattisesti tämä ehto on lausuttavissa muodossa

$$\left(1 - \frac{iH}{\hbar}\delta t\right) \Theta|\alpha\rangle = \Theta\left(1 - \frac{iH}{\hbar}(-\delta t)\right) |\alpha\rangle. \quad (3.92)$$

Jotta tämä olisi voimassa kaikille tilavektoreille, täytyy olla voimassa

$$-iH\Theta|\rangle = \Theta iH|\rangle, \quad (3.93)$$

missä $|\rangle$ tarkoittaa mielivaltaista tilavektoria.

Jos Θ olisi lineaarinen operaattori, olisi yhtälössä (3.93) sallittua supistaa tekijä i , jolloin operaattorit noudattaisivat antikommutaatiorelaatiota

$$H\Theta = -\Theta H. \quad (3.94)$$

Tämä johtaa kuitenkin mielettömyyksiin, sillä jos $|n\rangle$ on ominaisarvoon E_n liittyvä energian ominaistila, niin antikommutaatiorelaation mukaan

$$H\Theta|n\rangle = -\Theta H|n\rangle = (-E_n)\Theta|n\rangle, \quad (3.95)$$

ja tila $\Theta|n\rangle$ on ominaisarvoon $-E_n$ liittyvä energian ominaistila. Tämä tarkoittaisi sitä, että systeemillä ei ole perustilaa —alinta mahdollista energiatilaa. Esimerkiksi vapaan hiukkasen spektri on positiivisesti semidefiniitti: sallitut energian arvot ovat välillä $0-\infty$. Antikommutaatiorelaatio väittää nyt, että myös negatiiviset energiat ovat mahdollisia.

Operaattorin Θ täytyy siten olla antilineaarinen, ja jotta se olisi symmetriaoperaattori, sen täytyy olla antiunitaarinen. Antilineaarisuutta käyttäen saamme ehdon (3.93) oikeasta puolesta

$$\Theta iH|\rangle = -i\Theta H|\rangle, \quad (3.96)$$

ja näemme että operaattorit kommutoivat:

$$\Theta H = H \Theta. \quad (3.97)$$

Joudumme monesti tarkastelemaan sellaisia matriisielementtejä kuin

$$\langle \beta | \Theta | \alpha \rangle. \quad (3.98)$$

Tarkoitamme tällä aina lauseketta

$$(\langle \beta |) \cdot (\Theta | \alpha \rangle), \quad (3.99)$$

eli Θ operoi aina *oikealle*. Emme ole määritelleet antiunitaarisen operaattorin Hermiten konjugaattia, emmekä sitä, mitä tarkoittaa ilmaisu $\langle \beta | \Theta$.

Katsotaan nyt ajankääntötransformaatiota

$$|\tilde{\alpha}\rangle = \Theta |\alpha\rangle, \quad |\tilde{\beta}\rangle = \Theta |\beta\rangle. \quad (3.100)$$

Olkoon $\otimes$ mielivaltainen lineaarinen operaattori ja määritellään

$$|\gamma\rangle \equiv \otimes^\dagger |\beta\rangle, \quad (3.101)$$

jolloin

$$\langle \beta | \otimes = \langle \gamma | \quad (3.102)$$

ja

$$\begin{aligned} \langle \beta | \otimes | \alpha \rangle &= \langle \gamma | \alpha \rangle = \langle \tilde{\alpha} | \tilde{\gamma} \rangle \\ &= \langle \tilde{\alpha} | \Theta \otimes^\dagger | \beta \rangle = \langle \tilde{\alpha} | \Theta \otimes^\dagger \Theta^{-1} \Theta | \beta \rangle \\ &= \langle \tilde{\alpha} | \Theta \otimes^\dagger \Theta^{-1} | \tilde{\beta} \rangle. \end{aligned} \quad (3.103)$$

Erikoisesti Hermiten observaabelille A on voimassa

$$\langle \beta | A | \alpha \rangle = \langle \tilde{\alpha} | \Theta A \Theta^{-1} | \tilde{\beta} \rangle. \quad (3.104)$$

Sanomme, että observaabeli A on parillinen tai pariton ajankäännössä riippuen siitä, onko yhtälössä

$$\Theta A \Theta^{-1} = \pm A \quad (3.105)$$

voimassa ylempi vai alempi merkki. Tämä yhdessä yhtälön (3.104) kanssa asettaa tiettyjä ehtoja operaattorin A aikakäännetyissä tiloissa otettujen matriisielementtien vaiheille. Näille on nimittäin voimassa

$$\langle \beta | A | \alpha \rangle = \pm \langle \tilde{\beta} | A | \tilde{\alpha} \rangle^*. \quad (3.106)$$

Erikoisesti odotusarvo toteuttaa yhtälön

$$\langle \alpha | A | \alpha \rangle = \pm \langle \tilde{\alpha} | A | \tilde{\alpha} \rangle. \quad (3.107)$$

Katsotaan esimerkkinä impulssioperaattorin $\mathbf{p}$ odotusarvoa. Luonnollinen vaatimus on, että se vaihtaa merkkinsä aikakäännetyssä tilassa:

$$\langle \alpha | \mathbf{p} | \alpha \rangle = -\langle \tilde{\alpha} | \mathbf{p} | \tilde{\alpha} \rangle, \quad (3.108)$$

joten $\mathbf{p}$ on pariton, eli

$$\Theta \mathbf{p} \Theta^{-1} = -\mathbf{p}. \quad (3.109)$$

Nyt impulssin ominaistiloille on voimassa

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \Theta |\mathbf{p}'\rangle &= -\Theta \mathbf{p} \Theta^{-1} \Theta |\mathbf{p}'\rangle \\ &= (-\mathbf{p}') \Theta |\mathbf{p}'\rangle, \end{aligned} \quad (3.110)$$

eli $\Theta |\mathbf{p}'\rangle$ on ominaisarvoon $-\mathbf{p}'$ liittyvä impulssin ominaistila kuten oli odotettavissakin. Sopivalla vaiheen valinnalla se on identifioidavissa tilan $|\mathbf{p}'\rangle$ kanssa. Samalla tavoin voimme johtaa paikkaoperaattorille $\mathbf{x}$ lausekkeet

$$\begin{aligned} \Theta \mathbf{x} \Theta^{-1} &= \mathbf{x} \\ \Theta |\mathbf{x}'\rangle &= |\mathbf{x}'\rangle \end{aligned} \quad (3.111)$$

kunhan asetamme fysikaalisesti mielekkään ehdon

$$\langle \alpha | \mathbf{x} | \alpha \rangle = \langle \tilde{\alpha} | \mathbf{x} | \tilde{\alpha} \rangle. \quad (3.112)$$

Jotta ajankääntöoperaatio olisi fysikaalisesti mielekäs, täytyy muun muassa peruskommutaattorelaatioiden

$$[x_i, p_j] |\rangle = i\hbar \delta_{ij} |\rangle \quad (3.113)$$

säilyä invariantteina kyseisessä operaatiossa. Soveltamalla molemmiin puolin operaattoria Θ saamme

$$\Theta [x_i, p_j] \Theta^{-1} \Theta |\rangle = \Theta i\hbar \delta_{ij} |\rangle, \quad (3.114)$$

josta siirtämällä Θ termin $i\hbar$ oikealle puolen edelleen seuraa

$$[x_i, (-p_j)] \Theta |\rangle = -i\hbar \delta_{ij} \Theta |\rangle. \quad (3.115)$$

Kommutaatiorelaatio $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$ on siis ajankäännön antiunitaarisuudesta johtuen invariantti. Samoin, jos vaadimme relaation

$$[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k \quad (3.116)$$

säilyvän muuttumattomana ajankäännössä, on impulssimomentin $\mathbf{J}$ oltava pariton:

$$\Theta \mathbf{J} \Theta^{-1} = -\mathbf{J}. \quad (3.117)$$

Tämä on sopusoinnussa rataimpulssimomentin $\mathbf{x} \times \mathbf{p}$ transformaatio-ominaisuuksien kanssa.

Tarkastellaan nyt ajankäännön vaikutusta aaltofunktioihin. Oletetaan, että hetkellä $t = 0$ spinitön hiukkanen on tilassa $|\alpha\rangle$. Vastaava aaltofunktio $\langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle$ esiintyy kehitelmässä

$$|\alpha\rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle. \quad (3.118)$$

Sovelletaan tähän ajankääntöoperaattoria, jolloin saamme

$$\begin{aligned} \Theta |\alpha\rangle &= \int d^3x' \Theta |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle^* \\ &= \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle^*. \end{aligned} \quad (3.119)$$

Näemme siis, että aaltofunktio tottelee ajankäännössä sääntöä

$$\psi(\mathbf{x}') \longrightarrow \psi^*(\mathbf{x}'). \quad (3.120)$$

Kun aaltofunktio on kirjoitettavissa radiaaliosan ja kulmaosan Y_l^m tulona, transformoituu kulmaosa siis kuten

$$Y_l^m(\theta, \phi) \longrightarrow Y_l^{m*}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \phi). \quad (3.121)$$

Toisaalta Y_l^m on tilaan $|lm\rangle$ liittyvä aaltofunktio, joten voimme päätellä, että

$$\Theta|lm\rangle = (-1)^m |l, -m\rangle. \quad (3.122)$$

Jos tarkastelemme aaltofunktioon $R(r)Y_l^m$ liittyvää todennäköisyysvirtaa katsottuna positiivisen z -akselin suunnasta, näemme sen kiertyvän myötäpäivään kun $m > 0$. Vastaavan aikakäännetyin tilan todennäköisyysvirta puolestaan kiertyy vastapäivään, koska m vaihtaa merkkinsä tässä operaatiossa.

Invarianssista ajankäännössä seuraa spinittömien hiukkasten aaltofunktioita rajoittava

Lause 11 *Jos Hamilton H on invariantti ajankäännössä ja energian ominaistila $|n\rangle$ degeneroitumaton, niin vastaava energian ominaisfunktio on reaalinen (tai yleisemmin reaalinen funktio kertaa koordinaatista $\mathbf{x}'$ riippumaton vaihetekijä).*

Todistus: Nyt

$$H\Theta|n\rangle = \Theta H|n\rangle = E_n \Theta|n\rangle,$$

joten tiloilla $|n\rangle$ ja $\Theta|n\rangle$ on sama energia. Koska tila $|n\rangle$ oletettiin degeneroitumattomaksi, täytyy näiden esittää samaa tilaa. Tilan $|n\rangle$ aaltofunktio on $\langle \mathbf{x}'|n\rangle$ ja tilan $\Theta|n\rangle$ vastavasti $\langle \mathbf{x}'|n\rangle^*$. Näiden täytyy olla samoja (tai tarkemmin, ne voivat erota toisistaan vain koordinaatista $\mathbf{x}'$ riippumattomalla vaihetekijällä), eli

$$\langle \mathbf{x}'|n\rangle = \langle \mathbf{x}'|n\rangle^* \quad \blacksquare$$

Esimerkiksi degeneroitumattoman perustilan aaltofunktio on aina reaalinen.

Spinittömän systeemin aikakäännetyin tilan aaltofunktio hetkellä $t = 0$ saadaan siis yksinkertaisesti ottamalla kompleksikonjugaatti. Jos tila $|\alpha\rangle$ kehitetään täydellisen kannan $\{|\mathbf{x}'\rangle\}$ avulla, on operaattori Θ itseasiassa sama kuin kompleksikonjugointioperaattori K , sillä operaattoreilla Θ ja K sama efekti niiden operoimissa kantatiloihin $|\mathbf{x}'\rangle$. Tilanne on kuitenkin aivan toinen, jos kantatiloiksi valitaan impulssin ominaistilat $|\mathbf{p}'\rangle$, sillä Θ vaihtaa tilan $|\mathbf{p}'\rangle$ tilaksi $|- \mathbf{p}'\rangle$ eli on voimassa

$$\Theta|\alpha\rangle = \int d^3p' |-\mathbf{p}'\rangle \langle \mathbf{p}'|\alpha\rangle^* = \int d^3p' |\mathbf{p}'\rangle \langle -\mathbf{p}'|\alpha\rangle^*. \quad (3.123)$$

Impulssiavaruudessa aikakäännetyin tilan aaltofunktio on siis $\phi^*(-\mathbf{p}')$. Tämä muistuttaa meitä siitä, että operaattorin Θ muoto riippuu siitä, mitä esitystä käytetään.

Katsotaan nyt, miten spin $\frac{1}{2}$ hiukkaset käyttäytyvät ajankäännössä. Muistamme, että operaattorin $\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}}$ ominaisarvoon $\hbar/2$ liittyvä ominaisvektori on kirjoitettavissa muodossa

$$|\mathbf{n}; \uparrow\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar} e^{-iS_y\beta/\hbar} |S_z; \uparrow\rangle, \quad (3.124)$$

missä α ja β ovat vektorin $\hat{\mathbf{n}}$ suuntakulmat. Ajankäännön efektin tähän tilaan nähdään olevan

$$\Theta|\mathbf{n}; \uparrow\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar}e^{-iS_y\beta/\hbar}\Theta|S_z; \uparrow\rangle = \eta|\mathbf{n}; \downarrow\rangle, \quad (3.125)$$

kun huomioimme operaattorin Θ antilineaarisuuden ja kommutaatiorelaation (3.117), josta on myös pääteltävissä, että $\Theta|S_z; \uparrow\rangle$ on vaihetekijää lukuunottamatta sama kuin $|S_z; \downarrow\rangle$. Toisaalta on myös helppo nähdä, että

$$|\mathbf{n}; \downarrow\rangle = e^{-i\alpha S_z/\hbar}e^{-i(\pi+\beta)S_y/\hbar}|S_z; \uparrow\rangle. \quad (3.126)$$

Jos kirjoitamme antiunitaarisen operaattorin Θ yhtälössä (3.125) muodossa UK , vertaamme sitä yhtälöön (3.126) ja muistamme, että kompleksiskonjugoinnilla K ei käsillä olevassa esityksessä ole mitään vaikutusta kantavektoriin $|S_z; \uparrow\rangle$, niin voimme päätellä, että

$$\Theta = \eta e^{-i\pi S_y/\hbar} K = -i\eta \left(\frac{2S_y}{\hbar} \right) K, \quad (3.127)$$

missä η on mielivaltainen vaihetekijä. Tiedämme (2.85–2.87), että

$$e^{-i\pi S_y/\hbar}|S_z; \uparrow\rangle = +|S_z; \downarrow\rangle, \quad e^{-i\pi S_y/\hbar}|S_z; \downarrow\rangle = -|S_z; \uparrow\rangle, \quad (3.128)$$

joten ajankäännön vaikutus yleiseen spin $\frac{1}{2}$ tilaan on

$$\Theta(c_\uparrow|S_z; \uparrow\rangle + c_\downarrow|S_z; \downarrow\rangle) = +\eta c_\uparrow^*|S_z; \downarrow\rangle - \eta c_\downarrow^*|S_z; \uparrow\rangle. \quad (3.129)$$

Soveltamalla operaattoria Θ vielä kerran saamme

$$\begin{aligned} \Theta^2(c_\uparrow|S_z; \uparrow\rangle + c_\downarrow|S_z; \downarrow\rangle) &= -|\eta|^2 c_\uparrow|S_z; \uparrow\rangle - |\eta|^2 c_\downarrow|S_z; \downarrow\rangle \\ &= -(c_\uparrow|S_z; \uparrow\rangle + c_\downarrow|S_z; \downarrow\rangle), \end{aligned} \quad (3.130)$$

eli mielivaltaiselle spinin orientaatiolle on voimassa

$$\Theta^2 = -1. \quad (3.131)$$

Tämä tulos on täysin riippumaton vaihetekijän η valinnasta. Spin $\frac{1}{2}$ hiukkaset käyttäytyvät siis ajankäännössä täysin eritavalla kuin spinittömät, jotka toteuttavat ehdon

$$\Theta^2 = 1, \quad (3.132)$$

kuten nähdään esimerkiksi yhtälöstä (3.122).

Yleisesti voimme osoittaa, että

$$\begin{aligned} \Theta^2|j \text{ puolikasluku}\rangle &= -|j \text{ puolikasluku}\rangle \\ \Theta^2|j \text{ kokonaisluku}\rangle &= +|j \text{ kokonaisluku}\rangle, \end{aligned} \quad (3.133)$$

joten operaattorin Θ^2 ominaisarvot ovat $(-1)^{2j}$. Ensinnäkin yhtälö (3.127) yleistyy mielivaltaiselle impulssimomentille:

$$\Theta = \eta e^{-i\pi J_y/\hbar} K. \quad (3.134)$$

Jos nyt sovellamme operaattoria Θ tässä muodossa kannassa $\{|jm\rangle\}$ kehitettyyn tilaan $|\alpha\rangle$, saamme

$$\begin{aligned}\Theta\left(\Theta\sum|jm\rangle\langle jm|\alpha\rangle\right) &= \Theta\left(\eta\sum e^{-i\pi J_y/\hbar}|jm\rangle\langle jm|\alpha\rangle^*\right) \\ &= |\eta|^2 e^{-2i\pi J_y/\hbar}\sum|jm\rangle\langle jm|\alpha\rangle.\end{aligned}\quad (3.135)$$

Mutta tiedämme että 2π -rotaatioissa impulssimomentin ominaistilat käyttäytyvät kuten

$$e^{-2i\pi J_y/\hbar}|jm\rangle = (-1)^{2j}|jm\rangle, \quad (3.136)$$

ja väitteemme (3.133) on siis voimassa.

Kuten totesimme aikaisemmin, tuloksemme ovat riippumattomia vaihetekijästä η . Jos valitsemme $\eta = i$, näemme, että yhtälö

$$\Theta|jm\rangle = i^{2m}|j, -m\rangle \quad (3.137)$$

on konsistentti yhtälöiden (3.133) kanssa. Huomattakoon kuitenkin, että kirjallisuudessa esiintyy lukuisia muita valintoja.

Yhtälön (3.107) perusteella ajankäännössä parillisen tai parittoman operaattorin odotusarvo impulssimomentin ominaistilassa toteuttaa ehdon

$$\langle\alpha, jm|A|\alpha, jm\rangle = \pm\langle\alpha, j, -m|A|\alpha, j, -m\rangle. \quad (3.138)$$

Oletetaan nyt, että A on jonkin pallotensorin $T_q^{(k)}$ komponentti. Wigner-Eckartin lauseen mukaan on tarpeen tarkastella vain komponenttia $q = 0$. Sanomme, että pallotensori $T^{(k)}$, jonka oletamme Hermiittiseksi, on ajankäännössä parillinen tai pariton sen mukaan, toteuttaako sen komponentti $q = 0$ ylemmän vai alemman yhtälön

$$\Theta T_{q=0}^{(k)} \Theta^{-1} = \pm T_{q=0}^{(k)} \quad (3.139)$$

merkeistä. Jos nyt A yhtälössä (3.138) on tällainen pallotensori, on sille voimassa

$$\langle\alpha, jm|T_0^{(k)}|\alpha, jm\rangle = \pm\langle\alpha, j, -m|T_0^{(k)}|\alpha, j, -m\rangle. \quad (3.140)$$

Tila $|\alpha, j, -m\rangle$ on aivan ilmeisestikin vaihetekijää lukuunottamatta sama kuin $\mathcal{D}(0, \pi, 0)|\alpha, jm\rangle$. Pallotensorin määritelmän (2.205) mukaan voidaan toisaalta kirjoittaa

$$\mathcal{D}^\dagger(0, \pi, 0)T_0^{(k)}\mathcal{D}(0, \pi, 0) = (-1)^k T_0^{(k)} + (q \neq 0 \text{ komponentit}), \quad (3.141)$$

missä olemme sijoittaneet $\mathcal{D}_{00}^{(k)}(0, \pi, 0) = P_k(\cos \pi) = (-1)^k$. Komponenttien $q \neq 0$ odotusarvo tiloissa $|\alpha, j, m\rangle$ häviää m -valintasäännöstä johtuen. Lopputulokseksi ajankäännössä parillisen tai parittoman pallotensorin odotusarvoille saamme siis

$$\langle\alpha, jm|T_0^{(k)}|\alpha, jm\rangle = \pm(-1)^k\langle\alpha, jm|T_0^{(k)}|\alpha, jm\rangle. \quad (3.142)$$

Huomattakoon, että yhtälöä (3.142) johtaessamme emme ole olettaneet tilojen $|\alpha, jm\rangle$ olevan ajankäännön ominaistiloja. Esimerkiksi vetyatomin tila $c_s|s_{1/2}\rangle + c_p|p_{1/2}\rangle$ on impulssimomentin ominaistila mutta ei ajankäännön. Yhtälömme (3.142) sanoo nyt, että tälläkään tilalla ei ole dipolimomenttia, sillä impulssimomentin ominaistiloissa on aina $\langle\mathbf{x}\rangle = 0$.

Toisin kuin muissa symmetrioissa Hamiltonin invarianssi ajankäännössä,

$$[\Theta, H] = 0, \quad (3.143)$$

ei johda mihinkään säilymislakeihin. Tämä johtuu siitä, että aikakehitysoperaattori ei ole invariantti:

$$\Theta U(t, t_0) \neq U(t, t_0) \Theta. \quad (3.144)$$

Ei ole olemassa sellaista kuin ”ajankäännön kvanttiluvun säilyminen”. Toisaalta, kuten olemme nähneet, Hamiltonin invarianssi ajankäännössä rajoittaa degeneroitumattomien tilojen vaihetta. Toinen tärkeä seuraus ajankääntöinvarianssista liittyy ulkoisessa sähkömagneettisessa kentässä liikkuviin hiukkasiin.

Tarkastellaan varattua hiukkasta ulkoisessa staattisessa sähkökentässä. Hamiltonin operaattorin vuorovaikutusosa on silloin

$$V(\mathbf{x}) = e\phi(\mathbf{x}), \quad (3.145)$$

joten Hamiltonin operaattori on invariantti ajankäännössä. Nyt energian ominaistilalla $|n\rangle$ ja vastaavalla aikakäännetyllä tilalla $\Theta|n\rangle$ on sama energia E_n . Jos $|n\rangle$ ja $\Theta|n\rangle$ esittävät samaa tilaa, ne poikkeavat toisistaan korkeintaan vaihetekijällä:

$$\Theta|n\rangle = e^{i\delta}|n\rangle. \quad (3.146)$$

Soveltamalla operaattoria Θ toisen kerran, $\Theta^2|n\rangle = \Theta e^{i\delta}|n\rangle = e^{-i\delta}\Theta|n\rangle = e^{-i\delta}e^{i\delta}|n\rangle$, saamme

$$\Theta^2|n\rangle = +|n\rangle. \quad (3.147)$$

Tämä on kuitenkin mahdotonta j puolikaslukuisille systeemeille, joille on aina $\Theta^2 = -1$. Tässä tapauksessa täytyy siis vektoreiden $|n\rangle$ ja $\Theta|n\rangle$ esittää eri tiloja, jotka ovat degeneroituneita. Esimerkiksi ulkoisessa sähkökentässä $\mathbf{E}$, olipa $\mathbf{E}$ miten monimutkainen hyvänsä, olevan parittomasta määrästä elektroneja koostuvan systeemin energiatilat ovat vähintään kahdesti degeneroituneita. Kyseisellä ilmiöllä, joka tunnetaan *Kramersin degeneraationa*, on mielenkiintoisia sovellutuksia hiloissa, joissa pariton- ja parillismääräiset elektronisysteemit käyttäytyvät hyvin eri tavoin.

Asetetaan nyt systeemi ulkoiseen magneettikenttään. Hamiltonin operaattori voi tällöin sisältää sellaisia termejä kuin

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}). \quad (3.148)$$

Operaattorit $\mathbf{S}$ ja $\mathbf{p}$ ovat parittomia ajankäännössä. Koska magneettikenttä ajatellaan ulkoiseksi, operaattorilla Θ ei ole siihen mitään vaikutusta, joten nyt on voimassa

$$\Theta H \neq H \Theta. \quad (3.149)$$

Paritonlukumääräisten elektronisysteemien Kramersin degeneraatio poistuu ulkoisessa magneettikentässä.

Luku 4

Häiriöteoriaa

4.1 Stationäärinen häiriölasku

Oletetaan, että tunnemme täydellisesti ja tarkasti probleeman

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \quad (4.1)$$

energian ominaisarvot ja ominaisvektorit. Joukko $\{|n^{(0)}\rangle\}$ on täydellinen siinä mielessä, että sulkeumaominaisuus $1 = \sum_n |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|$ on voimassa. Oletetaan edelleen, että tilat $|n^{(0)}\rangle$ ovat degeneroitumattomia. Olemme kiinnostuneita ratkaisemaan ominaisarvoyhtälön

$$(H_0 + \lambda V)|n\rangle_\lambda = E_n^{(\lambda)}|n\rangle_\lambda, \quad (4.2)$$

missä indeksi λ on eksplisiittisesti merkitty näkyviin muistuttamaan siitä, että tilavektorit samoin kuin ominaisarvotkin riippuvat parametrista λ . Merkintöjen yksinkertaistamiseksi jätämme kuitenkin sen useimmiten kirjoittamatta.

