

Az átfedési mátrix sajátértékei és a bázis lineáris függetlenségének mértéke (1)

Legyen \underline{c}^i az átfedési mátrix sajátvektora λ_i sajátértékkel:

$$\underline{S} \underline{c}^i = \lambda_i \underline{c}^i \quad (S_{ke} = \langle \varphi_k | \varphi_e \rangle)$$

és legyen 1-re normálva: $\underline{c}^{i\dagger} \underline{c}^i = \sum_k |c_k^i|^2 = 1$.

Képezzük a

$$\psi_i = \sum_k c_k^i \varphi_k$$

függvényt, és határozzuk meg önmagával való átfedését (norma-négyzetét):

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \psi_i \rangle &= \langle \sum_j c_j^i \varphi_j | \sum_k c_k^i \varphi_k \rangle = \sum_{j,k} c_j^{i*} S_{jk} c_k^i = \\ &= \sum_j c_j^{i*} \left(\sum_k S_{jk} c_k^i \right) = \sum_j c_j^{i*} \lambda_i c_j^i = \lambda_i \sum_j |c_j^i|^2 = \lambda_i \\ &\quad \lambda_i c_j^i, \text{ mivel } \underline{c}^i \text{ } \underline{S} \text{ sajátvektora} \end{aligned}$$

Ebből következik, hogy

- Az \underline{S} -mátrix sajátértékei nem negatívak, mivel egy vektor (ψ_i) normanégyzetével ($\langle \psi_i | \psi_i \rangle$) egyenlő. Ha a bázis lineárisan független, valamennyi $\lambda_i > 0$. ("Az \underline{S} -mátrix pozitív (nem) definit.")
- Az \underline{S} -mátrix legkisebb sajátértéke a bázis lineáris függetlenségének mértékéeként tekinthető. (Ha a bázis lineárisan független, $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 0$ csak akkor lenne lehetséges, ha valamennyi $c_j^i = 0$ lenne.) Ha a bázis közzel van lineárisan függőséget mutat, a legkisebb λ_i kicsivé válik. Te-

kinttel a kerekítés: hibákra, bizonyos (24)
érték (mondjuk 10^{-8} - 10^{-10} , géptől függően)
alatt gyakorlatilag 0-nak tekintendők.

Ígyenkor a numerikus hibák (pl. 0-hoz
közeli számmal való osztás ill. nagy szá-
mok kis különbségeinek számolása) elke-
rülése, egy adott határértéknél kisebb
ajátéértékekhez tartozó sajátvektorokat
kifejezhető ψ_i függvényeket a bázisból
el kell hagyni. Ígyen esetekben célszerű
az általánosított sajátérték-egyenlet
megoldásait a - szintén létezőtől
hátrahagyás - "kanonikus ortogonalizáció"
segítségével keresni. (Megjegyzés: l. külön-
legesen!)

Kanonikus ortogonalizáció

Normáljuk az S mátrix $\lambda_i \neq 0$ (a válek-
tot numerikus kritériummal nagyobb) sa-
játértékeihez tartozó sajátvektorainak képzett
 ψ_i függvényeket:

$$\psi_i' = \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} \psi_i = \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} \sum_j c_j^i \varphi_j$$

Ekkor az eredeti $\{\varphi_j\}$ függvények körében
egy ortonormált bázist kapunk:

$$\begin{aligned} \langle \psi_j' | \psi_i' \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\lambda_i} \sqrt{\lambda_j}} \langle \sum_k c_k^j \varphi_k | \sum_e c_e^i \varphi_e \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\lambda_i} \sqrt{\lambda_j}} \sum_{k,e} c_k^{j*} S_{ke} c_e^i = \frac{1}{\sqrt{\lambda_i} \sqrt{\lambda_j}} \sum_k c_k^{j*} \underbrace{\sum_e S_{ke} c_e^i}_{\lambda_i \delta_{ik}} = \end{aligned}$$

folytatás a (3) oldalon!

