

Teoria delle perturbazioni stazionarie

1. Introduzione

L'equazione di Schrödinger stazionaria si può risolvere esattamente in pochissimi casi relativi a sistemi molto semplici. Pertanto nella quasi totalità dei problemi concreti occorre fare uso di metodi approssimati. Quello che vogliamo descrivere qui è il cosiddetto metodo delle *perturbazioni stazionarie*, che viene usato per calcolare le variazioni degli autovalori e degli autovettori dell'energia di un sistema noto, quando questo viene sottoposto a una piccola perturbazione indipendente dal tempo.

Supponiamo che la hamiltoniana H del problema si possa scrivere nella forma

$$(1.1) \quad H = H_0 + H_1,$$

dove H_0 è la hamiltoniana del sistema noto e H_1 rappresenta la perturbazione. Di H_0 si suppone di conoscere tutte le soluzioni dell'equazione agli autovalori

$$(1.2) \quad H_0 |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle,$$

dove gli autovettori $|u_n\rangle$ formano un sistema ortonormale e completo, per cui valgono le relazioni

$$(1.3) \quad \begin{cases} \langle u_m | u_n \rangle = \delta_{mn} \\ \sum_m |u_m\rangle \langle u_m| = \mathbb{1} \end{cases}$$

Si suppone inoltre che H_1 sia abbastanza piccolo, in modo che le relative correzioni siano piccole. Una condizione indicativa¹ è che sia $\langle u_n | H_1 | u_n \rangle \ll \langle u_n | H_0 | u_n \rangle = E_n$.

Il metodo che vogliamo trattare riguarda le correzioni di un generico stato legato n , con E_n appartenente allo spettro discreto. Nel nostro formalismo tutto lo spettro di H_0 sarà considerato discreto per semplicità, ma esso potrà anche contenere una parte continua, nel qual caso il formalismo si può estendere facilmente.

Per effetto della perturbazione il livello E_n subirà uno spostamento δE_n e l'autovettore $|u_n\rangle$ subirà una variazione $|\delta u_n\rangle$. Il metodo perturbativo consiste nel calcolare queste variazioni, esprimendole come sviluppi in serie di potenze della perturbazione. Se la perturbazione è abbastanza piccola, queste serie saranno rapidamente convergenti e avremo una buona approssimazione prendendo solo i primi termini.

2. Illustrazione del metodo

Indichiamo con $W_n = E_n + \delta E_n$ e con $|\psi_n\rangle = |u_n\rangle + |\delta u_n\rangle$ rispettivamente l'autovalore e l'autovettore di H che ci interessano, soluzioni dell'equazione

¹ Una discussione più approfondita verrà fatta nel § 6.

$$(2.1) \quad H|\psi_n\rangle = W_n|\psi_n\rangle.$$

Introduciamo un parametro reale λ , con $0 \leq \lambda \leq 1$, e consideriamo, al posto della (2.1), l'equazione agli autovalori per l'operatore $H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$:

$$(2.2) \quad H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = W_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle.$$

Questa per $\lambda = 0$ si riduce alla (1.2), mentre per $\lambda = 1$ coincide con la (2.1). Supponiamo che $W_n(\lambda)$ e $|\psi_n(\lambda)\rangle$ siano funzioni olomorfe di λ nel cerchio di raggio² 1 e possano quindi essere sviluppate in serie di potenze di λ nel modo seguente:

$$(2.3) \quad W_n(\lambda) = \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r W_n^{(r)}$$

$$(2.4) \quad |\psi_n(\lambda)\rangle = \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r |\psi_n^{(r)}\rangle$$

Poiché nella definizione di $H(\lambda)$ λ è associato ad H_1 , i coefficienti $W_n^{(r)}$ e $|\psi_n^{(r)}\rangle$ saranno dati da espressioni omogenee di grado r in H_1 . I termini con $r = 0$ corrispondono ai valori imperturbati, mentre i termini con $r \geq 1$ ci danno le correzioni ai vari ordini della perturbazione. Infine per $\lambda = 1$ le (2.3) e (2.4) rappresentano le *serie perturbative* delle grandezze cercate W_n e $|\psi_n\rangle$.

Ponendo le (2.3) e (2.4) nell'equazione (2.2) si ottiene

$$(2.5) \quad (H_0 + \lambda H_1) \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r |\psi_n^{(r)}\rangle = \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r W_n^{(r)} \sum_{s=0}^{\infty} \lambda^s |\psi_n^{(s)}\rangle$$

e poiché l'equazione deve valere per ogni λ , devono essere uguali i coefficienti delle stesse potenze di λ . All'ordine zero si ha

$$(2.6) \quad H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = W_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle,$$

mentre per gli ordini successivi si ottiene

$$(2.7) \quad H_0|\psi_n^{(r)}\rangle + H_1|\psi_n^{(r-1)}\rangle = \sum_{s=0}^r W_n^{(s)}|\psi_n^{(r-s)}\rangle, \quad r \geq 1$$

La (2.6) ci dice che $W_n^{(0)}$ è autovalore di H_0 e possiamo prendere

$$(2.8) \quad W_n^{(0)} = E_n.$$

² Condizione necessaria perché questo accada è che $W_n(\lambda)$ appartenga allo spettro discreto di $H(\lambda)$ per ogni $\lambda \in [-1, 1]$.

