IX. AZ 1-D H. O. HAGYOMÁNYOS MEGOLDÁSA

A Schrödinger egyenlet:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right)u(x)=Eu(x)\ .$$

Ismert a klasszikus mechanikából, hogy $\frac{1}{2}k=2\pi^2 m\nu^2$. A további számolás egyszerűsítése érdekében vezessük be a következő mennyiségeket:

$$\alpha := 2\pi m\nu/\hbar \quad \text{és} \quad \beta := 2mE/\hbar^2 .$$

Ekkor

$$\left\{\frac{d^2}{dx^2}+\left[\beta-\alpha^2x^2\right]\right\}u(x)=0 .$$

Most vezessünk be egy koordináta nyújtást: $\eta := \sqrt{\alpha}\,x$, majd a lánc-szabály kétszeri alkalmazása,

$$\frac{du}{dx}=\frac{du}{d\eta}\frac{d\eta}{dx}=\sqrt{\alpha}\frac{du}{d\eta} \quad \text{és} \quad \frac{d^2u}{dx^2}=\sqrt{\alpha}\,\frac{d(du/d\eta)}{d\eta}\frac{d\eta}{dx}=\alpha\frac{d^2u}{d\eta^2},$$

után a következő differenciálegyenletet kapjuk:

$$\left[\frac{d^2}{d\eta^2}+\left(\frac{\beta}{\alpha}-\eta^2\right)\right]u(\eta)=0 .$$

Az $u(\eta)$ megoldás függvényektől megköveteljük, hogy folytonosak és végesek legyenek (ez elegendő a hullámfüggvény normálásához). Vizsgáljuk a d. e. megoldásának aszimptotikus alakját (azaz $|\eta|\to\infty$). Ekkor $\beta/\alpha << \eta^2$, és így

$$u''(\eta)=\eta^2u(\eta) .$$

Az így kapott másodrendű d.e. általános aszimptotikus megoldása (mint az behelyettesítéssel könnyen ellenőrizhető)

$$u(\eta)=A\exp(\eta^2/2)+B\exp(-\eta^2/2) .$$

Minthogy $u(\eta)$-nak η minden értékére végesnek kell maradnia, így $A = 0$, azaz a keresett aszimptotikus megoldás

$$u(\eta) = B\exp(-\eta^2/2),\ \text{ha}\ |\eta| \to \infty.$$

Próbálkozzunk egy olyan általános megoldással, mely a rendelkezésünkre álló aszimptotikus megoldástól csak egy $H(\eta)$ polinomban különbözik:

$$\boxed{u(\eta) = H(\eta)\exp(-\eta^2/2)}.$$

A $H(\eta)$ polinomnak úgy kell változnia η-val, hogy ha $|\eta| \to \infty$, akkor $\exp(-\eta^2/2)$ domináljon, azaz $u(\eta) \to 0$, ahogy $\eta \to \infty$.

Tehát feladatunk az, hogy találjunk egy megfelelő kifejezést $H(\eta)$-ra:

$$u' = H'\exp(-\eta^2/2) - \eta H\exp(-\eta^2/2)$$

$$u'' = H''e^{-\eta^2/2} - \eta H'e^{-\eta^2/2} - \left[\eta\left(H'e^{-\eta^2/2} - \eta He^{-\eta^2/2}\right)\right] - He^{-\eta^2/2}$$

$$\boxed{u'' = e^{-\eta^2/2}\left(-H + \eta^2 H - 2\eta H' + H''\right)}$$

A bekeretezett kifejezéseket a vizsgált d.e.-be helyettesítve:

$$\left[-H + \eta^2 H - 2\eta H' + H'' + \frac{\beta}{\alpha}H - \eta^2 H\right]\exp(-\eta^2/2) = 0$$

vagyis

$$\boxed{H'' - 2\eta H' + (\beta/\alpha - 1)H = 0}$$

Ez a sokat vizsgált Hermite-féle differenciálegyenlet (HDE), melynek analitikus megoldásai jól ismertek.