Megjegyzés a lineáris függvények mértékéhez (2/B)

Legyen $\psi = \sum_j d_j \varphi_j$, térsor-szerű 1-re normált \underline{d} koefficiens-vektorral ($\sum_j |d_j|^2 = 1$).

Ugyanakkor ugyan a $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle$ integrál az \underline{S} -mátrix legkisebb és legnagyobb sajátértékéhez köthet.

$$\lambda_{\min} \leq \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \leq \lambda_{\max}$$

Bizonyítás

\underline{S} hermitikus mátrix, \underline{c}^i sajátvektorai teljes orthonormált rendszert alkotnak. Ekkor írható:

$$\underline{d} = \sum_i \eta_i \underline{c}^i$$

ahol $\sum_i |\eta_i|^2 = 1$. Behelyettesítve \underline{d} kifejtésébe:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \left\langle \sum_j d_j \varphi_j \middle| \sum_k d_k \varphi_k \right\rangle = \sum_{j,k} d_j^* S_{jk} d_k = \\ &= \underline{d}^T \underline{S} \underline{d} = \sum_{i,j} \eta_i^* \underbrace{\underline{c}^{iT} \underline{S} \underline{c}^j}_{\lambda_j \delta_{ij}} \eta_j = \sum_{i,j} \eta_i^* \eta_j \lambda_j \underbrace{\underline{c}^{iT} \underline{c}^j}_{\delta_{ij}} = \end{aligned}$$

$$= \sum_{i,j} \eta_i^* \eta_j \lambda_j \delta_{ij} = \sum_i |\eta_i|^2 \lambda_i$$

Mivel $\lambda_i \leq \lambda_{\max}$, $\sum_i |\eta_i|^2 \lambda_i \leq \lambda_{\max} \sum_i |\eta_i|^2 = \lambda_{\max}$,
és hasonlóan, $\lambda_i \geq \lambda_{\min}$, $\sum_i |\eta_i|^2 \lambda_i \geq \lambda_{\min}$.

Q.E.D.

$$= \frac{\lambda_i}{\sqrt{\lambda_i \lambda_j}} \sum_k c_{jk}^* c_k^i = \delta_{ij}$$

(3)

mivel a hermitikus \underline{S} -mátrix sajátvektorai ortonormált kiegészítést alkotnak.

Képezzük az ortonormált ψ_i' függvényekhez az eredeti $\{\psi_j\}$ bázisra vonatkozó kifejtési koefficiensreiből a \underline{Q} mátrixot – soronként egy-egy ψ_i' koefficiensai:

$$Q_{ji} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} c_j^i$$

Ha a bázis lineárisan független volt, és esetleg elhagytunk sajátvektorokat, akkor a \underline{Q} mátrix téglalapmátrix – csak annyi sorok van, ahány lineárisan független ψ_i' függvény. Ha az eredeti bázisfüggvények száma \underline{m} , és ebből lineárisan független \underline{n} , akkor \underline{Q} egy $m \times n$ -es mátrix. (Ha nincs lineáris függőség, akkor természetesen $n = m$.)

Lineáris függés esetén a különböző függvények kifejtése a $\{\psi_j\}$ bázisban nem egyértelmű. Vagyis, ha $\Psi = \sum_j q_j \psi_j$, akkor hozzáadva a bázisfüggvények valamely $\sum_j p_j \psi_j = 0$ eltűnő kombinációját (ilyenek létezésre következik

(4)

a ψ_j függvények lineárisan függetlenek (vagyis) kapjuk, hogy $\Psi = \sum_j (q_j + p_j) \psi_j = \sum_j q'_j \psi_j$ és $q_j \neq q'_j$. Ezzel nemben

ugyanis a függvény már egyszerűen leírható az ortonormált (tehát lineárisan független) $\{\psi'_j\}$ bázisban:

$$\psi_j = \sum_{j'=1}^n r_{jj'} \psi'_{j'}. \text{ Behelyettesítve a } \psi'_j \text{ vektor}$$

kifejtését:

$$\psi_j = \sum_{j'=1}^n r_{jj'} \sum_{k=1}^m Q_{kj'} \psi_k = \sum_{k=1}^m \left(\sum_{j'=1}^n r_{jj'} Q_{kj'} \right) \psi_k = \sum_{k=1}^m q_{jk} \psi_k$$