Per $|\psi_n^{(0)}\rangle$ dobbiamo distinguere due casi: che E_n sia non degenere, oppure che sia degenere. Nel primo caso l'autovettore è determinato a meno di un fattore di fase e possiamo prendere

$$(2.9) \quad |\psi_n^{(0)}\rangle = |u_n\rangle.$$

Se invece E_n è degenere, ad esso non corrisponde un solo autovettore, ma un autospazio \mathcal{M}_n a più dimensioni. In questo caso $|\psi_n^{(0)}\rangle$ rimane indeterminato all'ordine zero e sarà necessario andare al primo ordine. Rimandiamo questa discussione al § 5 e per generalità continuiamo a indicare con $|\psi_n^{(0)}\rangle$ l'autovettore all'ordine zero.

Usando la (2.8), la (2.7) può essere riscritta nella forma

$$(2.10) \quad (E_n - H_0)|\psi_n^{(r)}\rangle + W_n^{(r)}|\psi_n^{(0)}\rangle = H_1|\psi_n^{(r-1)}\rangle - \sum_{s=1}^{r-1} W_n^{(s)}|\psi_n^{(r-s)}\rangle, \quad r \geq 1$$

dove abbiamo raccolto al primo membro le quantità incognite di ordine r , $W_n^{(r)}$ e $|\psi_n^{(r)}\rangle$, mentre al secondo membro compaiono le stesse quantità agli ordini inferiori. La (2.10) può essere risolta per iterazione: partendo da $r = 1$ e iterando il procedimento, si può arrivare a un ordine r qualsiasi.

3. Caso non degenere

Discutiamo ora la soluzione della (2.10) nel caso non degenere, per cui vale la (2.9). Per prima cosa osserviamo che i due vettori al primo membro della (2.10) sono ortogonali, e questo ci permette di separare le incognite $W_n^{(r)}$ e $|\psi_n^{(r)}\rangle$, proiettando l'equazione rispettivamente lungo $|u_n\rangle$ e sul suo complemento ortogonale \mathcal{M}_n^\perp . Osserviamo anche che la presenza dell'operatore $(E_n - H_0)$ ci permette di determinare solo la parte di $|\psi_n^{(r)}\rangle$ ortogonale a $|u_n\rangle$, alla quale si può aggiungere un arbitrario vettore proporzionale a $|u_n\rangle$. Si può dimostrare che questa arbitrarietà influisce solo sulla norma della serie (2.4), ma non sulle correzioni $W_n^{(r)}$ dell'energia.

Noi faremo la scelta più semplice³, che è quella di prendere tutte le correzioni $|\psi_n^{(r)}\rangle$ ortogonali a $|u_n\rangle$, cioè

$$(3.1) \quad \langle u_n | \psi_n^{(r)} \rangle = 0, \quad r \geq 1$$

Questa condizione semplifica le formule delle correzioni ai vari ordini, ma rende l'autovettore $|\psi_n(1)\rangle$ non normalizzato. Infatti, scrivendo la (2.4) per $\lambda = 1$ nella forma

$$(3.2) \quad |\psi_n(1)\rangle = |u_n\rangle + \sum_{r=1}^{\infty} |\psi_n^{(r)}\rangle$$

e prendendo la norma quadrata, si ottiene

³ L'altra scelta, che viene fatta da alcuni testi (si veda ad es. Nardulli, Caldirola *et al.*, Landau e Lifshitz), consiste nell'aggiungere alla parte di $|\psi_n^{(r)}\rangle$ ortogonale a $|u_n\rangle$ un termine $b_n^{(r)}|u_n\rangle$, con $b_n^{(r)}$ scelto in modo che la serie parziale della (2.4) abbia norma quadrata uguale a uno, prendendo i contributi fino all'ordine r .

$$(3.3) \quad \langle \psi_n(1) | \psi_n(1) \rangle = 1 + \left\| \sum_{r=1}^{\infty} |\psi_n^{(r)}\rangle \right\|^2 > 1.$$

Pertanto l'autovettore normalizzato $|\psi_n\rangle$ della (2.1) sarà dato da

$$(3.4) \quad |\psi_n\rangle = [\langle \psi_n(1) | \psi_n(1) \rangle]^{-\frac{1}{2}} |\psi_n(1)\rangle.$$

Torniamo ora all'equazione (2.10). Moltiplicando scalarmente per $|u_n\rangle$ e utilizzando la (3.1) si ottiene:

$$(3.5) \quad W_n^{(r)} = \langle u_n | H_1 | \psi_n^{(r-1)} \rangle.$$

Indichiamo con $P_n = |u_n\rangle\langle u_n|$ il proiettore su $|u_n\rangle$ e con $\mathbb{1} - P_n = \sum_{m \neq n} |u_m\rangle\langle u_m|$ il proiettore sul sottospazio ortogonale \mathcal{M}_n^\perp . Proiettando la (2.10) con $\mathbb{1} - P_n$ si ottiene

$$(3.6) \quad (E_n - H_0) |\psi_n^{(r)}\rangle = (\mathbb{1} - P_n) H_1 |\psi_n^{(r-1)}\rangle - (\mathbb{1} - P_n) \sum_{s=1}^{r-1} W_n^{(s)} |\psi_n^{(r-s)}\rangle, \quad r \geq 1$$