Kun kasvatamme jatkuvaa parametriä λ sen alkuarvosta 0, on oletettavissa, että n :nen tilan energian ominaisarvo E_n poikkeaa alkuarvostaan $E_n^{(0)}$. Määrittelemme n :nen tilan energiapoikkeaman Δ_n :

$$\Delta_n \equiv E_n - E_n^{(0)}. \quad (4.3)$$

Näillä merkinnöillä ominaisarvoyhtälö, jonka haluamme ratkaista, on

$$(E_n^{(0)} - H_0)|n\rangle = (\lambda V - \Delta_n)|n\rangle. \quad (4.4)$$

Saattaisi tuntua houkuttelevalta kääntää operaattori $E_n^{(0)} - H_0$. Valitettavasti $1/(E_n^{(0)} - H_0)$ ei yleisessä tapauksessa ole hyvin määritelty, sillä se voi operoida myös tilaan $|n^{(0)}\rangle$. Onneksi tila $(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$ ei sisällä lainkaan vektorin $|n^{(0)}\rangle$ suuntaista komponenttia, kuten helposti todetaan ottamalla skalaaritulo tilan $\langle n^{(0)}|$ kanssa yhtälön (4.4) molemmin puolin. Määritellään komplementaarinen projektio-operaattori ϕ_n seuraavasti:

$$\phi_n = 1 - |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| = \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|. \quad (4.5)$$

Käänteisoperaattori $1/(E_n^{(0)} - H_0)$ on hyvin määritelty, kun se kertoo vasemmalta operaattorin ϕ_n :

$$\frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n = \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|. \quad (4.6)$$

Ilmeisesti on myös voimassa

$$(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle = \phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle. \quad (4.7)$$

Emme kuitenkaan voi kirjoittaa yhtälön (4.4) formaalia ratkaisua muodossa

$$\frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle, \quad (4.8)$$

sillä rajalla $\lambda \rightarrow 0$ täytyy ratkaisuna olla $|n^{(0)}\rangle$. Voimme kuitenkin aina lisätä tähän homogeenisen yhtälön (4.1) ratkaisun $c_n|n^{(0)}\rangle$, jolloin sopiva muoto ratkaisulle on

$$|n\rangle = c_n(\lambda)|n^{(0)}\rangle + \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle, \quad (4.9)$$

missä

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} c_n(\lambda) = 1. \quad (4.10)$$

Kerroin $c_n(\lambda)$ on tilan $|n\rangle$ projektio suunnassa $|n^{(0)}\rangle$:

$$c_n(\lambda) = \langle n^{(0)}|n\rangle. \quad (4.11)$$

Osoittautuu hyödylliseksi poiketa tavallisesta normituskäytännöstä: emme asetakaan ehtoa $\langle n|n\rangle = 1$, vaan vaadimme, että

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = c_n(\lambda) = 1. \quad (4.12)$$

Tämä on sallittua, sillä sen ainoa efekti on kertoa jokainen tilavektori yhteisellä tekijällä. On myös tapana kirjoittaa

$$\frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n \rightarrow \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} \quad (4.13)$$

samoin kuin

$$\frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n = \phi_n \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} = \phi_n \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n, \quad (4.14)$$

jolloin

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} (\lambda V - \Delta_n)|n\rangle. \quad (4.15)$$

Koska $\langle n^{(0)}|\lambda V - \Delta_n|n\rangle = 0$, näemme ehdosta (4.11), että energiasiirtymä on

$$\Delta_n = \lambda \langle n^{(0)}|V|n\rangle. \quad (4.16)$$

Strategianamme on nyt kehittää tila $|n\rangle$ yhtälössä (4.15) ja energia yhtälöstä (4.16) parametrin λ potenssien mukaan. Kirjoitamme siis:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \\ \Delta_n &= \lambda \Delta_n^{(1)} + \lambda^2 \Delta_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (4.17)$$

Sijoittamalla nämä yhtälöön (4.16) ja samaistamalla parametrin λ potenssien kertoimet saamme

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\lambda^1) : \quad \Delta_n^{(1)} &= \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \\ \mathcal{O}(\lambda^2) : \quad \Delta_n^{(2)} &= \langle n^{(0)} | V | n^{(1)} \rangle \\ &\vdots \\ \mathcal{O}(\lambda^N) : \quad \Delta_n^{(N)} &= \langle n^{(0)} | V | n^{(N-1)} \rangle \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.18)$$

Energiasiirtymän määrittämiseksi kertalukuun λ^N saakka riittää siis tietää tilavektorit kertalukuun λ^{N-1} saakka. Sijoittamalla kehitelmät (4.17) formaaliin ratkaisuun (4.15) saamme

$$\begin{aligned} &|n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots \\ &= |n^{(0)}\rangle + \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0}(\lambda V - \lambda\Delta_n^{(1)} - \lambda^2\Delta_n^{(2)} - \dots) \\ &\quad \times (|n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \dots). \end{aligned} \quad (4.19)$$

Samaistamalla parametrissa λ lineaaristen kertoimet saamme ensimmäisessä kertaluvussa

$$\mathcal{O}(\lambda) : \quad |n^{(1)}\rangle = \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle, \quad (4.20)$$

sillä $\phi_n \Delta_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle = 0$. Kun nyt tiedämme tilavektorin $|n^{(1)}\rangle$, voimme yhtälöistä (4.18) laskea toisen kertaluvun energiakorjauksen

$$\Delta_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | V \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V | n^{(0)} \rangle. \quad (4.21)$$

Sijoittamalla nämä yhtälöön (4.19) antaa λ^2 -termi

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\lambda^2) : \quad |n^{(2)}\rangle &= \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle \\ &\quad - \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Ilmeisestikin voimme jatkaa tätä *Rayleigh-Schrödigerin menetelmäksi* kutsuttua kehitelmää niin pitkälle kuin haluamme.

Käytännön laskuissa on lopuksi korvattava kompakti operaattorinotaatio todellisilla indekseillä. Kertalukuun λ^2 saakka saamme silloin energiasiirtymäksi

$$\begin{aligned} \Delta_n &\equiv E_n - E_n^{(0)} \\ &= \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots, \end{aligned} \quad (4.23)$$

missä matriisielementit V_{nk} lasketaan häiriintymättömissä tiloissa:

$$V_{nk} \equiv \langle n^{(0)} | V | k^{(0)} \rangle \neq \langle n | V | k \rangle. \quad (4.24)$$

Vastaavasti toiseen kertalukuun saakka on tilavektori

$$\begin{aligned}
|n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \\
&+ \lambda^2 \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \left(\sum_{l \neq n} \frac{V_{kl} V_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - \frac{V_{nn} V_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right) \\
&+ \dots.
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Yhtälön (4.25) mukaan tila $|n\rangle$ ei ole enää verrannollinen häiriintymättömään tilaan $|n^{(0)}\rangle$ vaan se sisältää komponentteja muittenkin häiriintymättömien tilavektoreiden suuntaan. Sanotaan, että häiriö V *sekoittaa* häiriintymättömiä tiloja.

Pari huomiota lienee paikallaan. Ensinnäkin ensimmäisen kertaluvun energiakorjauksen laskemiseksi riittää tieto häiriön V matriisielementeistä häiriintymättömissä tiloissa. Toiseksi lausekkeesta (4.23) ilmenee, että kaksi energiatasoa, i ja j , karkottavat toisiaan: alempi, taso i , työntyy sekoituksen seurauksena termin $|V_{ij}|^2/(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})$ verran alemmas tason j noustessa saman verran. Jos tila $|n\rangle$, jonka energiasta olemme kiinnostuneita, on perustila, niin jokainen toisen kertaluvun termi kehitelmässä (4.23) on negatiivinen. Toisen kertaluvun energiakorjaus perustilaan on siis negatiivinen; tilojen sekoittuminen pyrkii työntämään alimman energian vieläkin alemmas.

Kehitelmistä (4.23) ja (4.25) on selvää, että ne konvergoivat, kun $|V_{ij}/(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})|$ on ”pieni”. Yleensä ottaen eksaktia suppenemiskriteeriä ei tunneta.

Häirölaskun tuloksena saamamme tilavektori $|n\rangle$ ei ole normitettu. Se on renormalisoidavissa määrittelemällä

$$|n\rangle_N = Z_n^{1/2} |n\rangle, \tag{4.26}$$

missä Z_n on sellainen vakio, että ${}_N\langle n|n\rangle_N = 1$ on voimassa. Ottamalla skalaaritulon vektorin $\langle n^{(0)}|$ kanssa ja huomioimalla ehdon (4.12) näemme, että

$$Z_n^{1/2} = \langle n^{(0)}|n\rangle_N. \tag{4.27}$$

Koska $|n\rangle_N$ toteuttaa tavallisen normitusehdon, kertoimen Z_n fysikaalisena tulkintana on todennäköisyys sille, että häiritetty ominaistila löytyy häiriintymättömästä ominaistilasta. Koska

$${}_N\langle n|n\rangle_N = Z_n \langle n|n\rangle = 1, \tag{4.28}$$

voimme kirjoittaa lausekkeelle Z_n^{-1} kehitelmän

$$\begin{aligned}
Z_n^{-1} &= \langle n|n\rangle = (\langle n^{(0)}| + \lambda \langle n^{(1)}| + \lambda^2 \langle n^{(2)}| + \dots) \\
&\quad \times (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \\
&= 1 + \lambda^2 \langle n^{(1)}|n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \\
&= 1 + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} + \mathcal{O}(\lambda^3).
\end{aligned} \tag{4.29}$$

Kertalukuun λ^2 saakka siis todennäköisyys häirityn tilan olemiselle häiriintymättömässä tilassa on

$$Z_n \approx 1 - \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2}. \tag{4.30}$$

Tässä jälkimmäinen termi voidaan tulkita todennäköisyydeksi sille, että systeemi ”vuotaa” tilasta $|n^{(0)}\rangle$ toisiin tiloihin. Todennäköisyystulkinnat ovat mielekkäitä, sillä Z_n on pienempi kuin 1.

Katsotaan esimerkkinä *neliöllistä Starkin efektiä*. Yksielektroninen atomi —vetyatomi tai vedyn kaltainen atomi, jolla on yksi valenssielektroni suljetun kuoren ulkopuolella— on uniformisessa positiivisen z -akselin suuntaisessa sähkökentässä. Hamilton H jakautuu kahteen osaan:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0(r) \text{ ja } V = -e|\mathbf{E}|z. \quad (4.31)$$

Häiriintymättömän Hamiltonin H_0 energiaspektri ja ominaistilat oletetaan täydellisesti tunnetuiksi. Elektronin spin osoittautuu tässä probleemassa epärelevantiksi. Oletetaan edelleen, että spinvapausteet unohtaen energiatilat ovat degeneroitumattomia —oletus, joka ei pidä paikkaansa vetyatomille silloin kun pääkvanttiluku $n \neq 1$ ja V_0 on puhdas Coulombin potentiaali. Energiasiirtymä on nyt

$$\Delta_k = -e|\mathbf{E}|z_{kk} + e^2|\mathbf{E}|^2 \sum_{j \neq k} \frac{|z_{kj}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} + \dots \quad (4.32)$$

Koska oletimme tilat $|k^{(0)}\rangle$ degeneroitumattomiksi, ne ovat pariteetin ominaistiloja, joten matriisielementti z_{kk} häviää. Energia siirtymä on niin ollen neliöllinen suuressa $|\mathbf{E}|$.

Katsotaan nyt matriisielementtejä z_{kj} . Indeksit k ja j ovat kollektiivisiä indeksejä tarkoittaen kvanttilukukolmikkoo (n, l, m) . Wigner-Eckartin lauseen mukaan on

$$\langle n', l' m' | z | n, l m \rangle = \langle l 1; m 0 | l 1; l' m' \rangle \frac{\langle n' l' || T^{(1)} || n l \rangle}{\sqrt{2l+1}}, \quad (4.33)$$

kun kirjoitamme operaattorin z pallotensorina $T_0^{(1)} = z$. Tästä on luettavissa rataimpulsi-
simomentin valintasääntö: $l' = l \pm 1, l$. Tiedämme (3.47), että tilojen $|n, l m\rangle$ pariteetti on $(-1)^l$, jolloin pariteetin valintasääntö (3.54) sulkee pois vaihtoehdon $l' = l$. Kun vielä huomioimme kvanttilukuja m ja m' koskevat rajoitukset, saamme valintasäännöt

$$\langle n', l' m' | z | n, l m \rangle = 0 \text{ ellei } \begin{cases} l' = l \pm 1 \\ m' = m \end{cases}. \quad (4.34)$$

Atomin polarisoituvuus α on määritelty energiasiirtymän avulla siten, että

$$\Delta = -\frac{1}{2}\alpha|\mathbf{E}|^2. \quad (4.35)$$

Tarkastellaan erikoistapauksena vetyatomin perustilaa $|0^{(0)}\rangle = |1, 00\rangle$, joka on degeneroitumaton, kun unohdetaan spin. Voimme siis soveltaa siihen häiriökehityksemme ja saamme

$$\alpha = -2e^2 \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle k^{(0)} | z | 1, 00 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (4.36)$$

Tässä summaus ei sisällä ainoastaan sidottuja tiloja $|n, l m\rangle$ vaan myös kaikki positiivisenergiset jatkumotilat. Aproximoidaan tätä summaa siten, että oletetaan energianimittäjän

olevan vakio. Silloin

$$\begin{aligned} \sum_{k \neq 0} |\langle k^{(0)} | z | 1, 00 \rangle|^2 &= \sum_{\text{kaikki } k:t} |\langle k^{(0)} | z | 1, 00 \rangle|^2 \\ &= \langle 1, 00 | z^2 | 1, 00 \rangle, \end{aligned} \quad (4.37)$$

missä olemme viimeisessä askeleessa käyttäneet täydellisyyttä. Perustilassa odotusarvo $\langle z^2 \rangle$ on helposti laskettavissa:

$$\langle z^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle. \quad (4.38)$$

Eksplisiittisiä aaltofunktioita käyttäen saamme

$$\langle z^2 \rangle = a_0^2, \quad (4.39)$$

missä a_0 on Bohrin radan säde. Valitettavasti energianimittäjä kehitelmässä (4.36) ei ole vakio, vaan riippuu termeistä $E_k^{(0)}$. Voimme kuitenkin laskea polarisoituvuudelle ylärajan käyttämällä epäyhtälöä

$$-E_0^{(0)} + E_k^{(0)} \geq -E_0^{(0)} + E_1^{(0)} = \frac{e^2}{2a_0} \left[1 - \frac{1}{4} \right], \quad (4.40)$$

jolloin

$$\alpha < \frac{16a_0^3}{3} \approx 5.3a_0^3. \quad (4.41)$$

Summa yhtälössä (4.36) on laskettavissa eksatistikin, jolloin tulos on

$$\alpha = \frac{9a_0^3}{2} = 4.5a_0^3. \quad (4.42)$$

Edellä esitetty Rayleigh-Scrödingerin häiriölasku ei toimi silloin kun energiatila, jota haluamme korjata, on degeneroitunut. Tämä nähdään muun muassa siitä, että energianimittäjä on silloin 0. Kerrataan lyhyesti kvanttimekaniikan peruskurssista tuttua degeneroituneen systeemin häiriölaskua.

Oletetaan, että ennen häiriön V päällekytkentää tila on g -kertaisesti degeneroitunut. Olkoon tämän tilan häiriintymätön energia $E_D^{(0)}$. Vastaavat Hamiltonin H_0 ominaisvektorit $\{|m^{(0)}\rangle\}$ virittäkööt aliavaruuden D . Kun häiriö kytketään päälle, degeneraatio useimmiten poistuu ja vektorit $|m^{(0)}\rangle$ muuntuvat vektoreiksi $|l\rangle$, joilla kullakin on eri energia. Kun parametri $\lambda \rightarrow 0$, nämä tilat muuntuvat tiloiksi $|l^{(0)}\rangle$, jotka ovat Hamiltonin H_0 ominaistiloja energian ollessa kaikilla $E_D^{(0)}$. Tilojen $|m^{(0)}\rangle$ ja $|l^{(0)}\rangle$ ei kuitenkaan tarvitse olla samoja, joskin ne virittävät saman aliavaruuden D . Niiden välillä on siis unitaarinen muunnos

$$|l^{(0)}\rangle = \sum_{m \in D} \langle m^{(0)} | l^{(0)} \rangle |m^{(0)}\rangle. \quad (4.43)$$

Aivan kuten aikaisemminkin yhtälö jonka haluamme ratkaista on

$$(E_D^{(0)} - H_0)|l\rangle = (\lambda V - \Delta_l)|l\rangle. \quad (4.44)$$

Kehitämme jälleen vektorin $|l\rangle$ parametrin λ potenssien mukaan sarjaksi

$$|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \lambda |l^{(1)}\rangle + \lambda^2 |l^{(2)}\rangle + \dots, \quad (4.45)$$

sijoitamme sen perusyhtälöön (4.44) ja samaistamme parametrin λ potenssien kertoimet. Ensimmäisessä kertaluvussa saamme yhtälön

$$\begin{aligned} (E_D^{(0)} - H_0)|l^{(1)}\rangle &= (V - \Delta_l^{(1)})|l^{(0)}\rangle \\ &= (V - \Delta_l^{(1)}) \left[\sum_{m \in D} |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|l^{(0)}\rangle \right]. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Ottamalla skalaaritulo vektorin $\langle m'^{(0)}|$ kanssa saamme ominaisarvoyhtälöryhmän

$$\sum_m V_{m'm} \langle m'^{(0)}|l^{(0)}\rangle = \Delta_l^{(1)} \langle m^{(0)}|l^{(0)}\rangle, \quad (4.47)$$

jonka ominaisarvoina saadaan energiakorjaukset $\Delta_l^{(1)}$ ja ominaisvektoreina muunnosmatriisin (4.43) elementit.

Yhtälöstä (4.46) on helppo nähdä, että vektorilla $(V - \Delta_l^{(1)})|l^{(0)}\rangle$ ei ole lainkaan komponentteja aliavaruudessa D . Sen vuoksi on voimassa

$$\phi_D(V - \Delta_l^{(1)})|l^{(0)}\rangle = (V - \Delta_l^{(1)})|l^{(0)}\rangle = \phi_D V|l^{(0)}\rangle, \quad (4.48)$$

missä olemme määritelleet komplementaarisen projektio-operaattorin ϕ_D seuraavasti:

$$\phi_D = 1 - \sum_{m \in D}^g |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}| = \sum_{k \notin D} |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}|. \quad (4.49)$$

Käänteisoperaattori $1/(E_D^{(0)} - H_0)$ ei ole enää singulaarinen operoidessaan operaattorin ϕ_D kanssa, joten voimme kääntää yhtälön (4.46):

$$|l^{(1)}\rangle = \frac{\phi_D}{E_D^{(0)} - H_0} V|l^{(0)}\rangle. \quad (4.50)$$

Kuten aikaisemminkin emme nytkään normita korjattua tilavektoria, vaan asetamme

$$\langle l^{(0)}|l\rangle = 1. \quad (4.51)$$

Energiasiirtymä on nyt

$$\Delta_l = \lambda \langle l^{(0)}|V|l\rangle, \quad (4.52)$$

eli

$$\lambda \langle l^{(0)}|V(|l^{(0)}\rangle + \lambda |l^{(1)}\rangle + \lambda^2 |l^{(2)}\rangle + \dots) = \lambda \Delta_l^{(1)} + \lambda^2 \Delta_l^{(2)} + \dots. \quad (4.53)$$

Kertalukuun 2 saakka saamme

$$\Delta_l^{(2)} = \langle l^{(0)}|V|l^{(1)}\rangle = \langle l^{(0)}|V \frac{\phi_D}{E_D^{(0)} - H_0} V|l^{(0)}\rangle, \quad (4.54)$$

joka voidaan eksplisiittisesti kirjoittaa muotoon

$$\Delta_l^{(2)} = \sum_{k \notin D} \frac{|V_{kl}|^2}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (4.55)$$

Degeneroituneen systeemin häiriölasku etenee siis seuraavan proseduurin mukaisesti:

- 1° Identifioi häiriintymättömät degeneroituneet ominaistilat. Oletetaan, että niitä on g kappaletta. Konstruoi $g \times g$ -häiriömatriisi V .
- 2° Diagonalisoi häiriömatriisi.
- 3° Saadut ominaisarvot ovat ensimmäisen kertaluvun korjauksia energiasiirtymiin. Vastavat ominaisvektorit ovat niitä nollannen kertaluvun ominaisvektoreita, joita korjatut vektorit lähestyvät, kun $\lambda \rightarrow 0$.
- 4° Laske korkeamman kertaluvun korjaukset degeneroitumattoman häiriölaskun menetelmällä jättäen summauksissa pois kaikki kontribuutiot häiriintymättömistä degeneroituneista avaruuden D tilavektoreista.

Katsotaan esimerkkinä jälleen Starkin efektiä vetyatomissa. Pääkvanttiluvun ollessa $n = 2$ tilat $2s$ ($l = 0, m = 0$) ja $2p$ ($l = 1, m = 0, \pm 1$) ovat degeneroituneita energian ollessa $-e^2/8a_0$. Uniformista ulkoista z -akselin suuntaista sähkökenttää vastaava häiriöpotentiaali on

$$V = -ez|\mathbf{E}|. \quad (4.56)$$

Pariteetin valintasääntö sanoo, että tällä potentiaalilla on nollasta poikkeavat matriisielementit vain vastakkaista pariteettia olevien tilojen välillä eli nyt tilojen $l = 0$ ja $l = 1$ välillä. Edelleen m -valintasäännön mukaan magneettisen kvanttiluvun m täytyy olla sama, sillä potentiaali (4.56) on kertalukua 1 olevan pallotensorin $q = 0$ komponentti. Jäljelle jäävät siis matriisielementit

$$V = \begin{pmatrix} 2s & 2p \ m = 0 & 2p \ m = 1 & 2p \ m = -1 \\ \langle 2p, m = 0 | V | 2s \rangle & \langle 2s | V | 2p, m = 0 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.57)$$

Matriisielementtien eksplisiittiset arvot ovat

$$\langle 2s | V | 2p, m = 0 \rangle = \langle 2p, m = 0 | V | 2s \rangle = 3ea_0|\mathbf{E}|. \quad (4.58)$$

Häiriömatriisin (4.57) ominaisarvot, ja samalla ensimmäisen kertaluvun energiakorjaukset, ovat

$$\Delta_{\pm}^{(1)} = \pm 3ea_0|\mathbf{E}|, \quad (4.59)$$

missä indeksit $\pm$ viittaavat niihin nollannen kertaluvun ominaisvektoreihin, jotka diagonalisoivat häiriön V :

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s, m = 0\rangle \pm |2p, m = 0\rangle). \quad (4.60)$$

Huomattakoon, että energiasiirtymä on nyt lineaarinen sähkökentän funktio. Tilat (4.60) eivät ole pariteetin ominaistiloja, joten on täysin mahdollista, että niillä on permanentti sähköinen dipolimomentti $\langle z \rangle$.