Tehát egy lehetséges \underline{q} -vektor meghatározása:

$$\underline{q} = \underline{Q} \underline{r}$$

A $\underline{Q}^+ \underline{S} \underline{Q}$ $n \times n$ -es mátrix egységmátrix:

$$\underline{Q}^+ \underline{S} \underline{Q} = \underline{1}_{(n \times n)}$$

Valóban:

$$\begin{aligned} (\underline{Q}^+ \underline{S} \underline{Q})_{ij} &= \sum_{k,l} (\underline{Q}^+)_{ik} S_{kl} Q_{lj} = \sum_{k,l} Q_{ki}^* S_{kl} Q_{lj} = \\ &= \sum_{k,l} \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} c_k^{i*} S_{kl} \frac{1}{\sqrt{\lambda_j}} c_l^j = \frac{1}{\sqrt{\lambda_i \lambda_j}} \sum_k c_k^{i*} \sum_l S_{kl} c_l^j = \end{aligned}$$

miel \underline{c}^i sajátvektor λ_i sajátértékkel és $\underline{c}^i, \underline{c}^j$ ortonormált sajátvektorok:

$$= \frac{\lambda_j}{\sqrt{\lambda_i \lambda_j}} \sum_k c_k^{i*} c_k^j = \frac{\lambda_j}{\sqrt{\lambda_i \lambda_j}} \delta_{ij} = \delta_{ij}$$

(Ez közvetlenül is belátható a unitas alapján, hogy a ψ_i függvények ortogonálisak.) (5)

Szorozzuk meg a

$$\underline{H} \underline{c} = \varepsilon \underline{S} \underline{c}$$

sajátérték-egyenletet balról \underline{Q}^+ -val:

$$\underline{Q}^+ \underline{H} \underline{c} = \varepsilon \underline{Q}^+ \underline{S} \underline{c}$$

Ha a bázis lineárisan független, a keresett \underline{c} vektor nem egyértelmű; mint fent láttuk, egy lehetséges felírása $\underline{c} = \underline{Q} \underline{d}$ alakú, ahol \underline{d} komponensei a keresett függvények a $\{\psi_i\}$ ortogonális bázisra vonatkozó együtthatói. (Természetesen ha a bázis nem lineárisan független, akkor is kereshetjük $\underline{c} = \underline{Q} \underline{d}$ alakban. Ebben az esetben $\underline{Q}^+ \underline{S} \underline{Q} = \underline{1}_{(m \times m)}$ és innen $\underline{Q}^{-1} = \underline{Q}^+ \underline{S}$, tehát \underline{c} és \underline{d} egymást egyértelműen meghatározzák.) Kapjuk

$$\underbrace{\underline{Q}^+ \underline{H} \underline{Q}}_{\underline{H}'} \underline{d} = \varepsilon \underbrace{\underline{Q}^+ \underline{S} \underline{Q}}_{\underline{1}} \underline{d}$$

$$\underline{H}' \underline{d} = \varepsilon \underline{d} \quad n \times n\text{-es "standard" sajátérték-egyenlet.}$$

Könnyű belátni, hogy \underline{H}' a \hat{H} operátor mátrixa a $\{\psi_i\}$ ortogonális bázisban – amitől elhagyunk a $\{\psi_i\}$ bázis esetleges lineárisan független vektorait. A megoldások megheresése után a sajátvektorok (–okok) a $\underline{c} = \underline{Q} \underline{d}$ ömefüggéssel transzformáljuk vissza az eredeti bázisba – természetesen legfeljebb annyi sajátvektor, amennyi a lineárisan független bázisfüggvények száma (n).