

Capitolo 14 | Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo¹

La soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger può essere trovata solamente per un numero relativamente piccolo di casi molto semplici.

Tuttavia, nelle condizioni del problema figurano spesso **grandezze piccole** trascurando le quali il problema si semplifica in modo tale da rendere possibile una soluzione esatta. Allora il primo passo nella risoluzione del problema fisico posto consiste nel trovare la soluzione esatta del problema ma semplificato e il secondo nel calcolare, in modo approssimato, le correzioni dovute ai termini piccoli trascurati nel problema semplificato.

Il metodo generale che permette di calcolare queste correzioni prende il nome di **teoria delle perturbazioni**.

Supponiamo che l'hamiltoniano del sistema fisico considerato abbia la forma

$$H = H_0 + V, \quad (14.1)$$

dove V è una piccola correzione (**perturbazione**) dell'operatore “**imperturbato**” H_0 . Le condizioni necessarie perché l'operatore V possa essere considerato come “piccolo” rispetto all'operatore H_0 saranno dedotte più avanti.

La risoluzione del problema mediante la teoria delle perturbazioni dipende in maniera essenziale dalla degenerazione o meno dei livelli di energia del sistema imperturbato, descritto dall'hamiltoniano H_0 . I due casi devono dunque essere trattati separatamente.

14.1 Caso non degenere

Supponiamo che siano noti gli autostati $|n^{(0)}\rangle$ e gli autovalori $E_n^{(0)}$ dell'operatore imperturbato H_0 , cioè che siano note le soluzioni esatte dell'equazione

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle. \quad (14.2)$$

¹LL38,39; S5.1,S5.2; G16

Assumiamo qui che **gli autovalori** $E_n^{(0)}$ appartengano allo **spettro discreto** e siano **non degeneri**².

Il problema posto consiste nel trovare le soluzioni approssimate dell'equazione:

$$H|n\rangle = (H_0 + V)|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (14.3)$$

cioè le espressioni approssimate degli autostati $|n\rangle$ e degli autovalori E_n dell'operatore perturbato H .

È comodo condurre i calcoli sin dall'inizio in forma matriciale. A tale scopo sviluppiamo gli autostati cercati $|n\rangle$ in serie di autostati $|n^{(0)}\rangle$:

$$|n\rangle = \sum_m c_m |m^{(0)}\rangle. \quad (14.4)$$

Sostituendo questo sviluppo nella (14.3) si ottiene:

$$\begin{aligned} \sum_m c_m (H_0 + V) |m^{(0)}\rangle &= \sum_m c_m (E_m^{(0)} + V) |m^{(0)}\rangle = \\ &= E_n \sum_m c_m |m^{(0)}\rangle, \end{aligned} \quad (14.5)$$

ossia

$$\sum_m c_m (E_n - E_m^{(0)}) |m^{(0)}\rangle = \sum_m c_m V |m^{(0)}\rangle. \quad (14.6)$$

Moltiplicando quindi entrambi i membri di questa uguaglianza per il bra $\langle k^{(0)}|$ si trova:

$$(E_n - E_k^{(0)}) c_k = \sum_m \langle k^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle c_m. \quad (14.7)$$

Introduciamo, per comodità di notazione, gli elementi di matrice V_{km} della perturbazione V nella base degli autostati imperturbati:

$$V_{km} = \langle k^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle. \quad (14.8)$$

L'eq. (14.7) si scrive allora nella forma:

$$(E_n - E_k^{(0)}) c_k = \sum_m V_{km} c_m \quad (14.9)$$

Osserviamo che questa equazione, le cui incognite sono rappresentate dai coefficienti c_m dello sviluppo (14.4) e dagli autovalori E_n dell'hamiltoniano imperturbato, è un'equazione esatta.

²per semplicità assumeremo dapprima che esiste uno spettro discreto di livelli energetici.