Nel sottospazio \mathcal{M}_n^\perp l'operatore $(E_n - H_0)$ è non singolare e ammette quindi l'inverso $(E_n - H_0)^{-1}$. La (3.6) si può allora risolvere per $|\psi_n^{(r)}\rangle$ e si ottiene

$$(3.7) \quad |\psi_n^{(r)}\rangle = Q_n H_1 |\psi_n^{(r-1)}\rangle - Q_n \sum_{s=1}^{r-1} W_n^{(s)} |\psi_n^{(r-s)}\rangle, \quad r \geq 1$$

dove si è introdotto l'operatore Q_n definito da

$$(3.8) \quad Q_n = (E_n - H_0)^{-1} (\mathbb{1} - P_n) = \sum_{m \neq n} \frac{|u_m\rangle\langle u_m|}{E_n - E_m}.$$

L'ultima espressione costituisce la rappresentazione spettrale di Q_n e mostra che Q_n è limitato, con norma data da

$$(3.9) \quad \|Q_n\| = \frac{1}{\Delta E_n},$$

dove ΔE_n è la distanza, in valore assoluto, di E_n dal livello imperturbato più vicino.

4. Formule esplicite per il primo e il secondo ordine

Le equazioni (3.5) e (3.7) permettono di calcolare le correzioni perturbative all'ordine r in funzione di quelle, supposte note, agli ordini inferiori. Vediamo come il metodo funziona per i primi ordini.

All'ordine zero, cioè in assenza di perturbazione, il risultato è noto ed è dato dalle (2.8) e (2.9). Per $r = 1$ le (3.5) e (3.7) danno:

$$(4.1) \quad W_n^{(1)} = \langle u_n | H_1 | u_n \rangle,$$

$$(4.2) \quad |\psi_n^{(1)}\rangle = Q_n H_1 |u_n\rangle.$$

La (4.1) esprime un risultato molto semplice: *la correzione dell'energia al primo ordine è data dal valore di aspettazione della perturbazione H_1 nell'autostato imperturbato.*

La (4.2) è un'espressione simbolica, che corrisponde al seguente sviluppo di $|\psi_n^{(1)}\rangle$ in serie degli autovettori imperturbati:

$$(4.3) \quad |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} a_m^{(1)} |u_m\rangle,$$

dove i coefficienti $a_m^{(1)}$ sono dati da

$$(4.4) \quad a_m^{(1)} = \frac{\langle u_m | H_1 | u_n \rangle}{E_n - E_m}, \quad m \neq n$$

come risulta utilizzando per Q_n il terzo membro della (3.8).

L'autovettore $|\psi_n\rangle$ fino al primo ordine risulta

$$(4.5) \quad |\psi_n\rangle \simeq |u_n\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle,$$

e poiché $|u_n\rangle$ e $|\psi_n^{(1)}\rangle$ sono ortogonali, questo è già normalizzato, a meno di termini del secondo ordine.

Passiamo ora al secondo ordine. Per la correzione dell'energia, dalla (3.5) con $r = 2$ e usando la (4.2), si ottiene

$$(4.6) \quad \begin{aligned} W_n^{(2)} &= \langle u_n | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle u_n | H_1 Q_n H_1 | u_n \rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_m | H_1 | u_n \rangle|^2}{E_n - E_m}. \end{aligned}$$

È interessante osservare che per lo stato fondamentale la correzione dell'energia al secondo ordine è sempre negativa. Infatti se $E_n = E_0$ è l'energia minima, tutti i termini della serie risultano negativi.

Per la correzione dell'autovettore, dalle (3.7) e (4.2) si ottiene:

$$(4.7) \quad |\psi_n^{(2)}\rangle = Q_n (H_1 - W_n^{(1)}) |\psi_n^{(1)}\rangle = Q_n (H_1 - W_n^{(1)}) Q_n H_1 |u_n\rangle.$$

Come si è fatto per $|\psi_n^{(1)}\rangle$, anche $|\psi_n^{(2)}\rangle$ può essere scritta come sviluppo in serie delle $|u_m\rangle$ nel modo seguente:

$$(4.8) \quad |\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} a_m^{(2)} |u_m\rangle$$

$$(4.9) \quad a_m^{(2)} = \sum_{l \neq n} \frac{\langle u_m | H_1 | u_l \rangle \langle u_l | H_1 | u_n \rangle}{(E_n - E_m)(E_n - E_l)} - \frac{\langle u_n | H_1 | u_n \rangle \langle u_m | H_1 | u_n \rangle}{(E_n - E_m)^2}, \quad m \neq n$$

L'autovettore $|\psi_n(1)\rangle$ fino al secondo ordine è dato da

$$(4.10) \quad \begin{aligned} |\psi_n(1)\rangle &\simeq |u_n\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle \\ &= [1 + Q_n H_1 + (Q_n H_1)^2 - W_n^{(1)} Q_n^2 H_1] |u_n\rangle. \end{aligned}$$

La sua norma quadrata, per effetto della (3.1) e tenendo i termini fino al secondo ordine, risulta

$$(4.11) \quad \begin{aligned} \langle \psi_n(1) | \psi_n(1) \rangle &\simeq 1 + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= 1 + \langle u_n | H_1 Q_n^2 H_1 | u_n \rangle. \end{aligned}$$

