

Metodo Perturbativo Stazionario

Paul Butuc
Universita' degli Studi di Torino

2019

In questo saggio si tratta la teoria perturbativa, uno dei tre principali metodi di risoluzione approssimata in meccanica quantistica nel caso di sistemi fisici reali. Si farà riferimento alla rappresentazione di Schrödinger e si svilupperà il metodo per trovare soluzioni approssimate dell'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana di un sistema incognito $H|\phi\rangle = E|\phi\rangle$ usando le soluzioni esatte del sistema noto $H_0|\phi\rangle^{(0)} = E^{(0)}|\phi\rangle^{(0)}$. Verrà considerato il caso in cui H e H_0 non dipendono dal tempo e lo spettro di H_0 è discreto e non degenere.

1 Introduzione

La formulazione moderna della meccanica quantistica è incentrata sul concetto fondamentale di funzione (o vettore) di stato ed una serie di relativi postulati.

Ogni sistema fisico è caratterizzato in ogni istante della sua evoluzione, da una specifica funzione di stato (tralasciando la matrice densità e le relative miscele statistiche). Nella sua forma più generale la funzione di stato (puro) ψ , è un vettore in un certo spazio (funzionale) di Hilbert \mathcal{H} e contiene tutta l'informazione disponibile riguardo il sistema fisico che rappresenta. ψ ha un'interpretazione probabilistica: fornisce la distribuzione di probabilità dei valori risultanti da qualunque misura effettuata sul sistema.

Le osservabili della fisica classica diventano operatori hermitiani \hat{A} (in genere non limitati) sullo spazio \mathcal{H} . Gli operatori agiscono sul vettore di stato fornendo il risultato (aleatorio o meno) della misura di una certa grandezza. In particolare, l'equazione agli autovalori, fornisce (con probabilità 1) tutti i valori possibili dell'osservabile nei relativi stati.

Secondo queste ipotesi, conoscere completamente un sistema dal punto di vista quantistico consiste nel determinare l'evoluzione degli operatori e/o vettori di stato nel tempo. Nella rappresentazione di Schrödinger si avrà $\psi = \psi(t)$, $\hat{A} = \text{cost.}$, in quella di Heisenberg, $\psi = \text{cost.}$, $\hat{A} = \hat{A}(t)$.

Nella rappresentazione di Schrödinger il vettore di stato diventerà la nota funzione d'onda $\psi = \psi(\vec{r}, t)$, dipendente dalle coordinate e dal tempo. In questo caso l'evoluzione temporale del sistema è data dall'equazione di Schrödinger dalla quale si può ricavare un'operatore di evoluzione temporale $U(t, t_0)$ che, applicato a $\psi(\vec{r}, t_0)$ fornisce $\psi(\vec{r}, t)$ per qualunque t .

Nel nostro caso l'hamiltoniana H del sistema non dipende dal tempo (caso stazionario), e il problema di ricavare $U(t, t_0)$ si riduce alla soluzione dell'equazione agli autovalori per H . Bisogna quindi saper risolvere l'equazione differenziale associata. Purtroppo però la soluzione esatta è, nella maggior parte dei casi reali, impossibile (con le tecniche matematiche note).

Si rende quindi necessario sviluppare dei metodi di approssimazione delle soluzioni per tutti i casi in cui non si può arrivare alla soluzione esatta. Fra gli svariati metodi esistenti se ne possono distinguere alcuni abbastanza generici da essere studiati in modo sistematico ed applicati ad una classe sufficientemente ampia di sistemi.

Fra questi i tre principali sono: il metodo WKB per sistemi approssimabili a sistemi classici (dove $\hbar \rightarrow 0$). Il metodo variazionale, utile per stimare l'energia dello stato fondamentale del sistema. Infine, il **metodo delle perturbazioni stazionarie**, trattato in questo saggio.

