



UNIVERSITÀ
degli STUDI
di CATANIA

Dipartimento
di Fisica
e Astronomia
"Ettore Majorana"



ESERCITAZIONI DI MECCANICA QUANTISTICA AVANZATA

A CURA DI LUCIA OLIVA

REDATTO DA JOEY BUTCHERS

ANNO ACCADEMICO 2024-2025

Teoria perturbativa indipendente dal tempo

L'idea è che abbiamo una hamiltoniana H che è la somma di una hamiltoniana H_0 imperturbata e una perturbazione V' :

$$H = H_0 + V'$$

Il motivo per cui indichiamo la perturbazione in tal modo è che in generale la hamiltoniana imperturbata potrebbe già avere parte del potenziale, cioè potrebbe essere nella forma $H_0 = K + V$ con K termine cinetico e V termine di potenziale

Si parte dall'idea che noi conosciamo il sistema governato da H_0 , quindi conosciamo sia i livelli di energia imperturbati $E_n^{(0)}$ che gli autostati $|n^{(0)}\rangle$. In altri termini, conosciamo il problema

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$$

Quello che ci chiediamo è qual è la correzione ai livelli di energia imperturbati e agli autostati imperturbati a causa di V' . Omettendo i passaggi visti nella teoria, quello che andiamo a guardare negli esercizi in genere è al massimo il secondo ordine. La correzione al primo ordine è data dagli elementi di matrice del potenziale V' , sugli autostati imperturbati:

$$\delta E_n^{(1)} = E_n^{(1)} - E_n^{(0)} = \langle n^{(0)} | V' | n^{(0)} \rangle$$

Per quanto riguarda la correzione al secondo ordine, essa è data da dall'elemento di matrice di V' tra lo stato imperturbato $|n^{(0)}\rangle$ e lo stato corretto al primo ordine $|n^{(1)}\rangle$

$$\delta E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | V' | n^{(1)} \rangle$$

Da tale espressione deduciamo che per avere una correzione all'ordine n -esimo ci servono gli autostati corretti fino all'ordine $n - 1$. In particolare, per il secondo ordine ci serve lo stato corretto al primo ordine che è dato da

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \frac{V'_{k,n}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad \text{dove} \quad V'_{k,n} = \langle k^{(0)} | V' | n^{(0)} \rangle$$

Inserendo tale espressione in quella di sopra otteniamo

$$\delta E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n^{(0)} | V' | k^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Ci si può inoltre chiedere quando è valida la teoria perturbativa. Il criterio per stabilirlo è il seguente: il rapporto tra la correzione al primo ordine di un certo livello e la differenza tra l'energia del medesimo livello e quella del consecutivo deve essere molto minore di 1. In formule:

$$\left| \frac{\delta E_n^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} \right| \ll 1$$

Teoria perturbativa dipendente dal tempo

Nella teoria perturbativa dipendente dal tempo consideriamo una hamiltoniana che ha un termine H_0 in cui non compare il tempo in maniera esplicita più un potenziale che dipende dal tempo:

$$H = H_0 + V(t)$$

In questo caso c'è un autostato $|j\rangle$ inizialmente popolato e la presenza del potenziale $V(t)$ può portare a delle transizioni verso uno stato $|n\rangle$ con $n \neq j$. Uno degli scopi principali della teoria perturbativa dipendente dal tempo è quindi quello di calcolare qual è la probabilità di tale transizione. L'ampiezza della transizione $d_{j \rightarrow n}$ è data da

$$d_{j \rightarrow n} = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{n,j}t'} V_{n,j}$$

dove

$$\omega_{n,j} = \frac{E_n - E_j}{\hbar} \quad , \quad V_{n,j} = \langle n | V(t) | j \rangle$$

1 Lezione 1

Esercizio 1.1: (07/02/2018 n°1)

An atom has a nucleus of charge Z and one electron. The nucleus has radius R inside which the charge is distributed. Assuming that the effect of the finite size of the nucleus can be described by the following potential:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{R} \frac{r}{R} & \text{for } r < R \\ -\frac{Ze^2}{r} & \text{for } r \geq R \end{cases}$$

