

# Note di Meccanica Quantistica

A cura di Alessandro Varsi

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

# Indice

<b>1</b>	<b>Equazione di Schrodinger per una particella libera</b>	<b>2</b>
1.1	Costruzione del pacchetto d'onda . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Somma di momenti angolari</b>	<b>3</b>
2.1	Somma di 2 momenti angolari: metodo generale . . . . .	3
2.1.1	Spazio degli stati . . . . .	4
2.1.2	Cambio di base . . . . .	4
2.2	Somma di due momenti di spin 1/2 di 2 particelle . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo</b>	<b>7</b>
3.1	Introduzione . . . . .	7
3.2	Metodo generale . . . . .	7
3.3	Perturbazione sugli stati non degeneri . . . . .	8

# 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.

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

C'è allora bisogno che l'oggetto in questione contenga un qualche tipo di "fase".

5. Sempre come conseguenze della somma coerente, deve esistere una lunghezza d'onda, quindi vogliamo che valga l'**ipotesi di De Broglie**

A questo punto ragioniamo con il rasoio di Occam: è necessario un campo vettoriale? NO! Partiamo con l'ipotesi più semplice, cioè utilizziamo un **campo scalare complesso**.

Si parte!

## 1.1 Costruzione del pacchetto d'onda

Il ragionamento viene portato avanti in una dimensione per semplicità, ma l'estensione a 3 dimensioni è banale. Sia quindi

$$f(x) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$$

Definiamo

$$|f(x)|^2 dx \equiv \text{Probabilità di trovare la particella tra } x \text{ e } x + dx$$

Di conseguenza

$$\begin{aligned} |f(x)|^2 &\equiv \text{DENSITA' DI PROBABILITA'} \\ \Rightarrow P_{tot} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx |f(x)|^2 = 1 \end{aligned}$$

Chiameremo  $f(x)$  la **ampiezza di probabilità**. Per costruire il **pacchettino** usiamo la **Traformata di Fourier**, cioè sommiamo infinite onde con frequenze diverse.

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk g(k) e^{ikx} \quad (1.1)$$

## 2 Somma di momenti angolari

In questa sezione ci occupiamo di capire come calcolare il momento angolare totale di una particella con momento angolare orbitale e spin oppure di un sistema di particelle ognuna con il proprio momento angolare. Cominciamo con il richiamare cosa succede in meccanica classica.

### MECCANICA CLASSICA

Consideriamo un sistema di  $N$  particelle classiche. Il momento angolare totale del sistema rispetto ad un punto fisso  $O$  è la somma vettoriale dei singoli momenti delle particelle rispetto ad  $O$ :

$$\mathbf{L} = \sum_n^N \mathbf{L}_n = \sum_n^N \mathbf{r}_n \wedge \mathbf{p}_n$$

La derivata rispetto al tempo di  $\mathbf{L}$  è il momento totale delle forze esterne rispetto ad  $O$ , per cui se il **sistema isolato** allora  **$\mathbf{L}$  si conserva**. La cosa importante da notare è che **non si conservano i momenti angolari singoli delle particelle, ma solo quello totale**.

### MECCANICA QUANTISTICA

In meccanica quantistica le particelle possono avere sia momento angolare orbitale che momento angolare di spin, quindi quello totale è

$$\hat{\mathbf{J}} = \sum_n \hat{\mathbf{L}}_n + \sum_n \hat{\mathbf{S}}_n$$

Dove i momenti angolari hanno le seguenti **regole di commutazione**:

- $[\hat{L}_{n_i}, \hat{S}_{n'_j}] = 0$
- $[\hat{S}_{n_i}, \hat{S}_{n'_j}] = i\hbar\delta_{nn'}\varepsilon_{ijk}\hat{S}_{n_k}$
- $[\hat{L}_{n_i}, \hat{L}_{n'_j}] = i\hbar\delta_{nn'}\varepsilon_{ijk}\hat{L}_{n_k}$

Da cui segue immediatamente che

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k \implies \hat{\mathbf{J}} \text{ è un momento angolare!}$$

Affrontiamo il caso in cui ci sono due momenti angolari da sommare.