2 Descrizione generale

Si consideri il sistema descritto dall'hamiltoniana H_0 e la relativa equazione agli autovalori:

$$H_0 |\phi_n^{(0)}\alpha\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\alpha\rangle \quad (1)$$

dove lo *zero* indica che ci si riferisce al sistema noto, mentre α tiene conto del caso più generale in cui il sistema potrebbe avere livelli di energia degeneri.

Si supponga che il sistema sia risolvibile in modo esatto. Questo significa che si è in grado di ottenere l'insieme di tutti gli autovalori $\{E_n^{(0)}\}$ ed il relativo insieme completo ed ortonormale di autofunzioni $\{|\phi_n^{(0)}\alpha\rangle\}$.

Si supponga inoltre che gli autostati siano correttamente normalizzati:

$$\langle \phi_n^{(0)} | \alpha | \phi_n^{(0)} | \alpha \rangle = 1 \quad (2)$$

Per semplificare la trattazione, si ipotizza anche che lo spettro di H_0 sia discreto ovunque. Nel caso una parte fosse continua, la trattazione vale fin tanto che ci si limita a considerare autovalori nello spettro discreto.

Si consideri ora un secondo sistema caratterizzato dall'hamiltoniana H (sempre indipendente dal tempo) e si supponga che valga la relazione:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (3)$$

Dove si definiscono: $\lambda \in \mathbb{R}$ e $|\lambda| \ll 1$ costante di accoppiamento, H_0 hamiltoniana non perturbata, e λV termine perturbativo.

Ci si propone di risolvere

$$H |\phi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\phi(\lambda)\rangle \quad (4)$$

supponendo che in questo caso non sia possibile arrivare ad una soluzione esatta. Anche in questo caso è possibile avere degenerazione, ma sono stati omessi ulteriori indici per semplificare la notazione.

Il metodo delle perturbazioni prevede di esprimere le soluzioni di 4 in termini del sistema noto 1 sotto forma di somme di termini correttivi. Si procede sviluppando le $E(\lambda)$ e $|\phi(\lambda)\rangle$ in serie di potenze di λ in $\lambda = 0$. Il coefficiente della potenza λ^N è detto termine correttivo di ordine N e dipende unicamente dalle soluzioni della 1, da V e dal termine di ordine $N - 1$.

$$E(\lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l \lambda^l = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \lambda + \varepsilon_2 \lambda^2 + \dots \quad (5)$$

$$|\phi(\lambda)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle \lambda^k = |0\rangle + |1\rangle \lambda + |2\rangle \lambda^2 + \dots \quad (6)$$

Il problema consisterà nel determinare i termini ε_l e $|k\rangle$.

L'ipotesi fondamentale in questo caso è espressa dalla 3. Innanzitutto, se la perturbazione fosse piccola sarebbe ragionevole pensare che le serie fossero convergenti. Inoltre, dire che la perturbazione è piccola significa, citando Dirac, che "per ipotesi, ogni autovalore $|\phi(\lambda)\rangle$ di H si trova vicino ad uno ed uno solo autovalore $|\phi_n^{(0)}\rangle$ di H_0 ", e questa è l'ipotesi chiave.

Un'altra conseguenza è che per l'hamiltoniana vale $H = H(\lambda)$. Questo significa che in generale, fissati H_0 e V , si avrà $E = E(\lambda)$ e $|\phi\rangle = |\phi(\lambda)\rangle$ variabili con continuità rispetto a λ . Lo spettro di H sarà quindi, in generale, continuo. Si può riformulare in modo più formale l'ipotesi di Dirac affermando che per $\lambda \rightarrow 0$ vale $E(\lambda) \rightarrow E_n^{(0)}$ per qualunque $E(\lambda)$ considerato.

Le considerazioni fatte, sono riassunte in modo intuitivo nella figura 1 presa dal Cohen[1]: ad ogni curva corrisponde un unico autostato $|\phi(\lambda)\rangle$ mentre ogni punto della curva è il relativo autovalore $E(\lambda)$ che varia con continuità con λ . Per λ grandi (ad esempio qui $\lambda > \lambda_1$) questo metodo può introdurre ulteriori casi di degenerazione e quindi l'ipotesi di λ piccolo implica che sia abbastanza piccolo da evitare questo comportamento.