Usein esiintyy tilanteita, joissa energiatilat ovat degeneroitumattomia mutta kuitenkin hyvin lähellä toisiaan. Sanotaan, että systeemi on *melkein degeneroitunut* (*almost degenerate*). Suoraviivainen degeneroitumattoman häiriölaskun soveltaminen tällaiseen systeemiin

saattaa energianimittäjistä johtuen tuottaa vaikeuksi. Toisaalta degeneroituneen systeemin häiriölasku hieman modifioituna on tässä käyttökelpoinen menetelmä. Olkoon D niiden tilojen joukko, joiden energiat ovat melkein degeneroituneet. Jaetaan häiriö V kahteen osaan

$$V = V_1 + V_2, \quad (4.61)$$

missä

$$\begin{aligned} V_1 &= \sum_{m \in D} \sum_{m' \in D} |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}| V |m'^{(0)}\rangle \langle m'^{(0)}| \\ V_2 &= V - V_1. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Voimme nyt diagonalisoida eksaktisti Hamiltonin $H_0 + V_1$ kannassa $\{|m^{(0)}\rangle\}$ ja käsitellä sen jälkeen termiä V_2 tavallisen degeneroitumattoman häiriölaskun tapaan, sillä

$$\langle m'^{(0)}| V_2 |m^{(0)}\rangle = 0 \quad \forall m, m' \in D. \quad (4.63)$$

Katsotaan esimerkkinä melkein degeneroituneesta häiriölaskusta elektronia periodisessa heikossa potentiaalissa $V(x) = V(x + a)$. Oletetaan, että hilan kokonaispituus on $L = Na$. Häiriintymättömäksi Hamiltonin operaattoriksi voimme ottaa vapaan hiukkasen Hamiltonin, jolloin ominaistilat ovat impulssin ominaistiloja $|k\rangle$. Normitamme ne tavalliseen tapaan periodisia reunaehtoja

$$\langle x'|k\rangle = \psi_k(x') = \langle x' + L|k\rangle = \psi_k(x' + L) \quad (4.64)$$

käyttäen, jolloin

$$\psi_k(x') = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx'}, \quad (4.65)$$

missä aaltovektorin k arvot voivat olla suureen $2\pi/L$ monikertoja. Häiriintymättömät energiat ovat

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.66)$$

Koska potentiaali V on periodinen, se on esitettävissä Fourierin sarjana

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inKx} V_n, \quad (4.67)$$

missä $K = 2\pi/a$ on *käänteishilavektori* (*reciprocal lattice vector*). Potentiaalin ainoat nollasta poikkeavat matriisielementit ovat nyt

$$\langle k + nK | V | k \rangle = V_n. \quad (4.68)$$

Potentiaali liittää siis toisiinsa ainoastaan sellaisia tiloja, jotka poikkeavat toisistaan käänteishilavektorin kokonaislukumonikertojen verran. Yleensä $E_k^{(0)}$ ja $E_{k+nK}^{(0)}$ ovat erisuuria. Kuitenkin silloin, kun $k \approx -nK/2$, ne voivat olla hyvin lähellä toisiaan. Jos nyt k ei ole lähellä pistettä $-nK/2$, degeneroitumattoman systeemin häiriölasku soveltuu, ja saamme sensimmäisen kertaluvun tilavektoreiksi

$$|k^{(1)}\rangle = |k\rangle + \sum_{n \neq 0} |k + nK\rangle \frac{V_n}{E_k^{(0)} - E_{k+nK}^{(0)}}, \quad (4.69)$$

tai vastaavasti aaltofunktioksi

$$\psi_k^{(1)}(x') = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx'} + \sum_{n \neq 0} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+nK)x'} \frac{V_n}{E_k^{(0)} - E_{k+nK}^{(0)}}. \quad (4.70)$$

Vastaavasti energia toiseen kertalukuun saakka on

$$E_k^{(2)} = E_k^{(0)} + V_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{E_k^{(0)} - E_{k+nK}^{(0)}}. \quad (4.71)$$

Kun k on melkein $-nK/2$, joudumme turvautumaan melkein degeneroituneen systeemin häirölaskuun. Diagonalisoimme Hamiltonin kannassa $\{|k\rangle, |k+nK\rangle\}$, t.s. diagonalisoimme matriisin

$$\begin{pmatrix} E_k^{(0)} + V_0 & V_n^* \\ V_n & E_{k+nK}^{(0)} + V_0 \end{pmatrix}. \quad (4.72)$$

Tämän ominaisarvot ovat

$$E_{k\pm} = V_0 + \frac{E_k^{(0)} + E_{k+nK}^{(0)}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_k^{(0)} - E_{k+nK}^{(0)}}{2}\right)^2 + |V_n|^2}. \quad (4.73)$$

Kun $|E_k^{(0)} - E_{k+nK}^{(0)}| \gg |V_n|$, tämä redusoituu kahdeksi ratkaisuksi

$$E_{k+} = E_k^{(0)} + V_0 \quad (4.74)$$

$$E_{k-} = E_{k+nK}^{(0)} + V_0, \quad (4.75)$$

jotka ovat ensimmäisen kertaluvun korjattuja energioita. Kun k lähestyy arvoa $-nK/2$, energiat $E_{k\pm}$ ovat $E_{nK/2}^{(0)} + V_0 \pm |V_n|$. Energiaspektrissä on siis suuruusluokkaa $2|V_n|$ oleva hyppäys (*gap*) vyöhykerajoilla $k = nK/2$. Aproximaatio, jossa periodista potentiaalia käsitellään melkein degeneroituneen häirölaskun keinoin, tunnetaan *heikon sidoksen aproksimaationa* (*weak binding approximation*).

Rayleigh-Schrödingerin menetelmä antaa jo toisessa kertaluvussa tilavektoreiden korjauksille melkoisen monimutkaisia lausekkeita (ks. yhtälö (4.25)). On olemassa toinenkin tapa korjata tilavektoreita. Lähdetään liikkeelle Schrödingerin yhtälöstä

$$(E_n - H_0)|n\rangle = \lambda V|n\rangle, \quad (4.76)$$

ja otetaan molemmien puolin skalaaritulo tilan $|m^{(0)}\rangle$ kanssa, jolloin

$$(E_n - E_m^{(0)})\langle m^{(0)}|n\rangle = \lambda\langle m^{(0)}|V|n\rangle. \quad (4.77)$$

Jos nyt $|m^{(0)}\rangle = |n^{(0)}\rangle$, tämä redusoituu energiasiirtymäksi (4.16), kun valitaan normitus kuten ennenkin, eli $\langle n^{(0)}|n\rangle = 1$. Kirjoitetaan korjattu tila $|n\rangle$ muodossa

$$\begin{aligned} |n\rangle &= \sum_m |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|n\rangle = |n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)}|n\rangle + \phi_n |n\rangle \\ &= |n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|n\rangle, \end{aligned} \quad (4.78)$$

ja sijoitetaan tähän yhtälöstä (4.77) skalaaritulot $\langle m^{(0)} | n \rangle$, jolloin saadaan

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} |m^{(0)}\rangle \frac{\lambda}{E_n - E_m^{(0)}} \langle m^{(0)} | V | n \rangle. \quad (4.79)$$

Tämä on *Brillouin-Wignerin menetelmänä* tunnetun häiriökehityksen perusyhtälö. Iteroimalla sitä saamme sarjan

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |m^{(0)}\rangle \frac{1}{E_n - E_m^{(0)}} \langle m^{(0)} | V | n^{(0)}\rangle \\ &+ \lambda^2 \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq n} |l^{(0)}\rangle \frac{1}{E_n - E_l^{(0)}} \langle l^{(0)} | V | m^{(0)}\rangle \frac{1}{E_n - E_m^{(0)}} \langle m^{(0)} | V | n^{(0)}\rangle \\ &+ \lambda^3 \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq n} \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \frac{1}{E_n - E_k^{(0)}} \langle k^{(0)} | V | l^{(0)}\rangle \\ &\quad \times \frac{1}{E_n - E_l^{(0)}} \langle l^{(0)} | V | m^{(0)}\rangle \frac{1}{E_n - E_m^{(0)}} \langle m^{(0)} | V | n^{(0)}\rangle \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4.80)$$

Tämä ei ole parametrin λ potenssisarja, sillä energianimittäjät

$$E_n - E_m^{(0)} = E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + \Delta_n \quad (4.81)$$

riippuvat myöskin parametrista λ yhtälön (4.17) mukaisesti. Jos yhtälöön (4.80) sijoitetaan energiasiirtymän Δ_n potenssisarja (4.17), saadaan jälleen Rayleigh-Schrödingerin kehityksen.

Brillouin-Wignerin sarjan laskeminen ei ole aivan suoraviivaista, koska sen termit riippuvat korjatusta energiasta E_n . Toisaalta joskus on etua siitä, että häiriökehityksessä esiintyy eksplisiittisesti korjattu energia E_n eikä häiriintymätön energia $E_n^{(0)}$. Jos osaamme eksplisiittisesti laskea sarjan (4.80) summan tiettyyn parametrin λ kertalukuun saakka, niin sijoittamalla se energian lausekkeeseen (4.77) saamme energialle E_n epälineaarisen yhtälön. Tämän yhtälön ratkaisut ovat usein tarkempia kuin Rayleigh-Schrödingerin menetelmän antamat vastaavan kertaluvun korjaukset. Esimerkiksi toisessa kertaluvussa tämä epälineaarinen yhtälö on

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n - E_m^{(0)}}. \quad (4.82)$$

Yleensä, jos osaamme arvata energian E_n kohtuullisella tarkkuudella, Brillouin-Wignerin häiriölasku konvergoi huomattavasti nopeammin kuin Rayleigh-Schrödingerin menetelmä.

4.2 Ajasta riippuvat potentiaalit

Ryhdyimme nyt tarkastelemaan sellaisia Hamiltonin operaattoreita, jotka riippuvat ajasta. Oletamme, että voimme jakaa tällaisen Hamiltonin kahteen termiin

$$H = H_0 + V(t), \quad (4.83)$$

missä H_0 ei riipu ajasta. Edelleen oletamme, että tunnemme täydellisesti ja tarkasti stationäärisen probleeman

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (4.84)$$

ratkaisut.

Koska Hamilton (4.83) riippuu ajasta, aikakehitysoperaattori ei enää ole yksinkertaista muotoa $e^{-iHt/\hbar}$. Tällöin on mahdollista, että joskus stationäärisessä tilassa $|i\rangle$ ollut systeemi saa ajan myötä komponentteja muihinkin stationäärisiin tiloihin $|j\rangle$. Ajasta riippuva potentiaali $V(t)$ voi aiheuttaa transiitioita stationäärisestä tilasta toiseen.

Oletetaan, että hetkellä $t = 0$ systeemi on tilassa

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n(0)|n\rangle. \quad (4.85)$$

Hetkellä t systeemin tila on kehittynyt tilaksi $|\alpha, t_0 = 0; t\rangle$, jonka kehitämme kannassa $\{|n\rangle\}$ muotoon

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}|n\rangle. \quad (4.86)$$

Tehtävänä on nyt etsiä superposition kertoimet $c_n(t)$. Todennäköisyys systeemin löytymiselle tilasta $|n\rangle$ on $|c_n(t)|^2$. Kehitelmän (4.86) muodosta johtuen kertoimien $c_n(t)$ aikariippuvuus johtuu pelkästään potentiaalin $V(t)$ olemassaolosta. Jos V olisi nolla, kertoimet $c_n(t)$ olisivat identtisesti samoja kuin $c_n(0)$.

Olemme nähneet, että *Schrödingerin kuvassa* tilavektoreiden evoluutiota hallitsee aikakehitysoperaattori $\mathcal{U}(t)$:

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S = \mathcal{U}(t)|\alpha, t_0 = 0\rangle, \quad (4.87)$$

missä olemme eksplisiittisesti merkinneet näkyviin alaindeksin S muistuttamaan siitä, että k.o. tilavektori on saatu soveltamalla aikakehitysoperaattoria $\mathcal{U}(t)$ tai vastaavasti ratkaisemalla ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö (1.97). Tiedämme kvanttimekaniikan peruskursseista, että systeemin aikakehitystä voidaan käsitellä myös *Heisenbergin kuvassa*. Siinä tilavektorit säilyvät muuttumattomina,

$$|\alpha, t_0 = 0, t\rangle_H = |\alpha, t_0 = 0\rangle, \quad (4.88)$$

mutta operaattorit riippuvat ajasta. Heisenbergin kuvan ajasta riippuvat operaattorit saadaan Schrödingerin kuvan ajasta riippumattomista operaattoreista muunnoksella

$$A_H(t) = \mathcal{U}^\dagger(t)A_S\mathcal{U}(t). \quad (4.89)$$

Ne toteuttavat Heisenbergin liikeyhtälön

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[A_H, H_H] = \frac{1}{i\hbar}[A_H, H], \quad (4.90)$$

jos oletamme, että Hamilton ei riipu ajasta, eli

$$H_H(t) = \mathcal{U}^\dagger(t)H\mathcal{U}(t) = H. \quad (4.91)$$

Kolmas tapa käsitellä aikariippuvuutta on n.s. *vuorovaikutuskuva* (*interaction picture*). Sen tilavektorit saadaan Schrödingerin kuvan tilavektoreista määritelmän

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I \equiv e^{iH_0t/\hbar}|\alpha, t_0; t\rangle_S \quad (4.92)$$

	Heisenberg	Vuorovaikutus	Schrödinger
Tila	Ei muutosta	V_I	H
Observaabeli	H	H_0	Ei muutosta

Table 4.1 Evoluution generoija eri kuvissa

mukaan. Hetkellä $t = t_0 = 0$ nämä kuvat aivan ilmeisesti yhtyvät. Vuorovaikutuskuvan observaabelit A_I määritellään siten, että

$$A_I \equiv e^{iH_0t/\hbar} A_S e^{-iH_0t/\hbar}. \quad (4.93)$$

Erikoisesti on voimassa

$$V_I = e^{iH_0t/\hbar} V e^{-iH_0t/\hbar}, \quad (4.94)$$

missä ilman alaindeksiä esiintyvä operaattori V tarkoittaa Schrödingerin kuvan ajasta riippuvaa potentiaalia. Ero Heisenbergin ja vuorovaikutuskuvan välillä on siinä, että edellisessä esiintyy koko Hamilton H mutta jälkimmäisessä vain Hamiltonin stationäärinen osa H_0 .

Vuorovaikutuskuvan tilavektorien evoluutiota hallitseva differentiaaliyhtälö on johdettavissa derivoimalla määritelmä (4.92) ajan suhteen:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (e^{iH_0t/\hbar} |\alpha, t_0; t\rangle_S) \\ &= -H_0 e^{iH_0t/\hbar} |\alpha, t_0; t\rangle_S + e^{iH_0t/\hbar} (H_0 + V) |\alpha, t_0; t\rangle_S \\ &= e^{iH_0t/\hbar} V e^{-iH_0t/\hbar} e^{iH_0t/\hbar} |\alpha, t_0; t\rangle_S, \end{aligned} \quad (4.95)$$

joten

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I = V_I |\alpha, t_0; t\rangle_I. \quad (4.96)$$

Tämä on muodoltaan Schrödingerin yhtälö (1.97), missä Hamilton H on korvattu potentiaalilla V_I . Vuorovaikutuskuvan operaattoreille on johdettavissa liikeyhtälö

$$\frac{dA_I}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A_I, H_0], \quad (4.97)$$

joka puolestaan on Heisenbergin liikeyhtälön kaltainen, jos tässä korvataan koko Hamilton H stationäärisellä operaattorilla H_0 .

Taulukossa 4.1 on verrattu kvanttimekaniikan eri kuvia kertomalla, mikä operaattori määrittää systeemin aikakehityksen. Näemme, että vuorovaikutuskuva on tavallaan Schrödingerin ja Heisenbergin kuvien puolivälissä.

Kehitämme vuorovaikutuskuvan tilavektorit kannassa $\{|n\rangle\}$, jolloin

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = \sum_n c_n(t) |n\rangle. \quad (4.98)$$

Jos $t_0 = 0$, niin kertoimet $c_n(t)$ ovat tässä samat kuin kehitelmässä (4.86), kuten nähdään kertomalla yhtälö (4.86) puolittain tekijällä $e^{-iH_0t/\hbar}$. Otamme nyt yhtälön (4.96) molemmiin puolin skalaaritulon tilan $\langle n|$ kanssa, jolloin saamme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \alpha, t_0; t \rangle_I = \sum_m \langle n | V_I | m \rangle \langle m | \alpha, t_0; t \rangle_I. \quad (4.99)$$

Identiteettejä

$$\langle n | e^{iH_0 t/\hbar} V e^{-iH_0 t/\hbar} | m \rangle = V_{nm}(t) e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} \quad (4.100)$$

ja

$$c_n(t) = \langle n | \alpha, t_0; t \rangle_I \quad (4.101)$$

käyttäen tämä on kirjoitettavissa muotoon

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = \sum_m V_{nm} e^{i\omega_{nm}t} c_m(t), \quad (4.102)$$

missä

$$\omega_{nm} \equiv \frac{E_n - E_m}{\hbar} = -\omega_{mn}. \quad (4.103)$$

Differentiaaliyhtälöryhmä (4.102) on esitettävissä eksplisiittisesti matriisimuodossa

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \dot{c}_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & \cdots \\ V_{21}e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & \cdots \\ & & V_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (4.104)$$

Katsotaan esimerkkinä eksakatisti ratkeavaa kaksitilasyhteimiä sinimuotoisesti oskilloivassa potentiaalissa, jolloin stationäärinen Hamilton on muotoa

$$H_0 = E_1 |1\rangle\langle 1| + E_2 |2\rangle\langle 2| \quad (E_1 < E_2) \quad (4.105)$$

ja ajasta riipuva potentiaali muotoa

$$V(t) = \gamma e^{i\omega t} |1\rangle\langle 2| + \gamma e^{-i\omega t} |2\rangle\langle 1|, \quad (4.106)$$

parametrien γ ja ω ollessa reaalisia. Yhtälön (4.102) matriisielementit V_{nm} ovat nyt

$$\begin{aligned} V_{12} &= V_{21}^* = \gamma e^{i\omega t} \\ V_{11} &= V_{22} = 0. \end{aligned} \quad (4.107)$$

Potentiaali $V(t)$ yhdistää nyt Hamiltonin H_0 ominaistilat $|1\rangle$ ja $|2\rangle$, joten transitiot $|1\rangle \longleftrightarrow |2\rangle$ ovat mahdollisia. Jos systeemi alkuaan —hetkellä $t = 0$ — on tilassa $|1\rangle$, eli

$$c_1(0) = 1, \quad c_2(0) = 0, \quad (4.108)$$

niin todennäköisyydet systeemin löytymiselle myöhemmin tiloista $|1\rangle$ ja $|2\rangle$ saadaan *Rabin kaavasta*

$$|c_2(t)|^2 = \frac{\gamma^2/\hbar^2}{\gamma^2/\hbar^2 + (\omega - \omega_{21})^2/4} \sin^2 \left\{ \left[\frac{\gamma^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} \right]^{1/2} t \right\} \quad (4.109)$$

$$|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2, \quad (4.110)$$

missä

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}. \quad (4.111)$$

Todennäköisyys systeemin löytymiselle ylemmästä tilasta E_2 oskilloi ajan kuluessa kulmanopeudella

$$\Omega = \sqrt{\left(\frac{\gamma^2}{\hbar^2}\right) + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4}}. \quad (4.112)$$

Tämän oskillaation amplitudi on suuri silloin, kun

$$\omega \approx \omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad (4.113)$$

eli silloin, kun ajavan potentiaalin kulmanopeus on melkein sama kuin kaksitilasysteemin karakteristinen kulmanopeus. Yhtälöä (4.113) kutsutaan *resonanssiehdoksi*.

Kaksitilasysteemin eräs sovellutus on *spin-magneettinen resonanssi*. Siinä spin $\frac{1}{2}$ hiukanen —esimerkiksi sidottu elektroni— on ajasta riippumattomassa z -akselin suuntaisessa magneettikentässä ja lisäksi siihen vaikuttaa xy -tasossa pyörivä ajasta riippuva magneettikenttä:

$$\mathbf{B} = B_0 \hat{\mathbf{z}} + B_1 (\hat{\mathbf{x}} \cos \omega t + \hat{\mathbf{y}} \sin \omega t), \quad (4.114)$$

kenttävoimakkuuksien B_0 ja B_1 ollessa vakioita. Kun elektronin magneettinen momentti on

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{m_e c} \mathbf{S} \quad (4.115)$$

voimme kirjoittaa probleeman kannalta relevantin Hamiltonin summana termeistä

$$\begin{aligned} H_0 &= -\left(\frac{e\hbar B_0}{2m_e c}\right) (|S_z; \uparrow\rangle\langle S_z; \uparrow| - |S_z; \downarrow\rangle\langle S_z; \downarrow|) \\ V(t) &= -\left(\frac{e\hbar B_1}{2m_e c}\right) [\cos \omega t (|S_z; \uparrow\rangle\langle S_z; \downarrow| + |S_z; \downarrow\rangle\langle S_z; \uparrow|) \\ &\quad + \sin \omega t (-i|S_z; \uparrow\rangle\langle S_z; \downarrow| + i|S_z; \downarrow\rangle\langle S_z; \uparrow|)]. \end{aligned} \quad (4.116)$$

Jos $e < 0$, kuten elektroneilla, energia $E_\uparrow$ on suurempi kuin $E_\downarrow$, joten voimme identifoida

$$\begin{aligned} |S_z; \uparrow\rangle &\mapsto |2\rangle \quad (\text{ylempi tila}) \\ |S_z; \downarrow\rangle &\mapsto |1\rangle \quad (\text{alempi tila}). \end{aligned} \quad (4.117)$$

Kaksitilasysteemin karakteristinen kulmanopeus on

$$\omega_{21} = \frac{|e|B_0}{m_e c}, \quad (4.118)$$

joka on täsmälleen sama kuin spinin prekession kulmanopeus silloin kun $B_0 \neq 0$ ja $B_1 = 0$. Vaikka spinin prekessiossa odotusarvo $\langle S_{x,y} \rangle$ kiertyykin ajan myötä vastapäivään, todennäköisyydet $|c_1|^2$ ja $|c_2|^2$ säilyvät silti muuttumattomina. Pyörivä magneettikenttä tuo nyt uuden piirteen: kertoimet $|c_1|^2$ ja $|c_2|^2$ ovat nyt ajan funktioita kuten nähdään identifioimalla

$$-\frac{e\hbar B_1}{2m_e c} \mapsto \gamma, \quad \omega \mapsto \omega. \quad (4.119)$$

Kun resonanssiehto (4.113) on voimassa, spin-flippien —s.o. transitoiden $|S_z; \uparrow\rangle \longleftrightarrow |S_z; \downarrow\rangle$ — todennäköisyys on erittäin suuri.

Kokeellisesti saattaa olla vaikea tuottaa pyöriviä magneettikenttiä. Onneksi horisontaalisti, esimerkiksi x -suunnassa oskilloiva magneettikenttä kelpaa yhtä hyvin. Voimme nimittäin jakaa tälläisen kentän vasta- ja myötäpäivään pyöriviin komponentteihin seuraavasti:

$$2B_1 \hat{\mathbf{x}} \cos \omega t = B_1(\hat{\mathbf{x}} \cos \omega t + \hat{\mathbf{y}} \sin \omega t) + B_1(\hat{\mathbf{x}} \cos \omega t - \hat{\mathbf{y}} \sin \omega t). \quad (4.120)$$

Oletetaan, että vastapäivään pyörivä komponentti toteuttaa resonanssiehdon

$$\omega \approx \omega_{21}. \quad (4.121)$$

Tyypillisessä koetilanteessa on voimassa

$$\frac{B_1}{B_0} \ll 1, \quad (4.122)$$

jolloin

$$\frac{\gamma}{\hbar} \ll \omega_{21}. \quad (4.123)$$

Nyt myötäpäivään pyörivän komponentin, jota vastaa kulmanopeus $\omega \mapsto -\omega$, kontribuutio todennäköisyysamplitudiin (4.109) on mitättömän pieni.

Tarkastelemamme resonanssiprobleema on ensiarvoisen tärkeä ydinmagneettisen resonanssin ja atomisiin molekyylisuihkuihin liittyvien kokeiden tulokinnassa. Vaihtelemalla oskilloivan kentän taajuutta voidaan magneettisia momenteja mitata hyvin tarkasti.

4.3 Ajasta riippuva häiriölasku

Vain hyvin harvoin on mahdollista ratkaista ajastariippuvia probleemoja eksaktisti; useimmiten on turvauduttava häiriölaskun menetelmiin. Sen sijaan, että kehittäisimme kertoimet $c_n(t)$ ajasta riippuvan potentiaalin voimakkuuden kertaluvun mukaan eteneväksi sarjaksi

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \cdots, \quad (4.124)$$

johdamme kehittämän vuorovaikutuskuvassa evoluutiota hallitsevalle operaattorille $\mathcal{U}_I(t, t_0)$, jonka määrittelee yhtälö

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = \mathcal{U}_I(t, t_0)|\alpha, t_0; t_0\rangle_I. \quad (4.125)$$

Vuorovaikutuskuvan differentiaaliyhtälö (4.96) on ekvivalentti operaattoriyhtälön

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}_I(t, t_0) = V_I(t) \mathcal{U}_I(t, t_0) \quad (4.126)$$

kanssa. Tämän differentiaaliyhtälön alkuehtona on ilmeisestikin

$$\mathcal{U}_I(t, t_0)|_{t=t_0} = 1. \quad (4.127)$$

Differentiaaliyhtälö (4.126) on käännettävissä integraaliyhtälöksi

$$\mathcal{U}_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') \mathcal{U}_I(t', t_0) dt', \quad (4.128)$$

joka samalla automaattisesti toteuttaa alkuehdon. Iteroimalla saamme *Dysonin sarjana* tunnetun kehittelmän

$$\begin{aligned}
\mathcal{U}_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} V_I(t'') \mathcal{U}_I(t'') dt'' \right] dt' \\
&= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') \\
&\quad + \cdots + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \cdots \\
&\quad \times \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} V_I(t') V_I(t'') \cdots V_I(t^{(n)}) \\
&\quad + \cdots.
\end{aligned} \tag{4.129}$$

Kun $\mathcal{U}_I(t, t_0)$ on tunnettu, tilavektorien aikakehitys on selvitetty. Jos esimerkiksi alkutilana on operaattorin H_0 ominaistila $|i\rangle$, niin hetkellä t tämä on kehittynyt tilaksi

$$\begin{aligned}
|i, t_0 = 0; t\rangle_I &= \mathcal{U}_I(t, 0)|i\rangle \\
&= \sum_n |n\rangle \langle n| \mathcal{U}_I(t, 0) |i\rangle.
\end{aligned} \tag{4.130}$$

Itseasiassa matriisielementti $\langle n| \mathcal{U}_I(t, 0) |i\rangle$ on se, mitä aikaisemmin nimitimme kertoimeksi $c_n(t)$.

