

FORMULACIÓ MATRICIAL DE LA TEORIA DE PERTORBACIONS DE RAYLEIGH-SCHRÖDINGER: APLICACIÓ A LA CAIXA QUÀNTICA MONODIMENSIONAL

E. Besalú i R. Carbó

Institut de Química Computacional. Universitat de Girona 17071. Girona, Catalunya (Espanya)

RESUM

Es repassa la formulació de la Teoria de Pertorbacions en notació matricial i s'exposa una aplicació senzilla com és la solució del problema de la partícula sotmesa a un potencial d'atracció dins la caixa quàntica monodimensional.

RESUMEN

Se repasa la formulación de la Teoría de Perturbaciones en notación matricial y se expone una aplicación simple como es la solución del problema de la partícula sometida a un potencial de atracción dentro de la caja cuántica monodimensional.

ABSTRACT

The Perturbation Theory in matrix notation is revisited and a simple application is exposed: the solution to the problem of the particle in a monodimensional box with an attractive potential placed at the origin.

Keywords: Quantum box, Particle in a box, Perturbation Theory, Matrix Perturbation Theory, Variational Principle.

INTRODUCCIÓ

És ben coneguda la tècnica de la Teoria de Pertorbacions (TP) i les seves aplicacions en la resolució de problemes mecanoquàntics (1-9). Aquí es mostra una nova notació d'aquesta teoria que s'ha desenvolupat al nostre laboratori. Consisteix en una notació matricial descrita a la referència (10) i que permet el tractament de sistemes amb múltiples operadors pertorbatius. Per tal de resoldre el problema que es plantejarà, només es donaran fórmules explícites associades a la teoria clàssica amb un sol operador de pertorbació. No es descarta el valor pedagògic que té aquesta nova notació.

TEORIA DE PERTORBACIONS MATRICIAL

L'objectiu de la TP és la resolució de l'equació de Schrödinger següent expressada en forma matricial:

$$H U = U E \quad (1)$$

En aquest context la representació matricial de l'operador H s'expressa en termes d'un sistema no pertorbat $H^{(0)}$ més una correcció V anomenada pertorbació de primer ordre:

$$H = H^{(0)} + V . \quad (2)$$

En ser $H^{(0)}$ i V hermítiques, la matriu H també ho és i la seva diagonalització involucra una matriu unitària U que conté, en les seves columnes, els vectors propis de H i una matriu diagonal real E que conté, a la seva diagonal, els valors propis de H . Es demostra a la TP que tant les funcions pròpies com els valors propis de l'operador H es poden obtenir a través d'una expansió associada a les sèries de Taylor:

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} U^{(n)} , \quad (3)$$

i

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)} , \quad (4)$$

on els termes $U^{(n)}$ i $E^{(n)}$ s'anomenen correccions d'ordre n dels vectors i valors propis, respectivament.

$$H^{(0)} U^{(0)} = U^{(0)} E^{(0)} , \quad (5)$$

L'algorisme de la TP consisteix a calcular de manera iterativa els valors numèrics de les correccions $U^{(n)}$ i $E^{(n)}$ partint de la solució coneguda del sistema no pertorbat: on la matriu $U^{(0)}$ també és unitària i $E^{(0)}$ és una matriu diagonal real que conté els valors propis.

L'algorisme permet calcular aquestes correccions i s'exposa a continuació. Els elements de la diagonal de la matriu $E^{(0)}$ es representaran com a $\{e_{ii}^{(0)}\}$ i els elements de la matriu $Z^{(n)}$ com a $\{z_{ij}^{(n)}\}$.

Algorisme A:

- 1) Es parteix de les matrius conegudes V , $U^{(0)}$ i $E^{(0)}$.
- 2) Es defineixen les matrius $Z^{(0)}=I$ i $P=U^{(0)*} V U^{(0)}$, l'ordre de correcció màxim desitjat w i la tolerància del procés ϵ . $n=1$

$$3) \quad a) \quad E^{(n)} = \text{Diag} \{ P Z^{(n-1)} \} \quad (6)$$

$$b) \quad Q^{(n)} = - P Z^{(n-1)} + \sum_{\rho=1}^n Z^{(n-\rho)} E^{(\rho)} \quad (7)$$

$$c) \quad z_{ij}^{(n)} = q_{ij}^{(n)} / (e_{ii}^{(0)} - e_{jj}^{(0)}) \quad \forall i \neq j \quad , \quad z_{ii}^{(n)} = 0 \quad (8)$$

$$d) \quad U^{(n)} = U^{(0)} Z^{(n)} . \quad (9)$$

- 4) Si $n=w$ o $|Q^{(n)}| \approx \epsilon \wedge |U^{(n)}| \approx \epsilon$; s'atura el procés, en cas contrari: $n=n+1$ i es va a 3).