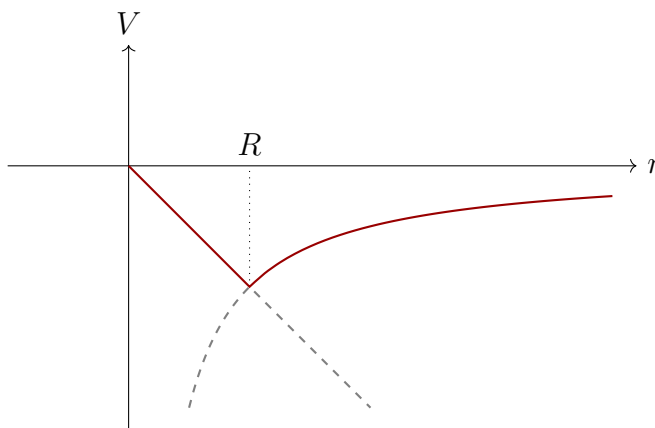
- a) Use perturbation theory to calculate the first order correction to the ground state for $Z = 8$ and $A = 16$. (It is known that $R = R_0 A^{\frac{1}{3}}$ with $R_0 = 1.2 \cdot 10^{-15} \text{ m} = 1.2 \text{ fm}$)
- b) Do you expect perturbation theory to be more valid for larger A ?¹ Justify.

Hint:

$$E_1^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \quad \text{with} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{mc^2} \quad , \quad \frac{R^2}{2a_0} = 13.6 \text{ eV}$$
$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} a^{-Zr/a_0}$$

Svolgimento

Per prima cosa è conveniente, quando possibile, riportare in un grafico l'andamento del potenziale. In questo caso il potenziale assume la forma di una retta con pendenza negativa fino a $r = R$ (cioè fino alla *size* del nucleo), dopodiché diventa un'iperbole. Pertanto, graficamente il potenziale apparirà come segue:



Osserviamo adesso che il sistema in esame è un atomo idrogenoide, pertanto il problema si può affrontare nella stessa maniera con cui trattiamo l'atomo di idrogeno avendo però carica Z diversa da 1.

¹Questa richiesta ci sta implicitamente dicendo di fissare il valore di Z e far variare soltanto A .

Osserviamo inoltre che per $r \geq R$ il potenziale $V(r)$ assume proprio la forma del potenziale dell'atomo idrogenoide, per cui la hamiltoniana sarà quella dell'atomo idrogenoide, che ricordiamo essere

$$H_{\text{idrogenoide}} = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

Quello che vogliamo è che questa sia la nostra H_0 ,² in quanto ne conosciamo autovalori ed autofunzioni. È in quest'ottica che capiamo come impostare il problema: nella regione 'nuova', cioè quella per $r < R$ in cui è presente il potenziale dovuto alla distribuzione di carica nella finite size del nucleo, tale potenziale deve essere considerato come perturbazione rispetto al potenziale dell'atomo idrogenoide, per cui dobbiamo esprimerlo in modo da ottenere il potenziale di H_0 più un termine perturbativo. Scriviamo dunque la hamiltoniana per la regione $r < R$:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{R} \frac{r}{R} \quad (1)$$

Concentriamoci sul termine di potenziale e riscriviamolo aggiungendo e sottraendo il termine $\frac{Ze^2}{r}$:

$$-\frac{Ze^2}{R} \frac{r}{R} = -\frac{Ze^2}{R} \frac{r}{R} + \frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{r}$$

Riordinando i termini e inserendoli in (1) possiamo riscrivere quest'ultima come

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{R} \frac{r}{R} + \frac{Ze^2}{r} = H_0 + V'$$

dove H_0 è la hamiltoniana dell'atomo idrogenoide e V' è il termine di perturbazione, il quale può essere riscritto come

$$V' = -\frac{Ze^2}{R} \frac{r}{R} + \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{R} \left(\frac{r}{R} - \frac{R}{r} \right)$$

Il problema chiede qual è la correzione al ground state al primo ordine. Essa è data dall'elemento di matrice di V' rispetto al ground state imperturbato, cioè rispetto a $|1, 0, 0\rangle$. In formule³:

$$\begin{aligned} \delta E_1^{(1)} &= \langle 1, 0, 0 | V' | 1, 0, 0 \rangle = \int_0^R dr r^2 \int d\Omega \psi_{1,0,0}^*(r, \vartheta, \varphi) V'(r) \psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = \\ &= - \int_0^R dr r^2 \int d\Omega |Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)|^2 |R_{1,0}(r)|^2 \frac{Ze^2}{R} \left(\frac{r}{R} - \frac{R}{r} \right) \end{aligned}$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo esplicitato il potenziale e la funzione d'onda.

L'espressione della parte radiale è fornita dal testo, mentre per la parte angolare si ha

$$\int d\Omega |Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega = \frac{1}{4\pi} 4\pi = 1$$

²Osserviamo che tale hamiltoniana ha una parte di potenziale, ma ciò non ci spaventa perché conosciamo esattamente tale problema.