### 2.1 Somma di 2 momenti angolari: metodo generale

Questo caso si adatta in realtà a due contesti diversi:

1. 1 particella con spin e momento angolare orbitale:  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$
2. 2 particelle senza spin:  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2$

In generale ci occupiamo di effettuare la seguente operazione:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$$

### 2.1.1 Spazio degli stati

Nello spazio della prima particella  $\mathcal{H}_1$  il vettore di stato è indicato dal ket  $|k_1, j_1, m_1\rangle$ , dove  $k_1$  rappresenta tutti i numeri quantici del caso tranne il momento angolare ( $j_1$ ) e lo spin ( $m_1$ ). Inoltre, richiamiamo autovalori e autovettori di alcuni operatori importanti:

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{J}}_1^2 |k_1, j_1, m_1\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |k_1, j_1, m_1\rangle \\ \hat{J}_{1z} |k_1, j_1, m_1\rangle = m_1\hbar |k_1, j_1, m_1\rangle \\ \hat{J}_{1\pm} |k_1, j_1, m_1\rangle = \hbar\sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |k_1, j_1, m_1 \pm 1\rangle \end{cases} \quad (2.1)$$

Nello spazio della seconda particella  $\mathcal{H}_2$  vale lo stesso per il ket  $|k_2, j_2, m_2\rangle$ :

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{J}}_2^2 |k_2, j_2, m_2\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |k_2, j_2, m_2\rangle \\ \hat{J}_{2z} |k_2, j_2, m_2\rangle = m_2\hbar |k_2, j_2, m_2\rangle \\ \hat{J}_{2\pm} |k_2, j_2, m_2\rangle = \hbar\sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)} |k_2, j_2, m_2 \pm 1\rangle \end{cases} \quad (2.2)$$

D'ora in poi verranno omessi  $k_1$  e  $k_2$  dato che dobbiamo occuparci solo dei momenti angolari. Definisco lo spazio che descrive le due particelle come prodotto tensoriale dei due spazi:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$$

La cui base sarà

$$|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$$

Ogni spazio ha dimensione  $2j + 1$  quindi

$$\dim \mathcal{H} = \dim \mathcal{H}_1 \dim \mathcal{H}_2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

### 2.1.2 Cambio di base

Dato che  $\hat{\mathbf{J}}$  soddisfa le relazioni di commutazione di un momento angolare, allora è un momento angolare. In quanto tale, è possibile **diagonalizzare simultaneamente**  $\hat{\mathbf{J}}^2$  e  $\hat{J}_z$ , da cui segue che in  $\mathcal{H}$  ci sarà una base  $|j, m\rangle$  tale che:

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{J}}^2 |j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \end{cases}$$

Ora ci occupiamo di trovare il legame tra  $|j, m\rangle$  e  $|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle$ . Ci sono **2 BASI POSSIBILI**

1. Usando (2.1) e (2.2) è possibile trovare

$$\begin{aligned} &\text{AUTOSTATI SIMULTANEI di } \hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{J}_{2z} \\ &\implies |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \text{ è sicuramente una base} \end{aligned}$$

2. E' anche possibile **COINVOLGERE**  $\hat{\mathbf{J}}^2$  e  $\hat{J}_z$ . Per farlo vediamo le relazioni di commutazione importanti. Innanzitutto  $\hat{\mathbf{J}}^2$  può essere scritto così:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{J}}_1^2 + \hat{\mathbf{J}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 \quad (2.3)$$

$$= \hat{\mathbf{J}}_1^2 + \hat{\mathbf{J}}_2^2 + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z} + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+} \quad (2.4)$$

Dato che  $\hat{\mathbf{J}}_1$  e  $\hat{\mathbf{J}}_2$  commutano entrambi con  $\hat{\mathbf{J}}_1^2$  e  $\hat{\mathbf{J}}_2^2$ , allora anche  $\hat{\mathbf{J}}$  lo fa. In particolare,  $\hat{\mathbf{J}}^2$  e  $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$  commutano con  $\hat{\mathbf{J}}_1^2$  e  $\hat{\mathbf{J}}_2^2$ :

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{J}}_1^2] &= [\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{J}}_2^2] = 0 \\ [\hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_1^2] &= [\hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_2^2] = 0 \end{aligned}$$

