

VIII. METODI APPROSSIMATI PER GLI STATI STAZIONARI

Il problema centrale della meccanica quantistica consiste nella risoluzione dell'equazione di Schrödinger, che, per gli stati stazionari, è ricondotta alla determinazione dello spettro della hamiltoniana. Si ricorre perciò in generale a metodi ben noti in analisi matematica e richiamati nell'Appendice B, che permettono di trovare le soluzioni dell'equazione agli autovalori di un operatore autoaggiunto e che sono già stati illustrati nel capitolo IV. Spesso però nei casi concreti non si sa risolvere esattamente, in modo analitico, l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana: o si ricorre direttamente a metodi numerici, che non rientrano negli scopi presenti, oppure, prima di utilizzare comunque tali metodi, si cerca di ridurre le difficoltà del problema con l'aiuto di metodi approssimati.

Fin dalle prime applicazioni della meccanica quantistica, ed anche durante il lungo periodo della sua gestazione, risultarono spesso utili i metodi di approssimazione già utilizzati per risolvere le equazioni del moto classiche. Perciò molti dei metodi ancor oggi in voga nella meccanica quantistica hanno le loro radici nella fisica classica.

In questo capitolo ne vengono presentati due. Il primo è il cosiddetto metodo variazionale di Rayleigh-Ritz ¹, che per esempio in fisica classica era usato per trovare il modo di vibrazione di una membrana con frequenza più bassa. Esso è adatto principalmente nella ricerca della soluzione approssimata che descrive lo stato fondamentale: il metodo fornisce una buona approssimazione all'autovalore di energia più basso, anche se si usano funzioni relativamente buone. Dato che la principale richiesta d'informazione su un sistema fisico riguarda il suo stato fondamentale, il

¹ Il metodo è esposto sostanzialmente nel § 174, vol. 1, del libro di Lord Rayleigh citato alla n. 6 p. 234 e fu ripreso da Walter Ritz (1878–1909).

W. Ritz: *Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik [Un nuovo metodo per la risoluzione di certi problemi variazionali della fisica matematica]*, Journal für reine und angewandte Mathematik (Crelle Journal) **135** (1911) 1–61.

metodo variazionale è un utile punto di partenza per ogni metodo approssimato che si sviluppi nello studio dei sistemi quantistici.

L'altro metodo qui illustrato è quello delle perturbazioni indipendenti dal tempo e trae origine dallo studio delle perturbazioni secolari prodotte da un altro corpo celeste sul moto di un pianeta intorno al sole. In meccanica quantistica esso si basa sulla possibilità di separare la hamiltoniana in due contributi, per il primo dei quali si sa risolvere esattamente l'equazione agli autovalori, mentre il secondo viene trattato come una perturbazione alla situazione descritta dal primo. Il metodo risulta efficace se questa perturbazione può considerarsi piccola, in modo che sia possibile effettuare un calcolo approssimato dello spettro della hamiltoniana originale valutando le alterazioni che il secondo contributo introduce nello spettro del primo.

VIII.1. Il metodo variazionale

Il metodo variazionale, noto anche come metodo di Rayleigh–Ritz, è basato sul seguente *teorema*: dato uno stato qualsiasi $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$ con $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$, risulta sempre

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle \geq E_0, \quad (1.1)$$

dove E_0 è l'autovalore più basso di H .

Infatti, sia

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (1.2)$$

e si sviluppi l'arbitrario stato $|\Psi\rangle$ sulla base $\{|n\rangle\}$:

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle. \quad (1.3)$$

La condizione di normalizzazione per $|\Psi\rangle$ è una condizione per i coefficienti a_n :

$$1 = \langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_n |a_n|^2. \quad (1.4)$$

Perciò

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \sum_n |a_n|^2 E_n \geq \left(\sum_n |a_n|^2 \right) E_0 = E_0,$$

come volevasi.

Il metodo variazionale consiste allora nella ricerca del minimo di $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$, imponendo che $|\Psi\rangle$ esplori l'intero spazio di Hilbert \mathcal{H} . Ciò si realizza facendo dipendere $|\Psi\rangle$ da un certo numero di parametri, al variare dei quali $|\Psi\rangle$ percorre l'intero \mathcal{H} . Se il minimo trovato è il minimo assoluto, il problema è risolto e dalla (1.1) risulta

$$E_0 = \min \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (1.5)$$

Si può verificare che il metodo è equivalente a risolvere l'equazione di Schrödinger. Infatti per soddisfare la (1.5) bisogna imporre la condizione di stazionarietà di $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ al variare dei parametri, sottoposta al vincolo che sia $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Perciò si tratta della ricerca di un minimo condizionato, che richiede l'uso di un moltiplicatore di Lagrange λ per garantire la condizione sulla norma di $|\Psi\rangle$. Condizione necessaria per l'esistenza del minimo è dunque

$$\delta [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \lambda \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0, \quad (1.6)$$

cioè

$$\langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle - \lambda \langle \delta \Psi | \Psi \rangle - \lambda \langle \Psi | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (1.7)$$

Assumendo che la variazione dei parametri in $|\Psi\rangle$ permetta di avere $|\delta \Psi\rangle$ e $\langle \delta \Psi|$ tra di loro analiticamente indipendenti, la (1.7) si traduce nelle due equazioni

$$\langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle - \lambda \langle \delta \Psi | \Psi \rangle = 0,$$

$$\langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle - \lambda \langle \Psi | \delta \Psi \rangle = 0,$$

che si riducono alla sola condizione

$$H|\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle. \quad (1.8)$$

La (1.8) non è che l'equazione agli autovalori per H : essa identifica lo stato $|\Psi\rangle$ che soddisfa la (1.6) come autostato di H e λ come corrispondente autovalore.

Nell'applicazione del metodo variazionale è utile scegliere una base nota $\{|n\rangle\}$ su cui sviluppare lo stato di prova:

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle. \quad (1.9)$$

I coefficienti di sviluppo a_n sono parametri variazionali. La diagonalizzazione di H sulla base $\{|n\rangle\}$ permette di determinarli e di ottenere la soluzione. Ai fini pratici però lo sviluppo (1.9) deve essere troncato a un numero finito di termini, con la conseguenza che in linea di principio lo stato di prova non è più in grado di esplorare l'intero spazio di Hilbert a disposizione. Il tal modo il metodo variazionale diventa un metodo approssimato. Tuttavia, se il troncamento avviene con criteri ragionevoli, il sottospazio esplorato contiene lo stato fondamentale esatto e il metodo riesce a individuarlo.