És clar que aquest procés reproduïx d'una manera compacta les expressions de la TP que es poden trobar a la literatura. Així també és un mètode que, en cas de convergència, només es pot aplicar quan el sistema no pertorbat té un espectre que no és degenerat.

Les matrius $Z^{(n)}$ tenen un paper destacat en aquesta formulació. Són les matrius del canvi de base que permeten expressar cada correcció d'ordre n com a combinació lineal de les funcions no pertorbades tal com indica l'equació (9). És ben conegut que aquestes correccions es poden prendre com a ortogonals respecte a cada vector no pertorbat original. Això provoca que les matrius $Z^{(n)}$ tinguin zeros a la diagonal, excepte la matriu $Z^{(0)}$ que òbviament ha de ser la matriu unitat. El canvi de base total que permet expressar les funcions pròpies del sistema pertorbat com a combinació lineal de les funcions no pertorbades es pot expressar com a:

$$U = U^{(0)} Z \quad (10)$$

on la matriu Z és unitària i s'expressa com a:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(n)}, \quad (11)$$

tal com es pot deduir de les expressions (3) i (9). És convenient renormalitzar els vectors continguts a les columnes de les matrius Z i U en finalitzar el procés algorítmic. Així és com aquestes matrius esdevenen unitàries.

No és sorprenent que la matriu Z sigui unitària: la diagonalització del sistema pertorbat genera una matriu unitària U que s'ha d'obtenir per transformació de la matriu també unitària $U^{(0)}$. És fàcil demostrar que la matriu de transformació d'una en l'altra ha de ser també unitària.

També, la presència de la matriu P a l'algorisme no és supèrflua. Aquesta matriu constitueix la representació de la matriu de pertorbació V en termes de la base del sistema no pertorbat $U^{(0)}$:

$$V = U^{(0)} P U^{(0)*} \quad (12)$$

tal com es pot veure utilitzant les propietats de les matrius unitàries. Es pot demostrar que aquesta transformació posa en comú a la base $U^{(0)}$ tant la matriu $H^{(0)}$, en complir-se

$$H^{(0)} = U^{(0)} E^{(0)} U^{(0)*}, \quad (13)$$

com la matriu de pertorbació V , en transformar-la en P . Així s'ha definit la matriu pertorbada H de tal manera que la seva diagonalització es pot dur a terme a partir de la informació continguda en $U^{(0)}$:

$$\begin{aligned} H &= H^{(0)} + V = U^{(0)} E^{(0)} U^{(0)*} + U^{(0)} P U^{(0)*} \\ &= U^{(0)} [E^{(0)} + P] U^{(0)*}. \end{aligned} \quad (14)$$

I d'aquesta manera, la diagonalització de la matriu H es pot fer a partir de la diagonalització de la matriu hermitica $E^{(0)}+P$:

$$E^{(0)} + P = Z E Z^* \quad (15)$$

d'on es dedueix que la matriu Z és unitària, que es compleix la igualtat (10) i que els valors propis de la matriu $E^{(0)}+P$ són precisament els continguts a la matriu E , és a dir, els del sistema pertorbat. També, es pot apreciar que aquesta darrera diagonalització es pot assolir més ràpidament amb un mètode numèric, per exemple el del Jacobi, que la diagonalització directa del sistema pertorbat. Això és així perquè l'obtenció de U s'ha fet en dues etapes: obtenint $U^{(0)}$ i llavors completant-ho amb la rotació addicional Z . Aquesta mateixa característica es pot observar veient que la diagonal de la matriu $E^{(0)}+P$ ja conté la correcció de primer ordre en els valors propis del sistema pertorbat:

$$Diag \{ E^{(0)} + P \} = E^{(0)} + Diag \{ P \} = E^{(0)} + E^{(1)}, \quad (16)$$

on s'ha utilitzat l'equació (6).

