

Olasz Bálint
Matematika Bsc

Matematikai érdekességek a kvantumkémiaiában

Témavezető:
Dr. Császár Attila
Fizikai Kémiai Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Budapest, 2025

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Kvantummechanikai alapfogalmak	4
2.1. Hilbert-tér	4
2.2. Operátor algebra	5
3. Szabadon mozgó részecske	7
4. Az egy-dimenziós, harmonikus lineáris oszcillátor esete	8
4.1. Első megoldás: differenciálegyenlet	8
4.1.1. Hermite polinomok	10
4.2. Második megoldás: léptető operátorok	11
5. A Morse-oszcillátor	16
6. Kvantumgráfok	19
6.1. Alapfogalmak	19
6.2. Dobozba zárt részecske (1D)	29
6.3. Dobozba zárt részecske (3D)	29
7. Összefoglalás	31

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Császár Attilának, hogy szakdolgozatom megírásában végigkísért az utamon és szakmai kérdésekben mindig segítségemre volt, illetve hogy a témában való jártasságával inspirált a dolgozat megírásában, továbbá betekintést nyújtott a kvantumkémia különleges világába.

Hálás vagyok szüleimnek, hogy tanulmányaim során mindig támogattak és bátorítottak, szerető gondoskodásuk nagyon sokat jelentett minden pillanatban. Testvéreimnek és barátaimnak is köszönetet szeretnék mondani, mivel motiváló szavaikkal erőt adtak, amikor arra legjobban szükségem volt.

1. Bevezetés

Idén 100 éves a világot forradalmasító kvantummechanika [1]. A természettudomány ezen ága a kémia számára azért különösen fontos, mert lehetővé teszi az atomi és a kisebb méretű molekuláris rendszerek pontos leírását, valamint a nagyobbak modellezését. A kvantummechanika kifejlesztésének szükségességét különböző kísérleti jelenségek magyarázatának szándéka indokolta, ezek közé tartozik többek között a feketetest-sugárzás, a fényelektromos jelenség, illetve Louis de Broglie feltételezése az elemi részecskék hullám-részecske kettőségéről, melyet pár évvel később kísérletileg is bizonyítottak. Ezeknek a jelenségeknek az értelmezése során az alapvető tapasztalat az volt, hogy az elemi részecskék tulajdonságai és viselkedésük a klasszikus fizikában megismert szabályok segítségével nem írhatóak le. Emiatt vált szükségessé egy olyan új szemlélet kialakítása, amelyben központi szerepet kaptak a diszkrét állapotok, valamint az absztrakt Hilbert-tér fogalma. A kvantummechanika alapjainak axiomatikus, precíz matematikai kidolgozása, amely a Hilbert-terekre és az azokon értelmezett lineáris operátorokra épült, jelentős részben Neumann János nevéhez kötődik [2]. A kvantummechanika elmélete a kémia világába is átszivárgott és a molekulákban lévő kémiai kötések, valamint a kémiai reakciók természetének pontosabb megértéséhez vezetett. Mára a kémia alapvető részévé vált a kvantummechanikai megközelítés, többek között a spektroszkópiában, a kémiai reakciók mechanizmusának feltárásában, az asztrokémiában, illetve az anyagtudományban játszik különösen nagy szerepet ez az elmélet.

A dolgozatom egyik célja a kvantumkémia egyszerűbb modelljeihez kapcsolódó matematikai levezetések bemutatása. Főképpen az időtől független Schrödinger-egyenlet megoldásával foglalkozom, alapvetően olyan rendszerek esetén, amelyeknél az analitikus megoldás ismert.

A kvantummechanikai tárgyalást megalapozó klasszikus mechanikai mozgásegyenletek matematikai alaposágú tárgyalása megtalálható Lanczos egyik kiváló tankönyvében [3]. Az általam alkalmazott tárgyalás lényege, hogy a kvantummechanikában elfogadott megoldások ismertetése mellett az általános matematikai megoldásokat is megemlítem, amennyiben ez érdekes és tanulságos lehet.

2. Kvantummechanikai alapfogalmak

Ebben a fejezetben vezetem be azon alapvető matematikai fogalmakat, melyek mindenképpen szükségesek a kvantumkémia választott modelljeinek tárgyalásához és az eredmények értelmezéséhez. Minthogy – részben terjedelmi korlátok miatt – a modellek kiválasztásakor sem törekedhettem a teljességre, így jelen fejezet sem tér ki valamennyi alapfogalomra. Nagyszámú könyv és könyvfejezet foglalkozik a kvantummechanika különböző tudományterületeken alkalmazott modelljeivel [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], ezek tanulmányozása mindenképpen javasolt az itt nem tárgyaltakkal kapcsolatban.

2.1. Hilbert-tér

2.1. Definíció (Vektortér). Legyen H vektortér a $\mathbf{K}$ test felett ($\mathbf{K}$ a valós vagy komplex számok teste), ekkor a $(H, \|\cdot\|)$ kettőst normált térnek nevezzük, ha a következő tulajdonságok teljesülnek: $\forall x, y \in H$ és $\forall \lambda \in \mathbf{K}$ -ra

1. $\|x\| \geq 0$ és $\|x\| = 0 \Leftrightarrow x = 0$
2. $\|\lambda \cdot x\| = |\lambda| \cdot \|x\|$
3. $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|$

A fontosabb normák, melyeket a kvantummechanikai (és kvantumkémiai) számítások során előszeretettel alkalmaznak:

1. $\|x\|_2 = (|x_1|^2 + |x_2|^2 + |x_3|^2)^{1/2}$, a szokásos vektornorma
2. $\|f\|_{L^2(\mathbf{C})} := (\int_{\mathbf{C}} f^* f d\mu(x))^{1/2}$, és azon Lebesgue-mérhető függvények halmazát, amelyek négyzete integrálható, négyzetesen integrálható függvényeknek nevezzük.

2.2. Definíció (Skalárszorzat). Legyen H vektortér a $\mathbf{K}$ test felett, ekkor a $\langle \cdot, \cdot \rangle : H \times H \rightarrow \mathbf{K}$ leképezést skaláris szorzásnak nevezzük, ha a következő tulajdonságok teljesülnek $\forall x, y, z \in H$ vektorra és $\forall \lambda \in \mathbf{K}$ skalárra:

1. $\langle x, x \rangle \geq 0$ és $\langle x, x \rangle = 0 \Leftrightarrow x = 0$
2. $\langle x, y \rangle = \overline{\langle y, x \rangle}$ (ahol $\overline{\langle y, x \rangle}$ az $\langle y, x \rangle$ komplex szám konjugáltja)
3. $\langle \lambda x, y \rangle = \lambda \langle x, y \rangle$ és $\langle x, y + z \rangle = \langle x, y \rangle + \langle x, z \rangle$

2.3. Definíció (Hilbert-tér). Legyen H vektortér a $\mathbf{K}$ test felett. A $(H, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ kettőst Hilbert-térnek nevezzük, amennyiben értelmezett egy skalárszorzás a térben, amelyből definiálható a tér egy normája a következőképpen: $\|f\| := \sqrt{\langle f, f \rangle}$, és erre a normára nézve teljes a tér, tehát minden Cauchy-sorozat konvergens.

A következőkben a kvantummechanika által megengedett állapotokat (az ún. hullámfüggvényeket) egy végtelen dimenziós Hilbert-tér egy elemének fogjuk megfeleltetni, ahol $\mathbf{K}$ test a komplex számok halmaza. Jelölés: $|\psi\rangle \in H$. Normált állapotról beszélünk, amennyiben $\langle \psi, \psi \rangle = 1$ (az 1-re történő normálás szükség-szerű a hullámfüggvény négyzetek valószínűségi értelmezése miatt). A megfigyelhető fizikai mennyiségekhez operátorokat rendelünk, amik a Hilbert-tér egy eleméhez a Hilbert-tér egy másik elemét rendelik. Jelölés: $\hat{O} : H \rightarrow H$.

2.4. Definíció (Bázis). $|\phi_i\rangle_{i \in I}$ rendszert a Hilbert-tér teljes ortogonális rendszerének, vagy bázisának hívjuk, ha $\forall i, j \in I$ -re, $(i \neq j)$, $|\phi_i\rangle, |\phi_j\rangle \in H$ -ra teljesül, hogy $\langle \phi_i, \phi_j \rangle = 0$.

A Zorn-lemma (más néven a kiválasztási axióma) segítségével bizonyítható, hogy minden Hilbert-térnek van bázisa.

1. táblázat. A kvantummechanikában leggyakrabban előforduló mérhető mennyiségek, a hozzájuk kapcsolódó operátorok (egy dimenzióban) és az operátorok hatása a hullámfüggvényre

mérhető mennyiség	operátor	a hullámfüggvényre kifejtett hatás
koordináta (pozíció)	$\hat{x}$	$x\Psi(x, t)$
impulzus	$\hat{p}_x$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\Psi(x, t)$
kinetikus energia	$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x, t)$
potenciális energia	$\hat{V}$	$V(x)\Psi(x, t)$
teljes energia	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$	$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \partial_t \Psi(x, t)$

2.2. Operátor algebra

2.5. Definíció (Lineáris operátor). Legyen H_1, H_2 vektortér $\mathbf{K}$ test felett. Az $L : H_1 \rightarrow H_2$ operátort lineárisnak nevezzük, ha $\forall x, y \in H_1$ vektorra és $\forall \lambda \in \mathbf{K}$ skalárra teljesül, hogy:

1. $\mathcal{O}(x + y) = \mathcal{O}(x) + \mathcal{O}(y)$

2. $\mathcal{O}(\lambda x) = \lambda \mathcal{O}(x)$

A kvantummechanikában leggyakrabban előforduló mérhető mennyiségeket, a hozzájuk kapcsolódó operátorokat (az egyszerűség kedvéért egy dimenzióban) és az operátorok hatását a hullámfüggvényre az 1. táblázat tartalmazza. A $\hat{H}$ operátornak a hullámfüggvényre gyakorolt hatása megegyezik a kvantummechanika időfüggő Schrödinger-egyenletével (megjegyzendő, hogy a továbbiakban az időtől független Schrödinger-egyenlettel fogok mindössze foglalkozni).

2.6. Definíció (Operátor adjungáltja). Legyen $(H, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ Hilbert-tér, $\mathcal{O}$ pedig a Hilbert-téren értelmezett operátor. Ekkor egyértelműen létezik egy $\mathcal{O}^\dagger$ operátor a Hilbert-téren, melyre $\forall x, y \in H$ vektor esetén $\langle \mathcal{O}x, y \rangle = \langle x, \mathcal{O}^\dagger y \rangle$.

2.7. Definíció (Sajátérték egyenlet). Sajátérték egyenletnek nevezzük egy operátor egyenletet, ha $\hat{O}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$, ahol $\hat{O} : H \rightarrow H$ operátor, $\lambda \in \mathbf{C}$ és $|\psi\rangle \in H$.

2.8. Definíció (Schrödinger-egyenlet). A kvantummechanika egyik alapegyenlete (mozgásegyenlete) az időtől független Schrödinger-egyenlet, melynek alakja:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (\hat{T} + \hat{V})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1)$$

ahol $\hat{H}$ a rendszer Hamilton-operátora, $\hat{T}$ a kinetikus (mozgási) energia, $\hat{V}$ a potenciális energia, míg E a rendszer összenergiája (aminek megváltozását mérni tudjuk, például különböző spektroszkópiai és szórási kísérletek [6] segítségével, ma már akár 15 jegy pontossággal).

Az (x, y, z) Descartes-koordináták alkalmazása esetén

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}(x, y, z), \quad (2)$$

ahol $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ az ún. Laplace-operátor, m a tömeget jelöli ($[m] = [\text{kg}]$), h a Planck-állandó, $\hbar$ pedig a redukált Planck-állandó ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $[\hbar] = [J \cdot s]$).

A Hamilton-operátor a legtöbb esetben önadjungált operátor (természetesen kivételekre is vannak példák [11], de ezekkel én nem foglalkozom), ami a következőt jelenti:

$$\hat{H} = \hat{H}^\dagger. \quad (3)$$

Állítás: Ha $\mathcal{O}$ önadjungált operátor, akkor sajátértékei valósak.

Bizonyítás: Legyen $\mathcal{O}x = \lambda x$ sajátérték egyenlet ($x \in H, \lambda \in \mathbf{K}$). Mivel $\mathcal{O}$ önadjungált, a következő teljesül:

$$\lambda \langle x, x \rangle = \langle \lambda x, x \rangle = \langle \mathcal{O}x, x \rangle = \langle x, \mathcal{O}x \rangle = \langle x, \lambda x \rangle = \bar{\lambda} \langle x, x \rangle. \quad (4)$$

Mivel $\mathbf{x}$ sajátvektor, ezért $\mathbf{x} \neq 0$, tehát a(z) (4) egyenletből az következik, hogy $\lambda = \bar{\lambda}$, tehát $\lambda \in \mathbb{R}$. Az előző állításból és (3)-ból következik, hogy (1) sajátértékei valósak, tehát a Hamilton operátor önadjungáltsága garantálja, hogy az (1) egyenletben valós értékeket kapjunk a rendszer energiájára.

A kvantummechanikai és a kvantumkémiai problémákat legegyszerűbb az egyenesvonalú, ortogonális Descartes-féle koordináta-rendszerben felírni. Ugyanakkor a Schrödinger-egyenletek analitikus megoldásai többnyire nem ebben a koordináta-rendszerben történnek. Az úgynevezett koordináta-reprezentációban a koordináta ($\hat{x}$) és az impulzus ($\hat{p}_x$) operátorok definíciója (ld. 1. táblázat):

$$\hat{x} := x \times \quad (5)$$

és

$$\hat{p}_x := -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad (6)$$

ezt az alakot tükrözi a (2) egyenlet.