Il coefficiente di normalizzazione della (3.4) risulta allora

$$(4.12) \quad [\langle \psi_n(1) | \psi_n(1) \rangle]^{-\frac{1}{2}} \simeq 1 - \frac{1}{2} \langle u_n | H_1 Q_n^2 H_1 | u_n \rangle$$

e per l'autovettore normalizzato si ottiene infine

$$(4.13) \quad \begin{aligned} |\psi_n\rangle &\simeq |\psi_n(1)\rangle - \frac{1}{2} \langle u_n | H_1 Q_n^2 H_1 | u_n \rangle |u_n\rangle \\ &\simeq [1 + Q_n H_1 + (Q_n H_1)^2 - W_n^{(1)} Q_n^2 H_1 - \frac{1}{2} \langle u_n | H_1 Q_n^2 H_1 | u_n \rangle] |u_n\rangle. \end{aligned}$$

5. Caso degenere

Consideriamo il caso in cui il livello imperturbato E_n sia degenere d_n volte e indichiamo con $|u_{nk}\rangle$ un set ortonormale di autovettori di H_0 , dove n è il numero quantico principale associato ed E_n e $k = 1, \dots, d_n$ è un ulteriore indice⁴, che serve a distinguere fra loro gli autostati degeneri. L'equazione (1.2) viene quindi sostituita dalla seguente:

$$(5.1) \quad H_0 |u_{nk}\rangle = E_n |u_{nk}\rangle, \quad k = 1, \dots, d_n$$

Per effetto della perturbazione, il livello n si scinderà in un multipletto di livelli W_{nk} , non necessariamente tutti distinti, a cui corrispondono gli autovettori $|\psi_{nk}\rangle$. Al posto della (2.1) avremo quindi l'equazione

$$(5.2) \quad H |\psi_{nk}\rangle = W_{nk} |\psi_{nk}\rangle.$$

Analogamente, in tutte le altre equazioni del §2 l'indice n deve essere sostituito dalla coppia di indici nk .

⁴ L'indice k può anche rappresentare un set di più numeri quantici, come ad es. l e m nel caso dell'atomo di idrogeno.

Consideriamo le equazioni per i vari ordini perturbativi. Per l'ordine zero la (2.6) diventa

$$(5.3) \quad H_0 |\psi_{nk}^{(0)}\rangle = W_{nk}^{(0)} |\psi_{nk}^{(0)}\rangle$$

e confrontando con la (5.1) si ottiene per gli autovalori

$$(5.4) \quad W_{nk}^{(0)} = E_n, \quad k = 1, \dots, d_n$$

cioè gli autovalori imperturbati sono tutti coincidenti, come deve essere.

Invece gli autovettori $|\psi_{nk}^{(0)}\rangle$ rimangono indeterminati all'ordine zero, ma non li possiamo scegliere arbitrariamente nell'autospazio \mathcal{M}_n a cui appartengono. Infatti dall'estensione della (2.4) si vede che essi sono dati da

$$|\psi_{nk}^{(0)}\rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_{nk}(\lambda)\rangle$$

e dipendono quindi dalla perturbazione.

Per gli ordini $r > 0$, partiamo dalla seguente equazione, che estende la (2.10):

$$(5.5) \quad (E_n - H_0) |\psi_{nk}^{(r)}\rangle + W_{nk}^{(r)} |\psi_{nk}^{(0)}\rangle = H_1 |\psi_{nk}^{(r-1)}\rangle - \sum_{s=1}^{r-1} W_{nk}^{(s)} |\psi_{nk}^{(r-s)}\rangle, \quad r \geq 1.$$

Come si è fatto nel caso non degenere, prendiamo uguali a zero le componenti di $|\psi_{nk}^{(r)}\rangle$ su \mathcal{M}_n , che altrimenti rimarrebbero indeterminate, imponendo la condizione

$$(5.6) \quad P_n |\psi_{nk}^{(r)}\rangle = 0, \quad r \geq 1$$

Proiettando allora la (5.5) sull'autospazio \mathcal{M}_n col proiettore P_n , si ottiene

$$(5.7) \quad W_{nk}^{(r)} |\psi_{nk}^{(0)}\rangle = P_n H_1 |\psi_{nk}^{(r-1)}\rangle.$$

Una volta noto $|\psi_{nk}^{(0)}\rangle$, da qui si può ricavare $W_{nk}^{(r)}$, che risulta

$$(5.8) \quad W_{nk}^{(r)} = \langle \psi_{nk}^{(0)} | H_1 | \psi_{nk}^{(r-1)} \rangle.$$

Le correzioni $|\psi_{nk}^{(r)}\rangle$ dell'autovettore si ottengono proiettando la (5.5) sul sottospazio ortogonale \mathcal{M}_n^\perp col proiettore $\mathbb{1} - P_n$ e moltiplicando per $(E_n - H_0)^{-1}$, e si ha

$$(5.9) \quad |\psi_{nk}^{(r)}\rangle = Q_n H_1 |\psi_{nk}^{(r-1)}\rangle - Q_n \sum_{s=1}^{r-1} W_{nk}^{(s)} |\psi_{nk}^{(r-s)}\rangle, \quad r \geq 1$$

dove Q_n è dato dalla (3.8). Le (5.8) e (5.9) sono le naturali estensioni delle (3.5) e (3.7).

Per brevità ci limiteremo ora a discutere solo le soluzioni per il primo ordine. Consideriamo la (5.7) per $r = 1$, che riscriviamo nella forma

$$(5.10) \quad (P_n H_1 P_n) |\psi_{nk}^{(0)}\rangle = W_{nk}^{(1)} |\psi_{nk}^{(0)}\rangle,$$

dove il secondo fattore P_n al primo membro è inessenziale ed è stato scritto solo per ragioni di simmetria.