A Hermite-féle differenciálegyenlet megoldásai

$$\boxed{H'' - 2\eta H' + \left(\beta/\alpha - 1\right)H = 0}$$

Tegyük fel, hogy a HDE megoldása az alábbi hatványsor alakjában megadható (Sommerfeld-féle polinom módszer):

$$H(\eta) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \eta^i = c_0 + c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 + \ldots \ .$$

Így

$$H'(\eta) = \sum_{i=1}^{\infty} i c_i \eta^{i-1} = (1)c_1 + (1\cdot 2)c_2\eta + (1\cdot 3)c_3\eta^2 + (1\cdot 4)c_4\eta^3 + \ldots$$

és

$$H''(\eta) = \sum_{i=2}^{\infty} (i-1) i c_i \eta^{i-2} = (1\cdot 2)c_2 + (1\cdot 2\cdot 3)c_3\eta + (1\cdot 3\cdot 4)c_4\eta^2 + \ldots \ .$$

Ezeket visszahelyettesítve a HDE-be:

$$\begin{aligned}&(2)c_2 + (2\cdot 3)c_3\eta + (3\cdot 4)c_4\eta^2 + \ldots - (2\cdot 1)c_1\eta - (2\cdot 2)c_2\eta^2 - \ldots \\ &+ \left(\beta/\alpha - 1\right)c_0 + \left(\beta/\alpha - 1\right)c_1\eta + \left(\beta/\alpha - 1\right)c_2\eta^2 + \ldots = 0\end{aligned}$$

Ez a kifejezés η minden értékére igaz, azaz η minden hatványának koefficiense azonosan el kell hogy tűnjön:

$$\eta^0: \quad 2c_2 + \left(\beta/\alpha - 1\right)c_0 = 0,$$

$$\eta^1: \quad 2\cdot 3c_3 + \left(\beta/\alpha - 1 - 2\right)c_1 = 0,$$

$$\eta^2: \quad 3\cdot 4c_4 + \left(\beta/\alpha - 1 - 2\cdot 2\right)c_2 = 0,$$

$$\eta^3: \quad 4\cdot 5c_5 + \left(\beta/\alpha - 1 - 2\cdot 3\right)c_3 = 0, \text{ stb., és}$$

$$\eta^i: \quad (i+1)\cdot(i+2)c_{i+2} + \left(\beta/\alpha - 1 - 2\cdot i\right)c_i = 0 \ .$$

A kapott rekurziós összefüggés tehát

$$c_{i+2} = -\frac{\left(\beta/\alpha - 1 - 2i\right)}{(i+1)(i+2)} c_i \ .$$

A megoldásfüggvény ennek megfelelően a következő alakba hozható:

$$H(\eta) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \eta^i = \sum_{\text{páros}} c_i \eta^i + \sum_{\text{páratlan}} c_i \eta^i =$$

$$= c_0 \left[1 + \frac{c_2}{c_0}\eta^2 + \frac{c_4}{c_2}\frac{c_2}{c_0}\eta^4 + \dots \right] + c_1 \left[\eta + \frac{c_3}{c_1}\eta^3 + \frac{c_5}{c_3}\frac{c_3}{c_1}\eta^5 + \dots \right]$$

η nagyon nagy értékeire

$$\frac{c_{i+2}}{c_i} = -\frac{(\beta/\alpha - 1 - 2i)}{(i+1)(i+2)} \cong \frac{2i}{i^2} = \frac{2}{i} \ .$$

Ez ugyanazon arány, melyet $\exp(\eta^2)$ egymás utáni koefficienseiből kapnánk:

$$\exp(\eta^2) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\eta^2)^i}{i!} = 1 + \eta^2 + \eta^4/2! + \eta^6/3! + \dots + \frac{\eta^m}{(m/2)!} + \frac{\eta^{m+2}}{(m/2+1)!} + \dots \ ,$$

hiszen

$$\frac{[(m/2+1)!]^{-1}}{[(m/2)!]^{-1}} = \frac{(m/2)!}{(m/2+1)!} = \frac{1}{m/2+1} = \frac{2}{m} \ .$$

Ez azt jelenti, hogy $|\eta| \to \infty$ -re

$$H(\eta) = \text{páros} + \text{páratlan} = c_0 (\text{constant})_1 e^{\eta^2} + c_1 (\text{constant})_2 \eta e^{\eta^2} \ .$$

A harmonikus oszcillátor Schrödinger-egyenletének megoldása

$$u(\eta) = e^{-\eta^2/2} H(\eta) \to a_0 e^{\eta^2/2} + a_1 \eta e^{\eta^2/2}, \text{ ha } |\eta| \to \infty ,$$

ahol a_0 és a_1 konstansok.