Sota aquesta nova notació matricial l'anomenat teorema de Wigner (3) pren la forma següent:

$$E^{(n)} = Diag \{ U^{(\alpha)+} V U^{(\beta)} - \sum_{i=1}^{\alpha} \sum_{j=\gamma-i}^{n-i} U^{(n-i-j)+} U^{(i)} E^{(j)} \} \quad (17)$$

essent $\alpha=[(n-1)/2]$, $\beta=[n/2]$ i $\gamma=[(n+1)/2]$ on el símbol $[x]$ representa la part sencera de x . Així es veu que el coneixement de les correccions dels vectors propis fins a ordre n permet calcular les correccions en els valors propis fins a ordre $2n+1$. És per això que aquest teorema també s'anomena la regla $2n+1$ de Wigner.

APLICACIÓ A LA CAIXA QUÀNTICA

Com a exemple senzill de l'aplicació de l'algorisme que s'ha descrit més amunt, s'ha escollit resoldre un problema no trivial: trobar les funcions i els valors propis que descriu el sistema format per una partícula de massa i càrrega negativa unitat (en unitats atòmiques) que es troba dins una caixa quàntica monodimensional de llargada L ($0 \leq x \leq L$) i que està sotmesa a un potencial d'atracció generat per una càrrega puntual de càrrega positiva Z u.a. situada a l'origen de coordenades.

Com a sistema no pertorbat s'ha escollit el sistema clàssic de la partícula dins la caixa quàntica vegeu, per exemple (5). Per aquest sistema, el hamiltonià és:

$$H^{(0)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \quad (18)$$

i la funció pròpia normalitzada de l'estat n -èsim és

$$|\Psi_n^{(0)}\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (19)$$

amb el valor propi

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_n^{(0)} \rangle = \frac{n^2 \pi^2}{2 L^2} u.a. \quad (20)$$

La pertorbació s'ha escollit com el terme d'atracció:

$$V = -\frac{Z}{x} \quad (21)$$

i el hamiltonià pertorbat esdevé

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{x} \quad (22)$$

Per determinar el conjunt de funcions i valors propis del sistema pertorbat, $\{|\Psi_n\rangle\}$ i $\{E_n\}$, cal conèixer els elements de les matrius $H^{(0)}$ i V . És immediat veure que matriu $H^{(0)}$ és diagonal perquè prenem com a funcions de base els seus vectors propis i que els valors numèrics dels seus elements diagonals són expressats per les energies de cada estat. Per tant, en aquest problema es disposa de les igualtats addicionals $U^{(0)}=I$ i $E^{(0)}=H^{(0)}$.

Els elements de la matriu de pertorbació $V=\{v_{nm}\}$ es poden trobar directament per integració:

$$v_{nm} = \langle \Psi_n^{(0)} | -\frac{Z}{x} | \Psi_m^{(0)} \rangle = \begin{cases} -\frac{Z}{L} [\gamma - C_i(2n\pi) + \ln(2n\pi)] & ; \quad n=m \\ -\frac{Z}{L} [C_i[(m-n)\pi] - C_i[(m+n)\pi] + \ln \frac{m+n}{m-n}] & ; \quad m \neq n \end{cases} \quad (23)$$

on γ és la constant gamma d'Euler, i apareix la integral cosinus (11), definida com a:

$$C_i(x) = - \int_x^\infty \frac{\cos t}{t} dt = \gamma + \ln x - \int_0^x \frac{1 - \cos t}{t} dt \quad (24)$$

Llavors, reordenant termes, tenim finalment

$$v_{nm} = \frac{Z}{L} \int_{(m-n)\pi}^{(m+n)\pi} \frac{\cos t - 1}{t} dt \quad (25)$$

Amb les dades precedents es pot aplicar l'algorisme A descrit més amunt. A efectes numèrics cal decidir en quina dimensió de l'espai de Hilbert es treballa. En aquest cas s'han utilitzat les 100 primeres funcions de base del sistema no pertorbat.

També s'ha decidit dur a terme els càlculs per a una caixa de llargada $L=1$ u.a. i per un valor de càrrega $Z=3$ u.a. Aquest darrer valor s'ha escollit per tal d'obtenir una representació gràfica del resultat que fos prou il·lustrativa. En aquest treball s'ha efectuat la integració numèrica de l'equació (25) amb el mètode de Simpson utilitzant increments per a la variable x de 0.0005 unitats.