2.9. Definíció (Kommutátor). Az $\hat{A}$ és $\hat{B}$ operátorok kommutátorán a következő kifejezést értjük:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (7)$$

Az $\hat{x}$ koordináta és a hozzá tartozó $\hat{p}_x$ impulzus operátorok kommutátorára fennáll, hogy

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x) = (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi(x) = (x \times -i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial (x \times \psi(x))}{\partial x}) = i\hbar \psi(x), \quad (8)$$

azaz a két operátor egymással nem felcserélhető. Ennek megfelelően a kvantummechanikában meghatározó fontosságú a nem-kommutatív algebrai rendszerek használata.

2.10. Definíció (Impulzusmomentum operátor). Bármely $\mathbf{j}$ vektor operátort impulzusmomentum operátornak nevezünk, amennyiben annak mindhárom Descartes komponense, j_i , önadjungált operátor, továbbá azok kielégítik az alábbi alapvető kommutációs összefüggést:

$$[j_i, j_k] = i\hbar \varepsilon_{ikl} j_l. \quad (9)$$

ahol $(i, k, l) \equiv (x, y, z)$ az indexek ciklikus permutációit jelöli, míg ε_{ikl} a permutációs (Levi–Civita, Descartes-tenzor) szimbólum. A megszokott módon legyen továbbá: $\mathbf{j}^2 = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2$. Némi algebrai manipuláció árán belátható, hogy $\mathbf{j}^2$ kommutál mindhárom j_i komponenssel.

2.11. Definíció (Léptető operátorok). A lineáris algebrában léptető operátornak nevezzük azon operátorokat, melyek növelik, vagy csökkentik egy másik operátor sajátértékét. Azaz $\hat{X}$ léptető operátor, amennyiben az $\hat{O}$ operátorral (amelyre az $\hat{O}|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle$ sajátérték egyenlet teljesül) a következő kommutációs relációban van: $[\hat{O}, \hat{X}] = \mu\hat{X}$ ($\mu, \lambda \in \mathbf{K}$). Ekkor ugyanis: $\hat{O}\hat{X}|\phi\rangle = \mu\hat{X}|\phi\rangle + \lambda\hat{X}|\phi\rangle = (\mu + \lambda)\hat{X}|\phi\rangle$, tehát az $\hat{X}$ operátor μ -vel eltolja $\hat{O}$ sajátértékét.

Amint az könnyen belátható, a léptető operátorok nem-hermitikusak (hiszen ők egymás adjungáltjai).

A következő fejezetekben analitikusan megoldható kvantummechanikai problémákat fogok tárgyalni, építve a fentebb megismert alapfogalmakra. Előbb a szabadon mozgó részecske, majd a harmonikus oszcillátor problémájának megoldására kerül sor.

3. Szabadon mozgó részecske

Ez a talán legegyszerűbb, egzaktul megoldható kvantummechanikai probléma, a megoldás menete és maga a végeredmény azonban így is számos érdekességgel és matematikai tanulsággal szolgál.

Az m tömegű szabadon mozgó részecske esetében nincs potenciális energia, azaz a rendszer Hamilton-operátora

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}. \quad (10)$$

Mint ahogy $\hat{H}_0$ kommutál $\hat{p}$ -vel (azaz lehet teljes közös sajátfüggvény-rendszerük), a sajátfüggvényei választhatók, mint az impulzus operátor sajátfüggvényei. Ha $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, akkor $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, és a sajátérték egyenletek a következőképpen néznek ki:

$$\begin{aligned} \hat{A}\alpha_i &= A_i\alpha_i \\ \hat{B}\beta_i &= B_i\beta_i. \end{aligned} \quad (11)$$

Az $\hat{A}$ és $\hat{B}$ operátort egymás után alkalmazva $\hat{A}$ sajátvektoraira a következőt kapjuk, a kommutálási tulajdonságot felhasználva:

$$\hat{A}(\hat{B}\alpha_i) = \hat{B}(\hat{A}\alpha_i) = \hat{B}(A_i\alpha_i) = A_i(\hat{B}\alpha_i). \quad (12)$$

Mivel $\hat{B}\alpha_i$ az A_i sajátértékhez tartozó sajátvektor, ezért $\hat{B}\alpha_i = c_i\alpha_i$ (egy adott c_i állandóra). Ez is egy sajátérték egyenlet. Tehát az $\alpha_i \leftrightarrow \beta_i$ és $c_i \leftrightarrow B_i$ megfeleltetések léteznek, azaz a sajátvektor rendszerük megegyezik: $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots\} = \{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i, \dots\}$.

A koordináta reprezentációban a(z) (1) egyenlet alakja és megoldása egy dimenzióban:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \Rightarrow \psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (13)$$

ahol $k = \frac{\sqrt{2Em}}{\hbar}$, míg A és B integrációs állandók (közismert, hogy az állandó együtthatós, lineáris differenciál-egyenletek megoldásfüggvényei Ce^{Mx} alakúak; mint ahogy a (13) differenciálegyenlet ráadásul homogén, így a tetszőlegesen kiválasztott megoldások bármely lineáris kombinációja is megoldásfüggvény). Mivel k tetszőleges pozitív szám lehet, ezért E nem lesz kvantált, a rendszer energiájának nagysága bármilyen pozitív szám lehet. A jól ismert $\cos(kx) = \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2}$ és $\sin(kx) = \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i}$ azonosságok alapján a megoldás egy másik alakja: $\psi(x) = C \cos(kx) + D \sin(kx)$.

$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x)$ nem konvergál nullához, ezt viszont a hermitikus kvantummechanika állapotfüggvényeitől elvárjuk. Vizsgáljuk meg az egyik partikuláris megoldást, hogy A értékét megkapjuk. Ez a hullámfüggvény valószínűségi tulajdonságából számolható ki:

$$\begin{aligned} \langle \psi, \psi \rangle &= \int_{\mathbf{R}} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \\ \int_{-\infty}^{\infty} A^2 dx &= 1 \end{aligned} \quad (14)$$

Ebből az következik, hogy nincs olyan A , amire $\langle \psi, \psi \rangle = 1$. Ugyanez igaz B -re is, hasonló számítások alapján. Tehát nincs olyan kvantummechanikai állapot, amihez $|\psi\rangle$ rendelhető. Tehát ezek nem négyzetesen integrálható függvények, viszont létezik teljes bázisa a megoldások rendszerének. Tehát $\psi_k(x) = Ae^{ikx}$, $k = \pm \frac{\sqrt{2Em}}{\hbar}$ alakú függvények a megoldások teljes bázisát alkotják, ezért egy általános megoldása a Schrödinger-egyenletnek a bázis elemek tetszőleges lineáris kombinációja:

$$\Psi_k(x) = \sum_k c_k \psi_k(x) = \sum_k c_k e^{ikx}. \quad (15)$$

4. Az egy-dimenziós, harmonikus lineáris oszcillátor esete

A klasszikus fizikában a harmonikus lineáris oszcillátor esetén a vizsgált részecskére a Hooke-törvény vonatkozik. A Hooke-törvény alapján a részecskékre egy, az elmozdulással egyenesen arányos erő hat, ami az elmozdulás irányával ellentétes irányú, azaz:

$$\mathbf{F}(x) = -k\mathbf{x}, \quad (16)$$

ahol $\mathbf{F}$ a részecskére ható erővektor, k a rendszerre jellemző pozitív állandó (az ún. rugó- vagy erőállandó), $\mathbf{x}$ pedig az elmozdulás vektor. Ekkor a harmonikus oszcillátor potenciális energiája, $V(x)$, az $F_x = -\frac{dV(x)}{dx}$ összefüggés alapján $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Ezt a klasszikus fizikai modellt szeretnénk átvinni a kvantummechanikába, és az ottani axiómákból kiindulva keressük a vonatkozó Hamilton-operátor által meghatározott sajátérték egyenlet megoldásait.

4.1. Első megoldás: differenciálegyenlet

A Hooke-törvény értelmében az egy-dimenziós harmonikus lineáris oszcillátor esetén a potenciális energia operátora a koordinátában kvadratikus alakú:

$$\hat{V}(x) = \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \quad (17)$$

azaz a $\hat{H}$ Hamilton-operátor alakja

$$\hat{H} = -\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \quad (18)$$

ahol ω ($[\omega] = s^{-1}$) a körfrekvenciát jelöli. Legyen E_0 az alapállapotú oszcillátor energiája. Mint később látni fogjuk, ez nem lesz nulla, mint a klasszikus harmonikus oszcillátor esetén. Az (1) egyenlet alakja Descartes-koordináták alkalmazása esetén

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\psi(x) = E\psi(x) \rightarrow \psi''(x) = \left(\frac{m^2\omega^2x^2 - 2mE}{\hbar^2}\right)\psi(x). \quad (19)$$

A jelölés egyszerűsítése érdekében vezessük be a következő helyettesítéseket: $\lambda^2 = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^2$ és $k = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Ekkor a következő, egyszerűbb megjelenésű differenciálegyenletet kapjuk:

$$\psi''(x) = (\lambda^2x^2 - k)\psi(x). \quad (20)$$

Azonnal adódik a feltételezés, hogy a (20) másodrendű differenciálegyenlet egy partikuláris megoldása $\psi_0 = A_0e^{-\beta x^2}$ alakú (ahol $A_0 \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$ és k_0 az E_0 -hoz rendelt konstans). Ekkor

$$\psi_0''(x) + (k_0 - \lambda^2x^2)\psi_0(x) = 0. \quad (21)$$

A ψ_0 hullámfüggvény deriváltjaira fennáll, hogy:

$$\begin{aligned} \psi_0' &= -2\beta x A_0 e^{-\beta x^2} = -2\beta x \psi_0 \\ \psi_0'' &= -2\beta A_0 e^{-\beta x^2} + 4\beta^2 x^2 A_0 e^{-\beta x^2} = (-2\beta + 4\beta^2 x^2)\psi_0 \end{aligned} \quad (22)$$

Ezeket a kifejezéseket a (20) differenciálegyenletbe helyettesítve a következő összefüggést kapjuk $\forall x \in \mathbf{R}$ -re:

$$(-2\beta + 4\beta^2 x^2)\psi_0 = (\lambda^2 x^2 - k_0)\psi_0 \Rightarrow [(4\beta^2 - \lambda^2)x^2 + (k_0 - 2\beta)]\psi_0 = 0. \quad (23)$$

Mivel $A_0 \neq 0$, ezért $\psi_0 \neq 0$ is teljesül. Tehát ahhoz, hogy (23) teljesüljön, a polinom együtthatók azonosan nullák kell legyenek. Ekkor:

$$\begin{aligned} 2\beta &= k_0 \\ 4\beta^2 &= \lambda^2 \Rightarrow 2\beta = \pm\lambda \end{aligned} \quad (24)$$

Tehát $\psi_0(x) = A_0 e^{\pm \frac{1}{2}\lambda x^2}$ megoldása a (20) közönséges differenciálegyenletnek. A kvantummechanikai modellek esetében elvárjuk a valós megoldásfüggvényektől, hogy azok regulárisak legyenek: $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi_0(x) =$

0. Tehát csak az egyik megoldásfüggvény lehetséges, mint hullámfüggvény: $\psi_0(x) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\lambda x^2} = A_0 e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$. A_0 -t a $\langle \psi_0, \psi_0 \rangle_{L^2} = 1$ egyenlőségből kapjuk meg, a Gauss-integrál felhasználásával:

$$A_0^2 \int_{\mathbf{R}} e^{-\lambda x^2} dx = A_0^2 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \Rightarrow A_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (25)$$

Az alapállapot energiája pedig $k_0 = \lambda$ miatt $E_0 = \frac{k_0 \hbar^2}{2m} = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Ez tehát azt jelenti, hogy a kvantummechanikai harmonikus lineáris oszcillátor nem zérus energiával rendelkezik a rezgési alapállapotában (ez az ún. zérusponti rezgési energia).

Nézzük, mi a helyzet a rezgésileg gerjesztett állapotok hullámfüggvényével és energiájával. A $\psi_n(x)$ hullámfüggvényeket keressük a következő alakban: $\psi_n(x) = \mathcal{H}_n(x)\psi_0(x)$, ahol $\mathcal{H}_n(x)$ egy n -ed rendű polinom, azaz $\mathcal{H}_n(x) \equiv \sum_{k=0}^n c_k x^k$. Ekkor ψ_n deriváltfüggvényei a következő alakúak:

$$\psi'_n = \mathcal{H}'_n \psi_0 + \mathcal{H}_n \psi'_0 \quad (26)$$

és

$$\psi''_n = \mathcal{H}''_n \psi_0 + 2\mathcal{H}'_n \psi'_0 + \mathcal{H}_0 \psi''_0. \quad (27)$$

Ezt a két kifejezést a (20) differenciálegyenletbe helyettesítve, valamint (22)-t felhasználva a következő összefüggést kapjuk:

$$\mathcal{H}''_n \psi_0 - 2\lambda x \mathcal{H}'_n \psi_0 + \mathcal{H}_n \psi''_0 + (k_n - \lambda^2 x^2) \mathcal{H}_n \psi_0 = 0 \quad (28)$$

$$\mathcal{H}''_n \psi_0 - 2\lambda x \mathcal{H}'_n \psi_0 + [\psi''_0 + (k_0 - \lambda^2 x^2) \psi_0 + (k_n - k_0) \psi_0] \mathcal{H}_n = 0 \quad (29)$$

Ez (21) egyenlet miatt a következő alakra egyszerűsödik:

$$\mathcal{H}''_n \psi_0 - 2\lambda x \mathcal{H}'_n \psi_0 + (k_n - k_0) \mathcal{H}_n \psi_0 = 0 \quad (30)$$

Mivel $\psi_0 \neq 0$, ezért $\mathcal{H}_n$ -re a következő differenciálegyenlet adódik:

$$\mathcal{H}''_n - 2\lambda x \mathcal{H}'_n + (k_n - k_0) \mathcal{H}_n = 0. \quad (31)$$

Ez a matematikusok által jól ismert Hermite-féle differenciálegyenlet, melynek szokásos alakja:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + 2ny = 0. \quad (32)$$

A (32) másodrendű közönséges differenciálegyenlet megoldásának keresése általánosan az alábbi sorfejtésen alapul:

$$y(x) = a_0 x^m + a_1 x^{m+1} + \dots + a_k x^{m+k-1}, \quad (33)$$

amiből azonnal adódik a

$$\frac{dy}{dx} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (m+k) x^{m+k-1} \quad (34)$$

és

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (m+k)(m+k-1) x^{m+k-2} \quad (35)$$

helyettesítésekkel, hogy

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k (m+k)(m+k-1) x^{m+k-2} - 2x \sum_{k=0}^{\infty} a_k [(m+k) - n] x^{m+k} = 0. \quad (36)$$

Mindvégig azzal a feltételezéssel kell élnünk, hogy k nemnegatív egész.