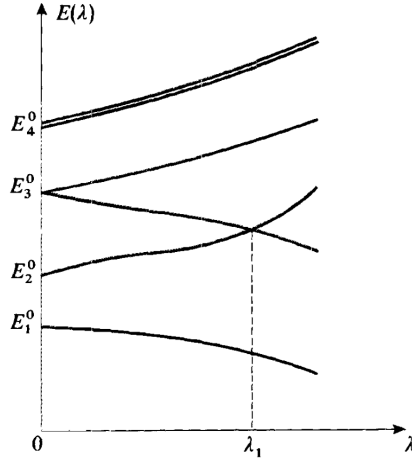


FIGURE 1

Variation of the eigenvalues $E(\lambda)$ of the Hamiltonian $H(\lambda) = H_0 + \lambda \hat{W}$ with respect to λ . Each curve corresponds to an eigenstate of $H(\lambda)$. For $\lambda = 0$, we obtain the spectrum of H_0 . We have assumed here that the eigenvalues E_3^0 and E_4^0 are doubly degenerate; application of the perturbation $\lambda \hat{W}$ removes the degeneracy of E_3^0 , but not that of E_4^0 . An additional two-fold degeneracy appears for $\lambda = \lambda_1$.

Figura 1

Si prosegue sostituendo la 5 e la 6 nella 4 dove H è usata con la sua espressione, per ricavare le equazioni che forniscono i coefficienti ε_l e $|k\rangle$:

$$H_0 \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle \lambda^k + V \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle \lambda^{k-1} = \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l \lambda^l \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle \lambda^k = \sum_{l,k=0}^{\infty} \varepsilon_l |k\rangle \lambda^{l+k} \quad (7)$$

Ponendo $l' = k + l$ e ricordando che $\sum_{l,k} = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{l'}$, manipolando algebricamente la 7 si può arrivare a:

$$(H_0 - \varepsilon_0) |N\rangle - \sum_{j=1}^{N-1} \varepsilon_N |N-1\rangle - \varepsilon_N |0\rangle + V |N-1\rangle = 0 \quad (8)$$

che con $N = 1, 2, 3, \dots$ fornisce l'equazione N-esima per il termine correttivo N-esimo. L'equazione per $N = 0$ si ottiene ricordando che nella 7 i coefficienti di ogni potenza di λ devono eguagliarsi (metodo generale alternativo a 8). Si scrivono le equazioni per $N = 0, 1, 2$:

$$N = 0 \Rightarrow H_0 |0\rangle = \varepsilon_0 |0\rangle \quad (9)$$

$$N = 1 \Rightarrow (H_0 - \varepsilon_0) |1\rangle + (V - \varepsilon_1) |0\rangle = 0 \quad (10)$$

$$N = 2 \Rightarrow (H_0 - \varepsilon_0) |2\rangle + (V - \varepsilon_1) |1\rangle - \varepsilon_2 |0\rangle \quad (11)$$

La 9 dice che ε_0 è autovalore di H_0 con autostato $|0\rangle$, esiste cioè $E_n^{(0)}$ unico t.c. $\varepsilon_0 = E_n^{(0)}$. L'insieme dei $|\phi(\lambda)\rangle$ corrispondenti alle energie $E(\lambda)$ che tendono al livello fissato $E_n^{(0)}$ per $\lambda \rightarrow 0$, formano un sottospazio di stati. Si suppone (ipotesi verosimile) che per $\lambda \rightarrow 0$ la dimensione del sottospazio vari con continuità con λ . Segue che la dimensione dello spazio è pari alla degenerazione g_n del particolare livello energetico considerato $E_n^{(0)}$. Quindi nel caso $E_n^{(0)}$ non fosse degenerare, avrebbe associata un'unica energia $E(\lambda)$ anche essa non degenerare.

A questo punto, si continua lo sviluppo del metodo perturbativo, considerando il caso specifico in cui lo spettro di H_0 non è degenerare.