Vuorovaikutuskuvan ja Schrödingerin kuvan tilavektoreita toisiinsa sitovasta relaatiosta saamme

$$\begin{aligned}
|\alpha, t_0; t\rangle_I &= e^{iH_0 t/\hbar} |\alpha, t_0; t\rangle_S \\
&= e^{iH_0 t/\hbar} \mathcal{U}(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_S \\
&= e^{iH_0 t/\hbar} \mathcal{U}(t, t_0) e^{-iH_0 t_0/\hbar} |\alpha, t_0; t_0\rangle_I,
\end{aligned} \tag{4.131}$$

joten näiden kuvien aikakehitysoperaattorit saadaan toisistaan kaavan

$$\mathcal{U}_I(t, t_0) = e^{iH_0 t/\hbar} \mathcal{U}(t, t_0) e^{-iH_0 t_0/\hbar} \tag{4.132}$$

avulla. Operaattorin $\mathcal{U}_I(t, t_0)$ matriisielementit voidaan nyt laskea relaatiosta

$$\langle n| \mathcal{U}_I(t, t_0) |i\rangle = e^{i(E_n t - E_i t_0)/\hbar} \langle n| \mathcal{U}(t, t_0) |i\rangle. \tag{4.133}$$

Muistamme, että $\langle n| \mathcal{U}(t, t_0) |i\rangle$ oli transitioamplitudi. Matriisielementtimme $\langle n| \mathcal{U}_I(t, t_0) |i\rangle$ ei siten ole aivan transitioamplitudi. Kuitenkin transitiotodennäköisyys, joka on matriisielementin itseisarvon neliö, on täsmälleen sama kuin vastaava suure vuorovaikutuskuvassa:

$$|\langle n| \mathcal{U}_I(t, t_0) |i\rangle|^2 = |\langle n| \mathcal{U}(t, t_0) |i\rangle|^2. \tag{4.134}$$

Huomattakoon, että tämä relaatio on voimassa vain energian ominaistilojen välisille matriisielementeille. Yleensä ottaen on voimassa

$$|\langle b'| \mathcal{U}_I(t, t_0) |a'\rangle|^2 \neq |\langle b'| \mathcal{U}(t, t_0) |a'\rangle|^2. \tag{4.135}$$

Jos joudumme tälläisiä matriisielementtejä laskemaan, voimme aina kehittää tilat $|a'\rangle$ ja $|b'\rangle$ Hamiltonin H_0 ominaistilojen $\{|n\rangle\}$ muodostamassa kannassa.

Oletetaan nyt, että hetkellä $t = t_0$ systeemin tiedetään olevan tilassa $|i\rangle$. Valitaan Schrödingerin kuvan tilavektori $|i, t_0; t_0\rangle_S$ siten, että

$$|i, t_0; t_0\rangle_S = e^{-iE_i t_0/\hbar} |i\rangle, \quad (4.136)$$

jolloin vuorovaikutuskuvassa on

$$|i, t_0; t_0\rangle_I = |i\rangle \quad (4.137)$$

Tämä tila kehittyy ajan myötä tilaksi

$$|i, t_0; t\rangle_I = \mathcal{U}_I(t, t_0) |i\rangle. \quad (4.138)$$

Vertaamalla tätä superpositioon

$$|i, t_0; t\rangle_I = \sum_n c_n(t) |n\rangle, \quad (4.139)$$

näemme, että

$$c_n(t) = \langle n | \mathcal{U}_I(t, t_0) | i \rangle, \quad (4.140)$$

kuten jo aikaisemmin totesimme. Kun sijoitamme tähän vuorovaikutuskuvan aikakehitysopeaattorin Dysonin sarjan (4.129), voimme lukea siitä häiriökehityksen (4.124) termit:

$$\begin{aligned} c_n^{(0)}(t) &= \delta_{ni} \\ c_n^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle n | V_I(t') | i \rangle dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt' \\ c_n^{(2)}(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{mi}t''} V_{mi}(t''), \end{aligned} \quad (4.141)$$

missä olemme käyttäneet relaatiota

$$e^{i(E_n - E_i)t/\hbar} = e^{i\omega_{ni}t}. \quad (4.142)$$

Todennäköisyys transitiolle tilasta $|i\rangle$ tilaan $|n\rangle$ on nyt kirjoitettavissa muodossa

$$\text{Pr}(i \rightarrow n) = |c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots|^2. \quad (4.143)$$

Kehityksen (4.141) sovellutuksena tarkastellaan hetkellä $t = 0$ päälle kytkettyä vakioista häiriötä

$$V(t) = \begin{cases} 0, & \text{kun } t < 0 \\ V & \text{(ajasta riippumaton) kun } t \geq 0. \end{cases} \quad (4.144)$$

Vaikka operaattori V ei eksplisiittisesti riipukaan ajasta, se saattaa sisältää sellaisia operaattoreita kuin $\mathbf{x}$, $\mathbf{p}$ tai $\mathbf{S}$. Oletetaan, että hetkellä $t = 0$ systeemi on puhtaassa tilassa $|i\rangle$. Kun sijoitetaan $t_0 = 0$, saamme yhtälöistä (4.141)

$$\begin{aligned} c_n^{(0)} &= c_n^{(0)}(0) = \delta_{in} \\ c_n^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} dt' \\ &= \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} (1 - e^{i\omega_{ni}t}) \end{aligned} \quad (4.145)$$

eli

$$\begin{aligned} |c_n^{(1)}|^2 &= \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} (2 - 2 \cos \omega_{ni}t) \\ &= \frac{4|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (4.146)$$

Todennäköisyys systeemin löytymiselle tilasta $|n\rangle$ ei siis riipu ainoastaan termistä $|V_{ni}|^2$ vaan myös energiaerosta $E_n - E_i$, joten on syytä katsoa, miten (4.146) käyttäytyy energian E_n funktiona. Käytännössä joudumme tarkastelemaan sellaisia tilanteita, joissa $(E \approx E_n)$ -tilat muodostavat lähes jatkumon. Määritellään jatkuva parametri ω siten, että

$$\omega \equiv \frac{E_n - E_i}{\hbar}, \quad (4.147)$$

ja tarkastellaan suuretta $4 \sin^2(\omega t/2)/\omega^2$ muuttujan ω funktiona pitämällä häiriön päälläoloaika t kiinnitettynä. Näemme, että tällä funktiolla on maksimi t^2 kun $\omega = 0$. Maksimia vastaavan piikin leveys on verrannollinen suureeseen $1/t$. Kun t kasvaa suureksi, $|c_n^{(1)}(t)|^2$ on nolasta poikkeava vain silloin, kun lopputilat toteuttavat ehdon

$$t \approx \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi\hbar}{|E_n - E_i|}. \quad (4.148)$$

Jos Δt on se aika, jonka häiriö on ollut päällä, niin varteenotettavalla todennäköisyydellä transitiot ovat mahdollisia vain jos

$$\Delta t \Delta E \approx \hbar, \quad (4.149)$$

missä ΔE tarkoittaa energian muutosta kyseeseen tulevissa transitoissa. Jos Δt on pieni, piikin leveys on suuri ja suurehko poikkeamat energian säilymisestä ovat sallittuja. Jos toisaalta häiriö on ollut päällä kauan, piikki on hyvin kapea ja energia aproksimatiivisesti säilyy transitoissa.

Niille transitoille, joissa energia säilyy eksaktisti, $E_n = E_i$, on voimassa

$$|c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 t^2. \quad (4.150)$$

Todennäköisyys systeemin löytymiselle tilasta $|n\rangle$ on verrannollin häiriön päälläoloajan neliöön. Intuitiivisesti odottaisi transitiotodennäköisyyden olevan lineaarisesti verrannollinen häiriön keston. Itseasiassa käytännössä näin useimmiten onkin, sillä monissa kiinnostavissa

tapauksissa tilat, joille on voimassa $E_n \approx E_i$, muodostavat lähes jatkumon; esimerkkinä vaikkapa helium-atomin de-eksitaatio Auger-elektronin emission jälkeen. Alkutilana voisi olla tila $(2s)^2$, missä molemmat elektronit ovat virittyneitä, ja lopputilana ionisoituneen He^+ -atomin $(1s)$ -tila toisen elektronin paetessa atomista. Näissä tapauksissa kiinnostava suure on kokonaistodennäköisyys niille transitoille, jotka toteuttavat energian säilymishdon $E_n \approx E_i$:

$$\Pr(i \rightarrow f) = \sum_{\substack{n \\ E_n \approx E_i}} |c_n^{(1)}(t)|^2. \quad (4.151)$$

Kun lopputilat muodostavat jatkumon, voimme korvata summauksen integroinnilla ja saamme

$$\begin{aligned} \Pr(i \rightarrow f) &= \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2 \\ &= 4 \int \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \rho(E_n) dE_n, \end{aligned} \quad (4.152)$$

missä $\rho(E)$ on lopputilojen tilatiheys, t.s. $\rho(E)dE$ on välillä $(E, E + dE)$ olevien tilojen lukumäärä. Kun $t \rightarrow \infty$, voimme käyttää hyväksi relaatiota

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 xt}{t x^2} = \delta(x). \quad (4.153)$$

Nyt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Pr(i \rightarrow f) = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) t \Big|_{E_n \approx E_i}, \quad (4.154)$$

missä $\overline{|V_{ni}|^2}$ tarkoittaa termin $|V_{ni}|^2$ keskiarvoa. Kokonaistransitiotodennäköisyys on siis lineaarisesti verrannollinen aikaan t .

Tapana on myös tarkastella transitionopeutta —s.o. transitiotodennäköisyyttä aikayksikköä kohden. Yhtälön (4.154) mukaan transitionopeus

$$\begin{aligned} w_{i \rightarrow f} &= \frac{d}{dt} \left(\sum_n |c_n^{(1)}(t)|^2 \right) \\ &= \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n \approx E_i} \end{aligned} \quad (4.155)$$

on vakio, kun t on suuri. Tämä lauseke tunnetaan *Fermi'n kultaisena sääntönä*. Usein on tapana kirjoittaa se myös muotoon

$$w_{i \rightarrow n} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i), \quad (4.156)$$

mutta tällöin aina implisiittisesti oletetaan, että se integroidaan lausekkeessa $\int dE_n \rho(E_n) w_{i \rightarrow n} \dots$.

Katsotaan vielä toisen kertaluvun korjausta vakioisen häiriöpotentiaalin yhteydessä. Yhtälön (4.141) mukaan saamme

$$\begin{aligned} c_n^{(2)} &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{mi}t''} \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t (e^{i\omega_{ni}t'} - e^{i\omega_{nm}t'}) dt'. \end{aligned} \quad (4.157)$$

Oikealla puolella olevan ensimmäisen termin aikariippuvuus on sama kuin termissä $c_n^{(1)}$. Jos tämä olisi ainoa termi, voisimme toistaa aikaisemmat argumenttimme ja päätellä, että ajan t tullessa suureksi ainoat varteenotettavat kontribuutiot saadaan, kun $E_n \approx E_i$. Jos nyt E_m poikkeaa energiasta E_n ja samalla energiasta E_i , jälkimmäinen termi oskilloi hyvin nopeasti eikä anna kontribuutiota transitiotodennäköisyyteen, joka kasvaa ajan t myötä. Molemmat termit $c^{(1)}$ ja $c^{(2)}$ huomioon ottaen saamme transitionopeudeksi

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{ni} + \sum_m \frac{V_{nm}V_{mi}}{E_i - E_m} \right|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \approx E_i}. \quad (4.158)$$

Voimme ajatella, että toisen kertaluvun termin mukaan ottamat transitiot tapahtuvat kahdessa vaiheessa. Ensiksi tila $|i\rangle$ siirtyy tilaksi $|m\rangle$ ja sitten tämä tilaksi $|n\rangle$. Näissä kummassakaan *virtuaalisessa transitiossa* ei energia säily vaikkakin se säilyy transitiossa $i \rightarrow n$. Transitiota, jonka indusoi termi V_{ni} ja jossa energia säilyy, sanotaan suoraksi ”todelliseksi” transitioksi. Tapaukset, joissa $V_{nm}V_{mi} \neq 0$ ja $E_m \approx E_i$ on käsiteltävä erikseen. Paras tapa on käyttää n.s. hidasta päällekytkentää: $V \rightarrow e^{\eta t} V$.

Erään tärkeän häiriöluokan muodostavat *harmoniset häiriöt*:

$$V(t) = \mathcal{V}e^{i\omega t} + \mathcal{V}^\dagger e^{-i\omega t}. \quad (4.159)$$

Oletetaan jälleen, että alkuhetkellä $t = 0$, jolloin häiriö kytketään päälle, vain yksi operaattorin H_0 ominaistiloista on miehitetty. Ensimmäisen kertaluvun termi on nyt

$$\begin{aligned} c_n^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\mathcal{V}_{ni}e^{i\omega t'} + \mathcal{V}_{ni}^\dagger e^{-i\omega t'}) e^{i\omega_{ni}t'} dt' \\ &= \frac{1}{\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(\omega + \omega_{ni})t}}{\omega + \omega_{ni}} \mathcal{V}_{ni} + \frac{1 - e^{i(\omega - \omega_{ni})t}}{-\omega + \omega_{ni}} \mathcal{V}_{ni}^\dagger \right]. \end{aligned} \quad (4.160)$$

Tämä on muodoltaan sama kuin vakio potentiaalin tapauksessa, kunhan teemme korvaukset

$$\omega_{ni} = \frac{E_n - E_i}{\hbar} \longrightarrow \omega_{ni} \pm \omega. \quad (4.161)$$

Kun $t \rightarrow \infty$, $|c_n^{(1)}|^2$ on siis nolasta poikkeava vain jos

$$\omega_{ni} + \omega \approx 0 \quad \text{eli} \quad E_n \approx E_i - \hbar\omega \quad (4.162)$$

$$\omega_{ni} - \omega \approx 0 \quad \text{eli} \quad E_n \approx E_i + \hbar\omega. \quad (4.163)$$

Ilmeisestikin silloin kun ensimmäinen termi on tärkeä toinen ei anna kontribuutiota ja päinvastoin. Kvanttimekaanisen systeemin energia ei näissä transitoissa säily vaan ”ulkoinen” potentiaali joko luovuttaa (*absorptio*) tai ottaa (*stimuloitu emissio*) energiaa systeemistä. Transitionopeudeksi saadaan analogisesti vakio potentiaalitapauksen kanssa:

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{V}_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i \pm \hbar\omega). \quad (4.164)$$

4.4 Energiasiirtymät ja viivanleveydet

Edellä olemme tarkastelleet, miten transitioiden lopputilojen miehitykset kehittyvät. Toisin sanoen, olemme käsitelleet kertoimia $c_n(t)$, kun $n \neq i$. On toki kiinnostavaa tietää myös, mitä tapahtuu systeemin alkutilalle.

Alkutilan evoluution tarkastelu osoittautuu helpommaksi, jos käännämme vuorovaikutuspotentiaalin päälle hyvin hitaasti. Oletamme, että kaukana menneisyydessä, $t \rightarrow -\infty$, ajasta riippuva potentiaali ei ollut kytkettynä päälle ja että se saavutti täyden arvonsa vähitellen:

$$V(t) = e^{\eta t} V. \quad (4.165)$$

Tässä oletamme, että V on vakio ja η pieni reaalityyppinen. Laskujen lopuksi asetamme $\eta \rightarrow 0$, joka vastaa tilannetta, jossa häiriö on ollut päällä kaiken aikaa.

Kaukana menneisyydessä, $t = -\infty$, oletamme systeemin olleen tilassa $|i\rangle$. Ennen kuin laskemme kertoimen $c_i(t)$, tarkastamme, että hidaskytkenämenetelmämme antaa mielekkäitä tuloksia. Sitä varten laskemme uudelleen kertoimen $c_n(t)$, $n \neq i$. Yhtälöiden (4.141) avulla saamme

$$\begin{aligned} c_n^{(0)}(t) &= 0 \\ c_n^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \int_{t_0}^t e^{\eta t'} e^{i\omega_{ni} t'} dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{e^{\eta t + i\omega_{ni} t}}{\eta + i\omega_{ni}}. \end{aligned} \quad (4.166)$$

Alimpaan nollasta poikkeavaan kertalukuun saakka transitiotodennäköisyys on siis

$$|c_n(t)|^2 \approx \frac{|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^{2\eta t}}{\eta^2 + \omega_{ni}^2} \right), \quad (4.167)$$

jolloin transitionopeus on

$$\frac{d}{dt} |c_n(t)|^2 \approx \frac{2|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \left(\frac{\eta e^{2\eta t}}{\eta^2 + \omega_{ni}^2} \right). \quad (4.168)$$

Kun nyt annamme $\eta \rightarrow 0$ ja huomaamme, että

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{\eta^2 + \omega_{ni}^2} = \pi \delta(\omega_{ni}) = \pi \hbar \delta(E_n - E_i), \quad (4.169)$$

saamme Fermin kultaisen säännön

$$w_{i \rightarrow n} \approx \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i). \quad (4.170)$$

Menetelmämme antaa siis järkeviä tuloksia, joten voimme turvallisesti mielin ryhtyä laskemaan kerrointa $c_i(t)$. Käyttäen jälleen kaavoja (4.141) saamme

$$\begin{aligned} c_i^{(0)} &= 1 \\ c_i^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} V_{ii} \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \int_{t_0}^t e^{\eta t'} dt' = -\frac{i}{\hbar \eta} V_{ii} e^{\eta t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_i^{(2)} &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m |V_{mi}|^2 \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{im}t' + \eta t'} \frac{e^{i\omega_{mi}t' + \eta t'}}{i(\omega_{mi} - i\eta)} \\
&= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{2\eta^2} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2 e^{2\eta t}}{2\eta(E_i - E_m + i\hbar\eta)}.
\end{aligned} \tag{4.171}$$

Toiseen kertalukuun saakka kerroin c_i on siis

$$c_i(t) \approx 1 - \frac{i}{\hbar\eta} V_{ii} e^{\eta t} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{2\eta^2} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2 e^{2\eta t}}{2\eta(E_i - E_m + i\hbar\eta)}. \tag{4.172}$$

Kertoimen c_i logaritmiseksi aikaderivaataksi häiriöpotentiaalin V toiseen kertalukuun saakka saamme

$$\begin{aligned}
\frac{\dot{c}_i}{c_i} &\approx \frac{\frac{-i}{\hbar} V_{ii} + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \frac{|V_{ii}|^2}{\eta} + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{(E_i - E_m + i\hbar\eta)}}{1 - \frac{i}{\hbar} \frac{V_{ii}}{\eta}} \\
&\approx \frac{-i}{\hbar} V_{ii} + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{E_i - E_m + i\hbar\eta},
\end{aligned} \tag{4.173}$$

missä olemme jo asettaneet $e^{\eta t} \rightarrow 1$. Logaritminen derivaatta on siis ajasta riippumaton vakio, joten yhtälön (4.173) ratkaisu on muotoa

$$c_i(t) = e^{-i\Delta_i t/\hbar}, \quad \frac{\dot{c}_i(t)}{c_i(t)} = -\frac{i}{\hbar} \Delta_i, \tag{4.174}$$

kun normitamme uudelleen asettamalla $c_i(0) = 1$. Tässä Δ_i on ajan suhteen vakio, mutta ei välttämättä reaalinen. Parametrin Δ_i fysikaalinen sisältö on luettavissa tilavektoreiden evoluutiosta. Vuorovaikutuskuvassa alkutila kehittyy tilaksi $c_i(t)|i\rangle = e^{-i\Delta_i t/\hbar}|i\rangle$, jota vastaa Schrödingerin kuvan tilavektori $e^{-i\Delta_i t/\hbar - iE_i t/\hbar}|i\rangle$. Häiriön seurauksena energiatasot siirtyvät, kuten

$$E_i \longrightarrow E_i + \Delta_i. \tag{4.175}$$

Olemme siis laskeneet energiasiirtymän ajasta riippuvan häiriölaskun keinoin. Kehitetään nyt Δ_i häiriön potenssien mukaan sarjaksi

$$\Delta_i = \Delta_i^{(1)} + \Delta_i^{(2)} + \dots, \tag{4.176}$$

ja verrataan tätä kehitelmää yhtälöön (4.173). Ensimmäisessä kertaluvussa on voimassa

$$\Delta_i^{(1)} = V_{ii}, \tag{4.177}$$

aivan kuten olettaisimmekin ajasta riippumattoman häiriölaskun perusteella. Laskettaessa toisen kertaluvun korjausta on huomattava, että energiat E_m yleensä muodostavat lähes jatkumon, jolloin summaus korvautuu integroinnilla. Emme voi siis suoraan asettaa yhtälön (4.173) oikean puolen jälkimmäisessä termissä $\eta = 0$, vaan joudumme käyttämään funktioteoriasta tuttua relaatiota

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\epsilon} = \wp \frac{1}{x} - i\pi\delta(x), \tag{4.178}$$

missä $\wp$ tarkoittaa pääarvoa. Tämän huomioiden saamme

$$\operatorname{Re}(\Delta_i^{(2)}) = \wp \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{E_i - E_m} \quad (4.179)$$

$$\operatorname{Im}(\Delta_i^{(2)}) = -\pi \sum_{m \neq i} |V_{mi}|^2 \delta(E_i - E_m). \quad (4.180)$$

Yhtälön (4.180) oikea puoli on tuttu Fermin kultaisesta säännöstä, joten voimme kirjoittaa

$$\sum_{m \neq i} w_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m \neq i} |V_{mi}|^2 \delta(E_i - E_m) = -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} [\Delta_i^{(2)}]. \quad (4.181)$$

Kerroin $c_i(t)$ on kirjoitettavissa energiasiirtymän avulla muotoon

$$c_i(t) = e^{-(i/\hbar)[\operatorname{Re}(\Delta_i)t] + (1/\hbar)[\operatorname{Im}(\Delta_i)t]}. \quad (4.182)$$

Jos määrittelemme

$$\frac{\Gamma_i}{\hbar} \equiv -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im}(\Delta_i), \quad (4.183)$$

niin

$$|c_i(t)|^2 = e^{2\operatorname{Im}(\Delta_i)t/\hbar} = e^{-\Gamma_i t/\hbar}. \quad (4.184)$$

Suure Γ_i kertoo siis, millä nopeudella tila $|i\rangle$ häviää. Suure

$$\tau_i = \frac{\hbar}{\Gamma_i} \quad (4.185)$$

on siten tilan $|i\rangle$ keskimääräinen elinikä. Jos muunnamme Schrödingerin kuvan aikakehitystä kuvaavan kertoimen $c_i(t)e^{-iE_i t/\hbar}$ Fourierin muunnoksella

$$f(E) = \int e^{-i[E_i + \operatorname{Re}(\Delta_i)]t/\hbar - \Gamma_i t/2\hbar} e^{iEt/\hbar} dt \quad (4.186)$$

energiaspektri, saamme

$$|f(E)|^2 \propto \frac{1}{\{E - [E_i + \operatorname{Re}(\Delta_i)]\}^2 + \Gamma_i^2/4}. \quad (4.187)$$

Näemme, että Γ_i —tai tekijää -2 lukuunottamatta energiasiirtymän imaginääriosaa— on hajoamisviivan leveys ja energiasiirtymän reaaliosa tavallinen energiatason siirtymä.

Vaikka tarkastelimmekin energiasiirtymää ja viivan leveyttä vakio potentiaalilla, tulokset ovat helposti yleistettävissä myös harmonisille häiriöille. Meidän tarvitsee ainoastaan tehdä sijoitukset

$$E_m - E_i \mapsto E_m - E_i \pm \hbar\omega. \quad (4.188)$$

4.5 Säteilyn ja materian vuorovaikutus

Sovellamme ajasta riippuvan häiriölaskun formalismia klassisen säteilykentän ja kvanttimekaanisen systeemin välisiin vuorovaikutuksiin. Klassisella säteilykentällä tarkoitamme sitä, että voimme käsitellä vektoripotentiaalista johdettavissa olevia sähkö- ja magneettikenttiä klassisen elektrodynamiikan keinoin. Tämä *semiklassinen* lähestymistapa toimii hyvin silloin, kun kvanttimekaaninen systeemi on intensiivisessä säteilykentässä: fotonien lukumäärä on suuri säteilylle karakteristisessa tilavuudessa, joka lineaariselta dimensioltaan on säteilyn aallonpituuden luokkaa. Jos kentässä on hyvin vähän fotoneita, on säteilykin periaatteessa käsiteltävä kvanttimekaniikan keinoin. Osoittautuu kuitenkin, että absorptiota ja stimuloitua emissiota voidaan aina tarkastella semiklassisesti. Spontaani emissiokin, jossa systeemin virittynyt tila purkautuu emittoimalla fotonin ja jossa alkutilassa ei ole yhtään fonia, on käsiteltävissä semiklassisesti, kun asetetaan systeemi fiktiiviseen kvanttiteorian kanssa ekvivalenttiin säteilykenttään.