A lehetséges megoldásfüggvények között lesznek olyanok, melyek kielégítik a kvantummechanikai feltételeket (folytonosság és regularitás).

A megoldások kereséséhez használjuk fel, hogy $\mathcal{H}_n(x) = \sum_{k=0}^n c_k x^k$ deriváltjai a következők:

$$\mathcal{H}'_n(x) = \sum_{k=0}^n k c_k x^{k-1} \quad (37)$$

$$\mathcal{H}''_n(x) = \sum_{k=0}^n k(k-1) c_k x^{k-2} \quad (38)$$

Ezt behelyettesítve (31)-be:

$$\sum_{k=0}^n k(k-1) c_k x^{k-2} - 2\lambda \sum_{k=0}^n k c_k x^k + \sum_{k=0}^n (k_n - k_0) c_k x^k = 0 \quad (39)$$

$$\sum_{k=0}^{n-2} [(k+2)(k+1) c_{k+2} + (k_n - k_0 - 2\lambda k) c_k] x^k = 0 \quad (40)$$

$$(k_n - k_0 - 2\lambda(n-1)) c_{n-1} x^{n-1} + (k_n - k_0 - 2\lambda n) c_n x^n = 0 \quad (41)$$

A polinom együtthatói azonosan nullák kell legyenek ahhoz, hogy $\forall x$ -re teljesüljenek a fenti egyenlőségek. Azt várjuk, hogy $\mathcal{H}_n(x)$ n -ed fokú polinom legyen, tehát $c_n \neq 0$. Az előzőekből és a(z) (41) egyenletből kiszámolható k_n értéke: $k_n = 2\lambda n + k_0$, és mivel $k_0 = \lambda$, ezért $k_n = \lambda(2n+1)$. Így már E_n értéke is megadható:

$$E_n = \frac{k_n \hbar^2}{2m} = \frac{\lambda(2n+1)\hbar^2}{2m} = (n+1/2)\hbar\omega = E_0 + n\hbar\omega. \quad (42)$$

Tehát a kvantummechanikai harmonikus oszcillátor diszkrét energiaszintjei egymástól azonos távolságra (ekvidisztans módon) helyezkednek el és látjuk a zérusponti energia megjelenését is a kifejezésben.

A c_k együtthatókra a következő rekurziós formulát kapjuk:

$$c_{k+2} = \frac{2\lambda(k-n)}{(k+2)(k+1)} c_k, \quad \text{ha } 0 \leq k \leq (n-2) \quad (43)$$

Amennyiben c_0 -t és c_1 -t megadjuk, úgy a többi c_k már kiszámolható. Tehát a rezgésileg gerjesztett állapotok hullámfüggvényének általános alakja:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \mathcal{H}_n(x) e^{-\frac{\lambda}{2}x^2} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \mathcal{H}_n(x) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}. \quad (44)$$

Megjegyzendő, hogy mivel $\psi_0(x) = A_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$, ezért $c_0 = 1$.

4.1.1. Hermite polinomok

A következőkben a Hermite polinomok néhány tulajdonságát vizsgáljuk meg, mint látni fogjuk, ezek az (32) differenciálegyenlet megoldásai lesznek.

Állítás: Legyen $H_0(x) = 1$, $H_1(x) = 2x$ és $n \geq 0$ -ra teljesül a következő rekurziós formula:

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \quad (45)$$

A sor első néhány tagja: $H_2(x) = 4x^2 - 2$, $H_3(x) = 8x^3 - 12x$, $H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 - 12$.

Ekkor a következők teljesülnek:

1. $H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x)$
2. $H_n(x)$ megoldása (32) differenciálegyenletnek
3. $H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$

Bizonyítás:

1. Lássuk be teljes indukcióval az állítást. $n = 1, 2$ esetén $H'_1(x) = 2 = 2 * 1 * H_0(x)$ és $H'_2(x) = 8x = 2 * 2H_1(x)$. Tegyük fel, hogy $\forall l$ amire teljesül, hogy $0 \leq l \leq m$, igaz, hogy $H'_l(x) = 2lH_{l-1}(x)$. Ekkor $m+1$ -re szeretnénk belátni az állítást, mivel így $\forall m \in \mathbb{N}$ -re teljesül az állítás.

$$H'_{m+1}(x) = 2xH'_m(x) + 2H_m(x) - 2mH'_{m-1}(x) = \quad (46)$$

$$= 2H'_m(x) + 4mxH'_{m-1}(x) - 4m(m-1)H'_{m-2}(x) = \quad (47)$$

$$= 2H'_m(x) + 2m[2xH'_{m-1}(x) - 2(m-1)H'_{m-2}(x)] = \quad (48)$$

$$= 2H'_m(x) + 2mH'_m(x) = 2(m+1)H'_m(x) \quad (49)$$

Ezzel az első állítást beláttuk.

2. Az első állítást használjuk fel a bizonyításhoz, ekkor H_n második deriváltját könnyen megkaphatjuk:

$$H''_n(x) = 4n(n-1)H_{n-2}(x). \quad (50)$$

Helyettesítsük be (32)-be a kapott deriváltakat, amelyből az állítás egyből következik:

$$H''_n(x) - 2xH'_n(x) + 2nH_n(x) = 4n(n-1)H_{n-2}(x) - 4nxH_{n-1} + 2nH_n(x) = \quad (51)$$

$$= 2n[H_n(x) - 2xH_{n-1}(x) + 2(n-1)H_{n-2}(x)] = 2n[H_n(x) - H_n(x)] = 0 \quad (52)$$

3. Legyen $Q_n(x) = H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$. Teljes indukcióval bizonyítjuk be ezt az állítást is. Vizsgáljuk meg az első néhány tagot:

$$P_0(x) = (-1)^0 e^{x^2} \frac{d^0}{dx^0} e^{-x^2} = 1 \quad (53)$$

$$P_1(x) = (-1)^1 e^{x^2} \frac{d^1}{dx^1} e^{-x^2} = -1e^{x^2}(-2x)e^{-x^2} = 2x \quad (54)$$

Tegyük fel, hogy $\forall l$ $0 \leq l \leq m$ -re teljesül, hogy $H_l(x) = P_l(x)$. Vizsgáljuk meg $P_{m+1}(x)$ -et:

$$P_{m+1}(x) = (-1)^{m+1} e^{x^2} \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} e^{-x^2} = (-1)^{m+1} e^{x^2} \frac{d^m}{dx^m} \frac{d}{dx} e^{-x^2} = 2(-1)^m e^{x^2} \frac{d^m}{dx^m} x e^{-x^2} = \quad (55)$$

$$= 2(-1)^m e^{x^2} \left(x \frac{d^m}{dx^m} e^{-x^2} + m \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} e^{-x^2} \right) = 2xP_m(x) - 2mP_{m-1}(x) \quad (56)$$

ahol felhasználtuk, hogy $\frac{d^m}{dx^m}(f * g) = \sum_{i=0}^m \binom{m}{i} f^{(i)} g^{(m-i)}$. (56)-ból következik, hogy $H_n(x)$ és $P_n(x)$ rekurziós formulája megegyezik, és az első tagok is megegyeznek, tehát $\forall n \in \mathbb{N}$ -ra teljesül, hogy $P_n(x) \equiv H_n(x)$, ezzel a harmadik állítást is beláttuk.

Megjegyzés: Könnyen ellenőrizhető módon $n = 0$ esetén minden konstans függvény megoldása a Hermite-féle differenciálegyenletnek. Emellett $H_1(x) = ax, a \in \mathbb{R}$ is megoldása (32)-nek $n = 1$ feltétel mellett. Az (1.) állítás akkor teljesül, ha $H_0(x) = b$ és $H_1(x) = 2b$ tetszőleges b valós számra, viszont a (3.) állítás csak $b = 1$ -nél teljesül. Emellett az is könnyen látszik, hogy $p(x) = ax + b, a, b \neq 0$ feltétel mellett nem létezik olyan $p(x)$ ami a Hermite-differenciálegyenlet megoldása.

4.2. Második megoldás: léptető operátorok

Ebben a fejezetben egy másik megoldási módszert tárgyalok az egy-dimenziós harmonikus lineáris oszcillátor problémájára. Ez a léptető operátorokat használja fel a sajátértékek és sajátfüggvények meghatározására. A Hamilton-operátort továbbra is a (18) egyenlet adja meg.

Ha $\hat{p}$ -t és $\hat{x}$ -et komplex számnak tekintenénk (ennek jelölésére a kalapot elhagyjuk az operátorokról), akkor a Hamilton-operátort a következő szorzat alakban lehetne felírni:

$$H = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2\omega^2 x^2) = \frac{1}{2m}(-ip + m\omega x)(ip + m\omega x). \quad (57)$$

Minthogy $\hat{p}$ és $\hat{x}$ operátorok, ezért a (57) egyenlet jobb oldalán megjelenő $(ip + m\omega x)(-ip + m\omega x)$ szorzat nem egyezik meg pontosan a $\hat{H}$ -val operátorral, hanem a következő alakot veszi fel a Descartes-féle

koordinátarendszerben, ahol a megismert $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ egyenlőség teljesül:

$$(-i\hat{p} + m\omega\hat{x})(i\hat{p} + m\omega\hat{x})\psi = \left(-\hbar \frac{d}{dx} + m\omega\hat{x}\right) \left(\hbar \frac{d}{dx} + m\omega\hat{x}\right) \psi \quad (58)$$

$$= \left(-\hbar \frac{d}{dx} + m\omega\hat{x}\right) \left(\hbar \frac{d\psi}{dx} + m\omega\hat{x}\psi\right) \quad (59)$$

$$= -\hbar \frac{d}{dx} \left(\hbar \frac{d\psi}{dx} + m\omega\hat{x}\psi\right) + m\omega\hat{x} \left(\hbar \frac{d\psi}{dx} + m\omega\hat{x}\psi\right) \quad (60)$$

$$= -\hbar^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} - \hbar \frac{d}{dx} (m\omega\hat{x}\psi) + m\omega\hat{x}\hbar \frac{d\psi}{dx} + m^2\omega^2\hat{x}^2\psi \quad (61)$$

$$= -\hbar^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} - m\omega\hat{x}\psi + m^2\omega^2\hat{x}^2\psi \quad (62)$$

$$= \hat{p}^2\psi + m^2\omega^2\hat{x}^2\psi - m\omega\hbar\psi \quad (63)$$

Ekkor a Hamilton-operátorra azt a kifejezést kapjuk, hogy

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}^2 + m^2\omega^2\hat{x}^2) = \frac{1}{2m}(-i\hat{p} + m\omega\hat{x})(i\hat{p} + m\omega\hat{x}) + \hbar\omega. \quad (64)$$

A koordináta és az impulzus operátorok helyett vezessünk be léptető operátorokat, amelyek igen hasonlóak a (57) egyenlet jobb oldalán lévő szorzat tagjaihoz, azoktól csupán egy konstans szorzóban térnek el:

$$\hat{a} := \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}(i\hat{p} + m\omega\hat{x}) \quad (65)$$

és

$$\hat{a}^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}(-i\hat{p} + m\omega\hat{x}). \quad (66)$$

Innentől $\hat{a}$ operátort *lefelé léptető* operátornak, $\hat{a}^\dagger$ -t pedig *felfelé léptető* operátornak fogjuk nevezni. Ez az elnevezés azért helyénvaló, mert mint később látni fogjuk, ezek az operátorok eggyel eltolják a Hamilton-operátor sajátértékeit. Könnyen ellenőrizhető módon a két operátor nem kommutál egymással, mivel $[\hat{p}, \hat{p}] = [\hat{x}, \hat{x}] = 0$ és $-\hat{p}[\hat{p}, \hat{x}] = [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$, és így

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2m\omega\hbar}([\hat{p}, \hat{p}] + im\omega[\hat{p}, \hat{x}] - im\omega[\hat{x}, \hat{p}] + m^2\omega^2[\hat{x}, \hat{x}]) \quad (67)$$

$$= \frac{1}{2m\omega\hbar}(-2im\omega i\hbar) = 1. \quad (68)$$

Az $\hat{x}$ és $\hat{p}_x$ hely- és impulzusoperátorok kifejezhetők az $\hat{a}$ és $\hat{a}^\dagger$ léptető operátorok segítségével:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \quad (69)$$

és

$$\hat{p}_x = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (70)$$

Definiáljuk a következőképpen az $\hat{N}$ operátort:

$$\hat{N} := \hat{a}^\dagger \hat{a}. \quad (71)$$

Ez az új operátor, mint rövidesen látni fogjuk, egyszerű összefüggésbe hozható a Hamilton-operátorral.