Alternativamente, per la ricerca del minimo di $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$, si può scegliere una rappresentazione per $|\Psi\rangle$, per esempio quella delle posizioni, e quindi si applica

il metodo variazionale nello spazio delle funzioni $\in \mathcal{L}^2$, facendo dipendere queste funzioni da parametri. L'abilità nell'applicazione del metodo consiste allora nello scegliere funzioni abbastanza flessibili, in modo da riuscire a riprodurre il meglio possibile l'autofunzione dello stato fondamentale.

Nella ricerca del minimo il metodo variazionale fornisce comunque più accuratamente l'autovalore che non lo stato: assunto del *primo ordine* l'errore $|\delta\Psi\rangle$ commesso sull'autostato, l'errore che si commette nel determinare E_0 è del *secondo ordine*. Infatti si indichi con

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (1.10)$$

l'autovalore esatto dello stato fondamentale $|\Psi_0\rangle$ e sia

$$\Delta E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - E_0 \quad (1.11)$$

l'errore risultante sull'autovalore. Esso è provocato dal fatto che il metodo ha prodotto la soluzione approssimata

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + |\delta\Psi\rangle. \quad (1.12)$$

Dalle condizioni di normalizzazione degli stati,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1,$$

segue

$$\langle \delta\Psi | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \delta\Psi \rangle = -\langle \delta\Psi | \delta\Psi \rangle.$$

Allora la (1.11) può risciversi

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \Psi_0 + \delta\Psi | H | \Psi_0 + \delta\Psi \rangle - E_0 \\ &= \langle \delta\Psi | H | \delta\Psi \rangle - E_0 \langle \delta\Psi | \delta\Psi \rangle, \end{aligned} \quad (1.13)$$

che è palesemente di secondo ordine rispetto a $|\delta\Psi\rangle$.

Il risultato (1.13) indica dunque che se in pratica, come spesso succede, si è in grado di esplorare solo una parte dello spazio di Hilbert dove può anche *non* trovarsi lo stato fondamentale, il valore di energia è comunque ottenuto con un'approssimazione migliore di quanto lo sia lo stato fondamentale corrispondente.

Una volta ottenuto l'autovalore esatto E_0 per lo stato fondamentale $|\Psi_0\rangle$, si può applicare il metodo variazionale una seconda volta per determinare l'energia del primo livello eccitato. L'unica avvertenza in questo caso riguarda la necessità di esplorare solo la parte di spazio di Hilbert ortogonale a $|\Psi_0\rangle$, in modo che in questo spazio l'autovalore più basso sia ora il primo livello eccitato della hamiltoniana: così il metodo variazionale fornirà l'autovalore più basso, che è necessariamente quello del primo livello eccitato $|\Psi_1\rangle$. Per escludere $|\Psi_0\rangle$ dallo stato di prova basta scegliere $|\Psi\rangle$ e $|\Psi'\rangle$ tali che sia

$$|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\Psi'\rangle. \quad (1.14)$$

Nella (1.14) lo stato $|\Psi'\rangle$ viene depurato della parte parallela a $|\Psi_0\rangle$ e lo stato di prova $|\Psi\rangle$ risulta automaticamente ortogonale a $|\Psi_0\rangle$:

$$\langle\Psi_0|\Psi\rangle = 0. \quad (1.15)$$

Se, al variare dei parametri da cui dipende $|\Psi'\rangle$, la ricerca del minimo con lo stato $|\Psi\rangle$ della (1.14) ha prodotto il minimo assoluto, risulta $|\Psi\rangle \equiv |\Psi_1\rangle$. In linea di principio, il metodo può quindi essere esteso alla determinazione anche degli stati eccitati di H . Però in questo caso esistono in pratica grosse limitazioni derivanti dalle inevitabili approssimazioni. Infatti, se il metodo variazionale ha fornito in prima applicazione uno stato fondamentale $|\Psi_0\rangle$ approssimato, ciò si ripercuote su $|\Psi\rangle$ nella (1.14), che non risulta più ortogonale allo stato fondamentale esatto. Perciò la soluzione per il primo stato eccitato è necessariamente approssimata: l'approssimazione diventa via via peggiore per successive applicazioni nella ricerca degli altri stati eccitati.

Tuttavia in qualche caso particolare queste difficoltà sono facilmente aggirate e il metodo funziona altrettanto bene anche per il primo livello eccitato. Ciò si verifica per esempio quando la hamiltoniana H commuta con l'operatore di parità: così lo stato fondamentale ha parità opposta del primo livello eccitato e una scelta opportuna della parità delle funzioni di prova permette di esplorare solo il sottospazio di Hilbert nel quale viene a trovarsi il primo livello eccitato e per il quale questo rappresenta lo stato più basso in energia.

Esempio 1.1

Può essere interessante vedere un'applicazione del metodo variazionale alla determinazione dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno ².

In questo caso (cfr. paragrafo V.8) si sa che l'autovalore d'energia si ottiene per $n = 1, l = m = 0$ e vale

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a}, \quad (1.16)$$

con

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

La corrispondente autofunzione in coordinate polari è

$$\Psi_0(r, \theta, \phi) = f(r)Y_{00}(\theta, \phi),$$

dove

² Albert Messiah: *Mécanique quantique*, Dunod, Parigi, 1959, vol. 2, pp. 656–659.

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$f(r) = 2e^{-r/a}. \quad (1.17)$$

Se si sceglie in generale come funzione di prova

$$\Psi(r, \theta, \phi) = a^{-3/2} \frac{R(\rho)}{\rho} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.18)$$

con la variabile adimensionale

$$\rho = \frac{r}{a},$$

il valore di aspettazione della hamiltoniana risulta dalla (V.8.6):

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$$= E_0 \frac{\int_0^\infty d\rho R^*(\rho) \left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] R(\rho)}{\int_0^\infty d\rho |R(\rho)|^2}, \quad (1.19)$$

dove ora E_0 è dato dalla (1.16). Essendo interessati allo stato fondamentale, conviene porre $l = m = 0$ nella (1.18) e attribuire alla funzione $R(\rho)$ una forma analitica esplicita, dipendente da qualche parametro variazionale: è altresì opportuno che $R(\rho)$ non presenti nodi. Si scelgano ad esempio le seguenti tre funzioni, tutte dipendenti da un solo parametro b :

$$\begin{cases} R_1(\rho) = \rho e^{-b\rho}, \\ R_2(\rho) = \frac{\rho}{b^2 + \rho^2}, \\ R_3(\rho) = \rho^2 e^{-b\rho}. \end{cases} \quad (1.20)$$

In questo modo l'energia E della (1.19) diventa una funzione di b : $E = E(b)$. Il metodo variazionale si traduce dunque nella ricerca del minimo di $E(b)$ in funzione di b e il valore b_{min} di b che minimizza $E(b)$ determina il valore approssimato per l'autovalore fondamentale.