La (5.10) rappresenta l'equazione agli autovalori per l'operatore $P_n H_1 P_n$ e ci permette di determinare allo stesso tempo gli autovettori all'ordine zero $|\psi_{nk}^{(0)}\rangle$ e gli spostamenti del livello E_n al primo ordine $W_{nk}^{(1)}$. Nella pratica si procede come segue.

L'operatore $P_n H_1 P_n$ è la restrizione di H_1 all'autospazio \mathcal{M}_n di dimensione d_n . Prendiamo in questo spazio la base dei vettori $|u_{nk}\rangle$ e rappresentiamo l'operatore $P_n H_1 P_n$ con la matrice numerica $\mathcal{H}_1^{(n)}$ di dimensione d_n , i cui elementi sono dati da

$$(5.11) \quad (\mathcal{H}_1^{(n)})_{kk'} = \langle u_{nk} | H_1 | u_{nk'} \rangle.$$

L'equazione agli autovalori per questa matrice

$$(5.12) \quad \mathcal{H}_1^{(n)} v^{(k)} = W_{nk}^{(1)} v^{(k)},$$

può essere risolta per via algebrica e ci fornisce gli autovalori cercati $W_{nk}^{(1)}$ e gli autovettori $v^{(k)}$. Confrontando con la (5.10), si vede che le componenti di questi vettori sono

$$(5.13) \quad v_{k'}^{(k)} = \langle u_{nk'} | \psi_{nk}^{(0)} \rangle,$$

e quindi gli autovettori $|\psi_{nk}^{(0)}\rangle$ sono dati dalla combinazione

$$(5.14) \quad |\psi_{nk}^{(0)}\rangle = \sum_{k'=1}^{d_n} v_{k'}^{(k)} |u_{nk'}\rangle.$$

Le correzioni degli autovettori imperturbati $|\psi_{nk}^{(0)}\rangle$ si ricavano dalla (5.9) con $r = 1$:

$$(5.15) \quad |\psi_{nk}^{(1)}\rangle = Q_n H_1 |\psi_{nk}^{(0)}\rangle.$$

Se gli autovalori della (5.10), ovvero della (5.12), sono tutti distinti, la degenerazione viene rimossa e il problema è completamente risolto fino al primo ordine; si può quindi procedere agli ordini successivi, esattamente come nel caso non degenero. Se invece alcuni dei $W_{nk}^{(1)}$ sono ancora degeneri, si può cercare se questa degenerazione viene rimossa al secondo ordine, e così via. Può anche accadere che gli autovalori W_{nk} rimangano degeneri a tutti gli ordini, e questo si verifica se H_0 e H hanno delle simmetrie comuni. Consideriamo come esempio il caso di un atomo di idrogeno, in cui H_0 contiene il potenziale coulombiano e H_1 è un generico potenziale centrale. Allora gli autovalori imperturbati E_n sono degeneri rispetto a l e m e si ha, come è noto, $d_n = n^2$. Invece H contiene un potenziale centrale non coulombiano, per cui gli autovalori W_{nl} dipenderanno da n e da l e saranno degeneri a tutti gli ordini rispetto a m .

6. Considerazioni sul metodo perturbativo

In questo paragrafo vogliamo fare alcune considerazioni generali sul metodo perturbativo, riferendoci per semplicità al caso non degenero, e per prima cosa valutiamo la grandezza relativa

delle correzioni che si vogliono calcolare. Ci possiamo aspettare che i risultati del primo ordine siano buoni: (i) se la correzione dell'energia è molto piccola rispetto al valore imperturbato, cioè se

$$(6.1) \quad W_n^{(1)} = \langle u_n | H_1 | u_n \rangle \ll E_n,$$

e (ii) se la correzione dell'autovettore è molto piccola in norma, cioè

$$(6.2) \quad \|\psi_n^{(1)}\|^2 \ll 1.$$

Questa condizione, utilizzando le (4.2) e (3.8), diventa

$$(6.3) \quad \begin{aligned} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle &= \langle u_n | H_1 Q_n^2 H_1 | u_n \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_m | H_1 | u_n \rangle|^2}{(E_n - E_m)^2} \\ &\leq \frac{1}{(\Delta E_n)^2} \langle u_n | H_1 (\mathbb{1} - |u_n\rangle\langle u_n|) H_1 | u_n \rangle \\ &= \frac{1}{(\Delta E_n)^2} \left[\langle u_n | H_1^2 | u_n \rangle - \langle u_n | H_1 | u_n \rangle^2 \right] \\ &= \left(\frac{(\Delta H_1)_n}{\Delta E_n} \right)^2 \ll 1 \end{aligned}$$

L'ultima relazione dice che l'indeterminazione (= standard deviation) di H_1 nello stato $|u_n\rangle$ deve essere molto minore di ΔE_n . Una condizione più trasparente sugli elementi di matrice di H_1 , che è implicata dalla (6.3), è la seguente:

$$(6.4) \quad |\langle u_m | H_1 | u_n \rangle| \ll |E_m - E_n|, \quad m \neq n$$

Ci possiamo poi chiedere quale sia l'ordine di grandezza del rapporto fra le correzioni del secondo ordine e quelle del primo. Dal confronto fra la (4.6) e la (4.1) per l'energia e fra la (4.9) e la (4.4) per gli stati, si vede che questi rapporti sono ancora dell'ordine di $|\langle u_m | H_1 | u_n \rangle|/\Delta E_n$. Osservando le formule generali (3.5) e (3.7) si vede che il rapporto fra le quantità di ordine $r+1$ e quelle di ordine r è sempre dell'ordine del rapporto fra gli elementi di matrice di H_1 e la separazione fra i livelli imperturbati. Ci possiamo quindi aspettare che se questi rapporti sono piccoli le serie perturbative siano rapidamente convergenti. Ma il problema della convergenza è abbastanza complesso e merita una sia pur breve discussione.