³Notiamo che l'integrale radiale è esteso fino a $r = R$. Il motivo è che la perturbazione è nulla per $r \geq R$.

In definitiva possiamo riscrivere

$$\begin{aligned}\langle 1, 0, 0 | V' | 1, 0, 0 \rangle &= - \int_0^R dr r^2 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr/a_0} \frac{Ze^2}{R} \left(\frac{r}{R} - \frac{R}{r} \right) = \\ &= - \frac{Ze^2}{R} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 4 \int_0^R dr r^2 \left(\frac{r}{R} - \frac{R}{r} \right) e^{2Zr/a_0}\end{aligned}$$

Effettuiamo ora il cambio di variabile

$$x = \frac{2Zr}{a_0} \implies r = \frac{a_0}{2Z}x \implies dr = \frac{a_0}{2Z} dx$$

che modifica l'intervallo di integrazione da $[0, R]$ in $[0, \alpha]$, con $\alpha = 2ZR/a_0$. Dopo alcuni passaggi si giunge all'integrale

$$\frac{Ze^2}{2R} \int_0^\alpha dx e^{-x} \left(\alpha x - \frac{x^3}{\alpha} \right) \quad (2)$$

Questi integrali vanno risolti per parti. In particolare si trova che

$$\begin{aligned}\int_0^\alpha dx e^{-x} x &= -e^{-\alpha}(\alpha + 1) + 1 \\ \int_0^\alpha dx e^{-x} x^3 &= -e^{-\alpha}(\alpha^3 + 3\alpha^2 + 6\alpha + 6) + 6\end{aligned}$$

Da cui, inserendo tali risultati nell'espressione (2), otteniamo

$$\frac{Ze^2}{2R} \int_0^\alpha dx e^{-x} \left(\alpha x - \frac{x^3}{\alpha} \right) = \frac{Ze^2}{2R} \left[\alpha - \frac{6}{\alpha} + e^{-\alpha} \left(2\alpha + 6 + \frac{6}{\alpha} \right) \right]$$

Osserviamo adesso che il coefficiente a moltiplicare davanti la parentesi quadra può essere riscritto come

$$\frac{Ze^2}{2R} = \frac{Z^2 e^2}{a_0} \frac{a_0}{2ZR}$$

Il primo fattore è uguale all'opposto del doppio dell'energia del ground state imperturbato, mentre il secondo termine, per come abbiamo definito α , è uguale proprio ad α^{-1} . In definitiva possiamo scrivere:

$$\frac{Ze^2}{2R} = -2E_1^{(0)} \frac{1}{\alpha}$$

e quindi avremo

$$\frac{Ze^2}{2R} \left[\alpha - \frac{6}{\alpha} + e^{-\alpha} \left(2\alpha + 6 + \frac{6}{\alpha} \right) \right] = -2E_1^{(0)} \left[1 - \frac{6}{\alpha^2} + e^{-\alpha} \left(2 + \frac{6}{\alpha} + \frac{6}{\alpha^2} \right) \right] \quad (3)$$

Arrivati a questo punto possiamo rispondere alla domanda a): abbiamo infatti trovato la correzione al primo ordine allo stato fondamentale, e adesso dobbiamo trovarla in particolare

per $Z = 8$ ed $A = 16$. Cerchiamo quindi di stimare α per questi valori. Sfruttando il fatto che $R = R_0 A^{\frac{1}{3}}$ riscriviamo α come

$$\alpha = \frac{2ZR}{a_0} = \frac{3R_0}{a_0} Z A^{\frac{1}{3}}$$

dove abbiamo lasciato A e Z non espressi in modo da avere una formula che vale per qualsiasi atomo. Possiamo riscrivere ancora:

$$\frac{3R_0}{a_0} Z A^{\frac{1}{3}} = \gamma A^{\frac{1}{3}}$$

dove⁴ $\gamma = 3.6 \cdot 10^{-4}$. Segue che per $A = 16$ risulta $\alpha \approx 10^{-3} \ll 1$.