3 Spettro non degenere

Si suppone che la 1 non abbia energie degeneri, in questo caso si può riscrivere come:

$$H_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (12)$$

Vale quindi $g_n = 1$, e per quanto detto sopra, risulterà che $E(\lambda)$ non è degenere. Sia $\varepsilon_0 = E_n^{(0)}$, risulta dalla 9 che $|0\rangle$ è proporzionale a $|\phi_n^{(0)}\rangle$. Siccome $|\phi_n^{(0)}\rangle$ è definito a meno di una costante, ricordando che si suppongono entrambi normalizzati (vedi 21), si può scegliere arbitrariamente la fase in modo che per $\lambda \rightarrow 0$.

$$|0\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (13)$$

Quindi i termini correttivi all'ordine zero sono dati dagli autovalori ed autostati del sistema noto che è quello che ci aspettava avendo supposto che per $\lambda = 0, H = H_0$.

Vale la pena ricavare i termini all'ordine $N = 1$ in quanto è un risultato importante e molto usato per risolvere sistemi fisici reali. Si indicherà con $E_n(\lambda)$ l'autovalore di $H(\lambda)$ che tende a $E_n^{(0)}$ per $\lambda \rightarrow 0$. Si suppone inoltre che λ sia abbastanza piccolo di modo che $E_n(\lambda)$ non sia mai degenere (usando l'esempio della figura 1: $\lambda \ll \lambda_1$), in questo caso si indicherà con $|\phi_n(\lambda)\rangle$ il relativo autostato associato.

Per calcolare ε_1 si inizia proiettando la 10 su $|\phi_n^{(0)}\rangle$:

$$\langle \phi_n^{(0)} | (H_0 - \varepsilon_0) | 1 \rangle + \langle \phi_n^{(0)} | (V - \varepsilon_1) | 0 \rangle = 0 \quad (14)$$

Sostituendo $|0\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle$, $\varepsilon_0 = E_n^{(0)}$, usando la 2 e la 12 e ricordando che H_0 è un'operatore hermitiano, si può riscrivere:

$$E_n^{(0)} \langle \phi_n^{(0)} | 1 \rangle - E_n^{(0)} \langle \phi_n^{(0)} | 1 \rangle + \langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle - \varepsilon_1 \langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (15)$$

da cui si ricava:

$$\varepsilon_1 = \langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (16)$$

Che dice che la correzione al primo ordine dell'energia perturbata è pari al valore medio della perturbazione V rispetto allo stato imperturbato $|\phi_n^{(0)}\rangle$. Il risultato trovato è una delle equazioni più usate in quantistica quindi vale la pena ricordarlo.

Si ricava ora la correzione $|1\rangle$ all'ordine $N = 1$ dello stato perturbato. Si proietta la 10 su tutti gli autostati $|\phi_p^{(0)}\rangle$. L'operazione equivale a rappresentare $|1\rangle$ nella base (ortonormale e completa) $|\phi_p^{(0)}\rangle$:

$$\langle \phi_p^{(0)} | (H_0 - E_n^{(0)}) | 1 \rangle + \langle \phi_p^{(0)} | (V - \varepsilon_1) | \phi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (17)$$

usando le stesse considerazioni fatte per ricavare 15 si può riscrivere:

$$(E_p^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \phi_p^{(0)} | 1 \rangle + \langle \phi_p^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle - \varepsilon_1 \langle \phi_p^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (18)$$

Una prima osservazione è che $\langle \phi_p^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle = 0$ per $p \neq n$. Si noti che se $|1\rangle$ è soluzione della 10 allora lo è anche $|1\rangle + \alpha |0\rangle = |1\rangle + \alpha |\phi_n^{(0)}\rangle$ per qualunque

α . Si può sempre sottrarre $\alpha |\phi_n^{(0)}\rangle$ dalla rappresentazione di $|1\rangle$ senza perdere di generalità. Si pone quindi $p \neq n$ nella 15 e si ottiene:

$$\langle \phi_p^{(0)} | 1 \rangle = \frac{\langle \phi_p^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})} \quad (19)$$