Cerchiamo ora i valori dei coefficienti c_m e dell'energia E_n sotto forma di serie:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \\ c_m &= c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (14.10)$$

dove le quantità $E_n^{(1)}$, $c_m^{(1)}$ sono dello stesso ordine della perturbazione V , le quantità $E_n^{(2)}$, $c_m^{(2)}$ sono del secondo ordine, etc... Allora, evidentemente, $E_n^{(0)}$ coincide con l'autovalore di energia imperturbato. Per determinare le quantità $E_n^{(2)}$ e $c_m^{(2)}$ risolviamo l'equazione (14.4) ordine per ordine. **All'ordine zero**, si ha:

• [Ordine 0]

$$(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) c_k^{(0)} = 0, \quad (14.11)$$

che fornisce evidentemente

$$c_k^{(0)} = 0, \text{ per } k \neq n. \quad (14.12)$$

Quanto al coefficiente c_n all'ordine zero, questo è determinato dalla condizione di normalizzazione

$$\langle n|n \rangle = \sum_m |c_m|^2 = 1. \quad (14.13)$$

Scegliendo c_n **reale e positivo**, questa condizione all'ordine zero fornisce

$$c_n^{(0)} = 1. \quad (14.14)$$

Consideriamo ora l'eq. (14.9) **al primo ordine** dello sviluppo perturbativo:

• [Ordine 1]

$$E_n^{(1)} c_k^{(0)} + (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) c_k^{(1)} = \sum_m V_{km} c_m^{(0)} = V_{kn}, \quad (14.15)$$

dove, a secondo membro, si sono sostituiti i risultati (14.12) e (14.14) per i coefficienti di ordine zero. L'eq. (14.15) con $k = n$ dà:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle. \quad (14.16)$$

Pertanto **in prima approssimazione la correzione all'autovalore $E_n^{(0)}$ è uguale al valore medio della perturbazione nello stato $|n^{(0)}\rangle$** .

L'eq. (14.15) con $k \neq n$ fornisce:

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{\langle k^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (k \neq n). \quad (14.17)$$

Quanto al coefficiente $c_n^{(1)}$ che ricordiamo per convenzione abbiamo scelto essere reale, questo è fissato nuovamente dalla condizione di normalizzazione che a meno di termini del secondo ordine fornisce:

$$1 = \sum_m |c_m|^2 = (1 + c_n^{(1)})^2 + \sum_{m \neq n} |c_m^{(1)}|^2 \simeq (1 + c_n^{(1)})^2, \quad (14.18)$$

ossia

$$c_n^{(1)} = 0. \quad (14.19)$$

La formula (14.17) dà la correzione in prima approssimazione agli autostati dell'hamiltoniano. Da essa, tra l'altro, si vede quali sono le **condizioni di applicabilità del metodo considerato**. Precisamente, dovendo risultare i coefficienti al primo ordine molto minori del coefficiente di ordine zero ($c_n^{(0)} = 1$) deve valere la disuguaglianza

$$|V_{kn}| \ll E_n^{(0)} - E_k^{(0)}, \quad (14.20)$$

cioè **gli elementi di matrice della perturbazione devono essere piccoli rispetto alle differenze corrispondenti dei livelli energetici imperturbati**.

Determiniamo ancora la correzione in seconda approssimazione all'autovalore $E_n^{(0)}$. A tale scopo consideriamo l'equazione (14.9) per i termini del secondo ordine:

• [Ordine 2]

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} c_k^{(0)} + E_n^{(1)} c_k^{(1)} + (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) c_k^{(2)} = \\ = \sum_m V_{km} c_m^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{km} V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \end{aligned} \quad (14.21)$$

dove abbiamo sostituito a secondo membro le espressioni (14.17) e (14.19) per i coefficienti di ordine uno. Scegliendo nell'eq. (14.21) $k = n$ si ottiene:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (14.22)$$

Possiamo allora riassumere i risultati ottenuti mediante le formule

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \quad (14.23)$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle + \dots \quad (14.24)$$

che esprimono gli **autovalori ed autovettori dell'hamiltoniano completo H rispettivamente al secondo ed al primo ordine nella perturbazione**. le approssimazioni successive si possono calcolare in modo analogo. I risultati ottenuti si generalizzano direttamente al **caso in cui l'operatore H_0 ha anche uno spettro continuo (si tratta però sempre di una perturbazione dello spettro discreto)**. A tale scopo occorre solamente aggiungere alle somme sullo spettro discreto gli integrali corrispondenti allo spettro continuo. Così, ad esempio l'eq. (14.22) si scrive:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \int d\nu \frac{|V_{\nu n}|^2}{E_n^{(0)} - E_\nu^{(0)}} \quad (14.25)$$