$[\hat{N}, \hat{a}]$ meghatározáshoz a kommutátor egy egyszerű tulajdonságát használjuk ki, mégpedig azt, hogy

$$[AB, C] = ABC - CAB = ABC - ACB + ACB - CAB = A[BC] + [AC]B \quad (72)$$

Ebből, valamint az (68) egyenlőségből $[\hat{N}, \hat{a}]$ és $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger]$ már könnyen meghatározható:

$$[\hat{N}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -\hat{a} \quad (73)$$

és

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = \hat{a}^\dagger. \quad (74)$$

Ezek után a Hamilton-operátort átírhatjuk egy $\hat{N}$ -től függő alakba a (64) egyenlet alapján:

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2). \quad (75)$$

Így $\hat{H}$ sajátértékeinek és sajátvektorainak meghatározása visszavezethető $\hat{N}$ operátor sajátérték problémájára,

$$\hat{H}|\phi\rangle = E_n|\phi\rangle \leftrightarrow \hat{N}|n\rangle = n|n\rangle, \quad (76)$$

ahol $n = \frac{E_n}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$. A (73) és (74) egyenletek átrendezéséből azt kapjuk, hogy

$$\hat{N}\hat{a} = \hat{a}(\hat{N} - 1) \quad (77)$$

$$\hat{N}\hat{a}^* = \hat{a}^*(\hat{N} + 1) \quad (78)$$

Ezek alapján tekintsük $\hat{N}\hat{a}$ operátor sajátérték egyenletét.

$$\hat{N}\hat{a}|n\rangle = \hat{a}(\hat{N} - 1)|n\rangle \quad (79)$$

$$= \hat{a}(n - 1)|n\rangle \quad (80)$$

$$= (n - 1)\hat{a}|n\rangle \quad (81)$$

Az egyenlőségből látszódik, hogy az $\hat{a}|n\rangle$ állapot az $|(n - 1)\rangle$ állapotnak felel meg, tehát egy konstans szorzóban térnek csak el, $\hat{a}|n\rangle = c_-|(n - 1)\rangle$. Határozzuk meg c_- értékét. Először tekintsük $\hat{a}|n\rangle$ skaláris szorzatát önmagával. Ez a következő:

$$||\hat{a}|n\rangle||^2 = \langle \hat{a}|n\rangle, \hat{a}|n\rangle \rangle \quad (82)$$

$$= \langle |n\rangle, \hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle \rangle \quad (83)$$

$$= \langle |n\rangle, \hat{N}|n\rangle \rangle = \langle |n\rangle, n|n\rangle \rangle = n\langle |n\rangle, |n\rangle \rangle = n \quad (84)$$

Az $\langle |n\rangle, |n\rangle \rangle = 1$ egyenlőség azért teljesül, mivel $|n\rangle$ kvantumállapot állapotfüggvénye. Emellett látszódik, hogy n sajátérték nemnegatív szám.

Most nézzük $c_-|n - 1\rangle$ skaláris szorzatát önmagával:

$$||c_-|n - 1\rangle||^2 = |c_-|^2 \langle |n - 1\rangle, |n - 1\rangle \rangle = |c_-|^2. \quad (85)$$

Mivel a két skaláris szorzat megegyezik, ezért $|c_-|^2 = n$, amiből $c_- = \sqrt{n}$. Ebből látszik, hogy $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n - 1\rangle$.

Most tekintsük az $\hat{N}\hat{a}^\dagger$ operátor sajátérték-egyenletét. A fenti számolásokhoz hasonlóan a következő egyenletet kapjuk:

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle = (n + 1)\hat{a}^\dagger|n\rangle. \quad (86)$$

Tehát az $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ állapot, a $|n + 1\rangle$ állapotnak felel meg. $\hat{a}^\dagger|n\rangle = c_+|n + 1\rangle$. A c_+ konstans értékét a c_- -hez hasonlóan számoljuk. $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ önmagával vett skalárszorzata a következő:

$$||\hat{a}^\dagger|n\rangle||^2 = \langle \hat{a}^\dagger|n\rangle, \hat{a}^\dagger|n\rangle \rangle \quad (87)$$

$$= \langle |n\rangle, \hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle \rangle = \langle |n\rangle, (\hat{N} + 1)|n\rangle \rangle = n + 1 \quad (88)$$

Ezután nézzük $c_+|(n + 1)\rangle$ önmagával vett skalárszorzatát:

$$||c_+|n + 1\rangle||^2 = |c_+|^2 \langle |n + 1\rangle, |n + 1\rangle \rangle = |c_+|^2. \quad (89)$$

A két egyenlőségből azt kapjuk, hogy $c_+ = \sqrt{n+1}$, tehát $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$.

Tehát a két léptető operátor a következőképpen hat az $|n\rangle$ állapotra:

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (90)$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (91)$$

Vizsgáljuk meg kicsit részletesebben, hogy mit jelent az, hogy $\hat{a}$ lefelé léptető operátor. Azt szeretnénk belátni, hogy az $|n\rangle$ állapotokra $n \in \mathbf{N}$, nemnegatív egész. Azt, hogy nemnegatív, már beláttuk a (84) egyenlet alapján, tehát $n \geq 0$. Az állítás másik részéhez az kell még belátni, hogy n egész lehet csak. Induljunk ki egy $p \geq 0$ számból és nézzük meg, hogy $\hat{a}$ hogyan hat rá.

$\hat{a}|p\rangle = \sqrt{p}|p-1\rangle \Rightarrow \exists l \in \mathbf{N}, \hat{a}^l|p\rangle = \sqrt{p * (p-1) * \dots * (p-l+1)}|p-l\rangle$ úgy, hogy $p-l \leq 0$. Ha p nem egész, akkor $p-l < 0$, ami azért ellentmondás, mivel $|n\rangle$ állapot sajátértékéről beláttuk korábban, hogy nemnegatív. Ha p egész, úgy az l -edik alkalmazása után $\hat{a}$ -nak p -re, p -t a $|0\rangle$ állapotba viszi. De korábban láttuk, hogy $\hat{a}|0\rangle = 0$, vagyis $|0\rangle$ állapotra akárhányszor alkalmazhatjuk az $\hat{a}$ operátort, az a nullában hagyja. Tehát $p \in \mathbf{N}$, ezzel beláttuk amit akartunk.

Térjünk vissza a(z) $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ sajátérték egyenlet vizsgálatára. $\hat{N}$ definíciója szerint:

$$\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = \hat{a}^\dagger \sqrt{n}|n-1\rangle = \sqrt{n} \hat{a}^\dagger|n-1\rangle = n|n\rangle. \quad (92)$$

Az itteni $n \in \mathbf{N}$, mivel $\hat{a}$ -nak ezek a sajátértékei, tehát $\hat{N}$ -nek is nemnegatív egészek a sajátértékei. Mivel a Hamilton-operátor és $\hat{N}$ sajátérték problémája között egyértelmű megfeleltetés van, a sajátértékek között is van egy kapcsolat, amit már korábban beláttunk. Mégpedig, hogy : $n = \frac{E_n}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \Rightarrow E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Tehát ugyanazt a megoldást kaptuk a sajátértékek meghatározása során, mint a differenciálegyenletes megoldásnál, hogy az energia szintek kvantáltak és a legkisebb energiájú szint nem nulla energiájú, hanem $\frac{\hbar\omega}{2}$ nagyságú.

Legyen $|0\rangle = |\phi_0\rangle$ a korábbi jelölésekkel a legkisebb sajátértékhez tartozó sajátállapot, melyet alapállapotnak nevezünk, amelyre teljesült, hogy $\hat{a}|\phi_0\rangle = 0$. Ezt $\hat{a}$ definíciójába visszahelyettesítve, megkaphatjuk az alapállapot állapotfüggvényét.

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) |\phi_0\rangle = 0 \quad (93)$$

Descartes-koordináta reprezentációt alkalmazva, (5) és (6) alapján

$$\left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x) = 0 \quad (94)$$

Amely elsőrendű differenciálegyenlet megoldása létezik és egyértelmű,

$$\phi_0(x) = C e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}. \quad (95)$$

A következő egyenletnek kell teljesülnie ϕ_0 -ra:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_0^*(x) \phi_0(x) dx = 1. \quad (96)$$

Ebből C értékét kiszámolhatjuk. (96) következőként alakul a $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ egyenlőség ismeretében:

$$C^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} dx = C^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} = 1 \quad (97)$$

Amiből látszódik, hogy a $C = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}$, tehát $\phi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$.

Az alapállapot $|\phi_0\rangle$ ismeretében a többi állapotfüggvényt is meg tudjuk határozni, a(z) $\hat{a}^\dagger$ léptető operátor segítségével:

$$\hat{a}^\dagger|\phi_0\rangle = |\phi_1\rangle \quad (98)$$

$$\hat{a}^\dagger|\phi_1\rangle = (\hat{a}^\dagger)^2|\phi_0\rangle = \sqrt{2}|\phi_2\rangle \quad (99)$$

$$(\hat{a}^\dagger)^n|\phi_0\rangle = \sqrt{n!}|\phi_n\rangle \rightarrow |\phi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|\phi_0\rangle \quad (100)$$

Ezen összefüggésből általánosan felírható az n -edik energiaszinthez tartozó állapotfüggvény a Descartes-féle koordinátarendszerben:

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n \phi_0(x) \quad (101)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}. \quad (102)$$

5. A Morse-oszcillátor

A következőkben egy olyan analitikusan megoldható modellt vizsgálunk, amely a harmonikus lineáris oszcillátorhoz képest pontosabb képet nyújt a kétatomos molekulák kötését jellemző potenciál leírására. Ez az úgynevezett Morse-oszcillátor, amelynek modelljét Philip M. Morse publikálta [12] a kvantummechanika hajnalán. Az egy-dimenziós Morse-oszcillátor esetében a potenciális energia definíciója

$$V(x) = D_0(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}), \quad (103)$$

ahol $x = r - r_0$ az elmozdulást jelzi a minimális energiájú állapothoz képest, míg D_0 és α az adott rendszerre jellemző állandók. D_0 a potenciálgörbe mélységét adja meg: ha $r = r_0$, azaz az $x = 0$ pontban, $V(0) = -D_0$, illetve $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = 0$. Az α állandó a potenciális energia grafikonjának a minimumban lévő görbületét határozza meg. Egy másik jelölés, amelyet gyakran alkalmaznak a modell leírásánál, egy egyszerű behelyettesítést használ ($\xi = 1 - e^{-\alpha x}$), amellyel egy rövidebb alakot kapunk a potenciálra:

$$V(x) = D_0(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}) = D_0(1 - e^{-\alpha x})^2 - D_0 = D_0(\xi^2 - 1). \quad (104)$$

Most írjuk fel az egy-dimenziós Morse-oszcillátorra vonatkozó időtől független Schrödinger-egyenletet:

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + D_0(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x})\right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (105)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2mD_0}{\hbar^2} e^{-2\alpha x} + \frac{4mD_0}{\hbar^2} e^{-\alpha x} + \frac{2mE}{\hbar^2}\right) \psi(x) = 0. \quad (106)$$

Érdeemes bevezetni olyan új jelöléseket, melyekkel könnyebben kezelhető alakot kapunk a feladat megoldásánál. Legyenek ezek az m , α és V_0 állandók helyett

$$\beta^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \sigma = \frac{2\sqrt{2mD_0}}{\hbar\alpha}, \quad y = \sigma e^{-\alpha x}. \quad (107)$$

Ekkor a (106) egyenlet alakja a következő:

$$\left(y^2 \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} + \frac{\sigma y}{2} - \frac{y^2}{4} - \frac{\beta^2}{\alpha^2}\right) \psi(y) = 0. \quad (108)$$

A megoldás kereséséhez vezessük be a Laguerre-polinomokat, melyek segítségével a megoldás majd egy egyszerűbb alakban lesz felírható:

$$L_n^\lambda(x) = \frac{e^x x^{-\lambda}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} x^{\lambda+n} e^{-x} = \sum_{i=0}^n (-1)^i \binom{n+\lambda}{n-i} \frac{x^i}{i!} \quad (109)$$

ahol $n \in \mathbf{N}$, $\lambda \in \mathbf{R}$ és $\binom{n+\lambda}{n-i}$ az általánosított binomiális együttható.

A (106) egyenlet megoldásához a Laplace-transzformációt használjuk fel, amit a következőkben ismertetek röviden.

5.1. Definíció (Laplace-transzformáció). Legyen $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ függvény, amely $\forall t \geq 0$ -ra értelmezve van. Az f függvény Laplace-transzformáltja, amelynek jelölése $\mathcal{L}\{f(t)\}(s) = F(s)$, a következő:

$$\mathcal{L}\{f(t)\}(s) = F(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt \quad (110)$$

Azt mondjuk, hogy az f függvény Laplace-transzformáltja létezik, ha az integrál konvergál valamely s komplex számra.

Könnyen látszik, hogy a Laplace-transzformáció lineáris, tehát $\forall \lambda, \mu \in \mathbb{R}$ és $f, g : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ -re, amelyekre a Laplace-transzformált létezik, $\mathcal{L}\{\lambda f(t) + \mu g(t)\}(s) = \lambda \mathcal{L}\{f(t)\}(s) + \mu \mathcal{L}\{g(t)\}(s)$ teljesül.

Tétel (Laplace-transzformált létezése): Ha f szakaszonként folytonos $[0, \infty)$ intervallumon és $\exists M > 0$, illetve s_0 valós számok, hogy $|f(t)| \leq M e^{s_0 t}$, $t > t_0$, (tehát f exponenciálisan korlátos s_0 renddel, akkor a

Laplace-transzformált létezik $\mathcal{R}e(s) > s_0$ s -ekre és abszolút konvergens.

Bizonyítás: A két feltétel a következőt jelenti:

$$|f(t)| \leq M e^{s_0 t}, t > t_0 \quad (111)$$

$$|f(t)| \leq K, t \in [0, t_0] \quad (112)$$

A második egyenlőtlenség abból következik, hogy f szakaszosan folytonos, tehát a jobb és bal oldali határértékei minden pontban végesek, ezért korlátos. A $[0, t_0]$ intervallumon $e^{s_0 t}$ -nak létezik legkisebb felső korlátja, így egy megfelelően nagy L -et választva $f(t)$ az egész pozitív félegyenesen exponenciálisan korlátos: $|f(t)| \leq L e^{s_0 t}, t > 0$.