In Tab. 1, insieme a quantità che intervengono nel calcolo variazionale, sono riportati i risultati per ciascuna delle scelte (1.20). Si tenga presente che $R_1(\rho)$ ha il corretto andamento asintotico per $\rho \rightarrow \infty$ e per $\rho \rightarrow 0$, mentre la $R_2(\rho)$ lo ha solo per $\rho \rightarrow 0$ e la $R_3(\rho)$ lo ha solo per $\rho \rightarrow \infty$. Questi diversi comportamenti si riflettono nei valori di E_0 , $\langle r \rangle$ e ϵ . Il comportamento corretto all'origine è importante per E_0 : dato che si tratta di uno stato legato, con energia potenziale negativa a piccole distanze, nella (1.19) pesano soprattutto i piccoli valori di ρ . Il comportamento corretto per $\rho \rightarrow \infty$ è importante nel calcolo del raggio medio $\langle r \rangle$: il calcolo del valore di aspettazione di r ,

$$\langle r \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty r^2 dr f^2(r) r}{\int_0^\infty r^2 dr f^2(r)},$$

Tab. 1

	R_1	R_2	R_3
$N^2 = \langle \Psi \Psi \rangle$	$1/(4b^3)$	$\pi/(4b)$	$3/(4b^5)$
$E(b)/E_0$	$2b - b^2$	$(8b - \pi)/(2\pi b^2)$	$b - \frac{1}{3}b^2$
b_{min}	1	$\frac{1}{4}\pi$	$\frac{3}{2}$
$\min E(b)$	E_0	$0.81E_0$	$0.75E_0$
$\frac{1}{N}R(\rho) _{b=b_{min}}$	$2\rho e^{-\rho}$	$\rho \left[\left(\frac{\pi}{4} \right)^2 + \rho^2 \right]^{-1}$	$\frac{9\sqrt{2}}{4}\rho^2 e^{-\frac{3}{2}\rho}$
$\langle r \rangle$	$1.5a$	∞	$1.66a$
$\epsilon = 1 - \langle \Psi_0 \Psi \rangle ^2$	0	0.204	0.044

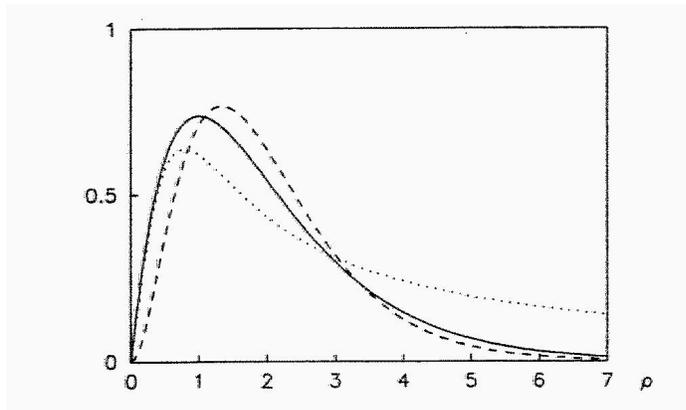


Fig. 1.1. Andamento radiale delle funzioni di prova per il calcolo dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno: linea piena, punteggiata e tratteggiata per le funzioni normalizzate corrispondenti rispettivamente alle funzioni R_1, R_2, R_3 definite nella (1.20).

fa intervenire soprattutto i valori grandi di r . Anche ϵ , che fornisce un'indicazione sulla bontà della funzione ottenuta come soluzione approssimata, attraverso il prodotto scalare $\langle \Psi_0 | \Psi \rangle$ è sensibile alla coda di $R(\rho)$ per $\rho \rightarrow \infty$. Il fatto che ϵ sia così piccolo per R_3 indica, come si vede in fig. 1.1, che R_1 e R_3 sono abbastanza simili tra di loro; tuttavia, fra le tre funzioni di prova scelte, R_3 fornisce il peggiore autovalore a causa del suo cattivo comportamento all'origine. Non deve stupire che R_1 trovi esattamente E_0 , in quanto la scelta di questa funzione di prova è stata giudiziosa (buon comportamento all'origine, corretto andamento asintotico, giusto numero di nodi, ecc.) e al variare di b

si può davvero ottenere l'autofunzione esatta.

Esempio 1.2

Il metodo variazionale consiste nella ricerca del minimo di $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ facendo variare $|\Psi\rangle$ all'interno dello spazio di Hilbert \mathcal{H} . Questa ricerca equivale all'applicazione di un operatore unitario U che, ruotando Ψ all'interno di \mathcal{H} e conservandone la normalizzazione, renda nulla la variazione prima del valore di aspettazione di H :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | U^{-1} H U | \Psi \rangle = 0. \quad (1.21)$$

Scegliendo

$$U = \mathbb{1} + i\epsilon A, \quad (1.22)$$

dove A è un operatore autoaggiunto e ϵ è un parametro infinitesimo, ciò equivale a porre

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | (\mathbb{1} - i\epsilon A) H (\mathbb{1} + i\epsilon A) | \Psi \rangle = 0,$$

cioè

$$\langle \Psi | [A, H] | \Psi \rangle = 0 \quad (1.23)$$

per qualsiasi operatore autoaggiunto A .

Data l'arbitrarietà dell'operatore A e tenendo presente l'equazione di moto per A nella descrizione di Heisenberg,

$$i\hbar \frac{dA}{dt} = [A, H], \quad (1.24)$$

si può quindi riconoscere che la (1.23) è equivalente a risolvere l'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari. Allo stesso tempo, la scelta particolare dell'operatore A nel definire la trasformazione unitaria U permette di restringere la ricerca del minimo di $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ a una classe di $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$, secondo prescelti criteri di opportunità. Questa possibilità sarà utilizzata nel paragrafo X.7 (Esempio X.7.1).