La taula 1 llista quines són les 10 primeres correccions per als 4 primers valors propis. La primera filera correspon a les energies de l'estat no pertorbat i la darrera, etiquetada amb el símbol E_n , tabula les energies dels estats pertorbats. Aquesta darrera filera s'ha obtingut per dues vies: aplicant l'algorisme acumulant correccions fins a ordre 15 i per càlcul directe diagonalitzant la matriu del sistema pertorbat. L'error més gran que s'ha comès respecte a la diagonalització directa és d'un $4.5 \cdot 10^{-2}\%$. L'error més gran en els vectors propis és d'un $1.1 \cdot 10^{-4}\%$. Cal destacar que ja a partir de la primera correcció per al primer valor propi s'observa com el sistema esdevé estable pel primer estat quàntic a causa del fet que l'energia associada a l'atracció que experimenta la partícula de la caixa cap a l'origen de coordenades és prou gran per superar l'energia d'aquesta. En general les energies de tots els estats s'han vist estabilitzades.

Ordre de correcció	Nivell quàntic n			
	1	2	3	4
0	4.9348022	19.739209	44.413220	78.956835
1	-7.3129602	-9.3430697	-10.549423	-11.408867
2	-.98451771	-.51425203	-.32190821	-.22427987
3	-.33582376	.46611981E-01	.50974483E-01	.38570744E-01
4	-.10080074	.59670570E-01	.21236873E-01	.88723002E-02
5	-.20862129E-01	.19753633E-01	.18261824E-02	-.10242522E-04
6	.16694339E-03	.12100371E-02	-.86453556E-03	-.30785626E-03
7	.26774869E-02	-.22921348E-02	-.33365460E-03	-.45126647E-04
8	.14119106E-02	-.13959595E-02	-.24949500E-04	.54527474E-05
9	.36910491E-03	-.39042660E-03	.18003954E-04	.27928728E-05
10	-.23173677E-04	.16072219E-04	.69026400E-05	.22827635E-06
E_n	3.8156852	10.005196	33.614728	67.370777

Taula 1. Primeres correccions que cal aplicar als 4 primers valors propis o nivells energètics del sistema no pertorbat. La filera etiquetada E_n es correspon amb el valor exacte per al sistema pertorbat.

La **figura 1** mostra les representacions gràfiques de les funcions d'ona dels quatre primers estats del sistema pertorbat. A la **figura 2** es poden veure les respectives funcions densitat associades. En ambdós casos es fa palès com s'ha perdut la simetria a causa l'efecte de la càrrega pertorbadora situada a l'origen. Aquest efecte és molt menys acusat pels estats amb nombres quàntics més grans, a causa del fet que la partícula té més energia i és més insensible a l'efecte de l'element pertorbador.

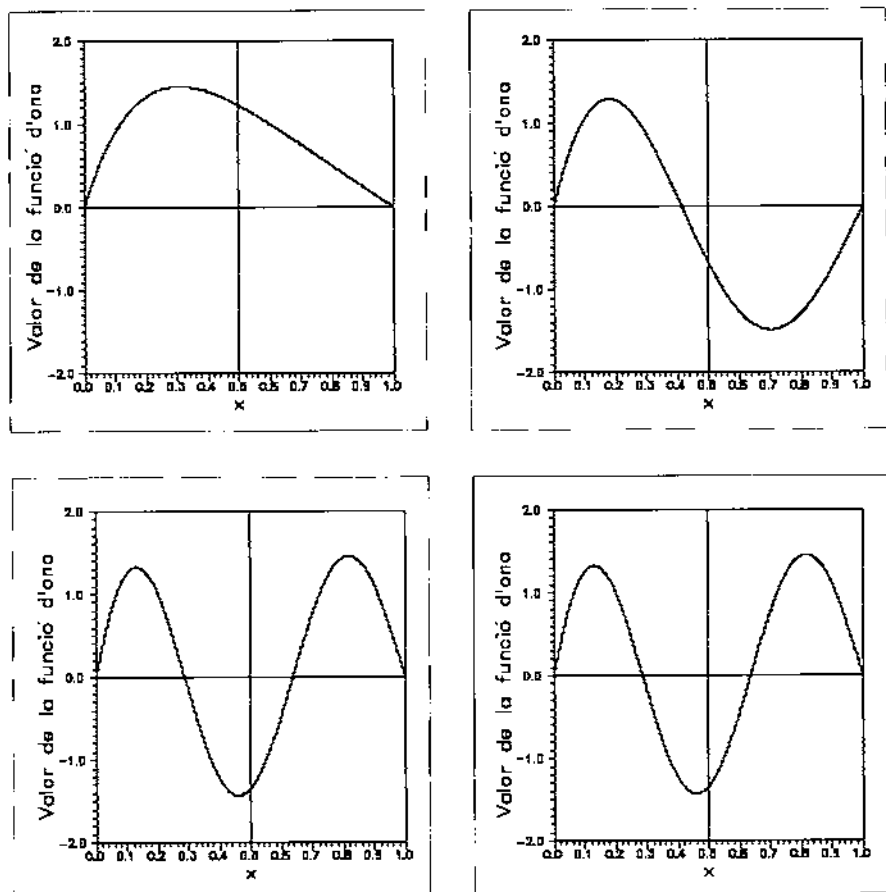


Figura 1. Representació gràfica de les funcions d'ona dels quatre primers estats del sistema pertorbat. S'observa la pèrdua de simetria a causa de l'efecte de l'element pertorbador. Vegeu el text per obtenir-ne el significat.

