

Note di Meccanica Quantistica

A cura di Alessandro Varsi

Alessandro Varsi
varsialessandro@gmail.com
<https://github.com/alevarsi>

Indice

1	Equazione di Schrodinger per una particella libera	2
2	Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo	3
2.1	Introduzione	3
2.2	Metodo generale	3
2.3	Perturbazione sugli stati non degeneri	4

1 Equazione di Schrodinger per una particella libera

Nel 1926 Schrodinger pubblica un articolo in cui propone un'equazione per l'evoluzione temporale della funzione d'onda con l'intento di spiegare lo spettro di emissione dell'idrogeno atomico. Si tratta di un'equazione assolutamente **non relativistica** e che non può in alcun modo essere "dimostrata" nel vero senso della parola (allo stesso modo di $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$), per cui ci poniamo come obiettivo di ricavarla partendo da **educated guesses** (ipotesi plausibili). Cominciamo a elencare alcuni concetti che l'equazione deve sicuramente contenere:

1. **Principio di indeterminazione** - l'equazione deve contenere l'impossibilità di definire operativamente posizione e momento con arbitraria precisione
2. **Limite classico** - dobbiamo essere in grado di ritornare alle equazioni di Newton nel caso di limite classico
3. **Linearità** - è necessario riprodurre lo stesso meccanismo delle equazioni di Maxwell, cioè deve valere il **principio di sovrapposizione** a causa delle evidenze sperimentali di interferenza e diffrazione.
4. **Somma coerente** - sempre sulla scia dell'intensità luminosa, è necessario descrivere oggetti per cui sia possibile una somma coerente che tiene conto della fase. Un esempio di somma coerente è appunto quello dell'intensità di un'onda elettromagnetica.

$$I = |\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2|^2 \neq |\mathbf{E}_1|^2 + |\mathbf{E}_2|^2$$

2 Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo

Come si è visto fino a questo punto, l'applicazione della meccanica quantistica allo studio dei sistemi conservativi si basa sulla diagonalizzazione dell'operatore Hamiltoniana. I casi più semplici che si possono trattare sono l'oscillatore armonico e l'atomo idrogenoide nella sua prima approssimazione, ma nel tentativo di descrivere sistemi leggermente più complessi ci si accorge che diventa impossibile trovare una soluzione analitica dell'equazione di Schrödinger.

A questo punto si può procedere utilizzando *metodi numerici* con l'aiuto di un computer, **oppure** è possibile, in alcuni casi, trovare delle soluzioni analitiche *approssimate* dell'equazione agli autovalori. La cosiddetta **teoria delle perturbazioni** si divide in due rami:

- a) Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo
- b) Teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo

In questo capitolo ci occuperemo di perturbazioni indipendenti dal tempo.

2.1 Introduzione

Il problema è il seguente: trovare le soluzioni di

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (2.1)$$

quando non siamo in grado di diagonalizzare \hat{H} .

Il metodo perturbativo è applicabile sotto alcune ipotesi:

1. L'Hamiltoniana del sistema è scrivibile nella seguente forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_P$$

dove noi siamo in grado di diagonalizzare \hat{H}_0 e \hat{H}_P rappresenta la *perturbazione* stazionaria.

2. Il termine perturbativo deve essere **piccolo** rispetto ad \hat{H}_0 , cioè

$$\begin{aligned} \hat{H}_P &= \lambda \hat{H}_1 \\ \lambda &\ll 1 \end{aligned}$$

3. Il sistema deve trovarsi in un equilibrio stabile, nel senso che se si spegne la perturbazione si torna alla situazione in cui c'è solo \hat{H}_0 . Questo vuol dire che cerchiamo le soluzioni scrivibili come **serie di potenze in λ** , in modo tale che per $\lambda \rightarrow 0$ si torni alla soluzione imperturbata. Si vuole anche che la serie risulti **rapidamente convergente**, cioè che bastino pochi termini per individuarne il comportamento.