A kapott függvény azonban nem négyzetesen integrálható, hiszen $u(\eta) \to \infty$ ha $|\eta| \to \infty$. LÉNYEG: β/α bizonyos értékeire nem divergens eredmények kaphatóak. A $\beta/\alpha = 2n+1$ választással

$$c_{n+2} = -\frac{(2n+1-1-2n)}{(n+1)(n+2)} c_n = 0 \ .$$

Tehát ha (a) n páros, akkor $H(\eta)$ első (páros) tagja ér véget $i = n$-nél, míg ha (b) n páratlan, $H(\eta)$ második (páratlan) tagja ér véget $i = n$-nél. Megfelelő megoldásfüggvényeket kapunk tehát, ha páros n-re a $c_1 = 0$, míg páratlan n-re a $c_0 = 0$ választással élünk. Az így létrejövő $H_n(\eta)$ függvények az ún. Hermite-polinomok. Az $u^*(\eta)u(\eta)$ szorzat véges marad $|\eta| \to \infty$ esetén is, mert az $\exp(-\eta^2/2)$ faktor dominál.

Tehát a Hermite-féle differenciálegyenletnek a kvantumkémia szempontjából jól viselkedő megoldásai csak akkor léteznek, ha $\beta/\alpha - 1 = 2n$, ahol n = 0, 1, 2, … (Amint láttuk, minden más megoldás divergál.) Tehát a következő megoldásfüggvényeket kaptuk:

$$u_n(\eta) = N_n H_n(\eta) e^{-\eta^2/2},$$

$$N_n = \left(\frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}\,2^n\,n!}\right) \text{ a normálási tényező,}$$

$H_n(\eta)$ az ún. Hermite-polinomok.

A Hermite-polinomokra vonatkozó rekurzív összefüggés:

$$H_{n+1}(\eta) = 2\eta\, H_n(\eta) - 2nH_{n-1}(\eta)$$

Az első néhány Hermite-polinom:

$H_0 = 1$
$H_1 = 2\eta$
$H_2 = 4\eta^2 - 2$
$H_3 = 8\eta^3 - 12\eta$
$H_4 = 12 - 48\eta^2 + 16\eta^4$
$H_5 = 120\eta - 160\eta^3 + 32\eta^5$

A megadott összefüggések alapján a rezgési hullámfüggvényeket ismertnek tételezzük fel.

Az E_n energiaszinteket a $\beta/\alpha - 1 = 2n$ megszorítás alapján számíthatjuk ki:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi m\nu} = \frac{2E}{h\nu},$$

azaz

$$\boxed{E_n = h\nu(n + \tfrac{1}{2})}, \text{ ahol } n = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

X. AZ 1-D HARMONIKUS OSZCILLÁTOR MEGOLDÁSA LÉPTETŐ OPERÁTOROKKAL

A tárgyalás során szükségünk lesz két, kommutátort magában foglaló azonosságra:

$$\left[\hat{P}^2, Q\right] = -2i\hbar\hat{P}$$

Bizonyítás:

$\hat{P} = -i\hbar\partial/\partial Q$ és $\left[\hat{A}\hat{B},\hat{C}\right] = \hat{A}\left[\hat{B},\hat{C}\right] + \left[\hat{A},\hat{C}\right]\hat{B}$ alapján

$\left[\hat{P}^2, Q\right] = \hat{P}\left[\hat{P}, Q\right] + \left[\hat{P}, Q\right]\hat{P} = \hat{P}(-i\hbar) + (-i\hbar)\hat{P} = -2i\hbar\hat{P}$

és

$$\left[Q^2, \hat{P}\right] = 2i\hbar Q$$

Bizonyítás:

$\left[Q^2, \hat{P}\right] = Q\left[Q, \hat{P}\right] + \left[Q, \hat{P}\right]Q = Q(i\hbar) + (i\hbar)Q = 2i\hbar Q$

A harmonikus lineáris oszcillátorra vonatkozó hullámegyenlet:

$$\hat{H}_{\mathrm{ho}}\Phi_v = \frac{1}{2}\left(\hat{P}^2 + \lambda Q^2\right)\Phi_v = E_v\Phi_v$$