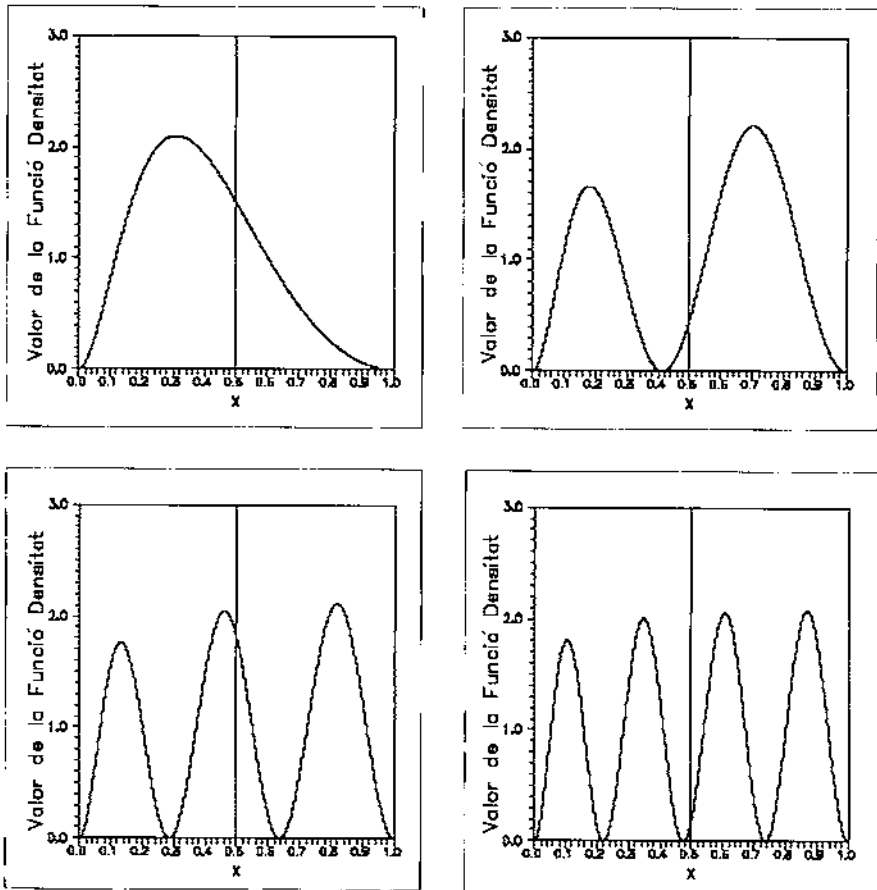


Figura 2. Representació gràfica de les funcions densitat dels quatre primers estats del sistema pertorbat. S'observa gràficament que el valor esperat de la posició és inferior a 0.5 per al primer estat i superior per als altres.

Es pot calcular el valor esperat de la posició de la partícula per a cada estat amb nombre quàntic n . La funció d'ona associada a l'estat n -èsim s'avalua com a:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_i u_{in} |\Psi_i^{(0)}\rangle, \quad (26)$$

essent $\{u_n\}$ els elements de la matriu solució de vectors propis U . El valor esperat de la posició per a l'estat n -èsim es troba a través de la integral:

$$\langle x \rangle_n = \langle \Psi_n | x | \Psi_n \rangle = \sum_i \sum_j u_{in} u_{jn} \langle \Psi_i^{(0)} | x | \Psi_j^{(0)} \rangle, \quad (27)$$

on les integrals que cal avaluar són les associades a la regla de selecció per a la caixa quàntica monodimensional:

$$\langle \Psi_i^{(0)} | x | \Psi_j^{(0)} \rangle = \begin{cases} \frac{L}{2} & ; \quad i=j \\ 0 & ; \quad i+j=2 \wedge i \neq j \\ \frac{2L}{\pi^2} \left[\frac{1}{(i+j)^2} - \frac{1}{(i-j)^2} \right] & ; \quad i+j \neq 2 \end{cases} \quad (28)$$

S'ha obtingut un resultat previsible pel que fa al primer estat: la funció d'ona s'ha deformat de manera que la funció densitat que se'n deriva provoca una tendència a tenir la partícula més propera a l'origen de coordenades que a l'extrem oposat de la caixa. A la **taula 2** es poden veure els valors esperats de la posició per als 10 primers estats. Per als estats excitats, aquest valor es troba per sobre del valor corresponent al del sistema no pertorbat: $L/2=0.5$ u.a.