2.2 Metodo generale

L'ipotesi è quella di conoscere la soluzione del problema per \hat{H}_0 , cioè

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle$$

Questo vuol dire che $|\phi_n\rangle$ formano una base dello spazio di Hilbert e quindi può essere utilizzata per espandere ogni funzione appartenente allo spazio (tra cui la nostra soluzione finale $|\psi\rangle$):

$$|\psi_n\rangle = \sum_k d_{nk} |\phi_k\rangle$$

Si dice che il **calcolo perturbativo è portato avanti nella rappresentazione degli stati imperturbati**.

Fino a qui è tutto esatto, ma ora entra in gioco l'approssimazione: cerchiamo di espandere i **coefficienti in serie di potenze in λ** . Decidiamo di studiare i seguenti due casi separatamente:

- a) $|\phi_n\rangle$ non degenerare \implies ad ogni energia corrisponde un solo stato
- b) $|\phi_n^i\rangle$ degenerare \implies tutti gli stati $i = 1, 2, \dots$ hanno la medesima energia $E_n^{(0)}$

2.3 Perturbazione sugli stati non degeneri

Comincio a portare fuori dalla somma il termine n -esimo nell'equazione (2.2)

$$|\psi_n\rangle = d_{nn} |\phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} d_{nk} |\phi_k\rangle$$

e ora raccolgo $d_{nn} \equiv N(\lambda)$

$$|\psi_n\rangle = N(\lambda) \left[|\phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk} |\phi_k\rangle \right]$$

ovviamente $c_{nk} \equiv d_{nk}/d_{nn}$. Ora $N(\lambda)$ è diventato un semplice fattore di normalizzazione e verrà trovato in seguito utilizzando l'ortonormalità $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$.

Ora cominciamo con i passi dell'approssimazione.

1. Se $\lambda = 0$ deve essere $\hat{H} = \hat{H}_0$, cioè **una perturbazione infinitesima deve produrre un effetto infinitesimo**. Questo è causato dall'ipotesi di equilibrio stabile del problema. La traduzione matematica è:

$$\begin{cases} N(0) = 1 \\ c_{nk}(0) = 0 \end{cases}$$

2. Cerchiamo $c_{nk}(\lambda)$ come **funzioni analitica in λ** (approssimazione), cioè:

$$c_{nk}(\lambda) = c_{nk}^{(0)} + \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots$$

Ma $c_{nk}(0) = 0 \Rightarrow c_{nk}^{(0)} = 0$.

3. Allo stesso modo, cerchiamo E_n in serie di potenze:

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

A questo punto siamo pronti per inserire tutte le funzioni approssimate dentro l'equazione di Schrödinger (2.1) per ottenere

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left[|\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 |\phi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^2 |\phi_k\rangle + \dots \right] = \quad (2.2)$$

$$= (E_n(0) + \lambda E_n(1) + \lambda^2 E_n(2) + \dots) \left[|\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 |\phi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^2 |\phi_k\rangle + \dots \right] \quad (2.3)$$

Viene richiesto che questa equazione sia soddisfatta per λ piccolo ma comunque arbitrario, quindi è necessario eguagliare i coefficienti dei diversi ordini di λ .

- ordine 0 $\rightarrow \lambda^0$

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)}$$

- ordine 1 $\rightarrow \lambda^1$

$$\hat{H}_1 |\phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \hat{H}_0 |\phi_k\rangle = E_n^{(1)} |\phi_n\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\phi_k\rangle$$

da cui

$$E_n^{(1)} |\phi_n\rangle = \hat{H}_1 |\phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) |\phi_k\rangle \quad (2.4)$$

Dove si rammenta che le incognite sono $E_n^{(1)}$ e $c_{nk}^{(1)}$. Per ricavare l'energia applichiamo $\langle \phi_n |$ a entrambi i membri si ottiene