Klassisesta elektrodynamiikasta tiedämme, että säteilykentän vektoripotentiaali $\mathbf{A}$ voidaan aina valita siten, että se toteuttaa poikittaisehdon:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (4.189)$$

Fysikaalisesti relevantit suureet, sähkökenttä $\mathbf{E}$ ja magneettikenttä $\mathbf{B}$ saadaan vektoripotentiaalista kaavojen

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.190)$$

avulla. Säteilykentän energiavuo —energia/pinta-ala/aikayksikkö— on klassisen teorian mukaan

$$c\mathcal{U} = \frac{c}{2} \left(\frac{E_{\max}^2}{8\pi} + \frac{B_{\max}^2}{8\pi} \right). \quad (4.191)$$

Voimme kirjoittaa monokromaattista tasoaaltoa vastaavan vektoripotentiaalin muotoon

$$\mathbf{A} = A_0 \hat{\mathbf{e}} \left[e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - i\omega t} + e^{-i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} + i\omega t} \right], \quad (4.192)$$

missä $\hat{\mathbf{e}}$ ja $\hat{\mathbf{n}}$ ovat tasoaallon polarisaatio- ja etenemissuunnat. Poikittaisehdon mukaisesti nämä ovat kohtisuorassa toisiaan vastaan. Näillä merkinnöillä saamme energiavuoksi

$$c\mathcal{U} = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c} |A_0|^2. \quad (4.193)$$

Katsomme, miten atomin elektronit käyttäytyvät säteilykentässä. Systeemiä hallitseva Hamiltonin operaattori on nyt

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + e\phi(\mathbf{x}) - \frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}, \quad (4.194)$$

missä olemme huomioineet poikittaisehdon ja jättäneet pois termin $|\mathbf{A}|^2$. Käyttämällä vektoripotentiaalin eksplisiittistä lauseketta (4.192) saamme

$$-\left(\frac{e}{m_e c}\right) \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = -\left(\frac{e}{m_e c}\right) A_0 \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \left[e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - i\omega t} + e^{-i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} + i\omega t} \right]. \quad (4.195)$$

Vertaamalla tätä aikaisemmin käsittelemäämme harmoniseen häiriöön näemme, että vektoripotentiaalin termi $e^{-i\omega t}$ on vastuussa absorptiosta ja $e^{i\omega t}$ stimuloidusta emissiosta.

Tarkastellaan absorptiota yksityiskohtaisemmin. Häiriöpotentiaali on nyt

$$\mathcal{V}_{ni}^\dagger = -\frac{eA_0}{m_e c} \left(e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \right)_{ni} \quad (4.196)$$

ja transitionopeus vastaavasti

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} |A_0|^2 |\langle n | e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega). \quad (4.197)$$

On syytä korostaa δ -funktion merkitystä tässä lausekkeessa. Jos lopputilat $|n\rangle$ muodostavat jatkumon, me yksinkertaisesti integroimme lausekkeen (4.197) tilatiheydellä $\rho(E_n)$ painottaen. Toisaalta, vaikka tilat $|n\rangle$ olisivatkin diskreettejä, ne eivät voi olla systeemin perustiloja, jolloin niiden energia ei voi olla äärimmäisen tarkasti määrätty. Myös törmäykset voivat leventää energiatasoja. Tällöin kirjoitamme

$$\delta(\omega - \omega_{ni}) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) \frac{1}{[(\omega - \omega_{ni})^2 + \gamma^2/4]}. \quad (4.198)$$

Todettakoon vielä, että tuleva säteily ei yleensä ole täydellisen monokromaattinen; tosiasiassa sillä on aina äärellinen kaistan leveys.

Absorptiovaikutusala σ_{abs} on määritelmänsä mukaan

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\text{atomin } (i \rightarrow n) \text{ absorboima (energia/aikayksikkö)}}{\text{säteilykentän energiavuo}}. \quad (4.199)$$

Kun muistamme, että $\hbar\omega$ on energia, jonka atomi absorboi jokaisessa absorptioprosessissa, saamme

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}} &= \frac{\hbar\omega(2\pi/\hbar)(e^2/m_e^2 c^2)|A_0|^2 |\langle n | e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)}{(1/2\pi)(\omega^2/c)|A_0|^2} \\ &= \frac{4\pi^2 \hbar}{m_e^2 \omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) |\langle n | e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (4.200)$$

Tässä $e^2/\hbar c$ on hienorakennevakio $\alpha \approx 1/137$.

Oletamme nyt, että säteilykentän aallonpituus on paljon suurempi kuin atomin dimensio. Jotta absorptio ylipäättään olisi mahdollinen, täytyy säteilyn energiakvantin $\hbar\omega$ olla atomin energiatilojen välisten erotusten suuruusluokkaa:

$$\hbar\omega \approx \frac{Ze^2}{(a_0/Z)} \approx \frac{Ze^2}{R_{\text{atomi}}}, \quad (4.201)$$

kun Z on atomin järjestysluku. Tällöin

$$\frac{c}{\omega} = \frac{\lambda}{2\pi} \approx \frac{c\hbar R_{\text{atomi}}}{Ze^2} \approx \frac{137 R_{\text{atomi}}}{Z} \quad (4.202)$$

eli

$$\frac{R_{\text{atomi}}}{\lambda} \approx \frac{Z}{2\pi 137} \ll 1. \quad (4.203)$$

Jos kehitämme vaikutusalan lausekkeessa (4.200) esiintyvän eksponenttifunktion sarjaksi

$$e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x}} = 1 + i\frac{\omega}{c}\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x} + \dots, \quad (4.204)$$

näemme, että riittää kun tarkastelemme sarjan ensimmäistä termiä, sillä operattorin $\mathbf{x}$ matriisielementit ovat kertalukua R_{atomi} , operaattorin $\mathbf{x}^2$ kertalukua R_{atomi}^2 , Aproximaatiota, jossa operaattori $e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x}}$ korvataan vakiolla 1 sanotaan *sähköiseksi dipoliaproksimaatioksi* (E1 aproksimaatio). Tässä aproksimaatiossa on siis

$$\langle n | e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \longrightarrow \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle n | \mathbf{p} | i \rangle. \quad (4.205)$$

Valitsemme polarisaation $\hat{\mathbf{e}}$ x -akselin suuntaiseksi (ja etenemissuunnaksi z -akselin). Matriisielementin $\langle n | p_x | i \rangle$ laskemisessa käytämme hyväksi relaatiota

$$[x, H_0] = \frac{i\hbar p_x}{m_e}, \quad (4.206)$$

jolloin

$$\begin{aligned} \langle n | p_x | i \rangle &= \frac{m_e}{i\hbar} \langle n | [x, H_0] | i \rangle \\ &= im_e \omega_{ni} \langle n | x | i \rangle. \end{aligned} \quad (4.207)$$

Jälkimmäinen muoto selittää, miksi tätä sanotaan dipoliaproksimaatioksi. Koska $\mathbf{x}$ on ensimmäisen kertaluvun pallotensori, jolle $q = \pm 1$, valintasäännöt kertovat, että matriisielementti on nolasta poikkeava vain, jos $m' - m = \pm 1$ ja $|j' - j| = 0, 1$. Jos $\hat{\mathbf{e}}$ on y -akselin suuntainen, samat valintasäännöt ovat voimassa. Jos $\hat{\mathbf{e}}$ on z -akselin suuntainen, täytyy olla $m' = m$.

Sähköisessä dipoliaproksimaatiossa absorptiovaikutusala (4.200) saa yksinkertaisen muodon

$$\sigma_{\text{abs}} = 4\pi^2 \alpha \omega_{ni} |\langle n | x | i \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ni}). \quad (4.208)$$

Muuttujan ω funktiona vaikutusallalla σ_{abs} on erittäin terävä piikki silloin, kun $\hbar\omega$ vastaa energiatilojen erotusta $\hbar\omega \approx E_n - E_i$. Jos $|i\rangle$ on perustila, niin ω_{ni} on välttämättä positiivinen. Integroimalla lausekkeen (4.208) saamme

$$\int \sigma_{\text{abs}}(\omega) d\omega = \sum_n 4\pi^2 \alpha \omega_{ni} |\langle n | x | i \rangle|^2. \quad (4.209)$$

Atomifysiikassa määritellään *oskillaattorivoimakkuus* (*oscillator strength*) f_{ni} seuraavasti:

$$f_{ni} \equiv \frac{2m_e \omega_{ni}}{\hbar} |\langle n | x | i \rangle|^2. \quad (4.210)$$

Suoraviivainen lasku näyttää, että oskillaattorivoimakkuus toteuttaa n.s. *Thomas-Reiche-Kuhnin summasäännön*:

$$\sum_n f_{ni} = 1. \quad (4.211)$$

Soveltamalla tätä absorptiovaikutusalaan näemme, että

$$\int \sigma_{\text{abs}}(\omega) d\omega = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar}{2m_e} = 2\pi^2 c \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right). \quad (4.212)$$

Huomattakoon, että vakio $\hbar$ on kadonnut tästä lausekkeesta, joka tunnetaan klassisen elektrodynamiikan oskillaattorisummasääntönä.

Katsotaan toisena esimerkkinä *valosähköistä ilmiötä*. Tässä prosessissa tapahtuu säteilykentän vaikutuksesta atomin sidotussa tilassa olevan elektronin transitio jatkumotilaan $E > 0$. Alkutila $|i\rangle$ on siis atominen tila ja lopputila $|n\rangle$ jatkumotila, joksi voidaan ottaa tasoaaltotila $|\mathbf{k}_f\rangle$ edellyttäen, että poistuva elektroni ei ole kovin hidas.

Aikaisempi absorptiovaikutusalan lausekkeemme pätee valosähköisessä ilmiössäkin, kunhan integroidessamme funktiota $\delta(\omega_{ni} - \omega)$ painotamme sen lopputilojen tiheydellä $\rho(E_n)$. Osoittautuu, että matriisielementit tulevat nyt riippumaan poistuvan elektronin impulssin suunnasta ja tämä on otettava huomioon tilatiheyden laskussa. Normitetaan tasoaallot tavalliseen tapaan periodisilla reunaehdoilla L -sivuisessa kuutiossa:

$$\langle \mathbf{x}' | \mathbf{k}_f \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{x}'}}{L^{2/3}}, \quad (4.213)$$

jolloin aaltovektorin komponentin k_x sallitut arvot ovat

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.214)$$

Samanlaiset relaatiot ovat voimassa myös muille komponenteille. Määritellään n siten, että

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2. \quad (4.215)$$

Kun $L \rightarrow \infty$, voimme aivan hyvin pitää muuttujaa n jatkuvana. Tarkastellaan hilaavaruuden $\{\mathbf{n}\}$ sellaista tilavuuselementtiä, jossa radiusvektori on välillä $(n, n + dn)$ ja avaruuskulmassa $d\Omega$. Tämän elementin tilavuus on ilmeisestikin $n^2 dn d\Omega$. Lopputilan energia riippuu aaltovektorista k_f ja siten myös luvusta n , kuten

$$E = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{n^2 (2\pi)^2}{L^2}. \quad (4.216)$$

Hila-avaruuden vektori $\mathbf{n}$ on yhdensuuntainen lopputilan impulssin kanssa, joten niiden tilojen lukumäärä, joiden energia on välillä $(E, E + dE)$ ja joiden aaltovektori $\mathbf{k}_f$ on avaruuskulmassa $d\Omega$, on

$$\begin{aligned} n^2 d\Omega \frac{dn}{dE} dE &= \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 (\mathbf{k}_f^2) \frac{dk_f}{dE} d\Omega dE \\ &= \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{m_e}{\hbar^2} k_f dE d\Omega. \end{aligned} \quad (4.217)$$

Valosähköisen ilmiön differentiaallinen vaikutusala on nyt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar}{m_e^2 \omega} |\langle \mathbf{k}_f | e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \frac{m_e k_f L^3}{\hbar^2 (2\pi)^3}. \quad (4.218)$$

Tarkastellaan erikoisesti elektronin emittoitumista sisimmältä kuorelta valon absorption seurauksena. Alkutilan aaltofunktio on oleellisesti sama kuin vetyatomin perustilan aaltofunktio paitsi, että Bohrin radan säde a_0 on korvattava säteellä a_0/Z . Lausekkeessa (4.218) esiintyväksi matriisielementiksi saamme nyt

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_f | e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle &= \hat{\mathbf{e}} \cdot \int d^3x' \frac{e^{-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{x}'}}{L^{3/2}} e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x}'} \\ &\quad \times (-i\hbar \nabla) \left[e^{-Zr/a_0} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (4.219)$$

Integroimalla osittain ja huomioimalla, että poikittaismitassa

$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \left[\nabla e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x}'} \right] = 0, \quad (4.220)$$

näemme, että meidän on laskettava atomisen aaltofunktion Fourierin muunnos muuttujan

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_f - \left(\frac{\omega}{c} \right) \hat{\mathbf{n}} \quad (4.221)$$

suhteen. Lopputulos on, että differentiaallinen vaikutusala on kirjoitettavissa muotoon

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 32e^2 k_f \frac{(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}_f)^2}{m_e c \omega} \frac{Z^5}{a_0^5} \frac{1}{\left[(Z/a_0)^2 + q^2 \right]^4}. \quad (4.222)$$

Kun polarisaatiosuunta $\hat{\mathbf{e}}$ on x -akselin ja etenemissuunta $\hat{\mathbf{n}}$ z -akselin suuntainen, differentiaallinen vaikutusala on kirjoitettavissa napakulman θ ja atsimuuttikulman ϕ avulla käyttäen relaatioita

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}_f)^2 &= k_f^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \\ q^2 &= k_f^2 - 2k_f \frac{\omega}{c} \cos \theta + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2. \end{aligned} \quad (4.223)$$

Luku 5

Relativistista kvanttimekaniikkaa

5.1 Klassiset kentät

Klassisen mekaniikan massapisteen dynamiikkaa hallitseva yhtälö saadaan Lagrangen liikeyhtälöstä

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (5.1)$$

joka puolestaan on johdettavissa Hamiltonin variaatioperiaatteesta

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i) dt = 0. \quad (5.2)$$

Lagrangen funktio L , jonka oletamme eksplisiittisesti ajasta riippumattomaksi, on kineettisen energian T ja potentiaalienergian V erotus:

$$L = T - V. \quad (5.3)$$

Yhtälössä (5.2) variaatio on otettava sellaisten polkujen $q_i(t)$ yli, joille δq_i häviää alku- ja loppupisteissä t_1 ja t_2 . Systeemin Hamiltonin funktio on

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L, \quad (5.4)$$

missä muuttujan q_i kanonisesti konjugoitu impulssi p_i on

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (5.5)$$

Lagrangen formalismi yleistyy monen kappaleen systeemeille. Katsotaan konkreettisena esimerkkinä identtisillä yhdensuuntaisilla jousilla toisiinsa kytkettyä N hiukkasta. Jos jousivakio on k , hiukkasten etäisyys toisistaan tasapainoasemassa a ja kunkin hiukkasen poikkeama tasapainoasemastaan η_i , niin systeemin Lagrangen funktio on

$$L = \frac{1}{2} \sum_i^N \left[m \dot{\eta}_i^2 - k(\eta_{i+1} - \eta_i)^2 \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i^N a \frac{1}{2} \left[\frac{m}{a} \dot{\eta}_i^2 - ka \left(\frac{\eta_{i+1} - \eta_i}{a} \right)^2 \right] \\
&= \sum_i^N a \mathcal{L}_i.
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Tässä $\mathcal{L}_i$ on lineaarinen Lagrangen tiheys. Siirrymme nyt jatkuvaan mekaaniseen systeemiin sijoittamalla raja-arvot

$$\begin{aligned}
a &\rightarrow dx, & \frac{m}{a} &\rightarrow \mu = \text{lineaarinen massatiheys} \\
\frac{\eta_{i+1} - \eta_i}{a} &\rightarrow \frac{\partial \eta}{\partial x}, & ka &\rightarrow Y = \text{Youngin moduli},
\end{aligned} \tag{5.7}$$

jolloin

$$L = \int \mathcal{L} dx, \tag{5.8}$$

missä

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left[\mu \dot{\eta}^2 - Y \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 \right]. \tag{5.9}$$

Siirtymä η on nyt muuttujien x ja t funktio.

Jatkuvasti jakautuneelle systeemille Hamiltonin variaatioperiaate saa muodon

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} dt \int dx \mathcal{L} \left(\eta, \dot{\eta}, \frac{\partial \eta}{\partial x} \right). \tag{5.10}$$

Muuttujan η variaation oletetaan häviävän sekä rajoilla t_1 ja t_2 että avaruusintegroinnin rajoilla. Näillä oletuksilla saamme osittain integroimalla variaatiointegraaliksi

$$\begin{aligned}
\delta \int L dt &= \int dt \int dx \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} \delta \eta + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \eta / \partial x)} \delta \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \eta / \partial t)} \delta \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} \right) \right\} \\
&= \int dt \int dx \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \eta / \partial x)} \right) - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \eta / \partial t)} \right) \right\} \delta \eta.
\end{aligned} \tag{5.11}$$

Jotta variaatio olisi 0 kaikilla $\delta \eta$, täytyy olla voimassa

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \eta / \partial x)} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \eta / \partial t)} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} = 0. \tag{5.12}$$

Tämä tunnetaan *Euler-Lagrangen yhtälönä*. Esimerkkimme tapauksessa Euler-Lagrangen yhtälö on

$$Y \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = 0, \tag{5.13}$$

joka esittää yhdessä ulottuvuudessa nopeudella $\sqrt{Y/\mu}$ etenevää aaltoliikettä.

Hamiltonin tiheysfunktio määritellään analogisesti jatkuvasti jakautuneelle systeemille:

$$\mathcal{H} = \dot{\eta} \pi - \mathcal{L}, \tag{5.14}$$

missä π on muuttujan η kanonisesti konjugoitu impulssi, eli

$$\pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\eta}}. \quad (5.15)$$

Esimerkkimme Hamiltonin tiheys on

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\mu\dot{\eta}^2 + \frac{1}{2}Y\left(\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)^2. \quad (5.16)$$

Jatkuvan systeemin Lagrangen formalismi yleistyy helposti kolmeen avaruusulottuvuuteen. Kenttä ϕ riippuu nyt muuttujista $\mathbf{x}$ ja t . Lagrangen tiheys on vastaavasti muuttujien ϕ , $\partial\phi/\partial x_k$ ($k = 1, 2, 3$) ja $\partial\phi/\partial t$ funktio. Euler-Lagrangen yhtälö saa tällöin muodon

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial(\partial\phi/\partial x_k)} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial(\partial\phi/\partial t)} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi} = 0. \quad (5.17)$$

Tarkoituksenamme on kirjoittaa tämä relativistisesti kovarianttiin muotoon. Tätä varten otamme käyttöön nelivektorinotaation. Esittääksemme asiat mahdollisimman yksinkertaisesti käytämme sellaista metriikkaa, jossa nelivektorin b_μ komponentit ovat

$$b_\mu = (b_1, b_2, b_3, b_4) = (\mathbf{b}, ib_0), \quad (5.18)$$

eli komponentit b_1, b_2 ja b_3 ovat reaalisia ja komponentti $b_4 = ib_0$ puhtaasti imaginäärinen. Sovimme myös, että kreikkalaiset indeksit μ, ν jne. juoksevat yhdestä neljään ja latinalaiset indeksit i, j jne. yhdestä kolmeen. Koordinaattivektori x_μ on määritelmänsä mukaan

$$x_\mu = (x_1, x_2, x_3, x_4) = (\mathbf{x}, ict). \quad (5.19)$$

Lorentzin transformaatioissa koordinaattivektori muuntuu yhtälön

$$x'_\mu = a_{\mu\nu}x_\nu \quad (5.20)$$

mukaisesti. Tässä olemme käyttäneet sopimusta, jonka mukaan termissä esiintyvät toistuvat indeksi implikoivat summauksen näiden yli. Matriisielementit a_{ij}, a_{44} ovat puhtaasti reaalisia ja elementit a_{i4}, a_{4i} puhtaasti imaginäärisiä. Lorentzin muunnoksen kertoimet toteuttavat ortogonaalisuusehdon

$$a_{\mu\nu}a_{\mu\lambda} = \delta_{\nu\lambda}, \quad (a^{-1})_{\mu\nu} = a_{\nu\mu}, \quad (5.21)$$

jolloin

$$x_\mu = (a^{-1})_{\mu\nu}x'_\nu = a_{\nu\mu}x'_\nu. \quad (5.22)$$

Nelivektori on määritelmän mukaan suure, joka Lorentzin muunnoksissa transformoituu kuten x_μ . Neligradientti $\partial/\partial x_\mu$ on nelivektori, sillä

$$\frac{\partial}{\partial x'_\mu} = \frac{\partial x_\nu}{\partial x'_\mu} \frac{\partial}{\partial x_\nu} = a_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\nu}. \quad (5.23)$$

On helppo nähdä, että nelivektoreiden b ja c skalaaritulo

$$\begin{aligned} b \cdot c &= b_\mu c_\mu = \sum_{j=1}^3 b_j c_j + b_4 c_4 \\ &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} - b_0 c_0 \end{aligned} \quad (5.24)$$

on invariantti Lorentz-muunnoksissa.

Nelivektorinotaatiota käyttäen Euler-Lagrangen yhtälö (5.17) voidaan kirjoittaa kompaktiin muotoon

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \phi / \partial x_\mu)} \right] - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi} = 0. \quad (5.25)$$

Näemme, että Lagrangen tiheydestä $\mathcal{L}$ johdettava kenttäyhtälö on kovariantti, jos Lagrangen tiheys $\mathcal{L}$ itse on relativistisesti skalaari (invariantti Lorentz-muunnoksissa).

5.2 Klein-Gordonin yhtälö

Tarkastellaan skalaarikenttää $\phi(x)$, joka määritelmänsä mukaan transformoituu Lorentz-muunnoksissa, kuten

$$\phi'(x') = \phi(x). \quad (5.26)$$

Koska $\mathcal{L}$ riippuu eksplisiittisesti vain skalaarikentästä ϕ ja sen ensimmäisistä derivaatoista, ainoa käytössämme oleva nelivektori on $\partial \phi / \partial x_\mu$. Edelleen Lagrangen tiheyden $\mathcal{L}$ on oltava Lorentz-invariantti, joten nelivektori $\partial \phi / \partial x_\mu$ voi esiintyä siinä vain skalaaritulona itsensä kanssa. Jos vielä haluamme saada lineaarisen aaltoyhtälön, on tiheyden $\mathcal{L}$ oltava muuttujien ϕ ja $\partial \phi / \partial x_\mu$ kvadraattinen funktio. Eräs mahdollinen Lagrangen tiheyden muoto on

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_\mu} \frac{\partial \phi}{\partial x_\mu} + \mu^2 \phi^2 \right). \quad (5.27)$$

Euler-Lagrangen yhtälö (5.25) tulee nyt olemaan

$$-\frac{\partial}{\partial x_\mu} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_\mu} \right) + \mu^2 \phi = 0. \quad (5.28)$$

Tämä kirjoitetaan tavallisesti muotoon

$$\square \phi - \mu^2 \phi = 0, \quad (5.29)$$

missä

$$\square = \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}. \quad (5.30)$$

Aaltoyhtälöä (5.29) kutsutaan *Klein-Gordonin yhtälöksi*.

Heuristisesti Klein-Gordonin yhtälö on johdettavissa yksinkertaisesti sijoittamalla relativistiseen energian ja impulssin relaatioon

$$E^2 - |\mathbf{p}|^2 c^2 = m^2 c^4 \quad (5.31)$$

operaattorit

$$E \mapsto i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_k \mapsto -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}. \quad (5.32)$$

Näemme siis, että Klein-Gordonin yhtälö on relativistinen analogia ei-relativistiselle vapaan hiukkasen Schrödingerin yhtälölle. Yhtälön (5.29) parametrin μ dimensio on 1/pituus. Analogian perusteella voimme asettaa

$$\mu = mc/\hbar. \quad (5.33)$$

Koska Lagrangen tiheydessä (5.27) ei esiinny minkäänlaisia lähdetermejä, yhtälön (5.29) ratkaisuna on *vapaa kenttä*. Lagrangen formalismiin on helppo ottaa mukaan kentän ϕ ja lähteen vuorovaikutus lisäämällä tiheyteen (5.27) termi

$$\mathcal{L}_{\text{int}} = -\phi\rho, \quad (5.34)$$

missä ρ on lähteen, yleensä paikkakoordinaateista riippuva, tiheys. Kenttäyhtälö tulee nyt olemaan

$$\square\phi - \mu^2\phi = \rho. \quad (5.35)$$

Tarkastellaan tämän yhtälön staattista ratkaisua silloin, kun ρ on origossa oleva pistelähde. Ajasta riippumaton kenttäyhtälö on tällöin

$$(\nabla^2 - \mu^2)\phi = G\delta(\mathbf{x}), \quad (5.36)$$

joka voidaan Fourierin muunnoksella kirjoittaa algebralliseen muotoon

$$(-\mathbf{k}^2 - \mu^2)\tilde{\phi}(\mathbf{k}) = \frac{G}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (5.37)$$

Tässä

$$\tilde{\phi}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \phi(\mathbf{x}). \quad (5.38)$$

Muuntamalla takaisin konfiguraatioavaruuteen saamme yhtälön (5.36) ratkaisuksi

$$\phi(\mathbf{x}) = -\frac{G}{4\pi} \frac{e^{-\mu r}}{r}. \quad (5.39)$$

Tämä ratkaisu tunnetaan *Yukawan potentiaalina*. Yukawa esitti, että nukleoni on *mesonikentäksi* sanotun voimakentän lähde samaan tapaan kuin sähköisesti varatut hiukkaset ovat sähköstaattisen kentän lähteitä. Oletetaan, että nukleonin ympärillä oleva mesonikenttä toteuttaa yhtälön (5.39). Ytimen ollessa pisteessä $\mathbf{x}_1$ on mesonikentän voimakkuus pisteessä $\mathbf{x}_2$

$$\phi(\mathbf{x}_2) = -\frac{G}{4\pi} \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|}}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|}. \quad (5.40)$$

Vuorovaikutuksen Hamiltonin tiheys $\mathcal{H}_{\text{int}}$ on nyt $-\mathcal{L}_{\text{int}}$, joten vuorovaikutuksen koko Hamiltonin funktio on

$$H_{\text{int}} = \int \mathcal{H}_{\text{int}} d^3x = \int \phi\rho d^3x. \quad (5.41)$$

Pisteissä $\mathbf{x}_1$ ja $\mathbf{x}_2$ sijaitsevien nukleonien vuorovaikutusenergia on

$$H_{\text{int}}^{(1,2)} = -\frac{G}{4\pi} \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1|}}{|\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1|}. \quad (5.42)$$

Toisin kuin Coulombin tapauksessa tämä vuorovaikutus on atraktiivinen ja lyhyt kantamainen.