A megismert definíció alapján becsüljük felülről a Laplace-transzformáltat:

$$\int_0^x |e^{-st} f(t)| dt \leq M \int_0^x e^{-(\nu-s_0)t} dt = \quad (113)$$

$$= M \frac{e^{-(\nu-s_0)t}}{-(\nu-s_0)} \Big|_0^x = \quad (114)$$

$$= M \frac{1}{\nu-s_0} (1 - e^{-(\nu-s_0)x}) \quad (115)$$

ahol $\mathcal{R}e(s) = \nu > s_0$ és x -el végtelenhez tartva kapjuk, hogy

$$\int_0^\infty |e^{-st} f(t)| dt \leq \frac{M}{\nu - s_0} \quad (116)$$

Tehát az integrál abszolút konvergens, és ezzel a tétel állítását beláttuk.

A következőkben a Laplace-transzformáció néhány tulajdonságát fogjuk felhasználni, amelyek bizonyítására most nem térek ki, de könnyen ellenőrizhetők:

$$\mathcal{L}\{f'(t)\}(s) = sF(s) - f(0) \quad (117)$$

$$\mathcal{L}\{tf(t)\}(s) = -F'(s) \quad (118)$$

$$= \mathcal{L}\{tf''(t)\}(s) = -s^2 F'(s) - 2sF(s) + f(0) \quad (119)$$

Állítás: A Morse-oszcillátor Schrödinger-egyenletének (106) egy megoldása a következő kifejezés:

$$\psi_n^\sigma(y) = N_n^\sigma y^{M_n} e^{-\frac{y}{2}} L_n^{2M_n}(y) \quad (120)$$

ahol $N_n^\sigma = \sqrt{2\alpha (\sigma/2 - n - \frac{1}{2}) \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(\sigma-n)}}$ a normalizációs állandó, $M_n = \sigma/2 - (n + \frac{1}{2}) = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar\alpha} - (n + \frac{1}{2}) = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar\alpha} \sqrt{E_n}$. ($\Gamma(x)$ a Gamma függvény).

Bizonyítás:

Vegyük a $\psi(y) = y^A f(y)$ alakot. Ekkor a (108) egyenlet alakja

$$\left(y^2 \frac{d^2}{dy^2} + (2A+1)y \frac{d}{dy} - \frac{y^2}{4} + \frac{\sigma}{2}y + A^2 - \frac{\beta^2}{\alpha^2} \right) f(y) = 0. \quad (121)$$

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor $A^2 - \frac{\beta^2}{\alpha^2} = 0$. $A = \frac{\beta}{\alpha}$ eset kvantummechanikai okokból nem jó most nekünk, mert $\psi(y)$ nem lenne reguláris. Ezért csak az $A = -\frac{\beta}{\alpha}$ eset érdekes számunkra:

$$\left(y \frac{d^2}{dy^2} - (2\beta/\alpha - 1) \frac{d}{dy} - \frac{y}{4} + \frac{\sigma}{2} \right) f(y) = 0 \quad (122)$$

Tegyük fel, hogy $f(y)$ szakaszosan folytonos és exponenciálisan korlátos, tehát a Laplace-transzformáció alkalmazható rá. Ekkor a következőt kapjuk:

$$\left(s^2 - \frac{1}{4}\right) F'(s) + \left((2\beta/\alpha + 1)s - \frac{\sigma}{2}\right) F(s) = 0. \quad (123)$$

A (123) egyenlet már egy elsőrendű szeparábilis differenciálegyenlet, melynek megoldása:

$$F(s) = B \left(s + \frac{1}{2}\right)^{-(2\beta/\alpha+1)} \left(1 - \frac{1}{s + \frac{1}{2}}\right)^{\sigma-(2\beta/\alpha+1)} \quad (124)$$

ahol B egy állandó. Mivel a kvantummechanikai állapotfüggvények egyértékűek kell legyenek, valamint $\left(1 - \frac{1}{s + \frac{1}{2}}\right)^{\sigma-(2\beta/\alpha+1)}$ többértékű függvény, ezért a $\sigma - (2\beta/\alpha + 1) = 2n$, $n \in \mathbb{N}_0$ feltételnek teljesülnie kell. A (124) formula az előző feltétel miatt sorba fejthető:

$$F(s) = C \sum_{j=0}^n \frac{(-1)^j n! (s + 1/2)^{-(2\beta/\alpha+j+1)}}{(n-j)! j!} \quad (125)$$

ahol C egy állandó. Az $F(s)$ -re alkalmazva az inverz Laplace-transzformációt a következő sort kapjuk $f(y)$ -ra:

$$f(y) = N y^{2\beta/\alpha} e^{-y} \sum_{j=0}^n \frac{(-1)^j n! \Gamma(2\beta/\alpha + 1)}{(n-j)! j! \Gamma(2\beta/\alpha + j + 1)} y^j \quad (126)$$

ahol N egy konstans. A sort a Laguerre-polinommal könnyen kifejezhetjük és a $\psi(y) = y^A f(y)$ képletbe visszahelyettesíthetünk, ahol most $A = -\beta/\alpha$:

$$\psi(y) = N_n y^{\frac{\sigma}{2} - (n + \frac{1}{2})} e^{-y/2} L_n^{\sigma-2n-1}(y) \quad (127)$$

ahol N_n az n kvantumszámtól függő állandó, amit az állapotfüggvény 1-re történő normalizálásával kapunk meg:

$$N_n = \left(\frac{\alpha n! (\sigma - 2n - 1)}{\Gamma(\sigma - n)} \right)^{1/2}. \quad (128)$$

Az E_n sajátérték a β^2, σ összefüggéséből számolható ki:

$$E_n = -\alpha^2 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\sqrt{2mD_0}}{\alpha \hbar} - (n + 1/2) \right)^2 \quad (129)$$

Ezzel beláttuk, hogy $\psi_n^\sigma(y)$ valóban megoldása a Schrödinger egyenletnek, $N_n^\sigma = N_n$ és $M_n = \sigma/2 - n - 1/2$ állandókkal. A negatív energiaérték azt jelenti, hogy a részecske kötött állapotban van. Emellett az is látszódik, hogy ahhoz, hogy a kvantummechanika számára értelmezhető négyzetesen integrálható hullámfüggvényt kapjunk, $n < \frac{\sigma-1}{2}$ kell teljesülnön, tehát véges számú energiaértéket vehet fel a rendszerben lévő részecske, pontosan $\lfloor \frac{\sigma-1}{2} \rfloor + 1$ -et.

6. Kvantumgráfok

A hagyományos, számos tankönyvben, monográfiában és enciklopédiában [4, 10, 13, 14], valamint a 2. fejezetekben leírt, a kvantummechanikai tárgyalást megalapozó fejezethez hasonlóan a kvantumgráfok [15] tárgyalása esetében is először a fogalmak áttekintésére és definiálására kerül sor. Ezt követi néhány részletesebben kidolgozott alkalmazás, többek között a szekuláris determináns fogalmának bevezetésével [16].

6.1. Alapfogalmak

6.1. Definíció (Gráf). Legyenek V és E halmazok, ekkor a $G = (V, E)$ párt gráfnak nevezzük. $V = \{v_i : i \in I\}$ elemeit a gráf csúcsainak nevezzük, $E = \{v_i v_j : i, j \in I\}$ elemeit, a csúcspárokat pedig éleknek. Az n csúcsú és m élű gráf esetében $|V(G)| = n$ és $|E(G)| = m$.

A következőkben olyan G gráfokkal fogunk foglalkozni, melyekre teljesül, hogy nincsenek többszörös élei (két csúcs között legfeljebb egy él fut), nincsen hurokél a gráfban ($\nexists i \in I$, hogy $v_i v_i \in E$), és G irányítatlan gráf (E elemei rendezetlen párok, irányítatlan élek).

Üres gráfnak nevezzük G -t, ha $E(G) = \emptyset$, tehát egyetlen él sem fut a csúcspárok között. Teljes gráfnak nevezzük G -t, ha $\forall i, j \in I$ esetén $(v_i, v_j) \in E$ ($i \neq j$). A teljes gráf jelölése: K_n . G gráf komplementere $\overline{G}$, ha a csúcshalmazuk megegyezik ($V(G) = V(\overline{G})$) és az élhalmazokra a következők teljesülnek: $E(G) \cap E(\overline{G}) = \emptyset$, $E(G) \cup E(\overline{G}) = E(K_n)$.

6.2. Definíció (Élsúlyozott gráf). A $\Gamma = (V, E, c)$ hármast élsúlyozott gráfnak nevezzük, ha $G = (V, E)$ gráfhoz rendelünk egy $c : V \times V \rightarrow \mathbf{R}$ súlyfüggvényt, ami G gráf éleihez egy valós számot rendel.

6.3. Definíció (Gráf szomszédsági mátrixa). Egy n csúcsú G gráf szomszédsági (incidencia) mátrixa az $\mathcal{A}(G) \in \mathbf{R}^{n \times n}$ négyzetes mátrix, ha $(\mathcal{A}(G))_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{ha } (v_i, v_j) \in E(G) \\ 0, & \text{ha } (v_i, v_j) \notin E(G). \end{cases}$

Könnyen belátható, hogy irányítatlan gráfoknál $\mathcal{A}(G)$ szimmetrikus, azaz $\mathcal{A}(G) = \mathcal{A}^T(G)$. Továbbá, minthogy nincs hurokél, így a főátlóbeli elemek nullák, azaz $\forall i, 1 \leq i \leq n, a_{ii} = 0$.

6.4. Definíció (Gráf karakterisztikus polinomja). Egy G gráf karakterisztikus polinomján a hozzá tartozó $\mathcal{A}(G)$ incidencia mátrix karakterisztikus polinomját értjük, $K(G, x) = \det(\mathbf{I}x - \mathcal{A})$.

Az algebra alaptétele alapján az n csúcsú G gráf n -edfokú karakterisztikus polinomja átírható szorzat alakba, $K(G, x) = \prod_{i=1}^n (x - \lambda_i)$, ahol λ_i -k a komplex gyökei a karakterisztikus polinomnak, vagyis $\mathcal{A}(G)$ sajátértékei. Mivel az $\mathcal{A}(G)$ mátrix szimmetrikus, ezért sajátértékei valós számok.

6.5. Definíció (Mátrix hasonlóság). $\mathcal{A}, \mathcal{B} \in \mathbf{R}^{n \times n}$ mátrixok hasonlóak, ha $\exists \mathcal{P}$ invertálható mátrix, amire teljesül, hogy $\mathcal{A} = \mathcal{P}^{-1} \mathcal{B} \mathcal{P}$. Jelölés: $\mathcal{A} \sim \mathcal{B}$.

Ez a fajta összefüggés egy ekvivalenciarelációt alkot. Az azonos ekvivalencia osztályba tartozó mátrixok sajátértékei megegyeznek.

Tétel: Legyen G egyszerű gráf, melynek n csúcsa és m éle van. Legyen $\mathcal{A}(G)$ az incidencia mátrixa, amelynek valós sajátértékei $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ és n -ed rendű karakterisztikus polinomja a következő alakú: $K(G, x) = x^n - \sigma_1 x^{n-1} + \sigma_2 x^{n-2} - \dots + (-1)^n \sigma_n = \prod_{i=1}^n (x - \lambda_i)$. Ekkor a következő állítások teljesülnek:

1. $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n = 0$
2. $\text{tr}(\mathcal{A}^2(G)) = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = 2m$
3. $\sigma_1 = 0$ és $\sigma_2 = \sum_{1 \leq i < j \leq n} \lambda_i \lambda_j = -m$

Egy mátrix *nyomán*, melynek jelölése $\text{tr}(\mathbf{A})$, a főátlóbeli elemek összegét értjük.

Bizonyítás: 1. Tudjuk, hogy két hasonló mátrix sajátértékei megegyeznek. A másik állítás, amit még felhasználunk a bizonyításban, hogy tetszőleges azonos nagyságú négyzetes mátrixokra igaz, hogy $\text{tr}(\mathbf{AB}) =$

$\text{tr}(\mathbf{BA})$. Ez könnyen látszik, mivel $\text{tr}(\mathbf{AB}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} b_{ji} = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n b_{ji} a_{ij} = \text{tr}(\mathbf{BA})$. Emellett azt is tudjuk, hogy $\mathcal{A}(G)$ átlós elemei mind nullák, tehát:

$$0 = \text{tr}(\mathcal{A}) \quad (130)$$

$$= \text{tr}(\mathcal{P}^{-1} \mathcal{BP}) \quad (131)$$

$$= \text{tr}(\mathcal{BP} \mathcal{P}^{-1}) \quad (132)$$

$$= \text{tr}(\mathcal{B}) \quad (133)$$

$$= \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n \quad (134)$$

Ezzel az első állítást beláttuk.

2. $\mathcal{A}^2(G)$ sajátértékei $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_n^2$, tehát az $\mathcal{A}^2$ mátrix hasonló a $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_n^2$ főátlójú mátrixhoz. Mivel két hasonló mátrix nyoma megegyezik, ezért $\text{tr}(\mathcal{A}^2(G)) = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2$. Az $\mathcal{A}^2$ mátrixban az i -edik főátlóelem pontosan a v_i csúcs fokszámát adja meg, amint az könnyen belátható. Legyen b_{ii} a(z) $\mathcal{A}^2$ főátlóelemei.

Ekkor $b_{ii} = \sum_{j=1}^n a_{ij} a_{ji}$, ahol definíció alapján $a_{ij} = a_{ji} = \begin{cases} 1, & \text{ha } (v_i, v_j) \in E(G) \\ 0, & \text{ha } (v_i, v_j) \notin E(G). \end{cases}$ Tehát adjuk össze az

1-eket, ha $(v_i, v_j) \in E(G)$, ez pedig pont az i -edik csúcs fokszáma. A fokszámok összege pontosan kétszerese az élek számának, tehát $\text{tr}(\mathcal{A}^2) = 2m$ valóban teljesül.