Vezessük be a következő (léptető) operátorokat a hullámegyenlet megoldásának megkönnyítése érdekében:

$$\hat{R}^+ = \left(1/\sqrt{2}\right)\left(\hat{P} + i\lambda^{1/2}Q\right)$$

és

$$\hat{R}^- = \left(1/\sqrt{2}\right)\left(\hat{P} - i\lambda^{1/2}Q\right).$$

Képezzük a szükséges kommutátorokat:

$$\left[\hat{H}_{\text{ho}},\hat{R}^{+}\right]=\left[1/\left(2\sqrt{2}\right)\right]\left(i\lambda^{1/2}\left[\hat{P}^{2},Q\right]+\lambda\left[Q^{2},\hat{P}\right]\right)=\hbar\lambda^{1/2}\hat{R}^{+}$$

és hasonlóan

$$\left[\hat{H}_{\text{ho}},\hat{R}^{-}\right]=-\hbar\lambda^{1/2}\hat{R}^{-}\ .$$

Azaz $\hat{R}^{+}$ és $\hat{R}^{-}$ valóban (általánosított) léptető operátorok.

Bizonyítás:

$$\hat{A}\psi_{k}=a_{k}\psi_{k}$$

Belátható, hogy ha találunk egy olyan $\hat{O}$ operátort, melyre $\left[\hat{A},\hat{O}\right]=b\hat{O}$, úgy $\hat{A}\left[\hat{O}\psi_{k}\right]=\left(a_{k}+b\right)\left[\hat{O}\psi_{k}\right]$. Az $\hat{O}$ operátor ún. általánosított léptető operátor.

$$\hat{A}\hat{O}\psi_{k}-\hat{O}\hat{A}\psi_{k}=b\hat{O}\psi_{k}$$

$$\hat{A}[\hat{O}\psi_{k}]-\hat{O}a_{k}\psi_{k}=b[\hat{O}\psi_{k}]$$

$$\hat{A}[\hat{O}\psi_{k}]=a_{k}[\hat{O}\psi_{k}]+b[\hat{O}\psi_{k}]=\left(a_{k}+b\right)[\hat{O}\psi_{k}]$$

Ha

$$\hat{H}_{\text{ho}}\Phi_{v}=E_{v}\Phi_{v}\ ,$$

úgy

$$\hat{H}_{\text{ho}}\left[\hat{R}^{\pm}\Phi_{v}\right]=\left(E_{v}\pm\hbar\lambda^{1/2}\right)\left[\hat{R}^{\pm}\Phi_{v}\right].$$

Nyilván

$$\hat{H}_{\text{ho}}=\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}+\frac{1}{2}\hbar\lambda^{1/2}\ \text{és}\ \hat{H}_{\text{ho}}=\hat{R}^{-}\hat{R}^{+}-\frac{1}{2}\hbar\lambda^{1/2}.$$

Bizonyítás:

$$\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}=\frac{1}{2}\left(\hat{P}+i\lambda^{1/2}Q\right)\left(\hat{P}-i\lambda^{1/2}Q\right)=\hat{H}_{\text{ho}}+\frac{1}{2}\left(-i\lambda^{1/2}\hat{P}Q+i\lambda^{1/2}Q\hat{P}\right)$$

Tehát pl. $\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}$ sajátfüggvényei egyben sajátfüggvényei a $\hat{H}_{\text{ho}}$ operátornak.

Bizonyítás:

$$\left[\hat{H}_{\text{ho}},\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}\right]=\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}+\frac{1}{2}\hbar\lambda^{1/2}\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}-\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}-\hat{R}^{+}\hat{R}^{-}\frac{1}{2}\hbar\lambda^{1/2}=0\,.$$

Ha $\hat{R}^+\hat{R}^-$ sajátértékei

$$a = \int \Phi_v^* (\hat{R}^+\hat{R}^-)\Phi_v dQ \ ,$$

úgy

$$a = \int \left(\hat{R}^-\Phi_v\right)^* (\hat{R}^-\Phi_v) dQ = \int \left|\hat{R}^-\Phi_v\right|^2 dQ \ .$$

Tehát az a sajátértékek valós nemnegatív számok. Minthogy $\lambda^{1/2}$ definíció szerint valós és pozitív, így a $\hat{H}_{\mathrm{ho}}$ operátor sajátértékei valós nemnegatív számok. Legyen ezek között a legkisebb E_0, míg a megfelelő sajátfüggvényt jelölje Φ_0.

Ekkor nyilván

$$\hat{R}^-\Phi_0 = \left[\left(-i\hbar/\sqrt{2}\right)\partial/\partial Q - i(\lambda/2)^{1/2} Q\right]\Phi_0 = 0 \ ,$$

ez egy elsőrendű differenciálegyenlet, melynek normált megoldása

$$\Phi_0 = \left(2\lambda^{1/2}/h\right)^{1/4} \exp\left[-\left(\lambda^{1/2}/2\hbar\right)Q^2\right],$$

azaz megkaptuk a $\hat{H}_{\mathrm{ho}}$ megoldáskészletének legelső sajátfüggvényét.