A questo punto, per avere la rappresentazione completa di $|1\rangle$, bisogna conoscere $\langle \phi_n^{(0)} | 1 \rangle$. Il ragionamento è analogo a quanto già detto per derivare la 13: in generale $|\phi(\lambda)\rangle$ è definito a meno di una costante, e quindi si possono scegliere arbitrariamente norma e fase. In questo caso si sceglie

$$\langle \phi(\lambda) | \phi(\lambda) \rangle = 1 \quad (20)$$

mentre la convenzione adottata per la fase varia in funzione del manuale consultato: ad esempio il Messiah[2] richiede $\langle 0 | \phi(\lambda) \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1$ che poi implica $\langle 0 | k \rangle = 0$ con $k = 1, 2, \dots$. Il Cohen[1] invece rilassa l'ipotesi richiedendo $\langle 0 | \phi(\lambda) \rangle \in \mathfrak{R}$. Questa ipotesi ovviamente non fissa la fase, che quindi andrà scelta di volta in volta.

L'utilità della convenzione scelta dipende dall'ordine dello sviluppo che si sceglie. In ogni caso, l'ipotesi $\langle 0 | \phi(\lambda) \rangle \in \mathfrak{R}$ implica $\langle 0 | 1 \rangle = \langle 0 | 1 \rangle = 0$, quindi in questo caso, all'ordine $N = 1$, l'ipotesi scelta è indifferente. Nel resto del testo si sceglie l'ipotesi più generale:

$$\langle 0 | \phi(\lambda) \rangle \in \mathfrak{R} \quad (21)$$

Siccome si può dimostrare che 21 implica $\langle 0 | 0 \rangle = 1$ e $\langle 0 | 1 \rangle = \langle 0 | 1 \rangle = 0$, allora si può dire che la 18 è la rappresentazione esatta di $|1\rangle$, e quindi si può scrivere:

$$|1\rangle = \sum_{p \neq n} \frac{\langle \phi_p^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})} |\phi_p^{(0)}\rangle \quad (22)$$

Secondo i risultati trovati, i termini perturbati, si possono scrivere al primo ordine come:

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle + O(\lambda^2) \quad (23)$$

$$|\phi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \sum_{p \neq n} \frac{\langle \phi_p^{(0)} | \lambda V | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})} |\phi_p^{(0)}\rangle + O(\lambda^2) \quad (24)$$

Si noti che la 24 è correttamente definita perchè siccome si è supposto che non ci siano livelli energetici degeneri, allora se $p \neq n$ anche $E_n^{(0)} \neq E_p^{(0)}$.

Un'altra considerazione importante è che ora si può quantificare meglio l'ipotesi fatta inizialmente richiedendo che il termine perturbativo λV fosse piccolo rispetto ad H_0 . Intanto, l'ipotesi $\lambda \ll 1$ implica che gli elementi della matrice associata a V siano dello stesso ordine di quelli di H_0 . La 24 permette di essere più precisi, infatti quello che risulta è che gli elementi della matrice λV devono essere molto più piccoli della differenza fra le energie al denominatore: $|\lambda V|_{np} \ll |E_n^{(0)} - E_p^{(0)}|$.

Una considerazione finale: il metodo sviluppato è iterativo. Questo significa che è possibile implementare un algoritmo che approssimi numericamente il sistema perturbato fino ad un grado N arbitrario. Questa caratteristica è importante perchè in quantistica una buona parte dei problemi viene risolta proprio con l'analisi numerica.

Materiale consultato

- [1] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F. - Quantum mechanics Volume 2(1996)
- [2] Albert Messiah - Quantum Mechanics
- [3] David J. Griffiths, Darrell F. Schroeter - Introduction to quantum mechanics 3rd edition
- [4] P. A. M. DIRAC - The principles of quantum mechanics 3rd edition (letto solo in modo qualitativo)