VIII.2. Perturbazioni indipendenti dal tempo

Quando non si sa risolvere esattamente l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana H è spesso conveniente spezzare H nella somma di due contributi:

$$H = H_0 + V. \quad (2.1)$$

La scelta di H_0 va fatta in modo che si possano determinare in modo esatto i suoi autostati e autovalori. Inoltre, H_0 e V devono operare separatamente sullo stesso spazio di Hilbert di H . Così si può utilizzare l'insieme degli autostati di H_0 come una base di riferimento e considerare V , che qui si ritiene indipendente dal tempo, come un termine che ha piccoli effetti sulla situazione descritta da H_0 . Se ciò è possibile, V

viene trattata come una *perturbazione indipendente dal tempo* che introduce *piccole* correzioni allo spettro degli autovalori di H_0 . La definizione quantitativa di quanto piccola deve essere la perturbazione risulta dalla condizione di applicabilità del metodo, che verrà imposta nel paragrafo seguente con l'eq. (3.6).

Sia dunque

$$H_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle \quad (2.2)$$

l'equazione agli autovalori per H_0 , che si ritiene risolta con $|n\rangle$ *normalizzato e non degenere*. Allora l'equazione agli autovalori per H ,

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.3)$$

si riscrive

$$H_0|\Psi\rangle = (E - V)|\Psi\rangle. \quad (2.4)$$

Per un ϵ reale qualsiasi risulta

$$(\epsilon - H_0)|\Psi\rangle = (\epsilon - E + V)|\Psi\rangle, \quad (2.5)$$

cioè anche, formalmente,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\epsilon - H_0}(\epsilon - E + V)|\Psi\rangle. \quad (2.6)$$

La (2.6) è solo una soluzione formale, in quanto $|\Psi\rangle$ compare anche a secondo membro; inoltre la presenza del denominatore $\epsilon - H_0$ fa perdere di significato all'espressione ogni qual volta si scegliesse ϵ in coincidenza di un autovalore di H_0 . Per dare significato alla (2.6) anche per un valore di E in prossimità di $E_n^{(0)}$, conviene introdurre l'operatore di proiezione,

$$Q = \mathbb{1} - |n\rangle\langle n|, \quad (2.7)$$

che esclude lo stato $|n\rangle$. Allora, assumendo per lo stato $|\Psi\rangle$ la condizione di normalizzazione

$$\langle n|\Psi\rangle = 1, \quad (2.8)$$

l'identità

$$|\Psi\rangle = |n\rangle + Q|\Psi\rangle \quad (2.9)$$

può essere riscritta sostituendo la (2.6) a secondo membro:

$$|\Psi\rangle = |n\rangle + \frac{Q}{\epsilon - H_0}(\epsilon - E + V)|\Psi\rangle. \quad (2.10)$$

Se succedesse che per $\epsilon = E_n^{(0)}$ lo stato $(\epsilon - E + V)|\Psi\rangle$ fosse proporzionale a $|n\rangle$, l'operatore Q nella (2.10) è in grado di cancellare la singolarità conseguente, in quanto

$$\frac{Q}{\epsilon - H_0}|n\rangle = 0, \quad (2.11)$$

e la (2.10) risulta regolare.

Alla (2.10) si può dare soluzione esplicita con metodo *iterativo*, sostituendo cioè a $|\Psi\rangle$ nel secondo membro l'intera espressione di $|\Psi\rangle$ per iterazioni successive. Si ottiene così uno sviluppo in serie:

$$|\Psi\rangle = \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{\epsilon - H_0} (\epsilon - E + V) \right\}^r |n\rangle. \quad (2.12)$$

La convergenza di tale sviluppo in serie è ovviamente legata al carattere di “piccola perturbazione” che V assume rispetto a H_0 .

Lo stato $|n\rangle$ è uno qualsiasi degli autostati di H_0 e quindi il metodo consente di trovare *qualsiasi* autostato di H a partire dagli autostati di H_0 . Si tenga presente che, per la (2.8) lo stato $|\Psi\rangle$ *non* è normalizzato a 1.

Per il corrispondente autovalore E di energia basta fare il prodotto scalare della (2.4) con $\langle n|$:

$$\langle n|H_0|\Psi\rangle = \langle n|E - V|\Psi\rangle, \quad (2.13)$$

cioè

$$E - E_n^{(0)} = \langle n|V|\Psi\rangle, \quad (2.14)$$

dove si è fruito della condizione di normalizzazione (2.8). Si può allora ottenere uno sviluppo in serie anche per E , sostituendo la (2.12) nella (2.14):

$$E = E_n^{(0)} + \langle n|V \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{\epsilon - H_0} (\epsilon - E + V) \right\}^r |n\rangle. \quad (2.15)$$

A seconda della scelta di ϵ nella (2.12) e nella (2.15), si possono avere forme diverse di sviluppo. Per

$$\epsilon = E_n^{(0)} \quad (2.16)$$

si ottiene lo sviluppo di Rayleigh–Schrödinger³, mentre per

$$\epsilon = E \quad (2.17)$$

³ J.W. Strutt (Baron Rayleigh): *The Theory of Sound, loc. cit.* (n. 6. p. 234), vol. 1, p. 113–114.
E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung) [Quantizzazione come problema agli autovalori (Terza comunicazione)]*, Annalen der Physik **80** (1926) 437–490.

si ricava lo sviluppo di Brillouin–Wigner ⁴. Questi sviluppi vengono esaminati nei prossimi paragrafi.

VIII.3. Lo sviluppo di Rayleigh–Schrödinger

Nello sviluppo di Rayleigh–Schrödinger si assume la (2.16), per cui la (2.12) diventa

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} (E_n^{(0)} - E + V) \right\}^r |n\rangle \\ &= |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

Il termine r -esimo $|\Psi^{(r)}\rangle$ dello sviluppo (3.1) contiene il contributo della potenza r -esima della perturbazione V . È immediato trovare

$$|\Psi^{(0)}\rangle = |n\rangle, \quad (3.2)$$

cioè all'ordine zero nella perturbazione V lo stato $|\Psi\rangle$ coincide con l'autostato imperturbato $|n\rangle$ di H_0 da cui si parte. Al primo ordine in V si ottiene

$$\begin{aligned} |\Psi^{(1)}\rangle &= \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} (E_n^{(0)} - E + V) |n\rangle \\ &= (E_n^{(0)} - E) \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} |n\rangle + \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} V |n\rangle \\ &= \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} V |n\rangle \\ &= \sum_m \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} |m\rangle \langle m| V |n\rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle m| V |n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle. \end{aligned}$$

Questo risultato può anche risciversi

⁴ L.N. Brillouin: *Les problèmes de perturbations et les champs self-consistents [I problemi di perturbazione e i campi autoconsistenti]*, Journal de Physique et le Radium **3** (1932) 373–389; E.P. Wigner: *Matematikai és Természettudományi Értesítő (Budapest) [Mathematischer und naturwissenschaftlicher Anzeiger der ungarischen Akademie der Wissenschaften (Budapest)]* **53** (1935) 475.