14.2 Caso degenere

Vediamo ora il caso in cui l'operatore imperturbato H_0 ha **autovalori degeneri**. Indichiamo con

$$|n^{(0)}\rangle, |n'^{(0)}\rangle, |n''^{(0)}\rangle, \dots \quad (14.26)$$

gli autostati relativi ad uno stesso autovalore $E_n^{(0)}$. Come è noto, la scelta di questi autostati non è univoca: in luogo di essi si possono scegliere s combinazioni lineari indipendenti di questi stati, dove s è l'ordine di degenerazione del livello $E_n^{(0)}$.

Il metodo perturbativo sviluppato in precedenza non è più valido quando gli autostati dell'energia sono degeneri. Nello sviluppo di questo metodo abbiamo infatti assunto l'esistenza di un unico e ben definito vettore di stato imperturbato $|n^{(0)}\rangle$ a cui tende il vettore di stato perturbato quando la perturbazione V tende a zero. In presenza di degenerazione, tuttavia, non è ovvio a priori a quale vettore di stato, combinazione lineare degli $|n'^{(0)}\rangle$, tende il ket perturbato in questo limite

per determinare il vettore di stato imperturbato cui tende il ket perturbato nel limite in cui la perturbazione tende a zero, e simultaneamente le correzioni al primo ordine dell'energia, consideriamo nuovamente l'eq. (14.9):

$$(E_n - E_k^{(0)})c_k = \sum_m V_{km} c_m. \quad (14.27)$$

Poniamo in questa equazione $k = n$, sostituendo in prima approssimazione $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$. Per le grandezze c_k è allora sufficiente limitarsi all'approssimazione di ordine zero:

$$c_n = c_n^{(0)}, \quad c_{n'} = c_{n'}^{(0)}, \dots \quad (14.28)$$

$$c_m = 0 \quad \text{per} \quad m \neq n, n', \dots$$

Si ottiene allora

$$E_n^{(1)} c_n^{(0)} = \sum_{n'} V_{nn'} c_{n'}^{(0)}, \quad (14.29)$$

ossia

$$\sum_{n'} (V_{nn'} - E_n^{(1)} \delta_{nn'}) c_{n'}^{(0)} = 0, \quad (14.30)$$

dove n, n' assumono tutti i valori che numerano gli stati relativi all'operatore imperturbato $E_n^{(0)}$. Il sistema (14.30) rappresenta un sistema di equazioni lineari omogenee che ammette, rispetto alle grandezze $c_{n'}^{(0)}$, soluzioni non nulle a condizione che il determinante formato con i coefficienti delle incognite si annulli. Si ottiene quindi l'equazione

$$\det (V - E_n^{(1)} I) = 0, \quad (14.31)$$

detta **equazione secolare**.

L'**equazione secolare** è un'equazione di grado s in $E^{(1)}$ ed **ammette, in generale, s radici reali distinte**. Sono precisamente queste radici che costituiscono le **correzioni agli autovalori in prima approssimazione**.

Sostituendo successivamente le radici dell'equazione secolare nel sistema (14.30) e risolvendo quest'ultimo, troviamo i coefficienti $c_n^{(0)}$ ed otteniamo così **gli autostati nell'approssimazione zero**. Questi autostati rappresentano le particolari **combinazioni lineari di autostati degeneri $|n^{(0)}\rangle$ di H_0 cui si riducono gli autostati perturbati di H nel limite in cui la perturbazione V tende a zero**.

Per effetto della perturbazione, il livello energetico inizialmente degenerare cessa di essere tale; le radici dell'equazione secolare sono infatti generalmente distinte. Si dice che **la perturbazione "rimuove" la degenerazione**. Questa rimozione della degenerazione può essere completa o parziale.

Per il calcolo delle **correzioni di ordine superiore** agli autovalori ed agli autostati dell'hamiltoniano H si procede in modo analogo al caso della teoria perturbativa non degenerare. Si ottengono allora per queste correzioni, le stesse espressioni ottenute nel caso non degenerare, con la sola differenza che, nella sommatoria, vengono esclusi tutti gli stati dell'hamiltoniano imperturbato che appartengono al sottospazio degenerare.