Az elsőrendű differenciálegyenletre balról $\hat{R}^+$-t hattatva

$$\hat{R}^+\hat{R}^-\Phi_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\hat{H}_{\mathrm{ho}} - \hbar\lambda^{1/2}/2\right)\Phi_0 = 0$$

azaz a legalsó sajátértékre, E_0-ra, fennáll, hogy

$$E_0 = \hbar\lambda^{1/2}/2 \ .$$

A magasabb sajátértékeket és sajátfüggvényeket megkapjuk, ha Φ_0-ra hattatjuk az $(\hat{R}^+)^v$ operátort. Ekkor nyilván

$$E_v = E_0 + v\left(\hbar\lambda^{1/2}\right) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\lambda^{1/2} \ ,$$

ahol $\lambda^{1/2} = \omega = \hbar\gamma = 2\pi c\omega_{\mathrm{e}} = 2\pi\nu$.

A sajátfüggvények meghatározása kissé bonyolultabb feladat.

XI. AZ 1-D H. O. MÁTRIXELEMEK

$$\boxed{x_{n,k} \equiv \langle u_n(x)|x|u_k(x)\rangle = \delta_{k,n+1}\sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} + \delta_{k,n-1}\sqrt{\frac{n}{2\alpha}}},$$

ahol

$$u_n(x) = N_n \exp(-\eta^2/2)H_n(\eta) \text{ és } \eta = \sqrt{\alpha}x \ .$$

Bizonyítás:

A Hermite-polinomoknak számos definíciója létezik:

$$H_n(\eta) = (-1)^n \exp(\eta^2)\frac{d^n}{d\eta^n}\exp(-\eta^2)$$

$$\exp\left[\eta^2 - (s-\eta)^2\right] \equiv \sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(\eta)}{n!}s^n$$

Az utóbbi kifejezés azt mutatja, hogy a Hermite-polinomok egy exponenciális függvény kifejtési koefficienseiként is megadhatóak.

$$x_{n,m} \equiv \langle u_n(x)|x|u_m(x)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n x u_m dx = \frac{N_n N_m}{\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} H_n H_m \eta \exp(-\eta^2)d\eta \ .$$

A mátrixelemek kiszámításához tekintsük a következő integrált:

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(\eta)}{n!}s^n\right)\left(\sum_{m=0}^{\infty}\frac{H_m(\eta)}{m!}t^m\right)\eta\exp(-\eta^2)d\eta \ ,$$

$$I_1 = \sum_n\sum_m s^n t^m \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{H_n(\eta)H_m(\eta)}{n!m!}\right)\eta\exp(-\eta^2)d\eta \ .$$

A Hermite-polinomok fentebbi második definíciójának felhasználásával

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[+\eta^2 - (s-\eta)^2\right]\exp\left[+\eta^2 - (t-\eta)^2\right]\eta\exp(-\eta^2)d\eta \ .$$

Minthogy $(\eta - s - t)^2 = \eta^2 + s^2 + t^2 - 2\eta s - 2\eta t + 2st$, így

$$I_1 = \exp(2st)\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(\eta - s - t)^2\right]\eta d\eta =$$

$$= \exp(2st)\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(\eta - s - t)^2\right]\left[(\eta - s - t) + (s+t)\right]d\eta =$$

$$= \exp(2st)\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2)xdx + (s+t)\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2)dx\right]$$

A jobb oldal első integrálja azonosan nulla. A második integral értéke $\sqrt{\pi}$. Így

$$I_1 = \sqrt{\pi}(s+t)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(2st)^n}{n!} = \sqrt{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2^n}{n!}\left(s^n t^{n+1} + s^{n+1}t^n\right).$$

Az így kapott kifejezés, valamint az $I_1 = \sum_n \sum_m s^n t^m \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{H_n H_m}{n!m!}\right)\eta \exp(-\eta^2)d\eta$ kifejezés koefficienseit összehasonlítva látható, hogy csak

$$m = n \pm 1$$

értékekre van véges értéke a $\int_{-\infty}^{+\infty} H_n H_m \eta \exp(-\eta^2)d\eta$ integrálnak. Ekkor pl.

