Sul teorema di Hellmann-Feynman*

Roberto LEPERA †

† *Università di Pisa, Italia*
E-mail: *roberto.lepera@gmail.com*

– Giovedì 11 febbraio 2016 –

Abstract. Nella prima parte di questo paper verrà dimostrato il Teorema di Hellmann-Feynman (H-F) su autostati esatti. Nella seconda, grazie ad esso, verranno ricavati i termini lineare e quadratico della serie perturbativa di uno spettro non-degenere. Nel terzo capitolo verrà dimostrato il teorema di H-F nel contesto del metodo variazionale di Rayleigh-Ritz. Infine, verrà presentata una semplice applicazione del teorema di H-F al calcolo del valore di aspettazione dell'operatore r^{-2} per un atomo idrogenoide.

Key words: meccanica quantistica; serie perturbativa; teorema di hellmann-feynman; metodo variazionale; atomo idrogenoide

1 Teorema di Hellmann-Feynman

Siano $x^\mu \in \mathbb{R}^n$ dei parametri reali e $H = H(x^\mu)$ l'hamiltoniano di un sistema fisico, con $\partial_t H = 0$. Assumiamo H e il suo derivato $\partial_\mu H$ analitici e autoaggiunti, dove $\partial_\mu \equiv \partial/\partial x^\mu$. Scriviamo l'equazione agli autovalori per H e l'associato SONC di autovettori per lo spazio di Hilbert:

$$H(x^\mu)|n(x^\mu)\rangle = E_n|n(x^\mu)\rangle, \tag{1}$$

$$\langle m(x^\mu)|n(x^\mu)\rangle = \delta_{mn} \tag{2}$$

D'ora in poi sottintenderemo la dipendenza di operatori, autovalori e autostati dai parametri.

$$\partial_\mu(1) \Longrightarrow (\partial_\mu H)|n\rangle + H|\partial_\mu n\rangle = (\partial_\mu E_n)|n\rangle + E_n|\partial_\mu n\rangle \tag{3}$$

$$\langle m|(3) \Longrightarrow \langle m|(\partial_\mu H)|n\rangle = (E_n - E_m)\langle m|\partial_\mu n\rangle + (\partial_\mu E_n)\langle m|n\rangle \tag{4}$$

Per concretezza, ricaviamo dalla (4) tre relazioni fondamentali[2].

Caso 1. Ponendo $|n\rangle = |m\rangle$, da cui $E_n = E_m$, si ottiene il risultato più noto[5][6]:

$$\boxed{\partial_\mu E_n = \langle n|(\partial_\mu H)|n\rangle} \qquad \textbf{(Teorema di Hellmann-Feynman)} \tag{5}$$

Caso 2. Se $|n\rangle \neq |m\rangle$ ed $E_n \neq E_m$ (sempre vero se lo spettro è non-degenere):

$$\boxed{\langle m|\partial_\mu n\rangle = \frac{\langle m|(\partial_\mu H)|n\rangle}{E_n - E_m}} \quad \boxed{\langle \partial_\mu n|m\rangle = \frac{\langle n|(\partial_\mu H)|m\rangle}{E_n - E_m}} \tag{6}$$

Caso 3. Se $|n\rangle \neq |m\rangle$ ma $E_n = E_m$ (possibile se lo spettro è degenere):

$$\boxed{\langle m|(\partial_\mu H)|n\rangle = 0} \tag{7}$$

Nota. Se μ varia lentamente col tempo ($\dot{\mu} \to 0$, $T \to \infty$, $\dot{\mu}T \neq 0$ finito), il teorema di H-F continua a valere e fornisce la variazione adiabatica dello spettro.[5] In generale, se $\partial_t H \neq 0$, la (5) *non* vale ma sussiste l'utile relazione: $\langle \partial_\mu H\rangle_\psi = i\hbar\, \partial_t \langle \psi|\partial_\mu \psi\rangle$, dove ψ è soluzione dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo $H\psi = i\hbar\, \partial_t \psi$.[1]

*Paper della presentazione per la laurea triennale in Fisica dell'Università di Pisa (a.a. 2014-2015). Relatore: Chiar.mo Prof. Luciano Bracci.