Edellä esitetty mallimme ytimien välistä vuorovaikutusta välittäville mesoneille on melkoisen puutteellinen, sillä kokeellinen tosiasia on, että on olemassa kolme varaukseltaan erilaista mutta massaltaan samanlaista mesonia (π^+ , π^0 , π^-), joilla on päävastuu ydinvoimien välityksestä. Olemme implisiittisesti oletaneet, että skalaarikenttämme ϕ on reaalinen. Tarkastellaan nyt kahta reaalista samamassaisten hiukkasten kenttää ϕ_1 ja ϕ_2 . Voimme aina konstruoida näistä kompleksiset kentät ϕ ja ϕ^* sijoittamalla

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\phi_1 + i\phi_2}{\sqrt{2}} \\ \phi^* &= \frac{\phi_1 - i\phi_2}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Vapaiden kenttien Lagrangen tiheys on kirjoitettavissa joko reaalisten tai kompleksisten kenttien avulla:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial\phi_1}{\partial x_\mu} \frac{\partial\phi_1}{\partial x_\mu} + \mu^2 \phi_1^2 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\phi_2}{\partial x_\mu} \frac{\partial\phi_2}{\partial x_\mu} + \mu^2 \phi_2^2 \right) \\ &= -\left(\frac{\partial\phi^*}{\partial x_\mu} \frac{\partial\phi}{\partial x_\mu} + \mu^2 \phi^* \phi \right). \end{aligned} \quad (5.44)$$

Pitämällä kenttiä ϕ ja ϕ^* riippumattomina saamme kaksi Euler-Lagrangen yhtälöä

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\phi/\partial x_\mu)} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\phi^*/\partial x_\mu)} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi^*} &= 0, \end{aligned} \quad (5.45)$$

jotka voidaan edelleen kirjoittaa kahdeksi Klein-Gordonin yhtälöksi

$$\begin{aligned} \square\phi^* - \mu^2\phi^* &= 0 \\ \square\phi - \mu^2\phi &= 0. \end{aligned} \quad (5.46)$$

Nähdäksemme, mikä on kompleksisen kentän ϕ fysikaalinen sisältö, tarkastellaan *ensimmäisen lajin mittamuunnosta* (gauge transformation of the first kind):

$$\phi' = e^{i\lambda}\phi, \quad \phi'^* = e^{-i\lambda}\phi^*, \quad (5.47)$$

missä λ on reaalinen parametri. Oletetaan, että λ on mielivaltainen, infinitesimaalisen pieni, luku. Tällöin kenttien muutokset ovat

$$\delta\phi = i\lambda\phi, \quad \delta\phi^* = -i\lambda\phi^*, \quad (5.48)$$

ja Lagrangen tiheyden muutos vastaavasti

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} &= \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi}\delta\phi + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\phi/\partial x_\mu)}\delta\left(\frac{\partial\phi}{\partial x_\mu}\right) \right] \\
&\quad + \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi^*}\delta\phi^* + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\phi^*/\partial x_\mu)}\delta\left(\frac{\partial\phi^*}{\partial x_\mu}\right) \right] \\
&= \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi} - \frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\phi/\partial x_\mu)}\right) \right] \delta\phi \\
&\quad + \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi^*} - \frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\phi^*/\partial x_\mu)}\right) \right] \delta\phi^* \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\phi/\partial x_\mu)}\delta\phi + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial\phi^*/\partial x_\mu)}\delta\phi^* \right] \\
&= -i\lambda \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left(\frac{\partial\phi^*}{\partial x_\mu}\phi - \phi^* \frac{\partial\phi}{\partial x_\mu} \right), \tag{5.49}
\end{aligned}$$

missä olemme käyttäneet Euler-Lagrangen yhtälöitä (5.45). Koska Lagrangen tiheys on invariantti ratkaisujen ϕ ja ϕ^* pienessä ympäristössä, täytyy olla $\delta\mathcal{L} = 0$. Saamme siis tärkeän tuloksen

$$\frac{\partial s_\mu}{\partial x_\mu} = 0, \tag{5.50}$$

missä

$$s_\mu = i \left(\frac{\partial\phi^*}{\partial x_\mu}\phi - \phi^* \frac{\partial\phi}{\partial x_\mu} \right). \tag{5.51}$$

Tämä tarkoittaa, että kompleksiseen kenttään ϕ liittyy säilyvä nelivektorivirtatiheys s_μ , joka toteuttaa kontinuiteettiyhtälön (5.50). Jos vaihdamme keskenään kentät ϕ ja ϕ^* , niin virtatiheys s_μ vaihtaa merkkinsä. Tämä antaa aiheen tulkinnalle, jonka mukaan s_μ on (vakiotekijää lukuunottamatta) varausvirtatiheys, ja jos kenttä ϕ liittyy hiukkaseen, jonka varaus on e , niin kenttä ϕ^* liittyy hiukkaseen, jonka varaus on $-e$.

5.3 Fotonit

Tarkastellaan jälleen säteilykenttää, jonka vektoripotentiaali $\mathbf{A}$ toteuttaa poikittaisehdon (4.189) ja jolloin fysikaaliset suureet $\mathbf{B}$ ja $\mathbf{E}$ saadaan yhtälöistä (4.190). Maxwellin yhtälöiden perusteella tällainen vektoripotentiaali toteuttaa aaltoyhtälön

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0. \tag{5.52}$$

Kehitämme vektoripotentiaalin hetkellä $t = 0$ L -särmäisessä kuutiossa, jonka tilavuus on $V = L^3$, periodisesti normitettujen tasoaaltojen superpositiona:

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} (c_{\mathbf{k},\alpha}(0) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{x}) + c_{\mathbf{k},\alpha}^*(0) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{x})), \tag{5.53}$$

missä

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{x}) = \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (5.54)$$

ja $\hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)}$, $\alpha = 1, 2$ ovat reaalisia polarisaatiovektoreita. Poikittaismitasta johtuen voimme valita ne siten, että vektorit $(\hat{\mathbf{e}}^{(1)}, \hat{\mathbf{e}}^{(2)}, \mathbf{k}/|\mathbf{k}|)$ muodostavat oikeakätisen suorakulmaisen koordinaatiston. Fourier-komponentit $\mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}$ toteuttavat ortogonaalisuusehdot

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int d^3x \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}^* &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \\ \frac{1}{V} \int d^3x \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}^* \\ \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^* \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}^* \end{array} \right\} &= 0, \end{aligned} \quad (5.55)$$

missä aaltovektorit periodisuusehtojen perusteella voivat saada arvoja

$$k_x, k_y, k_z = 2n\pi/L, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.56)$$

Hetkellä $t \neq 0$ vektoripotentiaali saadaan yksinkertaisesti asettamalla

$$c_{\mathbf{k},\alpha}(t) = c_{\mathbf{k},\alpha}(0)e^{-i\omega t}, \quad c_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) = c_{\mathbf{k},\alpha}^*(0)e^{i\omega t}, \quad (5.57)$$

missä

$$\omega = |\mathbf{k}|c. \quad (5.58)$$

Tällöin

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} (c_{\mathbf{k},\alpha}(t) \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + c_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} (c_{\mathbf{k},\alpha}(0) \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + c_{\mathbf{k},\alpha}^*(0) \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}), \end{aligned} \quad (5.59)$$

missä olemme käyttäneet nelivektorinotaatiota

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t = \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - |\mathbf{k}|ct. \quad (5.60)$$

Klassisen sähkömagneettisen säteilykentän Hamiltonin funktio on

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \int (|\mathbf{B}|^2 + |\mathbf{E}|^2) d^3x \\ &= \frac{1}{2} \int [|\nabla \times \mathbf{A}|^2 + |(1/c)(\partial \mathbf{A}/\partial t)|^2] d^3x. \end{aligned} \quad (5.61)$$

Suoraviivainen lasku näyttää, että

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} 2(\omega/c)^2 c_{\mathbf{k},\alpha}^* c_{\mathbf{k},\alpha}, \quad (5.62)$$

missä $c_{\mathbf{k},\alpha}$ ovat ajasta riippuvia Fourierin kertoimia, jotka toteuttavat differentiaaliyhtälön

$$\ddot{c}_{\mathbf{k},\alpha} = -\omega^2 c_{\mathbf{k},\alpha}. \quad (5.63)$$

Näyttäisi siis siltä, että klassinen säteilykenttä on pantu kokoon riippumattomista harmonisista oskillaattoreista. Tämä analogia käy vieläkin selvemmäksi, kun määrittelemme muuttujat

$$Q_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{1}{c}(c_{\mathbf{k},\alpha} + c_{\mathbf{k},\alpha}^*), \quad P_{\mathbf{k},\alpha} = -\frac{i\omega}{c}(c_{\mathbf{k},\alpha} - c_{\mathbf{k},\alpha}^*), \quad (5.64)$$

joiden avulla Hamiltonin funktio on kirjoitettavissa muotoon

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \frac{1}{2} (P_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega^2 Q_{\mathbf{k},\alpha}^2). \quad (5.65)$$

Muuttujien $P_{\mathbf{k},\alpha}$ ja $Q_{\mathbf{k},\alpha}$ nähdään olevan kanonisesti konjugoituja, sillä

$$\frac{\partial H}{\partial Q_{\mathbf{k},\alpha}} = -\dot{P}_{\mathbf{k},\alpha}, \quad \frac{\partial H}{\partial P_{\mathbf{k},\alpha}} = +\dot{Q}_{\mathbf{k},\alpha}. \quad (5.66)$$

Klassisen säteilykentän voidaan siis ajatella olevan riippumattomien harmonisten oskillaattoreiden kokoelma, jossa jokaista oskillaattoria karakterisoi aaltovektori $\mathbf{k}$ ja polarisaatio $\hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)}$ ja jossa jokaisen oskillaattorin dynaamiset muuttujat ovat Fourier-kertoimien ortogonaalisia lineaarisia kombinaatioita. Nämä oskillaattorit kvantitetaan postuloimalla, että $P_{\mathbf{k},\alpha}$ ja $Q_{\mathbf{k},\alpha}$ eivät enää ole pelkkiä lukuja vaan *operaattoreita*, jotka toteuttavat kanoniset kommutaatio säännöt

$$\begin{aligned} [Q_{\mathbf{k},\alpha}, P_{\mathbf{k}',\alpha'}] &= i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \\ [Q_{\mathbf{k},\alpha}, Q_{\mathbf{k}',\alpha'}] &= 0 \\ [P_{\mathbf{k},\alpha}, P_{\mathbf{k}',\alpha'}] &= 0. \end{aligned} \quad (5.67)$$

Määritellään operaattoreiden $P_{\mathbf{k},\alpha}$ ja $Q_{\mathbf{k},\alpha}$ dimensiottomat lineaarikombinaatiot $a_{\mathbf{k},\alpha}$ ja $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ seuraavasti:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k},\alpha} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} (\omega Q_{\mathbf{k},\alpha} + iP_{\mathbf{k},\alpha}) \\ a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} (\omega Q_{\mathbf{k},\alpha} - iP_{\mathbf{k},\alpha}). \end{aligned} \quad (5.68)$$

On helppo nähdä, että ne toteuttavat kommutaatiorelaatiot

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k},\alpha}, a_{\mathbf{k}',\alpha'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \\ [a_{\mathbf{k},\alpha}, a_{\mathbf{k}',\alpha'}] &= [a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger, a_{\mathbf{k}',\alpha'}^\dagger] = 0. \end{aligned} \quad (5.69)$$

Näissä relaatioissa on operaattorit evaluoitava samalla ajanhetkellä, t.s. $[a_{\mathbf{k},\alpha}, a_{\mathbf{k}',\alpha'}^\dagger]$ tarkoittaa itse asiassa kommutaattoria $[a_{\mathbf{k},\alpha}(t), a_{\mathbf{k}',\alpha'}^\dagger(t)]$.

Nähdäksemme operaattoreiden $a_{\mathbf{k},\alpha}$ ja $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ fysikaalisen merkityksen määritellään vielä operaattori

$$N_{\mathbf{k},\alpha} = a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k},\alpha}. \quad (5.70)$$

On helppo nähdä, että $N_{\mathbf{k},\alpha}$ puolestaan toteuttaa kommutaatio säännöt

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k},\alpha}, N_{\mathbf{k}',\alpha'}] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} a_{\mathbf{k},\alpha} \\ [a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger, N_{\mathbf{k}',\alpha'}] &= -\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger. \end{aligned} \quad (5.71)$$

Toisin kuin $a_{\mathbf{k},\alpha}$ ja $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ operaattori $N_{\mathbf{k},\alpha}$ on hermiittinen. Sen ominaisarvot $n_{\mathbf{k},\alpha}$ ovat siis reaalisia ja ominaisvektorit $|n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$,

$$N_{\mathbf{k},\alpha} |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle = n_{\mathbf{k},\alpha} |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle, \quad (5.72)$$

muodostavat täydellisen ortonormaalian kannan. Relaatioiden (5.71) perusteella nähdään, että vektorit $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$ ja $a_{\mathbf{k},\alpha} |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$ ovat operaattorin $N_{\mathbf{k},\alpha}$ ominaistiloja, sillä

$$\begin{aligned} N_{\mathbf{k},\alpha} a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle &= (a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger N_{\mathbf{k},\alpha} + a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger) |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle \\ &= (n_{\mathbf{k},\alpha} + 1) a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle, \end{aligned} \quad (5.73)$$

samoin kuin

$$N_{\mathbf{k},\alpha} a_{\mathbf{k},\alpha} |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle = (n_{\mathbf{k},\alpha} - 1) a_{\mathbf{k},\alpha} |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle. \quad (5.74)$$

Vastaavat ominaisarvot ovat siis $n_{\mathbf{k},\alpha} + 1$ ja $n_{\mathbf{k},\alpha} - 1$, joten voimme kirjoittaa

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle &= c_+ |n_{\mathbf{k},\alpha} + 1\rangle \\ a_{\mathbf{k},\alpha} |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle &= c_- |n_{\mathbf{k},\alpha} - 1\rangle, \end{aligned} \quad (5.75)$$

missä kertoimet c_+ ja c_- ovat vakioita. Koska tilat $|n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$ ovat normitettuja, voimme laskea nämä kertoimet seuraavasti

$$\begin{aligned} |c_+|^2 &= |c_+|^2 \langle n_{\mathbf{k},\alpha} + 1 | n_{\mathbf{k},\alpha} + 1 \rangle = \langle n_{\mathbf{k},\alpha} | a_{\mathbf{k},\alpha} a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger | n_{\mathbf{k},\alpha} \rangle \\ &= \langle n_{\mathbf{k},\alpha} | N_{\mathbf{k},\alpha} + [a_{\mathbf{k},\alpha}, a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger] | n_{\mathbf{k},\alpha} \rangle \\ &= n_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \end{aligned} \quad (5.76)$$

$$|c_-|^2 = \langle n_{\mathbf{k},\alpha} | a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k},\alpha} | n_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = n_{\mathbf{k},\alpha}. \quad (5.77)$$

Voimme valita näiden kertoimien vaiheen siten, että hetkellä $t = 0$ on voimassa

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{k},\alpha} + 1} |n_{\mathbf{k},\alpha} + 1\rangle \\ a_{\mathbf{k},\alpha} |n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{k},\alpha}} |n_{\mathbf{k},\alpha} - 1\rangle. \end{aligned} \quad (5.78)$$

Koska vektorin normi on aina positiividefiniitti, toteuttavat operaattorin $N_{\mathbf{k},\alpha}$ ominaisarvot ehdon

$$n_{\mathbf{k},\alpha} = \langle n_{\mathbf{k},\alpha} | N_{\mathbf{k},\alpha} | n_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = \langle n_{\mathbf{k},\alpha} | a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k},\alpha} | n_{\mathbf{k},\alpha} \rangle \geq 0. \quad (5.79)$$

Tästä voimme päätellä, että ominaisarvon $n_{\mathbf{k},\alpha}$ täytyy olla kokonaisluku. Jos näin ei olisi, niin peräkkäisillä operaattorin $a_{\mathbf{k},\alpha}$ sovellutuksilla tilaan $|n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$ jouduttaisiin jossakin vaiheessa sellaiseen operaattorin $N_{\mathbf{k},\alpha}$ ominaistilaan, jota vastaava ominaisarvo olisi negatiivinen. Koska $n_{\mathbf{k},\alpha}$ siis on kokonaisluku, sen minimiarvo on 0 ja sitä vastaava ominaistila $|0\rangle$. Jos tähän tilaan sovelletaan operaattoria $a_{\mathbf{k},\alpha}$, saadaan

$$a_{\mathbf{k},\alpha} |0\rangle = 0 | \rangle = 0. \quad (5.80)$$

Annamme nyt tiloille $|n_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$ fysikaalisen sisällön tulkitsemalla ne kokoelmaksi *fotoneiksi* kutsuttuja hiukkasia. Tässä kyseisessä tilassa niitä on täsmälleen $n_{\mathbf{k},\alpha}$ kappaletta ja niitä jokaista karakterisoi aaltovektori $\mathbf{k}$ ja polarisaatio $\hat{\epsilon}^{(\alpha)}$. Operaattoreiden $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ ja $a_{\mathbf{k},\alpha}$ merkitys on nyt selvä: edellinen luo fotonin, jonka aaltovektori on $\mathbf{k}$ ja polarisaatio $\hat{\epsilon}^{(\alpha)}$, ja jälkimmäinen hävittää vastaavan fotonin. Operaattori $N_{\mathbf{k},\alpha}$ yksinkertaisesti laskee, kuinka monta tietyn aaltovektorin ja polarisaation karakterisoimaa fotonia tilassa on. Vektori $|0\rangle$ esittää siis tilaa, jossa kyseisen kaltaisia fotoneja ei ole lainkaan. Voimme myös tarkastella useamman laatuisten fotonien muodostamaa tilaa. Tällainen tila on yksittäisten vektorien $|n_{\mathbf{k}_i,\alpha_i}\rangle$ suora tulo, jota lyhyiden vuoksi merkitsemme seuraavasti:

$$|n_{\mathbf{k}_1,\alpha_1}, n_{\mathbf{k}_2,\alpha_2}, \dots, n_{\mathbf{k}_i,\alpha_i}, \dots\rangle = |n_{\mathbf{k}_1,\alpha_1}\rangle \otimes |n_{\mathbf{k}_2,\alpha_2}\rangle \otimes \dots \otimes |n_{\mathbf{k}_i,\alpha_i}\rangle \otimes \dots \quad (5.81)$$

Yleisesti vektori $|0\rangle$ tarkoittaa sellaista tilaa, jossa ei ole minkään laatuista fotoneja, t.s.

$$|0\rangle = |0_{\mathbf{k}_1,\alpha_1}\rangle \otimes |0_{\mathbf{k}_2,\alpha_2}\rangle \otimes \dots \quad (5.82)$$

Tällä tilalla on sellainen ominaisuus, että sovellettiinpa siihen mitä tahansa operaattoria $a_{\mathbf{k},\alpha}$, niin tuloksena on aina nolla. Voimme sanoa että $|0\rangle$ esittää tyhjiötä (*vacuum state*).

On helppo nähdä, että yleinen normitettu fotonitila on konstruoitavissa peräkkäisillä $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ -operaatioilla tyhjiötilaan:

$$|n_{\mathbf{k}_1,\alpha_1}, n_{\mathbf{k}_2,\alpha_2}, \dots\rangle = \prod_{\mathbf{k}_i,\alpha_i} \frac{(a_{\mathbf{k}_i,\alpha_i}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}_i,\alpha_i}}}{\sqrt{n_{\mathbf{k}_i,\alpha_i}}} |0\rangle. \quad (5.83)$$

Koska operaattorit $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ ja $a_{\mathbf{k}',\alpha'}^\dagger$ kommutoivat, ei tämän tilan konstruoinnissa operaattoreiden sovellusjärjestyksellä ole merkitystä. Monifotonitilat ovat siis symmetrisiä fotonien vaihdon suhteen. Sanomme, että fotonit noudattavat *Bose-Einsteinin statistiikkaa* tai että ne ovat *bosoneja*.

Koska luvut $n_{\mathbf{k},\alpha}$ ilmoittavat tyyppiä $(\mathbf{k}, \alpha)$ olevien fotonien lukumäärän tarkasteltavassa tilassa, niitä sanotaan tilan *miehitysluvuiksi* (*occupation number*). Vastaavasti tilavektoreiden virittämää avaruutta kutsutaan *miehityslukuavaruudeksi* (*occupation number space*).

Kvanttiteoriassa klassisen säteilykentän Fourier-kertoimet on korvattava vastaavilla kommutoimattomilla luomis- ja hävittämisooperaattoreilla. Sijoittamalla

$$c_{\mathbf{k},\alpha} \mapsto c\sqrt{\hbar/2\omega} a_{\mathbf{k},\alpha}(t), \quad c_{\mathbf{k},\alpha}^* \mapsto c\sqrt{\hbar/2\omega} a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger(t) \quad (5.84)$$

saamme

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k},\alpha} c\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \left[a_{\mathbf{k},\alpha}(t) \hat{\epsilon}^{(\alpha)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger(t) \hat{\epsilon}^{(\alpha)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \right]. \quad (5.85)$$

Vaikka tämä onkin muodoltaan sama kuin kehitemmä (5.59), on suureen $\mathbf{A}$ merkitys tässä täysin erilainen. Yhtälön (5.59) vektoripotentiaali $\mathbf{A}$ on klassinen avaruuden jokaisessa pisteessä määritetty kolmikomponenttinen kenttä. Sen sijaan yhtälön (5.85) $\mathbf{A}$ on operaattori, joka operoi miehityslukuavaruuden tilavektoreihin. Toisaalta muuttujat $\mathbf{x}$ ja t ovat sekä

klassisessa että kvanttimekaanisessa tapauksessa kenttiä parametrisoivia muuttujia. Operaattorin (5.85) kaltaisia kenttiä sanotaan *kenttäoperaattoriksi* tai *kvantisoiduksi kentäksi* (*field operator, quantized field*).