$$\langle u_n | x | u_{n+1}\rangle = \frac{N_n N_{n+1}}{\alpha}\sqrt{\pi}2^n(n+1)! = \left(\frac{\sqrt{\alpha/\pi}}{2^n n!}\right)^{1/2}\left(\frac{\sqrt{\alpha/\pi}}{2^{n+1}(n+1)!}\right)^{1/2}\frac{\sqrt{\pi}2^n(n+1)!}{\alpha}$$

azaz

$$\boxed{x_{n,n+1} = \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}}}.$$

Hasonlóan

$$\langle u_n | x | u_{n-1}\rangle = \frac{N_n N_{n-1}}{\alpha}\sqrt{\pi}2^{n-1}(n-1)!\ ,$$

azaz

$$\boxed{x_{n,n-1} = \sqrt{\frac{n}{2\alpha}}}.$$

Hasonló módon számos analitikus összefüggést lehet levezetni, ezek közül álljon itt néhány $\alpha = 4\pi^2\nu/h$ segítségével definiálva:

$$(Q)_{n,n+1} = \left(\frac{n+1}{2\alpha}\right)^{1/2}$$

$$(Q)_{n,n-1} = \left(\frac{n}{2\alpha}\right)^{1/2}$$

$$(Q)_{n,n'} = 0\text{, ha } n' \neq n \pm 1$$

$$(Q^2)_{n,n+2} = \frac{1}{2\alpha}\left[(n+1)(n+2)\right]^{1/2}$$

$$(Q^2)_{n,n} = \frac{2n+1}{2\alpha}$$

$$(Q^2)_{n,n-2} = \frac{1}{2\alpha}\left[n(n-1)\right]^{1/2}$$

$$(Q^3)_{n,n+3} = \left[\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8\alpha^3}\right]^{1/2}$$

$$(Q^3)_{n,n+1} = 3\left[\frac{(n+1)^3}{8\alpha^3}\right]^{1/2}$$

$$(Q^3)_{n,n-1} = 3\left[\frac{n^3}{8\alpha^3}\right]^{1/2}$$

$$(Q^3)_{n,n-3} = \left[\frac{n(n-1)(n-2)}{8\alpha^3}\right]^{1/2}$$

$$(Q^3)_{n,n'} = 0\text{, ha } n' \neq n \pm 1 \text{ vagy } n \pm 3$$

stb.

Táblázatos módon is össze lehet foglalni a q koordináta operátor hatványainak mátrixelemeit:

	$\langle \upsilon \vert q \vert \upsilon' \rangle$	$\langle \upsilon \vert q^2 \vert \upsilon' \rangle$	$\langle \upsilon \vert q^3 \vert \upsilon' \rangle$
$\langle \upsilon \vert q^n \vert \upsilon + 3 \rangle$			$\alpha^3 \sqrt{(\upsilon+1)(\upsilon+2)(\upsilon+3)}$
$\langle \upsilon \vert q^n \vert \upsilon + 2 \rangle$		$\alpha^2 \sqrt{(\upsilon+1)(\upsilon+2)}$	
$\langle \upsilon \vert q^n \vert \upsilon + 1 \rangle$	$\alpha \sqrt{\upsilon+1}$		$\alpha^3 3(\upsilon+1)\sqrt{(\upsilon+1)}$
$\langle \upsilon \vert q^n \vert \upsilon \rangle$		$\alpha^2 (2\upsilon+1)$	
$\langle \upsilon \vert q^n \vert \upsilon - 1 \rangle$	$\alpha \sqrt{\upsilon}$		$\alpha^3 3\upsilon\sqrt{\upsilon}$
$\langle \upsilon \vert q^n \vert \upsilon - 2 \rangle$		$\alpha^2 \sqrt{\upsilon(\upsilon-1)}$	
$\langle \upsilon \vert q^n \vert \upsilon - 3 \rangle$			$\alpha^3 \sqrt{\upsilon(\upsilon-1)(\upsilon-2)}$