1.1 Un lemmino

Si ha $\langle \partial_\mu n | n \rangle = i k_\mu$ con $k_\mu \in \mathbb{R}^n$. Infatti[5]:

$$0 = \partial_\mu \langle n|n \rangle = \langle \partial_\mu n | n \rangle + \langle n | \partial_\mu n \rangle \implies a_\mu \equiv \langle \partial_\mu n | n \rangle = -\langle n | \partial_\mu n \rangle = -a_\mu^*.$$

Possiamo ora enunciare il seguente:

Lemma. Esiste un SONC di autovettori per la (1) tale che $\langle \partial_\mu n | n \rangle = 0$.

Dimostrazione. Se $\langle \partial_\mu n | n \rangle = i k_\mu$, basta considerare la base $|n'\rangle \equiv e^{-ix^\mu k_\mu} |n\rangle$. Infatti:

$$\begin{aligned}\langle \partial_\mu n' | n' \rangle &= \langle \partial_\mu (e^{ix^\mu k_\mu} n) | e^{-ix^\mu k_\mu} n \rangle = \langle i k_\mu e^{ix^\mu k_\mu} | e^{-ix^\mu k_\mu} n \rangle + \langle e^{ix^\mu k_\mu} (\partial_\mu n) | e^{-ix^\mu k_\mu} n \rangle = \\ &= -i k_\mu e^{-2ix^\mu k_\mu} \langle n|n \rangle + e^{-2ix^\mu k_\mu} \langle \partial_\mu n | n \rangle = e^{-2ix^\mu k_\mu} (-i k_\mu + i k_\mu) = 0\,. \quad \blacksquare\end{aligned}$$

2 Serie perturbativa

Consideriamo ora una perturbazione lineare: $H(x^\mu) \equiv H^0 + x^\mu F_\mu$, con $\partial_\mu H = F_\mu$ autoaggiunto[2]. Supponiamo di saper risolvere l'equazione di Schrödinger per l'hamiltoniano imperturbato e che il suo spettro sia non-degenere:

$$H^0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle, \quad E_n^0 = E_n(x^\mu = 0), \quad |n^0\rangle = |n(x^\mu = 0)\rangle.$$

Sia inoltre $\|x^\mu\|$ sufficientemente piccolo affinché converga la serie perturbativa:

$$E_n = E_n^0 + \sum_\mu x^\mu [\partial_\mu E_n](0) + \sum_{\mu\nu} \frac{1}{2!} x^\mu x^\nu [\partial_\mu \partial_\nu E_n](0) + \dots \tag{8}$$

D'ora in poi sottintenderemo la valutazione in zero di autostati, autovalori e loro derivate. Il termine lineare della (8) è dato direttamente dalla (5); per quello quadratico, notando che $\partial_\nu F_\mu = 0$, possiamo scrivere:

$$\partial_\nu (5) \implies \partial_\mu \partial_\nu E_n = \langle \partial_\nu n | F_\mu | n \rangle + \langle n | F_\mu | \partial_\nu n \rangle \tag{9}$$

Usiamo ora la relazione di completezza $\sum_m |m\rangle\langle m| = \mathbb{1}$ e il lemma in sez. (1.1):

$$\partial_\mu \partial_\nu E_n = \sum_{m \neq n} \big[\langle \partial_\nu n | m \rangle \langle m | F_\mu | n \rangle + \langle n | F_\mu | m \rangle \langle m | \partial_\nu n \rangle \big]. \tag{10}$$

Ricordando le relazioni (6) per $\langle \partial_\nu n | m \rangle$ e $\langle m | \partial_\nu n \rangle$ otteniamo infine:

$$\partial_\mu \partial_\nu E_n = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | F_\nu | m \rangle \langle m | F_\mu | n \rangle + \langle n | F_\mu | m \rangle \langle m | F_\nu | n \rangle}{E_n - E_m} = 2\Re \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | F_\mu | m \rangle \langle m | F_\nu | n \rangle}{E_n - E_m} \tag{11}$$

dove $\Re$ indica la funzione parte reale.

3 Dimostrazione variazionale del teorema di H-F

Per ricavare i primi stati legati approssimati è possibile usare il metodo (o principio) variazionale di Rayleigh-Ritz (R-R); vedremo che su tali stati continua a valere il teorema di Hellmann-Feynman. Sia μ un parametro reale. Definiamo il funzionale di Schrödinger[1][4]:

$$E_\mu[\psi] = \langle\psi|H_\mu|\psi\rangle, \text{ dove } \textit{wlog } \langle\psi|\psi\rangle = 1. \tag{12}$$