Kvantisoidun säteilykentän Hamiltonin operaattori on formaalisti aivan samanmuotoinen kuin klassisen kentän Hamiltonin funktio, nimittäin

$$H = \frac{1}{2} \int (\mathbf{B} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) d^3x. \quad (5.86)$$

Sijoittamalla kenttäoperaattori (5.85) yhtälöihin (4.190) ja huomioimalla, että Fourierin kerrotoimet eivät tällä kertaa kommutoi, voimme kirjoittaa Hamiltonin operaattorin muotoon

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \omega (a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\alpha} + a_{\mathbf{k},\alpha} a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} (N_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2}) \hbar \omega, \end{aligned} \quad (5.87)$$

missä $\omega = |\mathbf{k}|c$. Koska absoluuttinen energiaskaala on mielivaltainen, voimme käyttää sellaista asteikkoa, missä tyhjiön energia on nolla:

$$H|0\rangle = 0. \quad (5.88)$$

Tässä asteikossa Hamiltonin operaattori saa yksinkertaisen muodon

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \omega N_{\mathbf{k},\alpha}. \quad (5.89)$$

Kun tämä operaattori vaikuttaa monifotonitilaan, on tuloksena

$$H|n_{\mathbf{k}_1,\alpha_1}, n_{\mathbf{k}_2,\alpha_2}, \dots\rangle = \sum_i n_{\mathbf{k}_i,\alpha_i} \hbar \omega_i |n_{\mathbf{k}_1,\alpha_1}, n_{\mathbf{k}_2,\alpha_2}, \dots\rangle. \quad (5.90)$$

Klassisen elektrodynamiikan mukaan säteilykentän totaalinen impulssi on Poyntingin vektorin $(\mathbf{E} \times \mathbf{B})/c$ tilavuusintegraali. Kvanttimekaaninen impulssioperaattori on jälleen muodoltaan täsmälleen klassisen funktion kaltainen:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \frac{1}{c} \int (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) d^3x = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} (a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\alpha} + a_{\mathbf{k},\alpha} a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \mathbf{k} (N_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2}). \end{aligned} \quad (5.91)$$

Koska summaus tässä käy yli kaikkien aaltovektoreiden, tekijään $1/2$ liittyvä termi ei tule esiintymään lopputuloksessa termien $\hbar \mathbf{k}$ ja $-\hbar \mathbf{k}$ kumotessa toisensa. Impulssioperaattoriksi saamme siis

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \mathbf{k} N_{\mathbf{k},\alpha}. \quad (5.92)$$

Katsotaan, mikä on operaattoreiden H ja $\mathbf{P}$ efekti yhden fotonin tiloihin:

$$H a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} |0\rangle = \hbar \omega a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} |0\rangle, \quad \mathbf{P} a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} |0\rangle = \hbar \mathbf{k} a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} |0\rangle. \quad (5.93)$$

Näemme, että $\hbar\omega = \hbar|\mathbf{k}|c$ ja $\hbar\mathbf{k}$ ovat fotonin energia ja impulssi. Relativistisesta energia-impulssirelaatiosta voimme laskea fotonin massan:

$$\begin{aligned} (\text{massa})^2 &= \frac{1}{c^4}(E^2 - |\mathbf{p}|^2 c^2) \\ &= \frac{1}{c^4}[(\hbar\omega)^2 - (\hbar|\mathbf{k}|c)^2] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Impulssin ohella fotonin tilaa karakterisoi myös sen polarisaatio $\hat{\epsilon}^{(\alpha)}$. Koska $\hat{\epsilon}^{(\alpha)}$ transformoituu rotaatioissa kuten vektori, voimme liittää fotoniin yhden yksikön verran impulssimomenttia eli sanoa, että fotonin spin-impulssimomentti on yksi. Nähdäksemme, mitkä ovat spinin komponentit, konstruoinme *ympyräpolarisoituneet* (*circularly polarized*) kombinaatiot

$$\hat{\epsilon}^{(\pm)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\epsilon}^{(1)} \pm i\hat{\epsilon}^{(2)}). \quad (5.95)$$

Kierrettäessä näitä vektoreita infinitesimaalisen kulman $\delta\phi$ verran etenemissuunnan $\mathbf{k}$ ympäri, niiden muutokset ovat

$$\begin{aligned} \delta\hat{\epsilon}^{(\pm)} &= \mp \frac{\delta\phi}{\sqrt{2}}(\hat{\epsilon}^{(2)} \mp i\hat{\epsilon}^{(1)}) \\ &= \mp i\delta\phi \hat{\epsilon}^{(\pm)}. \end{aligned} \quad (5.96)$$

Vertaamalla tätä lauseketta impulssimomentin ominaistilojen transformaatio-ominaisuuksiin (2.7, 2.8) voimme päätellä, että polarisaatiotilojen $\hat{\epsilon}^{(\pm)}$ spin-komponentit ovat $m = \pm 1$, kun kvantisointiakseliksi valitaan etenemissuunta $\mathbf{k}$. Transversaalisuusehdosta johtuen tila $m = 0$ puuttuu. Fotonin spin on siis aina joko yhdensuuntainen tai vastakkaissuuntainen etenemissuunnan kanssa. Alkuperäiset lineaariset polarisaatiotilamme ovat 50/50 seoksia $m = 1$ ja $m = -1$ tiloista.

Operaattorimme $a_{\mathbf{k},\alpha}$ ja $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ ovat ajasta riippuvia operaattoreita, joten ne toteuttavat Heisenbergin liikeyhtälöt

$$\begin{aligned} \dot{a}_{\mathbf{k},\alpha} &= \frac{i}{\hbar}[H, a_{\mathbf{k},\alpha}] \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\alpha'} [\hbar\omega' N_{\mathbf{k}',\alpha'}, a_{\mathbf{k},\alpha}] \\ &= -i\omega a_{\mathbf{k},\alpha} \end{aligned} \quad (5.97)$$

samoin kuin

$$\dot{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger = i\omega a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger. \quad (5.98)$$

Näiden yhtälöiden ratkaisut ovat

$$a_{\mathbf{k},\alpha} = a_{\mathbf{k},\alpha}(0)e^{-i\omega t}, \quad a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger = a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger(0)e^{i\omega t}, \quad (5.99)$$

jolloin kenttäoperaattorin $\mathbf{A}$ lopullinen muoto tulee olemaan

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k},\alpha} c \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} [a_{\mathbf{k},\alpha}(0) \hat{\epsilon}^{(\alpha)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - i\omega t} + a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger(0) \hat{\epsilon}^{(\alpha)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} + i\omega t}]. \quad (5.100)$$

Operaattori $\mathbf{A}$ on siis Hermiten operaattori. On tärkeää huomata, että $\mathbf{x}$ ja t kenttäoperaattorin $\mathbf{A}$ lausekkeessa eivät ole kvanttimekaanisia muuttujia vaan ainoastaan parametrejä, joista operaattori $\mathbf{A}$ riippuu. Muuttujia $\mathbf{x}$ ja t ei esimerkiksi missään nimessä saa tulkita fotonin avaruus-aikakoordinaateiksi. Kvantisoitu kenttä $\mathbf{A}$ operoi avaruuden jokaisessa pisteessä $(\mathbf{x}, t)$, jossa se tietyllä todennäköisyydellä synnyttää ja hävittää fotoneiksi kutsuttuja viritystiloja. Fotonit ovat näin ollen tulkittavissa säteilykentän kvanttimekaanisiksi eksitaatioiksi.

Koneistomme on nyt riittävä atomisten ei-relativististen elektronien fotonien emission ja absorption käsittelyyn. Relevantti vuorovaikutuksen Hamilton on muodoltaan

$$H_{\text{int}} = \sum_i \left[-\frac{e}{m_e c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i + \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \mathbf{A}(\mathbf{x}_i, t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}_i, t) \right], \quad (5.101)$$

missä olemme huomioineet poikittaisehdon korvaamalla operaattorin $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}$ operaattorilla $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i$. Summaus käy yli kaikkien prosessiin osallistuvien elektronien, joiden paikkakoordinaatteja olemme merkinneet symbolilla $\mathbf{x}_i$. Mikäli olisimme kiinnostuneita myös spinin ja säteilyn vuorovaikutuksesta olisi Hamiltonin operaattoriin vielä lisättävä termi

$$H_{\text{int}}^{(\text{spin})} = - \sum_i \frac{e\hbar}{2m_e c} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)]|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_i}. \quad (5.102)$$

Ajasta riippuvasta häiriölaskusta muistamme, että prosessin $A \rightarrow B$ matriisielementti on ensimmäisessä kertaluvussa yksinkertaisesti vuorovaikutusoperaattorin H_I matriisielementti tilojen A ja B välillä. Hamiltonin operaattorimme H_{int} ei tällä kertaa kuitenkaan operoi ainoastaan atomisiin tiloihin vaan myös fotonitiloihin. Säteilyn kvanttiteoriassa alkutilaa (lopputilaa) kuvaava tilavektori on atomisen tilan, jota merkitsemme symbolilla A (B), ja miehityslukujen $n_{\mathbf{k},\alpha}$ ($n_{\mathbf{k}',\alpha'}$) karakterisoimien (moni)fotonitilojen suora tulo.

Tarkastellaan ensiksi $(\mathbf{k}, \alpha)$ -tyyppisen valokvantin absorptiota. Yksinkertaisuuden vuoksi oletamme, että alkutilassa on läsnä vain $(\mathbf{k}, \alpha)$ -tyyppisiä fotoneja. Jos niitä on alkutilassa $n_{\mathbf{k},\alpha}$ kappaletta, niin absorption seurauksena niitä on lopputilassa yksi vähemmän eli $n_{\mathbf{k},\alpha} - 1$ kappaletta. Vaikka kenttäoperaattori $\mathbf{A}$ onkin luomis- ja hävittämisooperaattoreiden $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ ja $a_{\mathbf{k},\alpha}$ lineaarinen superpositio, ainoastaan $a_{\mathbf{k},\alpha}$ johtaa ensimmäisessä kertaluvussa nollasta poikkeavaan matriisielementtiin. Termi $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ ei myöskään tule tässä prosessissa kysymykseen, sillä se joko muuttaa fotonien lukumäärää kahdella tai ei muuta sitä lainkaan. Magneettiset vuorovaikutukset unohtaen saamme siis ensimmäisen kertaluvun transitiomatriisielementiksi

$$\begin{aligned} & \langle B; n_{\mathbf{k},\alpha} - 1 | H_{\text{int}} | A; n_{\mathbf{k},\alpha} \rangle \\ &= -\frac{e}{m_e c} \langle B; n_{\mathbf{k},\alpha} - 1 | \sum_i c \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega V}} a_{\mathbf{k},\alpha}(0) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i - i\omega t} \mathbf{p}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(\alpha)} | A; n_{\mathbf{k},\alpha} \rangle \\ &= -\frac{e}{m_e} \sqrt{\frac{n_{\mathbf{k},\alpha} \hbar}{2\omega V}} \sum_i \langle B | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i} \mathbf{p}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(\alpha)} | A \rangle e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (5.103)$$

Verrattaessa tätä semiklassiseen menetelmään (4.196) näemme, että se johtaa täsmälleen samaan tulokseen, kun käytämme siinä ekvivalenttia klassista säteilykenttää

$$\mathbf{A}^{(\text{abs})} = \mathbf{A}_0^{(\text{abs})} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t}, \quad (5.104)$$

missä kentän amplitudi on

$$\mathbf{A}_0^{(\text{abs})} = c \sqrt{\frac{n_{\mathbf{k},\alpha} \hbar}{2\omega V}} \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)}. \quad (5.105)$$

Koska semiklassisen teorian mukaan transiitodennäköisyys on suoraan verrannollinen säteilyn intensiteettiin $|\mathbf{A}_0|^2$ ja kvanttiteorian mukaan suoraan verrannollinen miehityslukuun $n_{\mathbf{k},\alpha}$, sekä semiklassinen että kvanttimekaaninen menetelmä antavat ekvivalentit tulokset myös pienillä intensiteeteillä, t.s. kun $n_{\mathbf{k},\alpha}$ on pieni.

Tilanne on kuitenkin aivan toisenlainen emission tapauksessa. Nyt ainoa ensimmäisessä kertaluvussa kyseeseen tuleva kentän (5.100) termi on $a_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$, joka lisää lopputilaan yhden fotonin. Relevantti matriisielementti on nyt

$$\begin{aligned} & \langle B; n_{\mathbf{k},\alpha} + 1 | H_{\text{int}} | A; n_{\mathbf{k},\alpha} \rangle \\ &= -\frac{e}{m_e} \sqrt{\frac{(n_{\mathbf{k},\alpha} + 1) \hbar}{2\omega V}} \sum_i \langle B | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i} \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} | A \rangle e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (5.106)$$

Jos $n_{\mathbf{k},\alpha}$ on hyvin suuri, semiklassinen lähestymistapa, joka käyttää kentän (5.104) kompleksikonjugaattia, antaa tyydyttäviä tuloksia, sillä luvut $\sqrt{n_{\mathbf{k},\alpha} + 1}$ ja $\sqrt{n_{\mathbf{k},\alpha}}$ ovat silloin lähes yhtäsuuret. Toisaalta, jos $n_{\mathbf{k},\alpha}$ on pieni, semiklassinen menetelmä epäonnistuu täydellisesti. Erikoisesti spontaanin emission semiklassinen käsittely on mahdotonta. Siinä nimittäin alkutilassa ei ole lainkaan fotoneita, $n_{\mathbf{k},\alpha} = 0$, joten ekvivalentin klassisen kentän amplitudi on nolla ja transiitodennäköisyys siis myös nolla. Kvanttiteoriassa sen sijaan operaattorin $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ matriisielementti fotonityhjiön ja yhden fotonin tilan välillä ei häviä, kuten yhtälöstä (5.106) nähdään. Jos kuitenkin välttämättä haluamme käyttää semiklassista laskua, voimme asettaa atomin sellaiseen fiktiiviseen klassiseen säteilykenttään, joka antaa oikeita tuloksia. Sopiva ekvivalentti kenttä on

$$\mathbf{A}^{(\text{emis})} = \mathbf{A}_0^{(\text{emis})} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + i\omega t}, \quad (5.107)$$

missä

$$\mathbf{A}_0^{(\text{emis})} = c \sqrt{\frac{(n_{\mathbf{k},\alpha} + 1) \hbar}{2\omega V}} \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)}. \quad (5.108)$$

Kenttä $\mathbf{A}^{(\text{emis})}$ ei ole enään suoraan verrannollinen fotonien lukumäärään $n_{\mathbf{k},\alpha}$ eikä myöskään ole aivan kentän $\mathbf{A}^{(\text{abs})}$ kompleksikonjugaatti niin kuin sen semiklassisen teorian mukaan pitäisi olla.

Katsotaan esimerkkinä atomin spontaania emissiota tilasta A tilaan B . Systeemin alkutilassa ei fotoneja ole lainkaan läsnä ja lopputilassa niitä on täsmälleen yksi kappale, joten asetamme yhtälössä (5.106) lukumäärän $n_{\mathbf{k},\alpha} = 1$. Ensimmäisen kertaluvun häiriölaskun perusteella transitionopeus on

$$\begin{aligned} w_{A \rightarrow B} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle B; 1_{\mathbf{k},\alpha} | H_{\text{int}} | A; 0 \rangle|^2 \delta(E_B - E_A + \hbar\omega) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 \hbar}{2m_e^2 \omega V} \left| \sum_i \langle B | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i} \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{p}_i | A \rangle \right|^2 \delta(E_B - E_A + \hbar\omega). \end{aligned} \quad (5.109)$$

Saman kaltainen päättely, jonka teimme valosähköisen ilmiön yhteydessä, kertoo, että energiavälillä $(\hbar\omega, \hbar\omega + d(\hbar\omega))$ ja avaruuskulmassa $d\Omega$ olevien sallittujen fotonitilojen lukumäärä $\rho(E, d\Omega)$ on

$$\rho(E, d\Omega) = n^2 dn d\Omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{\hbar c^3} d(\hbar\omega) d\Omega, \quad (5.110)$$

joten tiettyyn avaruuskulmaan emittoituvien fotonien transitionopeus on

$$w_{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 \hbar}{2m_e^2 \omega V} \left| \sum_i \langle B | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i} \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{p}_i | A \rangle \right|^2 \frac{V \omega^2 d\Omega}{(2\pi)^3 \hbar c^3}, \quad (5.111)$$

missä $\hbar\omega = E_A - E_B$. Yksinkertaistaaksemme käsittelyä tarkastelemme vain vedyn kaltaisia atomeja, jolloin vain yksi elektroni osallistuu prosessiin. Edelleen pidättäydymme dipolia-proksimaatioon, jolloin

$$w_{d\Omega} = \frac{e^2 \omega}{8\pi^2 m_e^2 \hbar c^3} |\langle B | \mathbf{p} | A \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)}|^2 d\Omega. \quad (5.112)$$

Aivan kuten aikaisemminkin (4.207) voimme kirjoittaa operaattorin $\mathbf{p}$ matriisielementin paikkaoperaattorin matriisielementtinä:

$$\begin{aligned} \langle B | \mathbf{p} | A \rangle &= \frac{im_e(E_B - E_A)}{\hbar} \langle B | \mathbf{x} | A \rangle \\ &= -im_e \omega \mathbf{x}_{BA}. \end{aligned} \quad (5.113)$$

Merkitään symbolilla $\Theta^{(\alpha)}$ vektorin $\mathbf{x}_{BA}$ ja polarisaatiosuunnan $\hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)}$ välistä kulmaa, t.s.

$$\cos \Theta^{(1)} = \sin \theta \cos \phi, \quad \cos \Theta^{(2)} = \sin \theta \sin \phi, \quad (5.114)$$

kun θ ja ϕ ovat vektorin $\mathbf{x}$ suuntakulmat. Näillä merkinnöillä saadaan transitionopeudeksi

$$w_{d\Omega} = \frac{e^2 \omega^3}{8\pi^2 \hbar c^3} |\mathbf{x}_{BA}|^2 \cos^2 \Theta^{(\alpha)} d\Omega. \quad (5.115)$$

Kokonaistransitionopeus saadaan integroimalla yli kaikkien etenemissuuntien $\mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ ja summaamalla yli molempien polarisaatitilojen:

$$w = \frac{e^2 \omega^3}{3\pi \hbar c^3} |\mathbf{x}_{BA}|^2. \quad (5.116)$$

Muistamme (4.181-4.185), että tilan elinikä on laskettavissa kaavasta

$$\frac{1}{\tau_A} = \sum_i w_{A \rightarrow B_i}. \quad (5.117)$$

Erikoisesti on summattava lopputilan sallittujen magneettisten kvanttilukujen m yli. Esi-merkiksi on osoitettavissa, että vetyatomin $2p$ tilan elinikä sen purkautuessa perustilaan $1s$ on

$$\tau(2p \longrightarrow 1s) = 1.6 \times 10^{-9} \text{s}. \quad (5.118)$$

Katsotaan toisena esimerkkinä fotonien sirontaa atomisista elektroneista. Ennen sirontaa atomi on tilassa A ja tulevaa fotonia karakterisoivat sen aaltovektori $\mathbf{k}$ ja polarisaatio

$\hat{\epsilon}^{(\alpha)}$. Sironnan jälkeen atomi jää tilaan B ja lähtevä fotonin tilaan $(\mathbf{k}', \hat{\epsilon}^{(\alpha')})$. Yksinkertaisuuden vuoksi tarkastelemme jälleen yksielektronisia atomeja ja unohtamme spin-magneettisen momentin ja säteilykentän vuorovaikutuksen.

Vuorovaikutuksen Hamilton (5.101) on koottu lineaarisesta termistä $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ ja kvadraattisesta termistä $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$. Koska $\mathbf{A}$ muuttaa fotonien lukumäärää yhdellä, termi $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ ei anna mitään kontribuutiota sellaiseen prosessiin, jossa fotonien kokonaislukumäärä ei muutu. Toisaalta $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ sisältää sellaisia termejä kuin $aa^\dagger$, $a^\dagger a$, aa ja $a^\dagger a^\dagger$, joista kaksi ensin mainittua kontribuoiivat sironnapirosessissa edellyttäen, että $a^\dagger$ luo $(\mathbf{k}', \hat{\epsilon}^{(\alpha')})$ -tyyppisen fotonin ja a annihiloi $(\mathbf{k}, \hat{\epsilon}^{(\alpha)})$ -tyyppisen fotonin: $\langle 1_{\mathbf{k}', \alpha'} | a_{\mathbf{k}, \alpha} a_{\mathbf{k}', \alpha'}^\dagger | 1_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle = 1$. Nyt

$$\begin{aligned}
 & \langle B; 1_{\mathbf{k}', \alpha'} | H_{\text{int}} | A; 1_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle \\
 &= \langle B; 1_{\mathbf{k}', \alpha'} | \left| \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right| A; 1_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle \\
 &= \langle B; 1_{\mathbf{k}', \alpha'} | \left| \frac{e^2}{2m_e c^2} (a_{\mathbf{k}, \alpha} a_{\mathbf{k}', \alpha'}^\dagger + a_{\mathbf{k}', \alpha'}^\dagger a_{\mathbf{k}, \alpha}) \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} \hat{\epsilon}^{(\alpha)} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')} \right. \\
 &\quad \left. \times e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x} - i(\omega - \omega')t} \right| A; 1_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle \\
 &= \frac{e^2}{2m_e c^2} \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} 2 \hat{\epsilon}^{(\alpha)} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')} e^{-i(\omega - \omega')t} \langle B | A \rangle,
 \end{aligned} \tag{5.119}$$

missä olemme korvanneet eksponenttifunktiot $e^{\pm i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ vakiolla 1 (pitkän aallonpituuden approksimaatio). Ensimmäisessä kertaluvussa transitoamplitudi $c^{(1)}(t)$ tulee siis olemaan (ks. 4.141)

$$c^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{e^2}{2m_e c^2} \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} 2 \delta_{AB} \hat{\epsilon}^{(\alpha)} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')} \int_0^t e^{i(\hbar \omega' + E_B - \hbar \omega - E_A)t'/\hbar} dt', \tag{5.120}$$

missä $\omega = |\mathbf{k}|c$ ja $\omega' = |\mathbf{k}'|c$.

Vaikka termi $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ ei annakaan ensimmäisessä kertaluvussa kontribuutiota, on se kahdesti sovellettuna samaa kertalukua kuin $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$. Jotta saisimme kaikki samaa kertalukua olevat häirötermit mukaan, on meidän siis yhtä aikaa tarkasteltavan yksittäistä vuorovaikutusta $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ ja operaattorin $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ kaksoisvaikutusta. Vuorovaikutus $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ voi hetkellä t_1 joko annihiloida tulevan fotonin $(\mathbf{k}, \hat{\epsilon}^{(\alpha)})$ tai luoda lähtevän fotonin $(\mathbf{k}', \hat{\epsilon}^{(\alpha')})$. Kun $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ vaikuttaa toisen kerran jonakin myöhäisempänä ajanhetkenä t_2 sen täytyy välttämättä luoda lähtevä fotonin $(\mathbf{k}', \hat{\epsilon}^{(\alpha')})$, ellei tätä siihen mennessä ole luotu. Toisaalta, jos lähtevä fotonin on jo luotu, mutta tulevaa fotonia ei ole annihiloitu, täytyy $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ vuorovaikutuksen hävittää tuleva fotonin $(\mathbf{k}, \hat{\epsilon}^{(\alpha)})$ hetkellä $t_2 > t_1$. Hetkien t_1 ja t_2 välillä atomi on tilassa I , joka yleensä on eri kuin kumpikaan tiloista A ja B . Väli tilassa I on siis kaksi mahdollisuutta: joko yhtään fotonia ei ole läsnä tai sitten sekä tuleva että lähtevä fotonin on läsnä.

Toisessa kertaluvussa saamme (4.141) transitoamplitudiksi $c^{(2)}(t)$ lausekkeen

$$\begin{aligned}
 c^{(2)}(t) &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} \left(-\frac{e}{m_e c} \right)^2 \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \\
 &\quad \times \left[\sum_I \langle B | \mathbf{p} \cdot \hat{\epsilon}^{(\alpha')} | I \rangle e^{i(E_B - E_I + \hbar \omega')t_2/\hbar} \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \langle I | \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} | A \rangle e^{i(E_I - E_A - \hbar\omega)t_1/\hbar} \\
& + \sum_I \langle B | \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} | I \rangle e^{i(E_B - E_I + \hbar\omega)t_2/\hbar} \\
& \times \langle I | \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')} | A \rangle e^{i(E_I - E_A - \hbar\omega')t_1/\hbar} \Big] \\
= & -\frac{c^2 \hbar}{i \hbar 2V \sqrt{\omega \omega'}} \left(\frac{e}{m_e c} \right)^2 \\
& \times \sum_i \left(\frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{BI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA}}{E_I - E_A - \hbar\omega} + \frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{BI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA}}{E_I - E_A + \hbar\omega'} \right) \\
& \times \int_0^t dt_2 e^{i(E_B - E_A + \hbar\omega' - \hbar\omega)t_2/\hbar}, \tag{5.121}
\end{aligned}$$

missä olemme jälleen käyttäneet dipoliaproksimaatiota. Transitionopeudeksi saamme yhdistämällä termit $c^{(1)}(t)$ ja $c^{(2)}(t)$ sekä huomioimalla relaation

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int_0^t e^{ixt'} dt' \right|^2 = 2\pi t \delta(x) \tag{5.122}$$

lausekkeen

$$\begin{aligned}
w_{d\Omega} &= \int (|c^{(1)} + c^{(2)}|^2/t) \rho(E, d\Omega) dE \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{c^2 \hbar}{2V \sqrt{\omega \omega'}} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega'^2}{\hbar c^3} d\Omega \\
&\quad \times \left| \delta_{AB} \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{m_e} \sum_I \left(\frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{BI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA}}{E_I - E_A - \hbar\omega} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{BI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA}}{E_I - E_A + \hbar\omega'} \right) \right|^2. \tag{5.123}
\end{aligned}$$

Differentiaalinen vaikutusala saadaan jakamalla tämä tulevien fotonien vuotiheydellä, joka nyt on c/V , sillä alkutilassa on täsmälleen yksi foton tilavuudessa V . Saamme siis

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega} &= r_0^2 \left(\frac{\omega'}{\omega} \right) \left| \delta_{AB} \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')} - \frac{1}{m_e} \sum_I \left(\frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{BI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA}}{E_I - E_A - \hbar\omega} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{BI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA}}{E_I - E_A + \hbar\omega'} \right) \right|^2, \tag{5.124}
\end{aligned}$$

missä $r_0 \approx 2.82 \times 10^{-13} \text{ cm}$ on elektronin klassinen säde. Lauseke (5.124) tunnetaan *Kramers-Heisenbergin kaavana*.