Per un'estensione del teorema di Wigner nella soluzione del problema agli autovalori, si veda il lavoro di Per-Olov Löwdin: *Studies in Perturbation Theory. IV. Solution of Eigenvalue Problem by Projection Operator Formalism [Studi in teoria delle perturbazioni. IV. Soluzione del problema agli autovalori mediante il formalismo degli operatori di proiezione]*, Journal of Mathematical Physics **3** (1962) 969–982.

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(1)} |m\rangle, \quad (3.3)$$

dove i coefficienti $c_m^{(1)}$ sono così definiti:

$$c_m^{(1)} = \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (3.4)$$

Naturalmente perché lo sviluppo (3.1) converga i termini dello sviluppo devono dare contributi via via decrescenti. Ciò è garantito dalla seguente condizione necessaria:

$$|c_m^{(1)}| \ll 1. \quad (3.5)$$

Essa equivale a porre

$$|\langle m|V|n\rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \quad (3.6)$$

La (3.6) rappresenta la condizione di applicabilità alla (2.1) del metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo. La (3.6) significa che la perturbazione si limita ad alterare i livelli energetici imperturbati di H_0 , senza sconvolgerne l'ordine.

Corrispondentemente, con la scelta (2.16), lo sviluppo (2.15) per l'energia diventa

$$\begin{aligned} E &= E_n^{(0)} + \langle n|V \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} (E_n^{(0)} - E + V) \right\}^r |n\rangle \\ &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

Si trova subito la correzione $E_n^{(1)}$ al primo ordine in V ,

$$E_n^{(1)} = \langle n|V|n\rangle, \quad (3.8)$$

che conferma, per la (3.6), il carattere di semplice perturbazione alla successione dei livelli energetici di H_0 introdotta da V . Al secondo ordine in V si ottiene

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle n|V \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} (E_n^{(0)} - E + V) |n\rangle \\ &= \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n|V|k\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Si osservi che per l'autovalore più basso, $E_n^{(0)} = E_0^{(0)}$, si ottiene sempre $E_n^{(2)} < 0$.

Naturalmente si può spingere anche il calcolo di $|\Psi\rangle$ al secondo ordine nella perturbazione V :

$$\begin{aligned}
 |\Psi^{(2)}\rangle &= \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} (E_n^{(0)} - E + V) \frac{Q}{E_n^{(0)} - H_0} (E_n^{(0)} - E + V) |n\rangle \\
 &= \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k\rangle \\
 &\quad \times \langle k | (E_n^{(0)} - E + V) |l\rangle \frac{1}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \langle l | (E_n^{(0)} - E + V) |n\rangle \\
 &= \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \delta_{kl} (E_n^{(0)} - E) \frac{\langle k | V | n \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} |k\rangle \\
 &\quad + \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\langle k | V | l \rangle \langle l | V | n \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} |k\rangle \\
 &= \sum_{k \neq n} (E_n^{(0)} - E) \frac{\langle k | V | n \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} |k\rangle \\
 &\quad + \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\langle k | V | l \rangle \langle l | V | n \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} |k\rangle.
 \end{aligned}$$

In questo risultato compare ancora il valore incognito E . D'altra parte $|\Psi^{(2)}\rangle$ deve essere di secondo ordine in V , per cui si può approssimare E con il suo valore ottenuto al primo ordine in V , cioè

$$E_n^{(0)} - E = -\langle n | V | n \rangle,$$

con il risultato finale:

$$|\Psi^{(2)}\rangle = \sum_{k \neq n} c_k^{(2)} |k\rangle, \quad (3.10)$$

$$c_k^{(2)} = \sum_{l \neq n, k} \frac{\langle k | V | l \rangle \langle l | V | n \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} + \frac{\langle k | V | n \rangle [\langle k | V | k \rangle - \langle n | V | n \rangle]}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2}. \quad (3.11)$$

In definitiva, al secondo ordine in V , lo stato (3.1) diventa

$$|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle, \quad (3.12)$$

dove

$$c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)}, \quad (3.13)$$

$$c_m^{(0)} = \delta_{nm}, \quad (3.14)$$

e $c_m^{(1)}$, $c_m^{(2)}$ sono dati in (3.4) e in (3.11). Per costruzione, data la (2.8), $|\Psi\rangle$ non è a priori normalizzato, ma deve essere normalizzato a posteriori.

Esempio 3.1

Questo esempio dimostra l'analogia esistente tra gli sviluppi classici in serie di potenze e lo sviluppo di Rayleigh–Schrödinger.

Si consideri la hamiltoniana di oscillatore armonico lineare,

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kx^2, \quad (3.15)$$

cui viene aggiunto un piccolo termine di potenziale, ancora armonico:

$$V = \frac{1}{2}bx^2, \quad b \ll K. \quad (3.16)$$

È ovvio in questo caso il risultato esatto per lo spettro di

$$H = H_0 + V, \quad (3.17)$$

cioè

$$E_n = \hbar\omega' \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.18)$$

con

$$\omega' = \sqrt{\frac{K+b}{m}} = \omega \sqrt{1 + \frac{b}{K}}, \quad (3.19)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}. \quad (3.20)$$

È però interessante considerare V come una perturbazione, applicare il metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo secondo lo sviluppo di Rayleigh–Schrödinger e confrontarne i risultati ai vari ordini in V con quelli che si ottengono sviluppando la (3.19) in serie di potenze di b/K . Per l'energia (3.18) lo sviluppo in serie fornisce:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 + \frac{1}{2} \frac{b}{K} - \frac{1}{8} \frac{b^2}{K^2} + \dots \right]. \quad (3.21)$$

Al primo ordine in V nello sviluppo di Rayleigh–Schrödinger risulta

$$E_n^{(1)} = \langle n | V | n \rangle = \frac{1}{2}b \langle n | x^2 | n \rangle.$$