Intanto si può vedere che delle due serie (2.3) e (2.4), la convergenza dell'una implica la convergenza dell'altra. Infatti prendendo la relazione $H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$ fra gli stati $\langle u_n |$ e $|\psi_n(\lambda)\rangle$ si ottiene

$$(6.5) \quad W_n(\lambda) = E_n + \langle u_n | \lambda H_1 | \psi_n(\lambda) \rangle,$$

dove si sono usate le equazioni agli autovalori (1.2) e (2.2) e la relazione

$$(6.6) \quad \langle u_n | \psi_n(\lambda) \rangle = 1,$$

che segue dalla (3.1). La (6.5) è una relazione lineare fra $W_n(\lambda)$ e $|\psi_n(\lambda)\rangle$, e quindi se una delle due è una funzione olomorfa di λ nel cerchio di raggio 1, deve esserlo anche l'altra.

Si può dimostrare il seguente teorema, che ci limitiamo ad enunciare:

Teorema. *Condizione sufficiente perché la serie (2.4) sia convergente per $\lambda = 1$ è che H_1 sia limitato e tale che*

$$(6.7) \quad \|H_1\| < \frac{1}{4}\Delta E_n.$$

Questa è una condizione sufficiente per la convergenza, ma è troppo restrittiva per essere utilizzabile in generale. Infatti in molti casi H_1 non è limitato e tuttavia la serie perturbativa converge.

Un criterio molto più utile, anche se manca una dimostrazione rigorosa, è il seguente:

Condizione necessaria e sufficiente per la convergenza della serie è che sia

$$(6.8) \quad W_n(\lambda) \in \sigma_P, \quad W_n(\lambda) \in C^1, \quad \forall \lambda \in [-1, 1].$$

Che la condizione sia necessaria si dimostra facilmente. Infatti se la serie (2.3) converge per $\lambda = 1$, allora $W_n(\lambda)$ è una funzione olomorfa (e quindi di classe C^1) della variabile complessa λ nel cerchio di raggio 1, e in particolare nell'intervallo $[-1, 1]$. Inoltre anche la serie (2.4) è convergente, e converge necessariamente a un vettore $|\psi_n(\lambda)\rangle$ di norma finita. Ne segue che $W_n(\lambda)$ appartiene allo spettro discreto.

Che la condizione sia sufficiente, lo possiamo arguire col seguente ragionamento, valido per λ reale. Supponiamo che per ogni $\lambda \in [-1, 1]$ valga l'equazione agli autovalori (2.2), con $W_n(\lambda)$ e $|\psi_n(\lambda)\rangle$ funzioni regolari di λ . Gli eventuali punti singolari sono quelli in cui $W_n(\lambda)$ passa dallo spettro discreto a quello continuo e la norma di $|\psi_n(\lambda)\rangle$ diventa infinita. È naturale supporre che in questi punti $W_n(\lambda)$ sia reale e supponiamo che anche λ sia reale. Allora, se $W_n(\lambda)$ è regolare in $[-1, 1]$, essa è olomorfa in tutto il cerchio di raggio 1 e la serie è convergente.

Per illustrare questo criterio, discutiamo il caso di un oscillatore armonico unidimensionale, con $H_0 = p^2/2m + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ e con perturbazioni proporzionali a x^2 e x^4 . Osserviamo che in questi casi H_1 non è limitato, per cui il teorema dell'equazione (6.7) non è di nessuna utilità.

a) $H_1 = ax^2$, con $a > 0$.

In questo caso l'energia potenziale complessiva in $H(\lambda)$ risulta

$$V(x, \lambda) = \left(\frac{1}{2}m\omega^2 + \lambda a\right) x^2$$

e l'equazione agli autovalori si può risolvere esattamente, riconducendo la hamiltoniana $H(\lambda)$ a quella di un oscillatore armonico di pulsazione $\omega(\lambda) = \sqrt{\omega^2 + 2\lambda a/m}$, e si ottiene

$$(6.9) \quad \begin{cases} W_n(\lambda) = \hbar\omega(\lambda)(n + \frac{1}{2}) = E_n \sqrt{1 + \frac{2\lambda a}{m\omega^2}}, \\ \psi_n(x, \lambda) = u_n[\alpha(\lambda)x], \end{cases}$$

dove u_n è l'autofunzione standard dell'oscillatore, in cui $\alpha(\lambda) = \sqrt{m\omega(\lambda)/\hbar}$ è l'usuale costante di scala della variabile. Si vede che $W_n(\lambda)$ ha un punto singolare (di diramazione) per $\lambda =$

$-m\omega^2/2a$, dove la particella non è più legata e lo spettro diventa continuo. Si vede che anche $\psi_n(x, \lambda)$ ha una singolarità nello stesso punto. Allora, se $a < \frac{1}{2}m\omega^2$, $W_n(\lambda)$ è olomorfa nel cerchio di raggio 1 e la serie perturbativa converge per $\lambda = 1$. Se invece⁵ $a > \frac{1}{2}m\omega^2$, allora il punto di diramazione si trova fra -1 e 0 e quindi la serie perturbativa diverge per $\lambda = 1$. Questo vuol dire che le soluzioni W_n e $\psi_n(x)$, che esistono e sono date dalle (6.9) per $\lambda = 1$, non si possono ottenere sommando le serie perturbative.

b) $H_1 = ax^4$, con $a > 0$.