3. Ha a karakterisztikus polinom szorzat alakját nézzük, akkor onnan úgy kapjuk meg σ_1 -t, hogy mindegyik tényezőből csak egyszer veszünk egy λ -t, a többi x -es tag, és ezeket szummázuk. Tehát $\sigma_1 = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n = 0$. Az állítás második felét is hasonlóan látjuk be, a karakterisztikus polinom szorzat alakját kibontva azt kapjuk, ami az állításban szerepel, tehát $\sigma_2 = \sum_{1 \leq i < j \leq n} \lambda_i \lambda_j$. Felhasználjuk azt az

összefüggést, hogy $\sigma_2 = \sum_{i \leq j} \begin{vmatrix} a_{ii} & a_{ij} \\ a_{ji} & a_{jj} \end{vmatrix}$. Ez a determináns Leibniz-formulájából triviálisan következik. Az $\mathcal{A}$ mátrixban az átló felett és alatt is pontosan m darab 1-es elem van, a többi nulla. Tehát m -szer lesz a másodrendű átlós minor nem nulla. Ekkor $\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = -1$. Tehát $\sigma_2 = -m$. Ezzel a harmadik állítást is beláttuk.

6.6. Definíció (Metrikus gráf). Tekintsük a $\Gamma(V, E, c)$ élsúlyozott gráfot. Tetszőleges $(v_i, v_j) = e_{ij} \in E(\Gamma)$ élre legyen $c(e_{ij}) = L_{e_{ij}}$. Ekkor a $\Pi(V, E, f)$ metrikus gráfon az e_{ij} él a $[0, L_{e_{ij}}]$ intervallummal egyezzen meg. Ekkor az f függvény amely a gráfhoz van rendelve, azon függvények halmaza, amelyek az egyes éleken értelmezett valós függvények. $f_{e_{ij}} : [0, L_{ij}] \rightarrow \mathbb{R}, \forall e_{ij} \in E$.

Tekintsünk egy metrikus gráfot, Π -t. Ekkor a következőket várjuk el, hogy f -re teljesüljön :

$$-\frac{d^2 f}{dx^2} + V(x)f(x) = \lambda f(x), \quad (135)$$

amely jelölés azt jelenti, hogy $\forall f_{e_{ij}} \in f$ -re teljesül az (135) egyenlőség. Ez a megoldandó Schrödinger-egyenlet az általános esetben. Továbbá az alábbi, a csúcsokra vonatkozó, ún. Neumann-feltételeknek (hívják ezeket „természetes”, Kirchhoff, Kirchhoff–Neumann feltételeknek is) is teljesülnie kell, azaz $f(x)$ legyen folytonos és

$$\sum \frac{df}{dx}(v) = 0. \quad (136)$$

A folytonosság azt jelenti, hogy egy csúcsot nézve az összes abba futó élhez a metrika függvény az adott csúcsnál ugyanazt az értéket veszi fel. Az (136) egyenletben, melyet szokás árammegmaradási feltételnek is hívni, az összegzést az adott csúcsba futó összes élre kell elvégezni, a differenciálást pedig egyazon irányban kell érteni. A pozitív irány a csúcsból az él felé indul. $V(x)$ a potenciál függvény.

6.7. Definíció (Kvantum gráf). Az olyan metrikus gráfokat, amelyekre (135) és (136) teljesül, kvantum-gráfoknak hívjuk.

Legyen $L_2(\Gamma)$ azon Γ kvantumgráfok halmaza, amelyek mérhetőek és négyzetesen integrálhatóak a gráf mindegyik élén, tehát

$$\|f\|_{L_2(\Gamma)}^2 = \sum_{e \in E} \|f\|_{L_2(e)}^2 < \infty. \quad (137)$$

Ez azt jelenti, hogy $L_2(\Gamma)$ az $L_2(e)$ terek direktösszege.

A Szoboljev terét a kvantumgráfoknak, $H^1(\Gamma)$, következőképp definiáljuk:

$$H^1(\Gamma) := \{f \in C(\Gamma), f_e \in H^1(e), \forall e \in E(\Gamma) \text{ és } \sum_{e \in E} \|f\|_{H^1(e)}^2 < \infty\}. \quad (138)$$

Lemma (f(0) felső becslés):

Legyen $f \in H^1[0, a]$. Ekkor a következő teljesül:

$$|f(0)|^2 \leq \frac{2}{l} \|f\|_{L_2[0, a]}^2 + l \|f'\|_{L_2[0, a]}^2 \quad (139)$$

minden $0 < l \leq a$ -ra.

Bizonyítás:

A H^1 folytonossága miatt elegendő az egyszeresen deriválható függvényekre bebizonyítani az állítást. Ezekre a következő teljesül:

$$f(0) = f(x) - \int_0^x f'(t) dt, \quad x \in [0, l] \quad (140)$$

Az integrál a Cauchy-Schwarz egyenlőtlenséggel felülről becsülhetjük:

$$|\int_0^x f'(t) dt|^2 \leq \|f'\|_{L_2[0, a]}^2 \|\mathbb{1}_{[0, x]}\|_{L_2[0, a]}^2 = x \|f'\|_{L_2[0, a]}^2 \quad (141)$$

Hasonlóan következik, hogy

$$\|\int_0^x f'(t) dt\|_{L_2[0, a]}^2 \leq \|f'\|_{L_2[0, a]}^2 \int_0^l x dx = \frac{l^2}{2} \|f'\|_{L_2[0, a]}^2 \quad (142)$$

Vegyük az (140) egyenlet mindkét oldalán az $L_2[0, l]$ normát.

$$\|f(0)\|_{L_2[0, l]}^2 = \int_0^l |f^2(0)| dx = |f^2(0)| l = \|f(x) - \int_0^x f'(t) dt\|_{L_2[0, l]}^2 \leq \quad (143)$$

$$\leq \|2f^2(x) + 2(\int_0^x f'(t) dt)^2\|_{L_2[0, l]} \leq 2\|f\|_{L_2[0, l]}^2 + 2\|\int_0^x f'(t) dt\|_{L_2[0, l]}^2 = \quad (144)$$

$$= 2\|f\|_{L_2[0, a]}^2 + l^2 \|f'\|_{L_2[0, a]}^2 \quad (145)$$

ahol felhasználtuk a háromszög-egyenlőtlenséget és az $(a - b)^2 \leq 2a^2 + 2b^2$ egyenlőtlenséget. (145)-ből már következik az állításunk.

A következőkben nézzünk pár egyszerűbb példát a kvantumgráfokra.

1. példa (legegyszerűbb kvantumgráf)

Dobozba zárt részecske (két csúcs, egy (véges hosszú) él, nincs potenciál). Tehát ez csupán egy $[0, L]$ intervallum, ahol L véges. Mivel egy él van ebben a gráfban, a folytonosság triviálisan teljesül. Az árammegmaradási feltétel pedig a következőket jelenti itt: A 0 csúcsból indulva, először nézzük itt a deriváltat:

$$f'(0) = 0, \quad (146)$$

az L csúcsnál pedig

$$-f'(L) = 0. \quad (147)$$

A negatív előjel azért jelent meg, mert az élből mentünk a csúcsba az adott irányítást nézve. A modellben vegyük $V(x)$ -t konstans nullának, így tekintsük $a(z)$ (135) sajátérték egyenletet, ami a következő egyszerű alakot veszi fel:

$$-f''(x) = \lambda f(x) \quad (148)$$

Ennek általános megoldása: $f(x) = C_1 \cos(kx) + C_2 \sin(kx)$, C_1, C_2 konstansokkal és $\lambda = k^2$ jelöléssel, ahol $\lambda > 0$. Az első árammegmaradási feltételből azt kapjuk, hogy $C_2 = 0$, a másodiktól pedig:

$$C_1 k \sin(kL) = 0, \quad (149)$$

amiből ha a triviális $C_1 = 0 \rightarrow f \equiv 0$ megoldást nem tekintjük, akkor $k = \frac{n\pi}{L}, n \in \{1, 2, \dots\}$ megoldást kapjuk meg. Ebből $f(x) = \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ tetszőleges n természetes számra, $f(x)$ kielégíti a feltételeket és megoldása lesz a Schrödinger-egyenletnek, $\lambda = k^2 = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$ sajátértékekkel. Könnyen belátható, hogy $\lambda < 0$ esetén csak a triviális $f \equiv 0$ megoldást kapjuk meg.

2. példa (két intervallum összeillesztése)

Tekintsük a $[0, L_1]$ és $[L_1, L_1 + L_2]$ intervallumokat, ez egy három csúcsú és két élű összetett gráfnak felel meg. Legyen f_1 az első intervallumon értelmezett függvény, f_2 pedig a második intervallumé. A folytonossági feltétel a két fokszerű csúcsnál érdekes, ahol a két intervallum összeilleszkedik, ami a következőt jelenti:

$$f_1(L_1) = f_2(L_1). \quad (150)$$

Az árammegmaradási feltétel egy plusz feltétellel bővül ki az első példához képest:

$$f_1'(0) = 0 \quad (151)$$

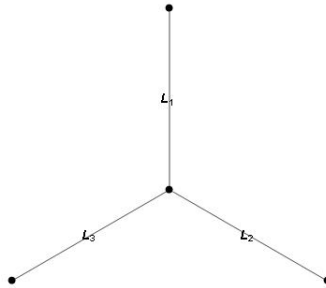
$$-f_1'(L_1) + f_2'(L_1) = 0 \quad (152)$$

$$-f_2'(L_2) = 0 \quad (153)$$

Ez a három feltétel $a(z)$ (135) egyenlet (ami egy lineáris, másodrendű, közönséges differenciálegyenlet) f_2 -re vonatkozó megoldását egyértelműen meghatározza, ami megegyezik az első példa megoldásával. Tehát a középső csúcsot el is hanyagolhatjuk úgy, hogy a két eredeti intervallum helyett egy hosszabb, $[0, L_1 + L_2]$ intervallumot kapjunk. Hangsúlyozandó, hogy a két megoldás meg fog egyezni. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a két fokszerű csúcsokat elhanyagolhatjuk, és a megoldás nem fog változni.

3. példa (csillag)

Tekintsük azt a kvantumgráfot, mely egy három fokszerű középponttal rendelkező csillaggráf, ahogyan a lenti ábrán látszódik.



1. ábra. 3 élű csillaggráf

Az intervallumokat a külső pontoktól indítjuk és f_1, f_2, f_3 a(z) $[0, L_1], [0, L_2], [0, L_3]$ intervallumokhoz rendelt függvények. Ekkor a gráfon értelmezett f függvényre vonatkozó feltételek a következők jelentik:

$$f_1(L_1) = f_2(L_2) = f_3(L_3) \quad (154)$$

$$f'_1(0) = f'_2(0) = f'_3(0) = 0 \quad (155)$$

$$-f'_1(L_1) - f'_2(L_2) - f'_3(L_3) = 0 \quad (156)$$

$$-f''_1(x) = \lambda f_1(x), \quad -f''_2(x) = \lambda f_2(x), \quad -f''_3(x) = \lambda f_3(x) \quad (157)$$

A második peremfeltételből és az utolsó sor differenciálegyenleteiből a következő megoldásokat kapjuk:

$$f_1(x) = A_1 \cos(kx), \quad f_2(x) = A_2 \cos(kx), \quad \text{és} \quad f_3(x) = A_3 \cos(kx), \quad (158)$$

ahol $k^2 = \lambda$. A másik két feltétel pedig így alakul, egy $(-k)$ -val való leosztás után:

$$A_1 \sin(kL_1) + A_2 \sin(kL_2) + A_3 \sin(kL_3) = 0 \quad (159)$$

$$A_1 \cos(kL_1) = A_2 \cos(kL_2) = A_3 \cos(kL_3) \quad (160)$$

Az f konstans nulla megoldás gyakorlati szempontból nem érdekes, úgyhogy feltehetjük, hogy $A_1, A_2, A_3 \neq 0$. Ha a második egyenletben a tagok nem nullák, akkor az első egyenletet leoszthatjuk a másodikkal, ami a következő formulát adja:

$$\tan(kL_1) + \tan(kL_2) + \tan(kL_3) = 0 \quad (161)$$

Ebből a $\lambda = k^2$ sajátérték csak akkor fejezhető ki expliciten, ha $L_1 = L_2 = L_3 = L$. Ekkor a megoldás:

$$\tan(kL) = 0 \Rightarrow k = \frac{m\pi}{L}, m \in \mathbf{Z}. \quad (162)$$

Tehát a sajátértékek a következők: $\lambda = \left(\frac{m\pi}{L}\right)^2, m \in \mathbf{N}$.

A (161) egyenlet egy másik alakja :

$$\sin(kL_1) \cos(kL_2) \cos(kL_3) + \sin(kL_2) \cos(kL_1) \cos(kL_3) + \sin(kL_3) \cos(kL_2) \cos(kL_1) = 0. \quad (163)$$

Egy másik lehetséges feltétel a Neumann-feltételek mellett a Dirichlet-feltétel, ami azt mondja ki, hogy egy tetszőleges v csúcsnál teljesül a következő: $f_e(v) = 0$, ahol e a v csúcsba futó él. Általában az egy fokszerű csúcsokra kötjük ki ezt a feltételt. Következzen két egyszerű példa olyan kvantumgráfokra ahol a Dirichlet-feltételt teljesül az egy fokszerű csúcsokon.