$\alpha = 1/\sqrt{2}$

Hasonló kifejezéseket lehet meghatározni a Q koordinátához konjugált P impulzusra:

$$(P)_{n,n+1} = -i\hbar\left(\frac{1}{2}(n+1)\alpha\right)^{1/2},$$

$$(P)_{n,n-1} = i\hbar\left(\frac{1}{2}n\alpha\right)^{1/2},$$

$$(P)_{n,n'} = 0\text{, ha } n' \neq n \pm 1\ ,$$

$$(P^2)_{n,n+2} = -\frac{\hbar^2}{2}\left[(n+1)(n+2)\right]^{1/2}\alpha\,,$$

$$(P^2)_{n,n} = \hbar^2(n+\tfrac{1}{2})\alpha\ ,$$

$$(P^2)_{n,n-2} = -\frac{\hbar^2}{2}\left[n(n-1)\right]^{1/2}\alpha\ .$$

Természetesen a vegyes tagok is analitikusan számíthatóak:

$$(QP)_{n,n+2} = -\frac{i\hbar}{2}\left[(n+1)(n+2)\right]^{1/2},$$

$$(QP)_{n,n} = \frac{i\hbar}{2}\ ,$$

$$(QP)_{n,n-2} = \frac{i\hbar}{2}\left[n(n-1)\right]^{1/2}\ .$$

$$(QP)_{n,n'} = 0\text{, ha } n' \neq n \text{ vagy } n \pm 2$$

$$(PQ)_{n,n+2} = -\frac{i\hbar}{2}\left[(n+1)(n+2)\right]^{1/2},$$

$$(PQ)_{n,n} = -\frac{i\hbar}{2}\ ,$$

$$(PQ)_{n,n-2} = \frac{i\hbar}{2}\left[n(n-1)\right]^{1/2}\ .$$

$$(PQ)_{n,n'} = 0\text{, ha } n' \neq n \text{ vagy } n \pm 2$$

XII. AZ EGY-DIMENZIÓS ANHARMONIKUS OSZCILLÁTOR ENERGIÁJA

Vegyük először a kvartikus oszcillátort:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) + bx^4 \ ,$$

és kezeljük a negyedrendű tagot mint egyszerű perturbációt. A perturbálatlan oszcillátor ($\hat{H}^0$) sajátértékei és sajátfüggvényei jól ismertek:

$$E_n^0 = \left(n + \tfrac{1}{2}\right)h\nu \ ,$$

$$u_n^0(x) = \left(\frac{1}{2^n n!}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \right)^{1/2} \exp(-\alpha x^2/2) H_n(\sqrt{\alpha}x) .$$

Az n-edik perturbálatlan sajátértékhez adódó elsőrendű energiakorrekció:

$$E_n^{(1)} = \langle n | bx^4 | n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n^0(x)^* \left[bx^4 \right] u_n^0(x) dx \ .$$

Az integrál egy lehetséges kiszámítási módja, hogy az x mátrixelemeire megismert alábbi formulát alkalmazzuk:

$$x_{n,k} \equiv \langle n | x | k \rangle = \delta_{k,n+1}\sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} + \delta_{k,n-1}\sqrt{\frac{n}{2\alpha}} \ .$$

Fel kívánjuk használni, hogy

$$\left(x^4\right)_{nn} = \sum_k \left(x^2\right)_{nk} \left(x^2\right)_{kn} \ .$$

Továbbá,

$$\left(x^2\right)_{n,n+2} = \sum_k (x)_{n,k}(x)_{k,n+2} = x_{n,n+1}x_{n+1,n+2} = \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}}\sqrt{\frac{n+2}{2\alpha}} = \frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}}{2\alpha},$$

$$\left(x^2\right)_{n,n} = x_{n,n+1}x_{n+1,n} + x_{n,n-1}x_{n-1,n} = \frac{n+1}{2\alpha} + \frac{n}{2\alpha} = \frac{(2n+1)}{2\alpha},$$

$$\left(x^2\right)_{n,n-2} = \sum_k (x)_{n,k}(x)_{k,n-2} = x_{n,n-1}x_{n-1,n-2} = \frac{\sqrt{n(n-1)}}{2\alpha}.$$

A tagok kombinálásával azt kapjuk, hogy

$$\left(x^4\right)_{nn} = \frac{1}{4\alpha^2}\left[(n+1)(n+2) + n(n-1) + 4n^2 + 4n + 1\right] = \frac{3}{2\alpha^2}(n^2 + n + \tfrac{1}{2}).$$

Tehát az elsőrendben korrigált energia a kvartikus oszcillátorra:

$$\boxed{E_n^{(1)} = \frac{3b}{2\alpha^2}\left[(n+\tfrac{1}{2})^2 + \tfrac{1}{2}\right]}.$$