Il potenziale totale è ora

$$V(x, \lambda) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda a x^4.$$

Per $\lambda > 0$ si ha $V \rightarrow +\infty$ per $x \rightarrow \pm\infty$ e si ha quindi uno spettro discreto di autovalori, con $W_n(\lambda)$ funzione continua e monotona crescente fra $\lambda = 0$ e $\lambda = 1$. Viceversa per $\lambda < 0$ si ha $V \rightarrow -\infty$ per $x \rightarrow \pm\infty$. In questo caso non ci sono stati legati⁶ e lo spettro dell'energia è continuo. Pertanto $W_n(\lambda)$ deve avere una singolarità per $\lambda = 0$, e di conseguenza la serie perturbativa diverge per qualunque $\lambda \neq 0$.

Accade spesso che le condizioni (6.1) e (6.4), che assicurano la piccolezza delle correzioni dei primi ordini, siano soddisfatte, mentre il criterio illustrato sopra dice che la serie perturbativa diverge. In questo caso si ha a che fare con una *serie asintotica*, in cui i termini sono dapprima rapidamente decrescenti e da un certo punto in poi rimangono quasi costanti o addirittura cominciano a crescere. È naturale chiedersi se in queste circostanze le correzioni dei primi ordini abbiano senso fisico. Ebbene, la risposta è affermativa, cioè le correzioni calcolate danno i valori giusti, in accordo con le misure sperimentali.

Consideriamo come esempio l'effetto Stark nell'idrogeno. Sia \mathcal{E} il campo elettrico applicato e supponiamo che sia diretto lungo l'asse z . Il potenziale complessivo in $H(\lambda)$ risulta $V(\mathbf{x}, \lambda) = -e^2/r + \lambda e\mathcal{E}z$ e per ogni $\lambda \neq 0$ si ha $V(\mathbf{x}, \lambda) \rightarrow -\infty$ per $\lambda z \rightarrow -\infty$. Pertanto non esistono stati legati, ovvero, dal punto di vista fisico, gli stati legati diventano instabili per effetto tunnel. Il criterio dell'equazione (6.8) dice allora che la serie perturbativa diverge. Ma dal punto di vista sperimentale l'atomo d'idrogeno appare perfettamente stabile⁷ e gli spostamenti dei livelli dovuti al campo elettrico sono ben misurati e risultano in pieno accordo coi valori calcolati con la teoria delle perturbazioni.

⁵ In questo caso la perturbazione H_1 non sarebbe 'piccola', in quanto le condizioni (6.1-4) non sono soddisfatte. Il caso viene qui considerato solo a scopo dimostrativo.

⁶ Si hanno degli stati quasi-legati, che sono instabili per effetto tunnel.

⁷ La vita media del sistema può essere stimata calcolando il coefficiente di trasmissione della barriera di potenziale col metodo WKB. Per il livello $n = 2$ e per $\mathcal{E} = 10^7 \text{ V m}^{-1}$ la vita media risulta dell'ordine di 10^{1820} anni, cioè praticamente infinita.

7. Applicazione: l'effetto Stark nell'idrogeno

L'effetto Stark consiste nello spostamento dei livelli di un atomo sotto l'azione di un campo elettrico uniforme e costante. Consideriamo un atomo d'idrogeno, in cui per semplicità trascuriamo lo spin e i suoi effetti sulla struttura fine dei livelli. L'atomo ha un momento di dipolo elettrico $\mathbf{d} = -e\mathbf{x}$, dove $\mathbf{x} = \mathbf{x}_e - \mathbf{x}_p$ è la coordinata relativa, e quindi sotto l'azione di un campo elettrico \mathbf{E} acquista un'energia $H_1 = -\mathbf{E}\cdot\mathbf{d} = e\mathbf{E}\cdot\mathbf{x}$. Prendiamo \mathbf{E} diretto lungo l'asse z , per cui si ha

$$(7.1) \quad H_1 = eEz.$$

Per normali campi elettrici ($E \ll 10^{10}$ V/m) H_1 è molto piccolo e si può trattare come una perturbazione. Vogliamo allora calcolare gli spostamenti dei livelli più bassi al primo ordine perturbativo. Per lo stato fondamentale, che è non degenere, si può usare l'equazione (4.1), che ci dà

$$(7.2) \quad W_0^{(1)} = eE \langle 1\ 0\ 0 | z | 1\ 0\ 0 \rangle = 0.$$

Si vede che lo stato fondamentale non viene spostato al primo ordine. C'è un motivo generale perché l'elemento di matrice della (7.2) sia nullo, ed è dovuto alla parità. Infatti l'operatore di dipolo elettrico $-e\mathbf{x}$ ha parità -1 , e così anche l'interazione H_1 . Poiché gli autostati standard dell'energia $|nlm\rangle$ hanno parità definita $(-1)^l$, il valore di aspettazione di H_1 in uno di questi autostati è sempre nullo. Dal punto di vista fisico questo corrisponde a dire che nessun autostato $|nlm\rangle$ può avere un momento di dipolo elettrico permanente, che possa essere orientato dall'azione del campo elettrico. Ne segue che un autostato dell'energia può avere un momento di dipolo elettrico solo se non ha parità definita, cioè se è una combinazione di stati con l diverso, come accade in particolare nel caso di $n = 2$.