Inoltre, anche  $\hat{J}_{1z}$  e  $\hat{J}_{2z}$  commutano con  $\hat{J}_z$

$$[\hat{J}_{1z}, \hat{J}_z] = [\hat{J}_{2z}, \hat{J}_z] = 0$$

Ma  $\hat{J}_{iz}$  **non commutano con  $\hat{\mathbf{J}}^2$** !, infatti per  $\hat{J}_{1z}$ :

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_{1z}] &= [\hat{\mathbf{J}}_1^2 + \hat{\mathbf{J}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}] = \\ &= 2[\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}] = [\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y} + \hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z}, \hat{J}_{1z}] = \\ &= 2i\hbar(-\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y}) \neq 0 \end{aligned}$$

Allora possiamo usare questo **C.S.C.O.**  $\{\hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$

Ora, finalmente, cerchiamo il legame tra le basi 1) e 2).

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 j m\rangle &= \mathbb{1} |j_1 j_2 j m\rangle = \\ &= \sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle \end{aligned}$$

I termini

$$C_{CG} = \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle$$

Sono detti **COEFFICIENTI DI CLEBSH-GORDAN**. Il cambio di base completo è quindi:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{CG} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$$

Alcune proprietà dei coefficienti di Clebsh-Gordan

1. I coefficienti sono 0 a meno che  $m = m_1 + m_2$

DIM.

$$\begin{aligned} \hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z} &\implies \hat{J}_z - \hat{J}_{1z} - \hat{J}_{2z} = 0 \\ \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | \hat{J}_z - \hat{J}_{1z} - \hat{J}_{2z} | j_1 j_2 j m \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Applicando  $\hat{J}_z$  a destra e gli altri a sinistra si ottiene

$$(m - m_1 - m_2) \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle = 0$$

Quindi, se  $m \neq m_1 + m_2 \Rightarrow$  coefficiente = 0

2. I coefficienti sono 0 a meno che

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$$

Questa è spesso nota come **regola di selezione triangolare** in quanto significa che il coefficiente di Clebsh-Gordan può essere diverso da zero solo se è possibile disegnare un triangolo con lati di lunghezza  $j_1, j_2$  e  $j$ . Mostriamo la dimostrazione di questo fatto in un caso concreto, che si propone anche come sempio di somma di momenti angolari

## 2.2 Somma di due momenti di spin 1/2 di 2 particelle

In questo caso  $\boxed{j_1 = j_2 = 1/2}$  e sono fissati, non cambieranno mai, per cui per alleggerire la notazione facciamo il seguente cambio:

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 j m\rangle &\mapsto |j m\rangle \\ |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle &\mapsto |\pm \pm\rangle \end{aligned}$$

Ricordiamo che  $m = m_1 + m_2$ . Partiamo da  $m_1, m_2$  più grandi possibili  $\Rightarrow m_1 = j_1, m_2 = j_2$   
 $\Rightarrow m = j_1 + j_2 = 1$ . Quindi, dato che  $\hat{\mathbf{J}}$  è un momento angolare, vale sicuramente che  $-j \leq m \leq j$ , ma dato che  $m$  è il **massimo** allora **deve esserci**  $j = 1$

$$\exists \quad |j m\rangle = \boxed{|1 1\rangle = |++\rangle} \quad (2.5)$$

Per trovare gli altri si applica l'operatore di abbassamento per il momento angolare seguendo la seguente procedura:

$$\hat{J}_- |1 1\rangle = \hbar \sqrt{1(1+1) - 1(1-1)} |1 0\rangle = \sqrt{2}\hbar |1 0\rangle$$

Ma ora utilizziamo  $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$ . Dall'equazione sopra

$$\begin{aligned} |1 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \hat{J}_- |++\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) |++\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} (\hbar |-+\rangle + \hbar |+-\rangle) \end{aligned}$$

Quindi

$$\boxed{|1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| - + \rangle + | + - \rangle]} \quad (2.6)$$

### 3 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.

#### 3.1 Introduzione

Il problema è il seguente: trovare le soluzioni di

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (3.1)$$

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  $\lambda$** , 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.