Per il principio di R-R, gli autovalori dell'hamiltoniana:

$$E_\mu \equiv E_\mu[\psi_\mu] \tag{13}$$

saranno i punti stazionari del suddetto funzionale, variando le funzioni d'onda di prova normalizzate ψ in un opportuno sottospazio dello spazio di Hilbert. Deve essere:

$$\delta_\psi E_\mu[\psi]\Big|_{\psi=\psi_\mu} = 0. \tag{14}$$

La derivata *totale* della (13) vale quindi:

$$\mathrm{d}_\mu E_\mu = \partial_\mu E_\mu + \int \mathrm{d}x \left\{ \delta_\psi E_\mu[\psi(x)]\Big|_{\psi=\psi_\mu} \right\} \mathrm{d}_\mu \psi_\mu(x) = \partial_\mu E_\mu. \tag{15}$$

Osservando la dipendenza parametrica espressa dalla (12), si ottiene infine:

$$\mathrm{d}_\mu E_\mu = \langle\psi_\mu|\partial_\mu H_\mu|\psi_\mu\rangle. \quad \blacksquare \tag{16}$$

4 Calcolo del valore di aspettazione

L'hamiltoniano radiale in rappresentazione di Schrödinger di un atomo idrogenoide con numero atomico Z, considerando la sola interazione coulombiana elettrone-nucleo, è[1]:

$$H_\ell = -\frac{e^2 r_B}{2r^2}[\mathrm{d}_r(r^2 \mathrm{d}_r) - \ell(\ell+1)] - \frac{Ze^2}{r}, \tag{17}$$

dove r_B è il raggio di Bohr, $\ell = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ è il numero quantico orbitale ed n quello principale. Promuovendo ℓ a parametro continuo, possiamo scrivere:

$$\partial_\ell H_\ell = \frac{e^2 r_B}{2r^2}(2\ell+1). \tag{18}$$

Inoltre, è noto dalla letteratura[5] che $H_\ell|\psi_{nl}\rangle = E_n|\psi_{nl}\rangle \Longrightarrow E_n = -\dfrac{Z^2e^2}{2r_B}\dfrac{1}{n^2}$.

Usando adesso il teorema di H-F (5), dalla (18) otteniamo[1][3]:

$$\begin{aligned}
\langle\psi_{nl}|r^{-2}|\psi_{n\ell}\rangle &= [e^2 r_B(\ell+1/2)]^{-1}\langle\psi_{n\ell}|\partial_\ell H_\ell|\psi_{n\ell}\rangle = (\ldots)\,\partial_\ell E_n = \\
&= (\ldots)\,\partial_n E_n\,\partial_\ell n = (\ldots)\,\frac{Z^2e^2}{r_B}\frac{1}{n^3} = \\
&= \frac{Z^2 r_B^{-2}}{n^3(\ell+1/2)},
\end{aligned}$$

in cui si è posto formalmente $\partial_\ell n = 1$ visto che $n(\ell) = \ell + k$, con k naturale opportuno fissato.

Osservazione. In [3] viene fornita una relazione ricorsiva per calcolare $\langle r^j\rangle_{n\ell}$, $j \in \mathbb{Z}\setminus\{-2\}$. L'utilità e la potenza del teorema di H-F, in questo caso, emerge quindi chiaramente.

Ringraziamenti

L'autore ringrazia la famiglia per l'essenziale supporto e i (pochi) amici fidati, fra cui il collega Daniele Daini per il suo contagioso entusiasmo scientifico e i preziosi consigli.

References

[1] AA. VV., *Hellmann-Feynman theorem*, En.Wikipedia.Org, vers. 08:08, 4 feb 2016.

[2] AA. VV., *Perturbation theory (quantum mechanics)*, En.Wikipedia.Org, vers. 21:38, 5 feb 2016.

[3] Fitts Donald D., *Principles of Quantum Mechanics: As Applied to Chemistry and Chemical Physics*, Cambridge, Cambridge University Press, 2002, pp. 186-7. ISBN 0-521-65124-7

[4] Gáspár R., *The Hellmann-Feynman theorem in the variational method*, Acta Physica Hungarica Tom. XVI Fasc. 2, 1963.

[5] Konishi K. e Paffuti G., *Meccanica Quantistica: nuova introduzione*, Pisa, Pisa University Press, 2012. ISBN 978-88-6741-038-5.

[6] Picasso Luigi E., Bracci L., D'Emilio E., *Perturbation Theory in Quantum Mechanics*, in *Mathematics of Complexity and Dynamical Systems*, New York, Springer, 2011, pp. 6729-30. ISBN 978-1-4614-1805-4