Ricordando la relazione (VI.3.11) e le proprietà degli operatori di creazione e di distruzione (VI.2.16), (VI.2.17) e (VI.2.14), si ha

Sviluppo di Rayleigh–Schrödinger

$$\langle n | x^2 | k \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \begin{cases} \sqrt{(k+1)(k+2)}, & n = k+2, \\ (2k+1), & n = k, \\ \sqrt{k(k-1)}, & n = k-2, \\ 0, & \text{altrimenti,} \end{cases} \quad (3.22)$$

per cui infine risulta

$$E_n^{(1)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2} \frac{b}{m\omega^2} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2} \frac{b}{K}. \quad (3.23)$$

Similmente, al secondo ordine si trova

$$E_n^{(2)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{8} \frac{b^2}{K^2} \right), \quad (3.24)$$

che, come previsto, è negativo. Ordine per ordine, ogni termine dello sviluppo di Rayleigh–Schrödinger per il valore di energia perturbato coincide con il corrispondente termine dello sviluppo (3.21) in serie di potenze di b/K .

Anche gli autostati di H sono noti esattamente. In particolare, lo stato fondamentale (VI.2.23) risulta

$$u_0(x) = \langle x | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha'}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha'^2 x^2 / 2}, \quad (3.25)$$

dove

$$\alpha'^2 = \frac{m\omega'}{\hbar} = \alpha^2 \sqrt{1 + \frac{b}{K}}, \quad (3.26)$$

$$\alpha^2 = \frac{m\omega}{\hbar}. \quad (3.27)$$

Procedendo come per l'energia, si può sviluppare in serie di potenze di b/K . Al primo ordine, la (3.25) diventa

$$u_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2 / 2} \left[1 - \frac{1}{4} \frac{b}{K} \left(\alpha^2 x^2 - \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (3.28)$$

Il calcolo perturbativo al primo ordine in V secondo la (3.4) fornisce

$$c_k^{(1)} = \frac{\langle k | V | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} = -\frac{1}{2} b \frac{\langle k | x^2 | 0 \rangle}{k \hbar \omega}$$

e, per la (3.22), si ha

$$\begin{aligned} c_k^{(1)} &= -\frac{1}{2} b \frac{1}{k \hbar \omega} \frac{\hbar}{2m\omega} \sqrt{2} \delta_{k2} \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{8} \frac{b}{K} \delta_{k2}. \end{aligned}$$

Pertanto, al primo ordine in V , la funzione dello stato fondamentale diventa

$$\begin{aligned}
 u'_0(x) &= \langle x|0\rangle - \frac{\sqrt{2}}{8} \frac{b}{K} \langle x|2\rangle \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2/2} - \frac{\sqrt{2}}{8} \frac{b}{K} \sqrt{\frac{\alpha}{8\sqrt{\pi}}} (4\alpha^2 x^2 - 2) e^{-\alpha^2 x^2/2} \\
 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 x^2/2} \left[1 - \frac{1}{4} \frac{b}{K} \left(\alpha^2 x^2 - \frac{1}{2} \right) \right],
 \end{aligned}$$

che coincide con la (3.28).

Esempio 3.2

Si consideri una particella soggetta alla hamiltoniana ⁵ (fig. 3.1)

$$H = \begin{cases} \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, & |x| < a, \\ \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 a^2, & |x| > a. \end{cases} \quad (3.29)$$

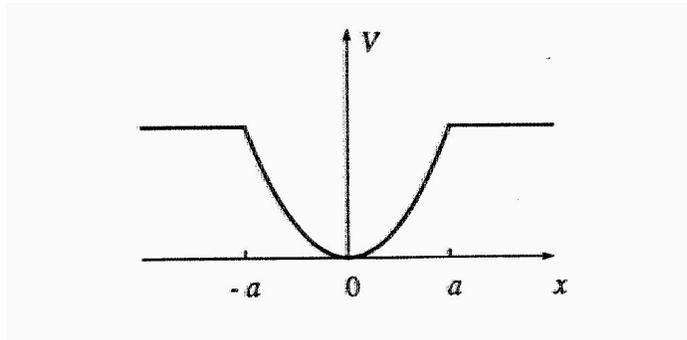


Fig. 3.1.

Tale hamiltoniana può risciversi

$$H = H_0 + V, \quad (3.30)$$

dove

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (3.31)$$

è l'usuale hamiltoniana di un oscillatore armonico lineare con autofunzioni $u_n(x) = \langle x|n\rangle$ e autovalori $E_n^{(0)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$. Il potenziale

⁵ Harry A. Mavromatis: *Exercises in Quantum Mechanics. A Collection of Illustrative Problems and Their Solutions*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1987, pp. 120–121.

Calcolo perturbativo per due livelli vicini

$$V = \begin{cases} 0, & |x| < a, \\ -\frac{1}{2}m\omega^2(x^2 - a^2), & |x| > a, \end{cases} \quad (3.32)$$

può essere considerato un potenziale perturbativo.

Al primo ordine in V i livelli di H risultano

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle n | V | n \rangle, \quad (3.33)$$

dove

$$\langle n | V | n \rangle = -\frac{1}{2}m\omega^2 2 \int_a^{+\infty} dx (x^2 - a^2) u_n^2(x). \quad (3.34)$$

Anche se la hamiltoniana H possiede una porzione di spettro continuo, la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo al primo ordine fornisce solo valori discreti per l'energia. Questo è un esempio delle limitazioni intrinseche del metodo. In realtà esso può essere applicato solo per energie $E \ll \frac{1}{2}m\omega^2 a^2$; solo nel limite $a \rightarrow +\infty$, per cui si ritrova l'oscillatore armonico lineare, esso fornisce gli autovalori corretti $E_n^{(0)}$. Invece per $a < +\infty$ si ha $E_n < E_n^{(0)}$. Ciò è dovuto al fatto che la particella può trovarsi nella regione $x > a$ con maggiore probabilità nel caso di un potenziale $V = \frac{1}{2}m\omega^2 a^2$ che non nel caso di un potenziale $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$: di conseguenza, l'associata lunghezza d'onda è maggiore e il vettore d'onda $k = 1/\lambda$ è minore. Perciò anche l'energia, che è proporzionale a k^2 , è minore.