1. példa (intervallum):

Vegyünk a véges hosszú $[0, L]$ intervallumot, amelynek mind a két végpontján teljesül a Dirichlet-feltétel, azaz $f(0) = f(L) = 0$. A Schrödinger-egyenlet megoldása ekkor $f(x) = c_1 \sin(kx) + c_2 \cos(kx)$. A nullában vett Dirichlet-feltételből az következik, hogy $c_2 = 0$. Mivel nem érdekel minket a konstans nulla megoldás, így $c_1 \neq 0$ miatt $\sin(kL) = 0$. Tehát az egy intervallumnak megfelelő kvantumgráfnak, amelynek végpontjain teljesül a Dirichlet-feltétel $k = \frac{n\pi}{L}, n \in \mathbf{Z} \Rightarrow \lambda_n = \frac{(n\pi)^2}{L^2}, n \in \mathbf{N}$ sajátértékei lesznek, $f_n(x) = \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ sajátfüggvényekkel.

2. példa (N élű csillag):

Vizsgáljuk az $N+1$ csúcsú gráfot amelynek N darab csúcsa 1 fokszerű, az egyik csúcsa pedig N fokszerű. A végpontokból irányítva a metrikus gráfot az N fokszerű csúcs felé, olyan kvantumgráfot kapunk, ami N darab megfelel annak, hogy N darab intervallumot egy közös pontból indítottunk ki úgy, hogy a közös pont az intervallumok kezdőpontjai. Ekkor ha elvárjuk, hogy az intervallumok kezdőpontjain a Dirichlet-feltételt teljesüljön, akkor az éleken a következő függvények lesznek: $f_i(x) = c_i \sin(kx), i \in \{1, 2, \dots, n\}$, adott c_i konstansokkal.

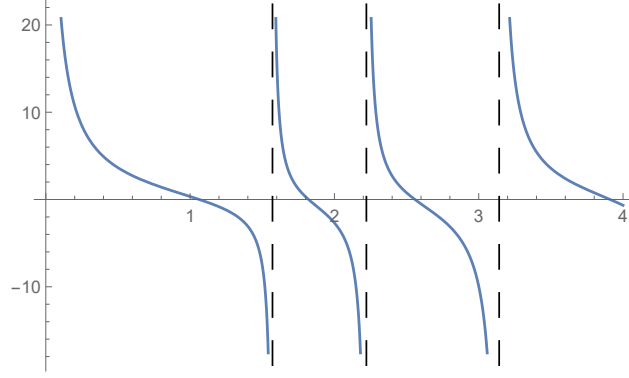
A központi csúcsnál pedig a következő feltételek teljesülnek:

$$c_1 \sin(kL_1) = c_2 \sin(kL_2) = \dots = c_n \sin(kL_n) \quad (164)$$

$$c_1 \cos(kL_1) + c_2 \cos(kL_2) + \dots + c_n \cos(kL_n) \quad (165)$$

Az első sorral leoszthatjuk a másodikat, amennyiben a szinuszok nem nullák. Ekkor egy egyszerűbb alakot kapunk:

$$g(k) = \cot(kL_1) + \cot(kL_2) + \dots + \cot(kL_n) = 0 \quad (166)$$



2. ábra. A (166) egyenlőség baloldala ábrázolva egy három élű csillaggráfon, ahol az intervallumok hossza $1, \sqrt{2}$ és 2 , így a függőleges aszimptoták amelyek az ábrán látszódnak, $x = 0, \pi, \frac{\pi}{\sqrt{2}}, \frac{\pi}{2}$ görbék lesznek.

Ez a formula eléggé hasonló (161)-hez, amely esetben a Dirichlet-feltételt nem kötöttük ki a kezdőpontokon. A (166) egyenlőségnél a bal oldal deriváltja a következő lesz:

$$\sum_{i=1}^n \frac{-1}{\sin^2(kL_i)} \quad (167)$$

Tehát a bal oldal deriváltja (166)-nél negatív szám lesz $k \in \{\frac{n\pi}{L_i}\}, n \in \mathbf{Z}$, pólusok kivételével. Ez azt jelenti, hogy két pólus között, mivel szigorúan monoton csökkenő $g(k)$ és balról tartva a pólusoknál $g(k)$ mínusz végtelenhez tart, jobbról pedig végtelenhez tart, ezért a két szomszédos pólus között pontosan egy megoldása van (166)-nak. A pólusok pontosan a négyzetgyökei lesznek az egy darab intervallumnál kapott sajátértékeknek. Dirichlet-feltétellel ellátott N darab intervallum csoportját úgy is megkaphatjuk, hogy egy N élű csillag gráfban, ahol csak a Neumann-feltételek teljesülnek, a központi csúcsnál a Neumann-feltétel helyett a Dirichlet-feltételt használjuk.

Lemma (a Neumann–Dirichlet-feltételek összekapcsolása):

Legyen Γ_0 egy olyan kvantumgráf, amelynek csúcsain a Neumann-feltételek teljesülnek és Γ_∞ -t úgy kapjuk, hogy egy v csúcsban a Γ_0 gráfnak, a Neumann-feltételt egy Dirichlet-feltételre cseréljük. Ekkor a következő teljesül a sajátértékekre, ha feltesszük, hogy $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_k$:

$$\lambda_n(\Gamma_0) \leq \lambda_n(\Gamma_\infty) \leq \lambda_{n+1}(\Gamma_0) \quad (168)$$

Ezt nem bizonyítjuk itt, csak felhasználjuk a Weyl-törvény bizonyítására.

Tétel (Weyl-törvény):

Legyen Γ egy kvantumgráf, melynek csúcsain vagy a Neumann-, vagy a Dirichlet-feltétel teljesül. Jelölje $N_\Gamma(k)$ a Γ gráf sajátértékeinek számát, amelyek kisebbek mint k^2 . Ez véges, mivel a kvantumgráf sajátértékeinek halmaza alul korlátos és diszkrét. Ekkor a következő teljesül:

$$N_\Gamma(k) = \frac{\mathcal{L}}{\pi} k + O(1) \quad (169)$$

ahol $\mathcal{L} = L_1 + L_2 + \dots + L_{|E|}$.

Bizonyítás:

Tudjuk, hogy azon kvantumgráf, amely egy intervallumból áll, és amelynek végpontjain a Dirichlet-feltétellel teljesül, a sajátértékei $(\frac{n\pi}{L})^2, n \in \mathbf{N}$, emiatt $N_L(k)$ kifejezhető a következő alakban:

$$N_L(k) = \left\lfloor \frac{kL}{\pi} \right\rfloor \Rightarrow \frac{kL}{\pi} - 1 \leq N_L(k) \leq \frac{kL}{\pi} \quad (170)$$

A (168) lemmában használt jelölésekkel az egyenlőtlenséget felhasználva a következőt kapjuk:

$$N_{\Gamma_\infty}(k) \leq N_{\Gamma_0}(k) \leq N_{\Gamma_\infty}(k) + 1. \quad (171)$$

Egy tetszőleges Γ gráfból kiindulva az összes csúcsnál (ezek száma $|V|$) a Neumann-feltételt Dirichlet-re váltva, valamint (171)-et $|V|$ -szer alkalmazva a következő alakot kapjuk:

$$N_{\Gamma_D}(k) \leq N_\Gamma(k) \leq N_{\Gamma_D}(k) + |V|, \quad (172)$$

ahol Γ_D olyan kvantumgráf, amelynek minden csúcsán a Dirichlet-feltétel teljesül. Ez egy olyan gráf, ami független intervallumokból áll, így Γ_D sajátértékei az intervallumok sajátértékeinek uniója. $|E|$ -szer alkalmazva a(z) (170) egyenlőtlenséget, mivel minden élre teljesül (170), ezért $N_{\Gamma_D}(k)$ -re egy alsó- és felső becslést kapunk:

$$\frac{\mathcal{L}}{\pi}k - |E| = \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_{|E|}}{\pi}k - |E| \leq N_{\Gamma_D}(k) \leq \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_{|E|}}{\pi}k \leq \frac{\mathcal{L}}{\pi}k \quad (173)$$

A (172) és (173) egyenlőtlenségekből már egyszerűen kijön a bizonyítandó állítás:

$$\frac{\mathcal{L}}{\pi}k - |E| \leq N_{\Gamma_D}(k) \leq N_\Gamma(k) \leq N_{\Gamma_D}(k) + |V| \leq \frac{\mathcal{L}}{\pi}k + |V| \quad (174)$$

A következőkben a kvantumgráfok sajátértékeinek megkeresésére egy másik módszert vizsgálunk, a szekuláris determinánst. Először nézzünk egy ehhez kapcsolódó egyszerű példát, a lasszó gráfot.



3. ábra. Lasszó gráf

Legyen H egy olyan kvantumgráf, amely két intervallumból áll, ahol az egyik intervallum kezdőpontja egybeesik a végpontjával (ez egy hurokélnek felel meg), a másik intervallum pedig ebből a közös pontból indul ki és csúcsain a Neumann-feltétel teljesül. A hurokél legyen $[0, L_2]$ intervallummal jelölve, a másik él pedig legyen $[0, L_1]$, aminél a kiindulási pont a közös egybeesési pont és f_1, f_2 pedig az intervallumokhoz tartozó függvények. Ekkor a sajátérték egyenlet általános megoldása a két intervallumon külön, a következő ismert alakot veszi fel $k \neq 0$ esetén:

$$f_1(x) = a_1 e^{ikx} + a_2 e^{ik(L_1-x)} \quad (175)$$

$$f_2(x) = b_1 e^{ikx} + b_2 e^{ik(L_2-x)} \quad (176)$$

A Neumann-feltétel az L_1 pontban meghatározza a két állandó arányát:

$$f'_1(L_1) = ika_1 e^{ikL_1} - ika_2 = 0 \Rightarrow a_2 = a_1 e^{ikL_1} \quad (177)$$

A folytonossági feltétel a közös metszéspontnál pedig egy egyszerű összefüggést ad a konstansokra:

$$a_1 + a_2 e^{ikL_1} = b_1 + b_2 e^{ikL_2} = b_2 + b_1 e^{ikL_2} \quad (178)$$

Az árammegmaradási feltétel ugyanezen pontra nézve pedig a következőt adja:

$$f_1'(0) + f_2'(0) - f_2'(L_2) = 0 \Rightarrow a_1 - a_2 e^{ikL_1} + b_1 - b_2 e^{ikL_2} - b_1 e^{ikL_2} - b_2 = 0 \quad (179)$$

A(z) (178) és a(z) (179) egyenletekből kifejezhetőek egymással a konstansok, az $e^{ikL_1} = L_{k,1}$ és $e^{ikL_2} = L_{k,2}$ helyettesítéseket használva.

$$a_1 = -\frac{1}{3}a_2 L_{k,1} + \frac{2}{3}b_1 L_{k,2} + \frac{2}{3}b_2 L_{k,2} \quad (180)$$

$$b_1 = -\frac{1}{3}b_2 L_{k,2} + \frac{2}{3}a_2 L_{k,1} + \frac{2}{3}b_1 L_{k,2} \quad (181)$$

$$b_2 = -\frac{1}{3}b_1 L_{k,2} + \frac{2}{3}a_2 L_{k,1} + \frac{2}{3}b_2 L_{k,2} \quad (182)$$

Vezessünk be két mátrixot és egy vektort egyszerűség kedvéért:

$$S = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} \\ 0 & \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{bmatrix}, D = \begin{bmatrix} L_{k,1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & L_{k,1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & L_{k,2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & L_{k,2} \end{bmatrix}, c = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}$$

A bevezetett mátrixokkal felírva a (177), (180), (181), és (182) egyenlőségeket:

$$SDc = c. \quad (183)$$

SD természetesen függ k -tól, ahogy c is, így érdemes $SD(k)$ és $c(k)$ alakba írni. Ekkor a (183) egyenlet a következő sajátértékegyenletként írható fel: $SD(k)c(k) = \lambda c(k)$, ahol $\lambda = 1$. Ha a $c(k)$ sajátvektort megkapjuk, akkor már ismerjük az a_1, a_2, b_1 , és b_2 állandókat, ezért a(z) (175) és a(z) (176) egyenletbe visszahelyettesítve a konstansokat a kezdeti probléma sajátértékeit is megkapjuk. Tehát az $SD(k)$ 1 sajátérték geometriai multiplicitása megegyezik a kezdeti feladat $-\frac{d^2}{dx^2}$ operátor k^2 sajátérték multiplicitásával. Könnyen látszik, hogy mind S , mind $D(k)$ unitér mátrix, tehát teljesül, hogy:

$$SS^\dagger = S^\dagger S = DD^\dagger = D^\dagger D = I, \quad (184)$$

ahol I a 4×4 -es egységmátrix. Mivel S és D unitér, így a szorzatuk is az. Unitér mátrixoknál teljesül, hogy a sajátértékek algebrai és geometriai multiplicitása megegyezik.

Szekuláris determináns:

Amennyiben $p(k)$ -ra teljesül a következő egyenlőség, úgy a kvantumgráf szekuláris determinánsának nevezzük:

$$p(k) = \det(I - SD(k)) \quad (185)$$

Tehát pontosan akkor sajátértéke k^2 a lasszó gráfnak, ha $p(k) = 0$ teljesül. $p(k)$ -t explicite kifejezhetjük az $L_{k,1}$ és $L_{k,2}$ változókkal:

$$p(k) = \frac{1}{3}(L_{k,2} - 1)(3L_{k,1}^2 L_{k,2} - L_{k,1}^2 + L_{k,2} - 3). \quad (186)$$

Tetszőleges kvantumgráf szekuláris determinánsa

Az előző példából kiindulva egy d élű gráf szekuláris determinánsát akarjuk felírni.