#### 3.2 Metodo generale

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

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

Questo vuol dire che  $|\varphi_n\rangle$  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  $|\psi\rangle$ ):

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



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  $\lambda$** . Decidiamo di studiare i seguenti due casi separatamente:

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

### 3.3 Perturbazione sugli stati non degeneri

Comincio a portare fuori dalla somma il termine  $n$ -esimo nell'equazione (3.2)

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

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

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

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  $\lambda$**  (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 (3.1) per ottenere

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left[ |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 |\varphi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^2 |\varphi_k\rangle + \dots \right] = \\ = (E_n(0) + \lambda E_n(1) + \lambda^2 E_n(2) + \dots) \left[ |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 |\varphi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^2 |\varphi_k\rangle + \dots \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

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

- ordine 0  $\rightarrow \lambda^0$

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

- ordine 1  $\rightarrow \lambda^1$

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

da cui

$$E_n^{(1)} |\varphi_n\rangle = \hat{H}_1 |\varphi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) |\varphi_k\rangle \quad (3.3)$$

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

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle \quad (3.4)$$

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

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

**Esempio.** Nella rappresentazione delle coordinate:

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

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  $\varphi_n(\mathbf{x})$  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  $\langle \varphi_m |$  con  $m \neq n$ :

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

$$\lambda c_{nk}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_k | \lambda \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (3.5)$$

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

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

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

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

Da qui si evince una cosa importante: **Quanto più il livello "k" è lontano, tanto meno avrà peso in questa miscela**, cioè **contano di più i livelli vicini**. Inoltre, è evidente come mai abbiamo separato i casi di degenerazione da quelli di non degenerazione: la (3.5) non avrebbe senso nel caso in cui  $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$ . A questo punto cerchiamo  $N(\lambda)$  utilizzando l'ortonormalità

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

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

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k | \hat{H}_P | \varphi_n \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |\varphi_k\rangle + O(\lambda^2) \quad (3.6)$$

Commenti - limiti di validità della teoria delle perturbazioni. Affinché la serie in  $\lambda$  sia rapidamente convergente occorre che il coefficiente di  $\lambda$  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 (3.4) si vuole che

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

e dalla equazione (3.6) 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. Partendo dalla (3.2) eguagliamo i termini in  $\lambda^2$ :

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\varphi_k\rangle + \hat{H}_1 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\varphi_k\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(2)} |\varphi_n\rangle \quad (3.7)$$

Per trovare la l'energia applichiamo  $\langle \varphi_n |$  a entrambi i membri

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \langle \varphi_n | \hat{H}_1 | \varphi_k \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle \varphi_n | \hat{H}_1 | \varphi_k \rangle$$

Uno sono il complesso coniugato dell'altro, per cui

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

COMMENTI

Al 1° ordine le correzione erano gli elementi diagonali ((3.4)). Al 2° ordine entrano in gioco **tutti i livelli**.

1. Come nella (3.5) c'è il fattore  $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$ . Quindi, quanto più lo stato  $k$  è lontano energeticamente, tanto meno conta. Questo apre alla possibilità che la somma, che è **estesa a tutti gli stati, anche quelli liberi per ex.**, si possa troncare da un certo punto in poi.
2. Cosa succede allo **stato fondamentale**  $|\varphi_n\rangle$ ?

$$E_n^{(0)} - E_k^{(0)} < 0$$

Quindi, dato che il numeratore è positivo, **le correzioni al secondo ordine sono negative**.

3. Se lo stato  $k$  è "IMPORTANTE", cosa che può succedere perché

- Vicino in energia
- Il fattore  $\left| \langle \varphi_k | \hat{H}_1 | \varphi_n \rangle \right|$  è grande

Allora ci sono due casi. Se  $k$  si trova **sopra**  $n$ , le correzioni a  $E_n$  sono **negative**. Se  $k$  si trova **sotto**  $n$ , le correzioni sono **positive**. Si dice che *I livelli tendono a respingersi*. N.B.: bisogna anche considerare le correzioni al primo ordine ovviamente.

Per trovare le correzioni agli stati, cioè  $c_{nk}^{(2)}$ , bisogna applicare  $\langle \varphi_m |$  con  $m \neq n$ .

$$c_{nk}^{(2)} = \dots$$

Fare attenzione al fatto che ora bisogna trovare la normalizzazione  $N(\lambda)$ . Ci era venuto  $N(\lambda) = 1 + O(\lambda^2)$  ma ora siamo all'ordine 2 quindi non si possono trascurare i termini  $O(\lambda^2)$ .