Katsotaan Kramers-Heisenbergin kaavan erikoistapauksena elastista sirontaa eli tapausta, missä $A = B$ ja $\hbar\omega = \hbar\omega'$. Käyttäen hyväksi operaattoreiden $\mathbf{x}$ ja $\mathbf{p}$ kommutaatiorelaatioita, välitilojen täydellisyyttä ja relaatiota

$$\mathbf{p}_{AB} = im_e \omega_{AB} \mathbf{x}_{AB} \tag{5.125}$$

voimme kirjoittaa

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_I \left[(\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA} - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA} \right] \\ &= \frac{1}{m_e \hbar} \sum_I \frac{2}{\omega_{IA}} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA},\end{aligned}\quad (5.126)$$

missä $\omega_{IA} = (E_I - E_A)/\hbar$. Näemme, että

$$\begin{aligned}\delta_{AA} \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')} &= -\frac{1}{m_e \hbar} \sum_I \left[\frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA}}{\omega_{IA} - \hbar\omega} + \frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA}}{\omega_{IA} + \hbar\omega} \right] \\ &= -\frac{1}{m_e \hbar} \sum_I \left[\frac{\omega (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA}}{\omega_{IA}(\omega_{IA} - \hbar\omega)} - \frac{\omega (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA}}{\omega_{IA}\omega_{IA} + \hbar\omega} \right].\end{aligned}\quad (5.127)$$

Voimme käyttää kehitelmää $1/(\omega_{IA} \mp \omega) \approx [1 \pm (\omega/\omega_{IA})]/\omega_{IA}$, jos ω on pieni. Tällöin

$$\begin{aligned}\sum_I \frac{1}{\omega_{IA}^2} &\left[(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA} - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA} \right] \\ &= m_e^2 \sum_I \left[(\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{AI} (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA} - (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA} \right] \\ &= m_e^2 ([\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')}, \mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)}])_{AA} \\ &= 0.\end{aligned}\quad (5.128)$$

Differentiaalinen vaikutusala tulee nyt olemaan

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left(\frac{r_0}{m_e \hbar} \right)^2 \omega^4 \left| \sum_I (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA} \right. \\ &\quad \left. + (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA} \right|^2 \\ &= \left(\frac{r_0 m_e}{\hbar} \right)^2 \omega^4 \left| \sum_I \left(\frac{1}{\omega_{IA}} \right)^3 [(\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{AI} (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{IA} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha)})_{AI} (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{(\alpha')})_{IA} \right] \right|^2.\end{aligned}\quad (5.129)$$

Differentiaalinen vaikutusala noudattaa pitkällä aallonpituuksilla *Rayleighin lakia* eli se on kääntäen verrannollinen aallonpituuden neljänteen potenssiin. Tavallisilla värittömillä kaasuilla ω_{IA} vastaa ultravioletilla alueella olevia aallonpituuksia. Näkyvälle valolle on silloin voimassa $\omega \ll \omega_{IA}$, joten tekemämme aproksimaatiot pitävät paikkansa. Teoriamme selittää, miksi taivas on sininen ja auringonlasku punainen.

5.4 Diracin yhtälö

Vaikka Klein-Gordonin yhtälö on sopiva kuvaamaan relativistisia hiukkasia, se ei ole täysin tyydyttävä elektronien käsittelyyn, sillä se ei luontaisella tavalla ota huomioon elektronien spin-vapausastetta.

Konstruoiimme nyt —ehkä hieman heuristisesti— relativistisesti kovariantin yhtälön, jossa spin jo alun alkaen on mukana. Lähtökohtanamme on aivan tavallinen kineettisen energian operaattori

$$H^{(\text{KE})} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (5.130)$$

Toisaalta spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasten kyseessä ollen voisimme aivan yhtä hyvin (ks. 2.49) kirjoittaa tämän muotoon

$$H^{(\text{KE})} = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})}{2m}, \quad (5.131)$$

joka vektoripotentiaalin puuttuessa on kaikin tavoin erottumaton edellisestä muodosta. Kuitenkin vektoripotentiaalin vaikuttaessa hiukkaseen nämä lausekkeet eroavat toisistaan. Jälkimmäinen saa nimittäin sijoituksella $\mathbf{p} \mapsto \mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$ muodon

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \\ &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 + \frac{i}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left[\left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \times \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}, \end{aligned} \quad (5.132)$$

missä olemme käyttäneet identiteettiä

$$\mathbf{p} \times \mathbf{A} = -i\hbar(\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \times \mathbf{p}. \quad (5.133)$$

Johdamme relativistisen aaltoyhtälön spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasille samalla tavoin kuin Klein-Gordonin yhtälö on heuristisesti johdettavissa relativistisesti invariantin lausekkeen

$$(E^2/c^2) - \mathbf{p}^2 = (mc)^2 \quad (5.134)$$

operaattorianalogiasta

$$\frac{1}{c^2} E^{(\text{op})2} - \mathbf{p}^2 = (mc)^2, \quad (5.135)$$

missä

$$E^{(\text{op})} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = i\hbar c \frac{\partial}{\partial x_0} \quad (5.136)$$

ja $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ kuten tavallisesti. Tällä kertaa kirjoitamme kuitenkin tämän operaattoriyhtälön vasemman puolen hieman erilaiseen muotoon, nimittäin

$$\left(\frac{E^{(\text{op})}}{c} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right) \left(\frac{E^{(\text{op})}}{c} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right) = (mc)^2 \quad (5.137)$$

eli

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} + \boldsymbol{\sigma} \cdot i\hbar \nabla \right) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} - \boldsymbol{\sigma} \cdot i\hbar \nabla \right) \phi = (mc)^2 \phi. \quad (5.138)$$

Tässä ϕ on kaksikomponenttinen aaltofunktio (spinori).

Itseasiassa haluaisimme johtaa aaltoyhtälön, jossa aikaderivaatta esiintyy ensimmäisessä kertaluvussa. Tämä on mahdollista lisäämällä aaltofunktion komponenttien lukumäärää. Määrittelemme nimittäin kaksi kaksikomponenttista aaltofunktiota $\phi^{(R)}$ ja $\phi^{(L)}$:

$$\phi^{(R)} = \frac{1}{mc} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} - i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \right) \phi, \quad \phi^{(L)} = \phi, \quad (5.139)$$

jolloin komponenttien kokonaislukumäärä on neljä. Toisen kertaluvun differentiaaliyhtälö (5.138) on nyt ekvivalentti kahden ensimmäisen kertaluvun yhtälön

$$\begin{aligned} \left[i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla - i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} \right] \phi^{(L)} &= -mc\phi^{(R)} \\ \left[-i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla - i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} \right] \phi^{(R)} &= -mc\phi^{(L)} \end{aligned} \quad (5.140)$$

kanssa. Tämä kytketty differentiaaliyhtälöryhmä on kirjoitettavissa kompaktimpaan muotoon, kun määrittelemme vielä uudet lineaarikombinaatiot

$$\psi_A = \phi^{(R)} + \phi^{(L)}, \quad \psi_B = \phi^{(R)} - \phi^{(L)}. \quad (5.141)$$

Lisäämällä ja vähentämällä ryhmän yhtälöt puolittain toisistaan saamme matriisimuodossa

$$\begin{pmatrix} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} & -i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \\ i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla & i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = -mc \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}. \quad (5.142)$$

Jos vielä määrittelemme nelikomponenttisen aaltofunktion ψ ,

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi^{(R)} + \phi^{(L)} \\ \phi^{(R)} - \phi^{(L)} \end{pmatrix}, \quad (5.143)$$

ja 4×4 -matriisit $\gamma_\mu, \mu = 1, 2, 3, 4$,

$$\gamma_k = \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_k \\ i\sigma_k & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (5.144)$$

saamme yhtälöryhmämme lopullisen muodon

$$\left(\boldsymbol{\gamma} \cdot \nabla + \gamma_4 \frac{\partial}{\partial (ix_0)} \right) \psi + \frac{mc}{\hbar} \psi = 0 \quad (5.145)$$

tai nelivektorinotaatiota käyttäen

$$\left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{mc}{\hbar} \right) \psi = 0. \quad (5.146)$$

Tämä on vapaita spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasia kuvaava *Diracin yhtälö*.

Painotettakoon sitä, että (5.146) on tosiasiaassa *neljän* kytketyn lineaarisen ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälön ryhmä. Aaltofunktio ψ on nelikomponenttinen vektori

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}. \quad (5.147)$$

Tällaista nelikomponenttista objektia kutsutaan *bispinoriksi* tai *Diracin spinoriksi*. Jotta Diracin yhtälön (5.146) yhtälöryhmäluonne tulisi täysin selväksi, kirjoitamme sen eksplisiit-
tisesti auki:

$$\sum_{\mu=1}^4 \sum_{\beta=1}^4 \left[(\gamma_{\mu})_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} + \left(\frac{mc}{\hbar} \right) \delta_{\alpha\beta} \right] \psi_{\beta} = 0. \quad (5.148)$$

Sillä, että Diracin spinorilla sattuu olemaan neljä komponenttia, ei ole mitään tekemistä luonnon nelidimensioisen avaruus-ajan kanssa; ψ_{β} ei transformoidu nelivektorin tavoin Lorentz-muunnoksissa.

On helppo todeta, että 4×4 -matriisit γ_{μ} , joita sanotaan *gamma-matriiseiksi* tai *Diracin matriiseiksi*, toteuttavat antikommutaatio säännön

$$\{\gamma_{\mu}, \gamma_{\nu}\} = \gamma_{\mu}\gamma_{\nu} + \gamma_{\nu}\gamma_{\mu} = 2\delta_{\mu\nu}. \quad (5.149)$$

Lisäksi jokainen γ_{μ} on Hermiittinen,

$$\gamma_{\mu}^{\dagger} = \gamma_{\mu}, \quad (5.150)$$

ja jäljetön, t.s. $\text{Tr } \gamma_{\mu} = 0$.

Jos kerromme yhtälön (5.145) puolittain matriisilla γ_4 , näemme että Diracin yhtälö on kirjoitettavissa Hamiltonin muotoon

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (5.151)$$

missä Hamiltonin operaattori on

$$H = -i\hbar \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta mc^2. \quad (5.152)$$

Matriisit β ja α_k ovat

$$\beta = \gamma_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \alpha_k = i\gamma_4\gamma_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.153)$$

ja ne toteuttavat relaatiot

$$\{\alpha_k, \beta\} = 0, \quad \beta^2 = 1, \quad \{\alpha_k, \alpha_l\} = 2\delta_{kl}. \quad (5.154)$$

Määritellään *adjungoitu* (*adjoint*) spinori $\bar{\psi}$ seuraavasti:

$$\bar{\psi} = \psi^{\dagger} \gamma_4. \quad (5.155)$$

Eksplisiittisesti, jos ψ on pystyvektori

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}, \quad (5.156)$$

niin $\psi^\dagger$ ja $\bar{\psi}$ ovat vaakavektoreita

$$\begin{aligned} \psi^\dagger &= (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*) \\ \bar{\psi} &= (\psi_1^*, \psi_2^*, -\psi_3^*, -\psi_4^*). \end{aligned} \quad (5.157)$$

Ottamalla Diracin yhtälöstä (5.146) Hermiten konjugaatin saamme

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \psi^\dagger \gamma_k + \frac{\partial}{\partial x_4^*} \psi^\dagger \gamma_4 + \frac{mc}{\hbar} \psi^\dagger = 0, \quad (5.158)$$

ja kertomalla tämä oikealta matriisilla γ_4 päädymme *adjungoituun yhtälöön*

$$-\frac{\partial}{\partial x_\mu} \bar{\psi} \gamma_\mu + \frac{mc}{\hbar} \bar{\psi} = 0, \quad (5.159)$$

kun huomioimme, että

$$\frac{\partial}{\partial x_4^*} = \frac{\partial}{\partial (ict)^*} = -\frac{\partial}{\partial x_4} \quad (5.160)$$

ja että $\gamma_k \gamma_4 = -\gamma_4 \gamma_k$. Kerromme nyt alkuperäisen Diracin yhtälön (5.146) vasemmalta adjungoidulla spinorilla $\bar{\psi}$ ja adjungoidun yhtälön (5.159) oikealta spinorilla ψ , vähennämme nämä toisistaan ja saamme

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} (\bar{\psi} \gamma_\mu \psi) = 0. \quad (5.161)$$

Näemme, että

$$s_\mu = ic \bar{\psi} \gamma_\mu \psi = (c \psi^\dagger \boldsymbol{\alpha} \psi, ic \psi^\dagger \psi) \quad (5.162)$$

toteuttaa jatkuvuusyhtälön. Greenin lauseen perusteella

$$\int \bar{\psi} \gamma_4 \psi d^3x = \int \psi^\dagger \psi d^3x = \text{vakio}, \quad (5.163)$$

joksi voidaan ottaa 1 normittamalla ψ sopivasti. Nyt $\bar{\psi} \gamma_4 \psi = \psi^\dagger \psi$ on positiividefiniitti, joten voimme tulkita sen todennäköisyystiheydeksi. Tämän tulkinnan mukaisesti

$$s_k = ic \bar{\psi} \gamma_k \psi = c \psi^\dagger \alpha_k \psi \quad (5.164)$$

on identifioitavissa todennäköisyysvirran tiheydeksi. Jotta tämä tulkinta olisi relativistisesti mielekäs, täytyy kontinuiteettiyhtälön (5.161) olla relativistisesti kovariantti. Itse asiassa voidaan osoittaa, että s_μ transformoituu kuten nelivektori.

Olemme kirjoittaneet gamma-matriisit γ_μ Paulin spin-matriisien avulla. On osoitettavissa (n.s. Paulin fundamentaalilause), että mitkä tahansa matriisinelikot γ_μ ja γ'_μ , jotka toteuttavat antikommutaatio säännöt

$$\{\gamma_\mu, \gamma_\nu\} = 2\delta_{\mu\nu} \quad \text{ja} \quad \{\gamma'_\mu, \gamma'_\nu\} = 2\delta_{\mu\nu}, \quad (5.165)$$

voidaan muuntaa toisikseen eräällä ei-singulaarisella 4×4 -matriisilla S :

$$S\gamma_\mu S^{-1} = \gamma'_\mu. \quad (5.166)$$

Alkuperäinen Diracin yhtälö voidaan kirjoittaa matriisien γ'_μ avulla muotoon

$$\left(S^{-1}\gamma'_\mu S \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{mc}{\hbar} \right) S^{-1}S\psi = 0. \quad (5.167)$$

Kertomalla tämä vasemmalta matriisilla S saamme

$$\left(\gamma'_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{mc}{\hbar} \right) \psi' = 0, \quad (5.168)$$

missä

$$\psi' = S\psi. \quad (5.169)$$

Näemme siis, että Diracin yhtälö on riippumaton matriisien γ_μ eksplisiittisestä muodosta; ainoastaan matriisien antikommutointi on relevantti. Jos matriisit γ'_μ ovat Hermiten matriiseja, voidaan muunnosmatriisiksi S valita unitaarinen matriisi. On helppo näyttää, että tällöin esimerkiksi todennäköisyystiheys ja -virta ovat esityksestä riippumattomia:

$$\bar{\psi}'\gamma'_\mu\psi' = \bar{\psi}\gamma_\mu\psi. \quad (5.170)$$

Kun systeemiin vaikuttaa vektoripotentiaali $A_\mu = (\mathbf{A}, iA_0)$, saa Diracin yhtälö muodon

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{ie}{\hbar c} A_\mu \right) \gamma_\mu \psi + \frac{mc}{\hbar} \psi = 0 \quad (5.171)$$

edellyttäen, että tavanmukainen sijoitus $-i\hbar(\partial/\partial x_\mu) \mapsto -i\hbar(\partial/\partial x_\mu) - eA_\mu/c$ on voimassa. Olettaen, että A_μ ei riipu ajasta, voimme kirjoittaa spinorin ψ aikariippuvuuden muotoon

$$\psi = \psi(\mathbf{x}, t)|_{t=0} e^{-iEt/\hbar}. \quad (5.172)$$

Kirjoitetaan tällä kertaa Diracin yhtälö muodossa (5.142) komponenteille ψ_A ja ψ_B :

$$\begin{aligned} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \right] \psi_B &= \frac{1}{c}(E - eA_0 - mc^2)\psi_A \\ - \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \right] \psi_A &= -\frac{1}{c}(E - eA_0 + mc^2)\psi_B. \end{aligned} \quad (5.173)$$

Jälkimmäisen yhtälön avulla voimme eliminoida komponentin ψ_B ylemmästä yhtälöstä, jolloin

$$\begin{aligned} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \right] \left[\frac{c^2}{E - eA_0 + mc^2} \right] \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \right] \psi_A \\ = (E - eA_0 - mc^2)\psi_A. \end{aligned} \quad (5.174)$$

Tähän mennessä emme ole tehneet mitään aproksimaatioita. Oletetaan nyt, että

$$E \approx mc^2, \quad |eA_0| \ll mc^2 \quad (5.175)$$

ja mitataan energia lepoenergiasta lähtien:

$$E^{(\text{NR})} = E - mc^2. \quad (5.176)$$

Kehitetään yhtälössä (5.174) esiintyvä murtolauseke sarjaksi

$$\begin{aligned} \frac{c^2}{E - eA_0 + mc^2} &= \frac{1}{2m} \left[\frac{2mc^2}{2mc^2 + E^{(\text{NR})} - eA_0} \right] \\ &= \frac{1}{2m} \left[1 - \frac{E^{(\text{NR})} - eA_0}{2mc^2} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (5.177)$$

Tämä voidaan katsoa suureen $(v/c)^2$ potenssisarjaksi, sillä $E^{(\text{NR})} - eA_0 \approx [\mathbf{p} - (e\mathbf{A}/c)]^2/2m \approx mv^2/2$. Pitämällä mukana ainoastaan kehittämän (5.177) johtavan termin saamme

$$\frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \psi_A = (E^{(\text{NR})} - eA_0) \psi_A, \quad (5.178)$$

joka, kuten olemme nähneet, on kirjoitettavissa muotoon

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} + eA_0 \right] \psi_A = E^{(\text{NR})} \psi_A. \quad (5.179)$$

Termin $(v/c)^2$ nollanteen kertalukuun saakka ψ_A on siis ei-relativistisesta kvanttimekaniikasta tuttu kaksikomponenttinen Schrödinger-Paulin aaltofunktio (kerrottuna tekijällä e^{-imc^2t}). Jälkimmäinen yhtälöistä (5.173) kertoo, että komponentti ψ_B on suurinpiirtein tekijän $|\mathbf{p} - (e\mathbf{A}/c)|/2mc \approx v/2c$ verran ”pienempi” kuin ψ_A . Tästä syystä silloin, kun $E \approx mc^2$, ψ_A tunnetaan *suurena* ja ψ_B *pienenä* Diracin aaltofunktion ψ komponenttina.

Relativistisia korjauksia aaltofunktioihin saamme vasta silloin, kun otamme mukaan kehittämän (5.177) toisen termin. Asetetaan yksinkertaisuuden vuoksi $\mathbf{A} = 0$. Aaltoyhtälö (5.174) saa nyt muodon

$$H_A \psi_A = E^{(\text{NR})} \psi_A, \quad (5.180)$$

missä

$$H_A = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{1}{2m} \left(1 - \frac{E^{(\text{NR})} - eA_0}{2mc^2} \right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + eA_0. \quad (5.181)$$

Ensi katsomalta yhtälö (5.180) näyttää aaltofunktion ψ_A ajasta riippumattomalta Schrödingerin yhtälöltä. On kuitenkin kolme syytä, joiden takia tämä tulkinta ei ole aivan oikeutettu. Ensiksikin, jos todella haluamme laskea korjauksia kertalukuun $(v/c)^2$ saakka, ψ_A ei ole normitettu, sillä Diracin teorian todennäköisyystulkinta vaatii, että

$$\int (\psi_A^\dagger \psi_A + \psi_B^\dagger \psi_B) d^3x = 1, \quad (5.182)$$

missä ψ_B on jo kertalukua v/c . Toiseksi, kirjoittamalla eksplisiittisesti auki operaattorin H_A lausekkeen (5.181) näemme, että se sisältää ei-hermiittisen termin $i\hbar \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}$. Kolmanneksi, yhtälö (5.180) ei ole energian ominaisarvoyhtälö, sillä H_A itse sisältää termin $E^{(\text{NR})}$.

Nämä vaikeudet ovat voitettavissa, kun huomaamme, että normitusehto (5.182) on kertalukuun $(v/c)^2$ saakka kirjoitettavissa muotoon

$$\int \psi_A^\dagger \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{4m^2 c^2} \right) \psi_A d^3x \approx 1, \quad (5.183)$$

sillä yhäloiden (5.173) mukaan on

$$\psi_B \approx \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2mc} \psi_A. \quad (5.184)$$

Näyttää siis siltä, että kannattaa määritellä uusi kaksikomponenttinen aaltofunktio Ψ :

$$\Psi = \Omega \psi_A, \quad (5.185)$$

missä

$$\Omega = 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2}. \quad (5.186)$$

Näin määritelty Ψ on kertalukuun $(v/c)^2$ saakka normitettu oikein, sillä

$$\int \Psi^\dagger \Psi d^3x \approx \int \psi_A^\dagger \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{4m^2 c^2} \right) \psi_A d^3x. \quad (5.187)$$

Kertomalla yhtälö (5.180) puolittain operaattorilla $\Omega^{-1} = 1 - (\mathbf{p}^2/8m^2 c^2)$ saamme

$$\Omega^{-1} H_A \Omega^{-1} \Psi = E^{(\text{NR})} \Omega^{-2} \Psi. \quad (5.188)$$

Eksplisiittisesti, kertalukuun $(v/c)^2$ saakka, tämä on kirjoitettavissa muotoon

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + eA_0 - \left\{ \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2}, \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + eA_0 \right) \right\} \right. \\ & \quad \left. - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})}{2m} \left(\frac{E^{(\text{NR})} - eA_0}{2mc^2} \right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right] \Psi \\ & = E^{(\text{NR})} \left(1 - \frac{\mathbf{p}^2}{4m^2 c^2} \right) \Psi. \end{aligned} \quad (5.189)$$

Kirjoittamalla termi $E^{(\text{NR})} \mathbf{p}^2$ muodossa $\frac{1}{2} \{E^{(\text{NR})}, \mathbf{p}^2\}$ saamme

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + eA_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{8m^2 c^2} \left(\{\mathbf{p}^2, (E^{(\text{NR})} - eA_0)\} - 2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(E^{(\text{NR})} - eA_0)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right) \right] \Psi \\ & = E^{(\text{NR})} \Psi. \end{aligned} \quad (5.190)$$

Koska mielivaltaisille operaattoreille A ja B on voimassa

$$\{A^2, B\} - 2ABA = [A, [A, B]], \quad (5.191)$$

voimme, asettamalla $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = A$ ja $E^{(\text{NR})} - eA_0 = B$, sieventää yhtälömme muotoon

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + eA_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p})}{4m^2c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \mathbf{E} \right] \Psi = E^{(\text{NR})} \Psi, \quad (5.192)$$

missä olemme käyttäneet relaatioita

$$[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, (E^{(\text{NR})} - eA_0)] = -ie\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \quad (5.193)$$

ja

$$[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, -ie\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E}] = -e\hbar^2 \nabla \cdot \mathbf{E} - 2e\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}), \quad (5.194)$$

joiden paikkansapitävyys on todennettavissa huomioimalla, että $\nabla A_0 = -\mathbf{E}$ ja että $\nabla \times \mathbf{E} = 0$. Yhtälöä (5.192) eivät aikaisemmin mainitut puutteet enää vaivaa, joten voimme pitää sitä kaksikomponenttisen aaltofunktion Schrödingerin yhtälönä.

Tarkastelemme nyt yhtälön (5.192) eri termien fysikaalista merkitystä. Kaksi ensimmäistä termiä eivät kaivane selitystä. Kommas termi on relativistinen korjaus kineettiseen energiaan, kuten kehittelmästä

$$\sqrt{(mc^2)^2 + |\mathbf{p}|^2 c^2} - mc^2 = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - \frac{|\mathbf{p}|^4}{8m^3c^2} + \dots \quad (5.195)$$

nähdään. Neljäs termi esittää liikkuvan elektronin spinin vuorovaikutusta sähkökentän kanssa. Intuitiivisesti tämä *Thomasin terminä* tunnettu lauseke aiheutuu siitä, että liikkuva elektroni havaitsee näennäisen magneettikentän $\mathbf{E} \times (\mathbf{v}/c)$. Jos kyseessä on keskeisvoima,

$$eA_0 = V(r), \quad (5.196)$$

voimme kirjoittaa kolmannen termin muotoon

$$-\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) = -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \left(-\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{p}) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (5.197)$$

missä olemme sijoittaneet $\mathbf{S} = \hbar \boldsymbol{\sigma}/2$. Näemme siis, että spin-rata-vuorovaikutus seuraa automaattisesti Diracin teoriasta. Viides ja viimeinen termi yhtälössä (5.192) tunnetaan *Darwinin terminä*. Sen merkitys on nähtävissä, kun huomataan, että $\nabla \cdot \mathbf{E}$ on varaustiheys. Esimerkiksi vetyatomissa, jolle $\nabla \cdot \mathbf{E} = -e\delta(\mathbf{x})$, se aiheuttaa energiasiirtymän

$$\int \frac{e^2 \hbar^2}{8m^2c^2} \delta(\mathbf{x}) |\psi^{(\text{Schr})}|^2 d^3x = \frac{e^2 \hbar^2}{8m^2c^2} |\psi^{(\text{Schr})}|^2 \Big|_{\mathbf{x}=0}, \quad (5.198)$$

joka on nolasta poikkeava vain *s*-tilassa.