Possiamo sfruttare il fatto che $\alpha \ll 1$ per avere un'espressione analitica: sviluppando in serie di Taylor l'esponenziale otteniamo:

$$e^{-\alpha} = 1 - \alpha + \frac{\alpha^2}{2}$$

dove ci siamo fermati al secondo ordine. Prestiamo attenzione a questo fatto: il motivo per cui ci siamo fermati al secondo ordine piuttosto che al primo è che nelle parentesi quadre dell'espressione (3) abbiamo termini fino all'ordine α^{-2} . Inserendo quindi tale espansione otteniamo

$$\begin{aligned} 1 - \frac{6}{\alpha^2} + e^{-\alpha} \left(2 + \frac{6}{\alpha} + \frac{6}{\alpha^2} \right) &= 1 - \frac{6}{\alpha^2} + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha^2}{2} \right) \left(2 + \frac{6}{\alpha} + \frac{6}{\alpha^2} \right) = \\ &= 1 - \frac{6}{\alpha^2} + 2 + \frac{6}{\alpha} + \frac{6}{\alpha^2} - 2\alpha - 6 - \frac{6}{\alpha} + \alpha^2 + 3\alpha + 3 = \alpha^2 + \alpha \approx \alpha \end{aligned}$$

dove nell'ultimo passaggio trascuriamo il termine α^2 in quanto $\alpha \ll 1$.

In definitiva abbiamo trovato un'espressione analitica semplice per la correzione al primo ordine al ground state, che è

$$\delta E_1^{(1)} = -2\alpha E_1^{(0)}$$

da cui si trova, per $Z = 8$ $A = 16$,

$$\delta E_1^{(1)} = 1.6 \text{ eV}$$

A questo punto passiamo al quesito b). Per capire se la teoria perturbativa è valida, dobbiamo verificare che si abbia

$$\left| \frac{\delta E_1^{(1)}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \right| \ll 1$$

Abbiamo già calcolato $\delta E_1^{(1)}$, passiamo al calcolo di $E_1^{(0)} - E_2^{(0)}$: ricordando che per un atomo idrogenoide i livelli energetici sono dati da

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2}$$

⁴Questo valore si trova per $Z = 8$. Il motivo per cui sostituiamo subito Z è che il problema chiede dei ragionamenti su A , per cui possiamo considerare Z fissato.

avremo

$$E_1^{(0)} - E_2^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = -\frac{3}{4} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} = -\frac{3}{4} E_1^{(0)}$$

In definitiva:

$$\left| \frac{\delta E_1^{(1)}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \right| = \left| \frac{-2\alpha E_1^{(0)}}{-\frac{3}{4} E_1^{(0)}} \right| = \frac{8}{3} \alpha$$

Ricordiamo che abbiamo trovato

$$\alpha = \gamma A^{\frac{1}{3}}$$

da cui sembrerebbe che all'aumentare di A la teoria perturbativa sia sempre meno valida. Tuttavia, sostituendo il valore di γ , troviamo che

$$\frac{8}{3} \cdot 3.6 \cdot 10^{-4} A^{\frac{1}{3}} \ll 1 \implies A^{\frac{1}{3}} \ll 10^3 \implies A \ll 10^9$$

il che significa che, per i valori che A assume in natura, la teoria perturbativa è valida.

Esercizio 1.2: (13/07/2018 n°2)

A two-level system is described by the hamiltonian

$$H_0 = \begin{pmatrix} \Omega & 0 \\ 0 & 3\Omega \end{pmatrix} \hbar$$

The system is in the excited state. At time $t = 0$ the following perturbation turned on for a long time T :

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & \Omega e^{i\omega t} \\ \Omega e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \hbar$$

- a) Find the transition amplitude to the ground state at $t > T$.
- b) Is there a value of ω/Ω such that the probability to make transition reaches at most 0.5?

Svolgimento

Esercizio 1.3

An electron is under the potential

$$V(x) = \begin{cases} V_0 \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) & \text{for } 0 < x < L \\ +\infty & \text{otherwise} \end{cases}$$

- a) Calculate the energy levels employing first-order perturbation theory.
- b) What is the condition V_0 has to satisfy for perturbation theory to be valid for $n = 1$ level? Is it valid for $V_0 = 0.4$ eV and $L = 0.2$ nm for $n = 1$ level and/or for the n energy levels? (Explain)
- c) At $t > 0$ the potential becomes

$$V(x) = V_0 \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \cos(\omega t)$$

Calculate the transition probability for $n = 1$ to $n = 3$ at time T at the value of ω where it is maximal.

- d) For $L = 0.2$ nm and $V_0 = 0.4$ eV is time dependent perturbation theory expected to be valid if $T = \frac{15\pi}{\omega_{1,3}}$?

Hint:

$$\begin{aligned} \int_0^L dy \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}y\right) &= \frac{L}{\pi} \frac{4n^2}{4n^2 - 1} \\ \int_0^L dy \sin\left(\frac{3\pi}{L}y\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{L}y\right) &= -\frac{8L}{30\pi} \end{aligned}$$

Svolgimento