Esercizio 3.1

Risolvere l'Esercizio V.4.3 per lo stato fondamentale col metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo al secondo ordine e confrontare il risultato con quello esatto.

VIII.4. Calcolo perturbativo per due livelli vicini

Il metodo delle perturbazioni indipendenti dal tempo esposto al paragrafo VIII.2 si basa sull'ipotesi fondamentale che lo spettro imperturbato non sia degenere. Ciò è rilevante in particolare nel caso dello sviluppo di Rayleigh–Schrödinger, sia perché altrimenti non si può soddisfare la (3.6), sia perché in tutti i denominatori dei termini dello sviluppo compaiono differenze tra valori di energia imperturbata che possono annullarsi in presenza di degenerazione.

Si supponga ad esempio che ci siano due valori $E_1^{(0)}$ e $E_2^{(0)}$ prossimi tra di loro. Se si è interessati a conoscere la perturbazione del livello $|1\rangle$ al primo ordine, nella somma che compare nella (3.3) il contributo dello stato $|2\rangle$ diventa dominante su tutti gli altri, in quanto il corrispondente coefficiente $c_2^{(1)}$ della (3.4) diventa molto maggiore degli altri. In pratica allora la soluzione $|\Psi\rangle$ diventa semplicemente una sovrapposizione di $|1\rangle$ e $|2\rangle$:

$$|\Psi\rangle = a|1\rangle + b|2\rangle. \quad (4.1)$$

Per conoscere i coefficienti a e b non è necessario quindi ricorrere al metodo perturbativo, in quanto l'equazione agli autovalori (2.3) diventa un sistema di due equazioni algebriche per le due incognite a e b :

$$\begin{cases} [E_1^{(0)} - E + \langle 1|V|1\rangle] a + \langle 1|V|2\rangle b = 0, \\ \langle 2|V|1\rangle a + [E_2^{(0)} - E + \langle 2|V|2\rangle] b = 0. \end{cases} \quad (4.2)$$

La condizione di risolubilità per il sistema (4.2) impone

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)} - E + \langle 1|V|1\rangle & \langle 1|V|2\rangle \\ \langle 2|V|1\rangle & E_2^{(0)} - E + \langle 2|V|2\rangle \end{vmatrix} = 0. \quad (4.3)$$

La (4.3) si traduce in un'equazione di secondo grado per E , le cui soluzioni si possono indicare con E_1 e E_2 e sono date dalla relazione

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \left[(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2 \right]^{1/2}. \quad (4.4)$$

Nella (4.4) il segno $+$ ($-$) si riferisce al livello 1 (2) e intervengono solo le quantità

$$\begin{aligned} E_1^{(0)} + \langle 1|V|1\rangle &= \langle 1|H|1\rangle \equiv H_{11}, \\ E_2^{(0)} + \langle 2|V|2\rangle &= \langle 2|H|2\rangle \equiv H_{22}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

che rappresentano la correzione al primo ordine in V per l'energia dei due livelli interessati, e l'elemento di matrice dell'interazione,

$$\langle 1|V|2\rangle = \langle 1|H|2\rangle \equiv H_{12} = H_{21}^*, \quad (4.6)$$

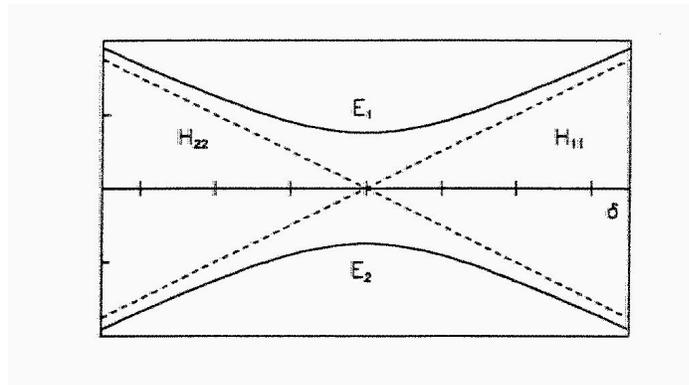


Fig. 4.1. Separazione di due livelli imperturbati degeneri provocata dalla perturbazione.

che accoppia tra di loro i due livelli imperturbati. Le soluzioni (4.4) sono riportate in fig. 4.1 in funzione della separazione

$$\delta = H_{11} - H_{22} \quad (4.7)$$

tra i due livelli perturbati al primo ordine. L'effetto dell'accoppiamento è dunque quello di separare le due soluzioni.

Una volta noti i valori di energia (4.4), si può trovare per ciascuno di essi la soluzione (4.1) che soddisfa al sistema (4.2). Dalla prima delle (4.2) si ricava

$$\frac{a}{b} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}}. \quad (4.8)$$

Sostituendo i valori di E dalla (4.4), si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{a}{b} &= H_{12} \left\{ \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} - H_{11} \right\}^{-1} \\ &= H_{12} \left\{ \frac{1}{2}(H_{22} - H_{11}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right\}^{-1} \\ &= \frac{2H_{12}}{H_{22} - H_{11}} \left\{ 1 \mp \sqrt{1 + \frac{4|H_{12}|^2}{(H_{11} - H_{22})^2}} \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

Conviene definire

$$\tan \beta = \frac{2H_{12}}{\delta}, \quad (4.9)$$

in modo che il rapporto a/b si può riscrivere

$$\begin{aligned} \frac{a}{b} &= -\tan \beta \left[1 \mp \sqrt{1 + \tan^2 \beta} \right]^{-1} \\ &= -\tan \beta \left[1 \mp \frac{1}{\cos \beta} \right]^{-1} = -\frac{\sin \beta}{\cos \beta \mp 1} \\ &= -\frac{2 \sin \frac{1}{2}\beta \cos \frac{1}{2}\beta}{\cos^2 \frac{1}{2}\beta - \sin^2 \frac{1}{2}\beta \mp 1}, \end{aligned}$$

e quindi in definitiva la (4.8) fornisce in corrispondenza dei due valori E_1 e E_2 le soluzioni

$$\left(\frac{a}{b}\right)_1 = \cot \frac{1}{2}\beta, \quad \left(\frac{a}{b}\right)_2 = -\tan \frac{1}{2}\beta, \quad (4.10)$$

cioè

$$\begin{cases} |\Psi_1\rangle = \cos \frac{1}{2}\beta |1\rangle + \sin \frac{1}{2}\beta |2\rangle, \\ |\Psi_2\rangle = -\sin \frac{1}{2}\beta |1\rangle + \cos \frac{1}{2}\beta |2\rangle, \end{cases} \quad (4.11)$$

che sono automaticamente normalizzati e ortogonali tra di loro.