Az alapállapotú sajátfüggvény elsőrendű korrekciója:

$$u_0 = u_0^0 + \frac{\langle 1|\hat{H}'|0\rangle}{E_0^0 - E_1^0}u_1^0 + \frac{\langle 2|\hat{H}'|0\rangle}{E_0^0 - E_2^0}u_2^0 + \frac{\langle 3|\hat{H}'|0\rangle}{E_0^0 - E_3^0}u_3^0 + \ldots$$

A jobb oldalon a második és negyedik (stb.) tag azonosan nulla páros/páratlan integrálás miatt. A harmadik tag egyszerűen számítható:

$$\left(x^4\right)_{n,n-2} = x_{n,n}^2 x_{n,n-2}^2 + x_{n,n-2}^2 x_{n-2,n-2}^2 = \frac{2n+1}{2\alpha}\frac{\sqrt{n(n-1)}}{2\alpha} + \frac{\sqrt{n(n-1)}}{2\alpha}\frac{2n-3}{2\alpha} =$$

$$= \frac{(2n-1)\sqrt{n(n-1)}}{2\alpha^2}$$

azaz

$$\boxed{u_0 = u_0^0 - \frac{3\sqrt{2}b}{4\alpha^2 h\nu}u_2^0 + \ldots}.$$

Vizsgáljuk most a harmadrendű (köbös) oszcillátort:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) + ax^3 \ ,$$

és kezeljük a harmadrendű tagot mint egyszerű perturbációt. Az elsőrendű korrekció,

$$E_n^{(1)} = \langle n | ax^3 | n \rangle = 0$$

eltűnik, minthogy az integrandus páratlan. Tehát az első megmaradó tag a másodrendű energiakorrekció:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left| \langle n | \hat{H}' | k \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_k^0} \ .$$

Ez a kifejezés jelentősen egyszerűsíthető, ha figyelembe vesszük, hogy

$$\langle n | ax^3 | m \rangle = a \sum_k \langle n | x^2 | k \rangle \langle k | x | m \rangle ,$$

továbbá k csak n vagy $n \pm 2$ lehet, azaz m csak $n \pm 3$ illetve $n \pm 1$ lehet, azaz csak 4 taggal kell foglalkoznunk. Ekkor

$$E_n^{(2)} = \frac{\left| \langle n | ax^3 | n+3 \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_{n+3}^0} + \frac{\left| \langle n | ax^3 | n+1 \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_{n+1}^0} + \frac{\left| \langle n | ax^3 | n-1 \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_{n-1}^0} + \frac{\left| \langle n | ax^3 | n-3 \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_{n-3}^0} \ .$$

A kapott integrálok a már jól ismert módon egyszerűen számíthatóak:

$$a(x^3)_{n,n+3} = a(x^2)_{n,n+2}(x)_{n+2,n+3} = a\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{(2\alpha)^3}} ,$$

$$a(x^3)_{n,n+1} = a\left[(x^2)_{n,n+2}(x)_{n+2,n+1} + (x^2)_{n,n}(x)_{n,n+1} \right] = 3a\sqrt{\frac{(n+1)^3}{(2\alpha)^3}} ,$$

$$a(x^3)_{n,n-1} = a\left[(x^2)_{n,n-2}(x)_{n-2,n-1} + (x^2)_{n,n}(x)_{n,n-1}\right] = 3a\sqrt{\frac{n^3}{(2\alpha)^3}},$$

$$a(x^3)_{n,n-3} = a(x^2)_{n,n-2}(x)_{n-2,n-3} = a\sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{(2\alpha)^3}}.$$

Az így nyert kifejezéseket az energiaképletbe helyettesítve:

$$\boxed{E_n^{(2)} = -\frac{30a^2}{h\nu(2\alpha)^3}\left[\left(n+\tfrac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{60}\right]}.$$

Az elsőrendű hullámfüggvény kiszámításához ugyanezen integrálokra van szükség:

$$u_n = u_n^0 + \sum_{k\neq n}\frac{\langle k|\hat{H}'|n\rangle}{E_n^0 - E_k^0}u_k^0 = u_n^0 + \frac{a}{2\alpha h\nu}\left[\begin{array}{l}\frac{1}{3}\sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{2\alpha}}u_{n-3}^0 + 3n\sqrt{\frac{n}{2\alpha}}u_{n-1}^0 - \\ -3(n+1)\sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}}u_{n+1}^0 - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{2\alpha}}u_{n+3}^0\end{array}\right]$$