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle \quad (2.5)$$

La **correzione al 1° ordine** è data dal **valore di aspettazione della parte perturbativa** dell'hamiltoniana **calcolato sullo stato imperturbato**. Quindi

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | \hat{H}_P | \phi_n \rangle + O(\lambda^2)$$

Esempio. Nella rappresentazione delle coordinate:

$$\lambda E_n^{(1)} = \int d^3x \phi_n^*(\mathbf{x}) \lambda \hat{H}_1 \phi_n(\mathbf{x}) = \int d^3x \hat{H}_P |\phi_n(\mathbf{x})|^2$$

Da cui si evince che il termine correttivo dipende da quanto si sovrappongono $\hat{H}_P(\mathbf{x})$ e la densità di probabilità. **La perturbazione ha un maggiore effetto sui livelli energetici nei punti se si sovrappongono.**

Esempio. Se la funzione $\phi_n(\mathbf{x})$ ha parità definita e $\hat{H}_P(\mathbf{x})$ è dispari, allora la correzione al primo ordine dell'energia è nulla.

Per la correzione agli stati applichiamo $\langle \phi_m |$ con $m \neq n$:

$$0 = \langle \phi_m | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle + c_{nm}^{(1)} (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$$

$$\lambda c_{nk}^{(1)} = \frac{\langle \phi_k | \lambda \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.6)$$

Di conseguenza, il vettore di stato $|\psi_n\rangle$ corrispondente allo stato imperturbato $|\phi_n\rangle$ è

$$|\psi_n\rangle = N(\lambda) \left[|\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{H}_P | \phi_n \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |\phi_k\rangle + O(\lambda^2) \right]$$

La correzione al primo ordine del vettore di stato è una sovrapposizione lineare di tutti gli stati imperturbati: si dice che **la perturbazione mescola gli stati**. Il peso con cui avviene questo mixing è dato da

$$\text{PESO} = \frac{\text{VALORE DELLA PERTURBAZIONE TRA GLI STATI IMPERTURBATI}}{\text{DIFFERENZA TRA I LIVELLI ENERGETICI}}$$

Inoltre, dalle ultime considerazioni è evidente come mai abbiamo separato i casi di degenerazione da quelli di non degenerazione: la (2.6) non avrebbe senso nel caso in cui $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$. A questo punto cerchiamo $N(\lambda)$ utilizzando l'ortonormalità

$$\begin{aligned}\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 &= |N|^2 \left[\langle \phi_n | + \sum_{k \neq n} \lambda (c_{nk}^{(1)})^* \langle \phi_k | + O(\lambda^2) \right] \left[|\phi_n\rangle + \sum_{k' \neq n} \lambda c_{nk'}^{(1)} |\phi_{k'}\rangle + O(\lambda^2) \right] = \\ &= |N|^2 [1 + 0 + 0 + O(\lambda^2)] \Rightarrow \boxed{N(\lambda) = 1 + O(\lambda^2)}\end{aligned}$$

Finalmente abbiamo trovato la correzione al 1° ordine per il vettore di stato:

$$\boxed{|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{H}_P | \phi_n \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |\phi_k\rangle + O(\lambda^2)} \quad (2.7)$$

Commenti - limiti di validità della teoria delle perturbazioni. Affinché la serie in λ sia rapidamente convergente occorre che il coefficiente di λ sia **piccolo**, cioè che $\langle |\hat{H}_P| \rangle$ tra gli stati imperturbati sia molto minore di \hat{H}_0 sugli stessi stati. In particolare, dalla (2.5) si vuole che

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{H}_P | \phi_n \rangle \ll \langle \phi_n | \hat{H}_0 | \phi_n \rangle$$

e dalla equazione (2.7) si nota che la teoria è valida se gli elementi **non diagonali della matrice H_P** sono **molto minori della differenza tra i livelli energetici imperturbati**.

- Ordine 2 $\rightarrow \lambda^2$
Si procede allo stesso modo.