La sovrapposizione degli stati $|1\rangle$ e $|2\rangle$ che fornisce la soluzione (4.11) dipende dall'angolo $\frac{1}{2}\beta$, cioè dal rapporto tra l'accoppiamento H_{12} e la separazione δ dei livelli perturbati al primo ordine. Si possono allora distinguere due casi estremi.

1) Sia $|H_{12}| \ll |\delta|$.

Questo caso si riferisce a un debole accoppiamento tra i livelli imperturbati e rientra nelle ipotesi per la validità dello sviluppo perturbativo. Infatti la (4.4) fornisce

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{11} + \frac{|H_{12}|^2}{\delta}, \\ E_2 &= H_{22} - \frac{|H_{12}|^2}{\delta}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

che è un risultato in accordo con le (3.7), (3.8) e (3.9). Corrispondentemente per lo stato perturbato risulta

$$\beta \simeq 0 \quad (4.13)$$

e quindi, come prevedibile,

$$|\Psi_1\rangle \simeq |1\rangle, \quad |\Psi_2\rangle \simeq |2\rangle. \quad (4.14)$$

2) Sia $|H_{12}| \gg |\delta|$.

In questo caso l'accoppiamento è molto forte rispetto alla separazione dei due livelli, anche perturbati al primo ordine. La (4.4) fornisce

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \left\{ |H_{12}| + \frac{\delta^2}{8|H_{12}|} \right\}, \quad (4.15)$$

che, nel limite $|\delta| \rightarrow 0$, produce

$$E_1 - E_2 = 2|H_{12}|. \quad (4.16)$$

La perturbazione introduce un effetto repulsivo che è in grado di rimuovere la degenerazione (fig. 4.1). Inoltre, ora è

$$\beta \simeq \frac{1}{2}\pi, \quad (4.17)$$

per cui si ottiene il *massimo* miscelamento tra gli stati imperturbati:

$$\begin{cases} |\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle + |2\rangle], \\ |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2\rangle - |1\rangle]. \end{cases} \quad (4.18)$$

Naturalmente questo metodo, essenzialmente basato sulla risoluzione dell'equazione secolare (4.2), può facilmente estendersi in linea di principio al caso di N livelli vicini o degeneri, sviluppando su di essi la soluzione come si è fatto nella (4.1) per i due livelli qui considerati.

VIII.5. Lo sviluppo di Brillouin–Wigner

Nello sviluppo di Brillouin–Wigner si assume la (2.17) per gli sviluppi (2.12) e (2.15). Perciò la (2.12) si riscrive

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{E - H_0} V \right\}^r |n\rangle \\ &= |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots, \end{aligned} \quad (5.1)$$

dove

$$\begin{aligned} |\Psi^{(0)}\rangle &= |n\rangle, \\ |\Psi^{(1)}\rangle &= \frac{Q}{E - H_0} V |n\rangle, \\ |\Psi^{(2)}\rangle &= \frac{Q}{E - H_0} V \frac{Q}{E - H_0} V |n\rangle. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Corrispondentemente, dalla (2.15) per l'energia si ha

$$\begin{aligned} E &= E_n^{(0)} + \langle n | V \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{E - H_0} V \right\}^r |n\rangle \\ &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots, \end{aligned} \quad (5.3)$$

dove

$$E_n^{(1)} = \langle n | V |n\rangle, \quad (5.4)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | V |n\rangle|^2}{E - E_m^{(0)}}. \quad (5.5)$$

Al primo ordine dunque la correzione all'energia $E_n^{(1)}$ nello sviluppo di Brillouin–Wigner è il valore di aspettazione di V sullo stato imperturbato e coincide con quella dello sviluppo di Rayleigh–Schrödinger. Invece in generale nello sviluppo di Brillouin–Wigner compare nel denominatore il valore E esatto. Apparentemente ciò è una difficoltà, in quanto lo sviluppo (5.3) diventa un'equazione implicita per E : le soluzioni vanno in un certo senso ricercate in modo auto-compatibile, cioè l'energia che risolve lo sviluppo perturbativo è la stessa che deve comparire nei denominatori dei termini dello sviluppo. Però in qualche caso il metodo è lo stesso utile. Si consideri ad esempio il caso di livelli molto vicini tra di loro, con un valore di aspettazione di V su entrambi gli stati imperturbati che sia identicamente nullo: $\langle 1|V|1\rangle = \langle 2|V|2\rangle = 0$. Allora, al secondo ordine in V , la (5.3) fornisce

$$E = E_1^{(0)} + \frac{|\langle 1|V|2\rangle|^2}{E - E_2^{(0)}}, \quad (5.6)$$

che può scriversi nella forma

$$\begin{vmatrix} E - E_1^{(0)} & \langle 1|V|2\rangle \\ \langle 2|V|1\rangle & E - E_2^{(0)} \end{vmatrix} = 0. \quad (5.7)$$

Confrontando la (5.7) con la (4.3) si vede che si è ritrovata la condizione di risolubilità per il caso di stati degeneri o quasi degeneri nello schema di Rayleigh–Schrödinger. Però le due radici danno in questo caso gli autovalori esatti e la soluzione nello schema di Brillouin–Wigner fornisce un risultato più accurato del termine all'ordine perturbativo corrispondente dello sviluppo di Rayleigh–Schrödinger.

Lo schema di Brillouin–Wigner allora si presta bene per uno studio preliminare di sistemi per i quali il contributo al primo ordine in V all'energia sia nullo e la situazione imperturbata presenti livelli degeneri o quasi degeneri. Ciò si verifica per esempio nello studio di sistemi a molte particelle quando si vogliono introdurre correzioni perturbative al metodo di Hartree–Fock (v. paragrafo X.7). Inoltre, la soluzione (5.1), che deriva dalla (2.10) con la (2.17), può risciversi in generale nella forma

$$|\Psi\rangle = |n\rangle + \frac{Q}{E - H_0} V |\Psi\rangle, \quad (5.8)$$

che permette di estendere la sua applicabilità non solo alla parte discreta, ma anche a quella continua dello spettro di H_0 . Come tale, la (5.8) viene per esempio utilizzata per la soluzione di problemi d'urto (v. paragrafo XII.3, eq. (XII.3.1)).