Estat n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\langle x \rangle_{\text{u.a.}}$	0.384	0.523	0.515	0.510	0.507	0.506	0.505	0.504	0.503	0.503

Taula 2. Valors esperats de la posició de la partícula per als 10 primers estats quàntics.

Els resultats que s'acaben de mostrar permeten considerar aquest model com una representació primitiva del comportament de l'electró en un àtom hidrogenoide monodimensional. Com es pot veure a les figures 1 i 2, les funcions dels estats amb nombre quàntic $n=1, 2, 3$ i 4 prenen una forma que, comptant el nombre de nodes, permet associar-les a les funcions hidrogenoides de simetria S, P, D i F , respectivament. L'estat de tipus S , que té una energia negativa, actua com l'únic estat lligat del sistema, mentre que els estats excitats corresponen a estats no lligats i simulen estats de Rydberg.

Aquesta idea no és nova. Una variant d'aquest sistema model, però usant una caixa tridimensional, l'anomenat model de l'electró lliure (12), es va emprar als anys 50, per a l'estudi del sistema d'electrons de tipus π en hidrocarburs conjugats com una alternativa al mètode de Hückel.

Les característiques pedagògiques del model estudiat són evidents i molt adequades per a un curs d'introducció a la química quàntica.

CONCLUSIONS

S'ha revisat una nova notació per a la Teoria de Pertorbacions de Rayleigh-Schrödinger. Aquesta s'ha reescrit en notació matricial i s'ha vist que constitueix un senzill algorisme que només requereix coneixements elementals d'àlgebra matricial, i permet trobar totes les correccions dels valors i vectors propis per a un sistema per-

torbat. És necessari, però, que el procediment sigui convergent i l'espectre del sistema no pertorbat sigui d'estructura simple. Se n'ha demostrat la utilitat en la resolució d'un problema d'enunciat senzill i solució no trivial. Es demostra que la implementació de l'algorisme en un entorn computacional és immediata i que permet resoldre problemes d'envergadura arbitrària.

Bibliografia

1. PAULING, L. i WILSON, E.B., "Introduction to Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New York, 1935.
2. EYRING, H., WALTER, J. and KIMBALL, G.E. "Quantum Chemistry", John Wiley and Sons, Inc. New York, 1948.
3. WILCOX, C.H. (Ed.) "Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1966.
4. KATO, T. "Perturbation Theory for Linear Operators", Springer Verlag, Berlin, 1966.
5. PILAR, F.L. "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill, Inc. New York, 1968.
6. RELICH, F. "Perturbation Theory of Eigenvalue Problems", Gordon and Breach, New York, 1969.
7. SZABO, A. i OSTLUND, N.S. "Modern Quantum Chemistry", McGraw-Hill, Inc. New York, 1989.
8. ARTECA, G.A., FERNÁNDEZ, F.M. i CASTRO, E.A. "Large Order Perturbation Theory and Summation Methods in Quantum Mechanics", Lecture Notes in Chemistry, Vol. 53, Springer Verlag, Berlín, 1990.
9. LEVINE, I.N. "Quantum Chemistry", Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1991.
10. BESALU, E. i CARBÓ, R. *J. Math. Chem.* 1994, 15, 397-406.
11. ABRAMOWITZ M., STEGUN I.A. "Handbook of Mathematical Functions", Dover Pub. Inc., New York, 1965.
12. a) SCHERR, C.W. *J. Chem. Phys.* 1953, 21(9) 1413.
b) SCHERR, C.W. *J. Chem. Phys.* 1953, 21(9) 1582.
c) PLATT, J.R., *J. Chem. Phys.* 1953, 21(9) 1597.
d) RUEDENBERG, K. I SCHERR, C.W., *J. Chem. Phys.* 1953, 21(9) 1565.
e) RUEDENBERG, K. *J. Chem. Phys.* 1954, 22(11) 1878.