Az éleken vett metrikák hasonló módon írhatók fel, mint azt az előző példában láttuk:

$$f_j(x) = c_j e^{ikx} + c'_j e^{ik(L_j - x)} \quad (187)$$

ahol $1 \leq j \leq d$. A feltételekből pedig az állandókra kapunk két egyenlőséget:

$$a_1 + a'_1 e^{ikL_1} = \dots = a_d + a'_d e^{ikL_d} \quad (188)$$

$$\sum_{j=1}^d (a_j - a'_j e^{ikL_j}) = 0 \quad (189)$$

Amikből következik tetszőleges $n \in \{1, 2, \dots, d\}$ -re, hogy:

$$\sum_{i=j}^d (a_j + a'_j e^{ikL_j}) = d(a_n + a'_n e^{ikL_n}) \quad (190)$$

Az a_n -re pedig a(z) (189) és a(z) 190) egyenlőségekből kapunk egy összefüggést a konstansokra nézve:

$$a_n = -a'_n e^{ikL_n} + \frac{2}{d} \sum_{i=j}^d a'_j e^{ikL_j} \quad (191)$$

$\mathbf{S}$ és $\mathbf{D}(k)$ általánosítása innen már könnyen látszik, ezek $2|E| \times 2|E|$ -es mátrixok lesznek. $D_{j,j}(k) = L_{k,j} = e^{ikL_j}$, a többi null elem:

$$S_{j^*,j} = \begin{cases} \frac{2}{d_v} - 1, & j^* = j \\ \frac{2}{d_v}, & j^* \neq j \text{ és akkor, ha } j^*, j \text{ egymáshoz csatlakozó élek} \\ 0, & \text{különben} \end{cases} \quad (192)$$

ahol d_v a j él végsőcsúcsának foka, j^*, j egymáshoz csatlakozása úgy értendő, hogy az adott irányítással nézve j^* kezdőpontja j végpontja.

Általános szekuláris determináns:

Tekintsünk egy tetszőleges kvantumgráfot amely csúcsain a Neumann-feltétel teljesül. Ekkor $k^2 \neq 0$ pontosan akkor sajátértéke a $-\frac{d^2}{dx^2}$ operátornak, ha k -ra teljesül, hogy :

$$p(k) = \det(I - SD(k)) = 0 \quad (193)$$

Vizsgáljuk meg a három élű csillaggráfot, aminek csúcsain a Neumann-feltételek teljesülnek ezen módszer segítségével:

Az $\mathbf{S}$ mátrix ekkor a következő alakot veszi fel:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Ekkor a szekuláris determináns a (193) képlet alapján a következő:

$$p(k) = -z_1^2 z_2^2 z_3^2 - \frac{1}{3}(z_1^2 z_2^2 + z_1^2 z_3^2 + z_2^2 z_3^2) + \frac{1}{3}(z_1^2 + z_2^2 + z_3^2) + 1, \quad (194)$$

ahol $z_i = e^{ikL_i}, i \in \{1, 2, 3\}$. Leosztva a (194) egyenletet $iz_1 z_2 z_3 = ie^{ik(L_1+L_2+L_3)}$ -mal és az $e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)$ egyenlőséget alkalmazva, egy konstans szorzótól eltekintve a (163) egyenletet kapjuk.

Vizsgáljunk meg egy, a szekuláris determinánshoz kapcsolódó lemmát.

Lemma (szekuláris determináns valós változata):

Legyen $\mathcal{L} = \sum_{e \in E} L_e$ és definiáljunk egy új függvényt:

$$\xi(k) = \frac{e^{-ik\mathcal{L}}}{\sqrt{\det S}} p(k). \quad (195)$$

Ekkor $\xi(k)$ valós értékű a valós számegyenesen és $\xi(k)$ illetve $p(k)$ gyökei megegyeznek.

Bizonyítás:

Az, hogy $\xi(k)$ és $p(k)$ gyökei megegyeznek triviális. Térjünk át az állítás első felének bizonyítására. Először is valós k -ra $\mathbf{D}(k)$ unitér mátrix és determinánsa könnyen kiszámolható: $\det(\mathbf{D}(k)) = e^{2ikL}$. Az $\mathbf{U}(k) = \mathbf{SD}(k)$ jelölést használva, ahol $\mathbf{U}(k)$ unitér mátrix valós k -ra, valamint a $\det(AB) = \det(A)\det(B)$ azonosságot alkalmazva $\xi(k)$ tovább alakítható:

$$\xi(k) = (\det(\mathbf{U}(k)))^{-1/2} \det(I - \mathbf{U}(k)) \quad (196)$$

Kihasználva, hogy $\mathbf{U}$ unitér mátrix, a következőt kapjuk ξ konjugáltjára:

$$\overline{\xi(k)} = (\det(\mathbf{U}))^{1/2} \det(I - \mathbf{U}^*) = (\det(\mathbf{U}))^{1/2} \det(\mathbf{U}^*) \det(\mathbf{U} - I) = \xi(k) \quad (197)$$

Tehát valós k esetén $\xi(k)$ is valós lesz. A levezetésnél kihasználtuk, hogy $\det(\mathbf{U}^*) = (\det(\mathbf{U}))^{-1}$, és mivel $\mathbf{U}$ egy $2|E| \times 2|E|$ -es mátrix, ezért $\det(\mathbf{U} - I) = (-1)^{2|E|} \det(I - \mathbf{U}) = \det(I - \mathbf{U})$.

6.2. Dobozba zárt részecske (1D)

Először egy dimenzióban (x) vizsgáljuk azt a problémát, hogy egy adott, véges intervallumon belül a részecske szabadon mozoghat. Azaz a dobozon belül a potenciál nulla, viszont az intervallumon kívül a potenciál végtelen, így ott nulla valószínűséggel tartózkodhat a részecske. Tehát Descartes-koordináta rendszerben, $x \in I$ esetén (ahol $I = [0, L]$) $V(x) = 0$, különben pedig $V(x) = \infty$.

Az (1) sajátérték egyenlet ekkor a következő egyszerű alakot ölti:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} = E\phi \quad (198)$$

Ez egy másodrendű, lineáris, állandó együtthatós, homogén differenciálegyenlet, aminek a megoldása jól ismert:

$$\phi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx), \quad (199)$$

ahol $k = \frac{\sqrt{2Em}}{\hbar}$. A hullámfüggvénynek a következő peremfeltételeket kell teljesítenie: $\phi(0) = \phi(L) = 0$. Az első peremfeltétel alapján $0 = \phi(0) = A \sin(k0) + B \cos(k0) = B$, míg a második peremfeltétel szerint $0 = \phi(L) = A \sin(kL)$, ami igaz, ha $kL = n\pi$, ahol $n \in \mathbf{N}$. Tehát azt kaptuk, hogy $\phi(x) = A \sin(\frac{n\pi}{L}x)$.

Az A konstans a (96) egyenletből (normálási feltétel) számolhatjuk ki:

$$\int_0^L \phi^2(x) dx = A^2 \int_0^L \sin^2(\frac{n\pi}{L}x) dx = 1. \quad (200)$$

Az integrál értéke A^2 -től eltekintve $\frac{L}{2}$, így $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$. A dobozba zárt részecske kvantált energiaszintjei pedig a következők lesznek (ahol n egy ún. kvantumszám):

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}. \quad (201)$$

6.3. Dobozba zárt részecske (3D)

Az előző fejezetben kapott eredményekkel felvértézve áttérhetünk a három-dimenziós eset tárgyalására. Vegyük a Descartes-koordináta rendszerben egy téglatestet, a , b és c hosszúságú élekkel ($a, b, c \in \mathbf{R}^+$), és a potenciálfüggvényt vegyük nullának a téglatest belsejében, azon kívül pedig legyen végtelen:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{ha } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c \\ \infty, & \text{különben} \end{cases} \quad (202)$$

Ekkor az (1) időtől független Schrödinger-egyenlet alakja

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) = E\phi. \quad (203)$$

A továbblépéshez éljünk azzal a feltételezéssel, hogy ϕ a változói szerint szétválasztható három másik függvényre, tehát a $\phi(x, y, z)$ megoldásfüggvény $\phi(x)\phi(y)\phi(z) = XYZ$ alakba felbontható.

Egy kis átalakítás után (203) így alakul:

$$YZ \frac{d^2 X}{dx^2} + XZ \frac{d^2 Y}{dy^2} + XY \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2Em}{\hbar^2} XYZ. \quad (204)$$

XYZ -vel leosztva,

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + k^2 = 0, \quad (205)$$

ahol $k^2 = \frac{2Em}{\hbar^2}$. Legyen $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$.

A (205) egyenlet ekkor három egyenletté írható át, ahol mindegyikben csak egy változó szerepel:

$$\begin{cases} \frac{d^2 X}{dx^2} + k_x^2 X = 0 \\ \frac{d^2 Y}{dy^2} + k_y^2 Y = 0 \\ \frac{d^2 Z}{dz^2} + k_z^2 Z = 0 \end{cases} \quad (206)$$

Tehát a megoldást visszavezettük az egy-dimenziós esetre, így azt kapjuk, hogy

$$\begin{cases} X = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \text{ és } E_{n_x} = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \\ Y = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \text{ és } E_{n_y} = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2} \\ Z = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right) \text{ és } E_{n_z} = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2} \end{cases} \quad (207)$$

Tehát a hullámfüggvényre igaz, hogy $\phi(x, y, z) = XYZ = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right)$. Az összes energia pedig értelemszerűen a tagok összege: $E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$.

7. Összefoglalás

Szakedolgozatomban először bevezettem a modellek leírásához és megoldásához szükséges matematikai definíciókat és jelöléseket, majd ezek segítségével a témám központjában álló időfüggetlen Schrödinger-egyenletet ismerttettem. Első példaként a szabadon mozgó részecske modelljét vizsgáltam meg, amelynek érdekessége az volt, hogy nem rendelhető hozzá valós kvantummechanikai rendszer, mivel a hullámfüggvények nem négyzetesen integrálhatóak, de teljes rendszer itt is található. Ezután a harmonikus lineáris oszcillátor modelljét vizsgáltuk meg részletesen egy dimenzióban, melyet a klasszikus fizikában ismert modellből könnyen átültethettünk. Itt két megoldási menetet is ismertettünk. Az első megoldásnál sorbafejtés segítségével a problémát visszavezettük a Hermite-differenciálegyenletre, melynek megoldása már egyszerűbb volt. A második levezetésnél léptető operátorokat használtunk, amelynek segítségével az alapállapotú hullámfüggvényt megkaptuk, amelyből a magasabb energiaszintű állapotfüggvények is felírhatóak lettek. A következőkben ismertettük a Morse oszcillátort, amely a kétatomos molekulák kötéseire egy pontosabb képet adott a harmonikus oszcillátorhoz képest, illetve itt még azt is megkaptuk, hogy csak véges sok energia szint lehetséges a harmonikus oszcillátorral ellentétben.

Ezután a kvantumgráfok fogalmát vezettük be, és pár, az incidencia mátrixra vonatkozó állítás belátása után, különböző példákat ismertettünk. Többek között Weyl törvényét láttuk be, és a szekuláris determináns fogalma segítségével a kvantumgráfokon egy módszert adtunk a sajátértékfeladat megoldására. Végül az egy- és háromdimenziós dobozba zárt részecske modelljét jártuk körbe.

A tárgyalás során láthattuk, hogy a kvantumkémia különböző modelljeinek ismertetéséhez és leírásához is absztrakt matematikai fogalmakra volt szükségünk, így a precíz matematikai megoldások megértése és feltérképezése, ami a dolgozat célja volt, jobb rávilágítást szolgál a kvantumkémia szerteágazó modelljeinek értelmezéséhez.

Hivatkozások

- [1] W. Heisenberg, Über quantentheoretische umdeutung kinematischer und mechanischer beziehungen, Z. Physik 33 (1925) 879–893.
- [2] J. von Neumann, Mathematical Foundations of Quantum Mechanics, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1955, originally published in German as *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, 1932.
- [3] C. Lanczos, The variational principles of mechanics, 4th ed., Dover, 1986.
- [4] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra, McGraw Hill, New York, 1955.
- [5] E. P. Wigner, Group theory and its application to the quantum mechanics of atomic spectra, Academic Press, New York, 1959.
- [6] J. R. Taylor, Scattering theory: the quantum theory of nonrelativistic collisions, Dover, Mineola, 1972.
- [7] H. Primas, Chemistry, quantum mechanics and reductionism: perspectives in theoretical chemistry, Springer, Berlin, 1981.
- [8] J. Mehra, H. Rechenberg, The historical development of quantum theory: the completion of quantum mechanics, 1926–1941, Springer, New York, 1982.
- [9] R. N. Zare, Angular momentum: understanding spatial aspects in chemistry and physics, Wiley, New York, 1988.
- [10] F. Merkt, M. Quack, Molecular quantum mechanics and molecular spectra, molecular symmetry, and interaction of matter with radiation, in: M. Quack, F. Merkt (Eds.), Handbook of High-Resolution Spectroscopy, Wiley, Chichester, 2011, pp. 1–55.
- [11] N. Moiseyev, Non-Hermitian quantum mechanics, Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [12] P. M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels 34 (1929) 57–64.
- [13] P. Exner, J. P. Keating, P. Kuchment, T. Sunada, A. Teplyaev (Eds.), Analysis on Graphs and Its Applications, Vol. 77 of London Mathematical Society Lecture Note Series, Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [14] P. Kuchment, Quantum graphs. i. some basic structures, Waves Random Media 14 (2004) S107–S128.
- [15] G. Berkolaiko, P. Kuchment, Dependence of the spectrum of a quantum graph on vertex conditions and edge lengths, in: A. H. Barnett, C. S. Gordon, P. A. Perry, A. Uribe (Eds.), Spectral Geometry, 2010.
- [16] E. M. H. II, A. V. Maltsev, On topological states and secular equations for quantum-graph eigenvalues (2024).

Alulírott Olasz Bálint nyilatkozom, hogy szakdolgozatom elkészítése során az alább felsorolt feladatok elvégzésére a megadott MI alapú eszközöket alkalmaztam:

Feladat	Felhasznált eszköz	Felhasználás helye	Megjegyzés
Nyelvhelyesség ellenőrzése	Writefull	Teljes dolgozat	

2. táblázat. MI eszközök használatának dokumentálása a szakdolgozatban

A felsoroltakon túl más MI alapú eszközt nem használtam.