Il livello $n = 2$ è 4 volte degenere e contiene stati con $l = 0$ e $l = 1$. Per semplicità di notazioni indichiamo gli autostati degeneri nel seguente modo:

$$(7.3) \quad |1\rangle = |200\rangle; \quad |2\rangle = |210\rangle; \quad |3\rangle = |211\rangle; \quad |4\rangle = |21-1\rangle.$$

Seguendo il procedimento del § 5, dobbiamo trovare la matrice 4×4 \mathcal{H}_1 , i cui elementi sono dati da

$$(7.4) \quad (\mathcal{H}_1)_{ij} = \langle i | H_1 | j \rangle = eE \langle i | z | j \rangle, \quad (i, j = 1, \dots, 4)$$

Per vedere quali elementi di matrice possono essere diversi da zero possiamo usare due regole di selezione: la parità e la conservazione di l_z . La parità ci dice che gli elementi non nulli sono quelli fra $l = 0$ e $l = 1$, mentre la conservazione di l_z richiede che gli stati $|i\rangle$ e $|j\rangle$ abbiano lo stesso m , poiché $z = r \cos \theta$ non dipende da ϕ e commuta quindi con l_z . Rimangono allora solo due elementi di matrice diversi da zero, cioè $(\mathcal{H}_1)_{12}$ e $(\mathcal{H}_1)_{21} = (\mathcal{H}_1)_{12}^*$. Poiché infine risulta che questi elementi di matrice sono reali, ponendo $(\mathcal{H}_1)_{12} = (\mathcal{H}_1)_{21} = A$, la matrice \mathcal{H}_1 risulta

$$(7.5) \quad \mathcal{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & A & 0 & 0 \\ A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Usando le autofunzioni dell'atomo d'idrogeno si ottiene

$$(7.6) \quad A = eE \langle 210 | z | 200 \rangle = eE \int_0^\infty R_{21}(r)R_{20}(r)r^3 dr \int Y_1^{0*}(\theta, \phi) \cos \theta Y_0^0(\theta, \phi) d\Omega$$

$$= \frac{eE}{24 a_0^4} \int_0^\infty r^4 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/a_0} dr = -3 eE a_0$$

dove a_0 è il raggio di Bohr.

Gli spostamenti dell'energia sono dati dagli autovalori di \mathcal{H}_1 . L'equazione caratteristica per la (7.5) risulta: $\lambda^2(\lambda^2 - A^2) = 0$, che dà per gli autovalori: $\lambda = 0$ (2 volte), $\lambda = +A$ e $\lambda = -A$. Il livello $n = 2$ viene quindi separato in tre livelli distinti: uno non spostato e ancora due volte degenere, e gli altri due spostati con $\Delta E = \pm 3 eE a_0$. Per quanto riguarda gli autovettori all'ordine zero, si riconosce facilmente che gli stati con $\Delta E = 0$ sono $|211\rangle$ e $|21-1\rangle$, mentre quelli con $\Delta E = \pm 3 eE a_0$ sono dati rispettivamente dalle combinazioni

$$(7.7) \quad |\mp\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle \mp |210\rangle).$$

Gli stati $|\pm\rangle$ sono anche quelli con un momento di dipolo elettrico $d_z = -ez$ diverso da zero, e si ha $\langle \pm | d_z | \pm \rangle = \pm 3 e a_0$.

Quando si considera lo spin, dobbiamo distinguere due casi. Quello trattato prima corrisponde al caso di *campo forte* ($E \gg 3 \times 10^5$ V/m), in cui la struttura fine viene trascurata. L'altro caso è quello di *campo debole* ($E \ll 3 \times 10^5$ V/m), in cui gli spostamenti dei livelli per effetto Stark sono piccoli rispetto alla separazione della struttura fine. Nell'atomo d'idrogeno con $n = 2$ si ha un doppietto di livelli, rispettivamente con $j = \frac{1}{2}$ e $j = \frac{3}{2}$, entrambi 4 volte degeneri e con una separazione $\Delta E_2 = 4.53 \times 10^{-5}$ eV. Il livello superiore con $j = \frac{3}{2}$ ha solo stati con $l = 1$ e non presenta quindi effetto Stark al primo ordine a causa della parità, come si è detto sopra. Invece il livello con $j = \frac{1}{2}$ ha stati con $l = 0$ e $l = 1$ e la situazione è analoga⁸ al caso senza spin.

Si è visto all'inizio che lo stato fondamentale non subisce l'effetto Stark al primo ordine, ma si ha uno spostamento dell'energia al secondo ordine, che si può calcolare con l'equazione (4.6). L'interpretazione fisica di questo effetto proporzionale a E^2 è che l'atomo sotto l'azione del campo elettrico si polarizza, con un momento di dipolo di polarizzazione proporzionale a E , e questo acquista poi un'energia d'interazione ancora proporzionale ad E .

⁸ Il livello con $n = 2$, $j = \frac{1}{2}$ è degenere rispetto a l e a m_j . Si trova che il livello si separa per effetto Stark in due livelli distinti, con spostamenti $\pm\sqrt{3} eE a_0$ ed entrambi due volte degeneri.