

## Teoria delle perturbazioni

- Perturbazioni indipendenti dal tempo •

### -Stati non degeneri

Consideriamo un certo sistema fisico descritto da una certa Hamiltoniana  $H_0$ , di cui sia completamente noto lo spettro. Si può dire che tale sistema fisico è completamente noto.

Supponiamo ora di voler studiare un sistema fisico la cui Hamiltoniana sia

$$H = H_0 + \varepsilon H_I$$

dove  $\varepsilon$  è un parametro adimensionale e  $H_I$  è un operatore di cui sono noti gli elementi di matrice.

Nella pratica, capita di dover studiare un sistema descritto dall'Hamiltoniana  $H$ , la quale è un operatore non 'noto' (ad esempio non è facile, o possibile, diagonalizzarlo). Tuttavia riusciamo a scriverlo nella forma di cui sopra, cioè ad isolare una parte 'nota' (Hamiltoniana 'imperturbata') ed una parte non nota moltiplicata per un parametro adimensionale (tale parametro si può tirare fuori moltiplicando e dividendo opportunamente).

Posto ora

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n\rangle \quad (\text{equazione agli autovalori per } H_0)$$

$$H |\psi_l\rangle = E_l |\psi_l\rangle$$

$$(H_0 + \varepsilon H_I) |\psi_l\rangle = E_l |\psi_l\rangle \quad (\text{equazione agli autovalori per } H)$$

Ricordiamo inoltre che l'insieme degli autovettori dell'Hamiltoniana non perturbata rappresenta una base dello spazio di Hilbert (perché tale Hamiltoniana è un operatore hermitiano). Allora possiamo sviluppare ogni autovettore di  $H$  su tale autobase :

$$|\psi_l\rangle = \sum_n a_{nl} |\varphi_n\rangle$$

Prima di procedere in tale studio facciamo alcune **ipotesi**:

- Ipotesi di sviluppabilità degli autovalori

Supponiamo che sia possibile sviluppare ogni autovalore  $E_l$  di  $H$  in serie di potenze di  $\varepsilon$  :

$$E_l = E_l^{(0)} + \varepsilon E_l^{(1)} + \varepsilon^2 E_l^{(2)} + \dots$$

(notiamo che la scelta di porre come termine di ordine zero dello sviluppo proprio l'autovalore dell'hamiltoniana non perturbata è sensato, infatti se si pone  $\varepsilon = 0$ , si annullano tutti i termini del tale sviluppo tranne appunto quello di ordine zero; d'altra parte, se si pone  $\varepsilon = 0$ , l'Hamiltoniana perturbata coincide con quella non perturbata, e quindi devono coincidere anche gli autovalori)

- Ipotesi di sviluppabilità dei coefficienti degli autovettori

Supponiamo che sia possibile sviluppare ogni coefficiente  $a_{ln}$  dello sviluppo di ogni autovettore di  $H$ , in serie di potenze di  $\varepsilon$  :

$$a_{ln} = \delta_{ln} + \varepsilon a_{ln}^{(1)} + \dots$$

(anche in questo caso la scelta del primo termine dello sviluppo è coerente. Infatti se  $\varepsilon=0$  (la perturbazione viene meno), si ha  $a_{ln} = \delta_{ln}$ , e questi sono proprio i coefficienti dello sviluppo degli autovettori di  $H_0$  su se stessi (ortonormalità))

- $H$  e  $H_0$  hanno lo stesso dominio (di (essenziale) autoaggiuntezza)
- $H_0$  ha solo spettro discreto, e tutti gli autovalori sono semplici (non degeneri).  
(queste due ipotesi potranno essere omesse in uno studio successivo)

/-----/

Poste queste ipotesi, facciamo alcune manipolazioni sull'equazione agli autovalori per l'Hamiltoniana perturbata :

$$H_0 |\psi_l\rangle + \varepsilon H_1 |\psi_l\rangle = E_l |\psi_l\rangle$$

Utilizziamo ora l'espressione  $|\psi_l\rangle = \sum_n a_{nl} |\varphi_n\rangle$ : sostituendola nell'equazione precedente si ha :

$$H_0 \sum_n a_{nl} |\varphi_n\rangle + \varepsilon H_1 \sum_n a_{nl} |\varphi_n\rangle = E_l \sum_n a_{nl} |\varphi_n\rangle$$

$$\sum_n a_{nl} E_n^{(0)} |\varphi_n\rangle + \varepsilon \sum_n a_{nl} H_1 |\varphi_n\rangle = \sum_n a_{nl} E_l |\varphi_n\rangle$$

moltiplichiamo ora scalarmente, cioè proiettiamo, sul vettore  $\langle \varphi_m |$  :

$$\sum_n a_{nl} E_n^{(0)} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle + \varepsilon \sum_n a_{nl} \langle \varphi_m | H_1 | \varphi_n \rangle = \sum_n a_{nl} E_l \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle$$

Dall'ortonormalità dell'autobase  $\{|\varphi_n\rangle\}_{n=1}^{\infty}$  si ha  $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}$  e quindi

$$a_{ml} E_m^{(0)} + \varepsilon \sum_n a_{nl} \langle \varphi_m | H_I | \varphi_n \rangle = a_{ml} E_l$$

$$a_{lm} (E_l - E_m^{(0)}) = \varepsilon \sum_n a_{ln} \langle \varphi_m | H_I | \varphi_n \rangle$$

Fin qui non abbiamo utilizzato nessun'ipotesi, e quindi non c'è nessun'approssimazione. Introducendo ora l'ipotesi di sviluppabilità degli autovalori e dei coefficienti degli autovettori dell'Hamiltoniana perturbata :

$$E_l = E_l^{(0)} + \varepsilon E_l^{(1)} + \varepsilon^2 E_l^{(2)} + \dots$$

$$a_{ln} = \delta_{ln} + \varepsilon a_{ln}^{(1)} + \dots$$

$$a_{lm} = \delta_{lm} + \varepsilon a_{lm}^{(1)} + \dots$$

si ha

$$\begin{aligned} & (\delta_{lm} + \varepsilon a_{lm}^{(1)} + \dots) [(E_l^{(0)} + \varepsilon E_l^{(1)} + \varepsilon^2 E_l^{(2)} + \dots) - E_m^{(0)}] \\ &= \varepsilon \sum_n (\delta_{ln} + \varepsilon a_{ln}^{(1)} + \dots) \langle \varphi_m | H_I | \varphi_n \rangle \end{aligned}$$

[...]

### Schema riassuntivo

autovalori dell'Hamiltoniana perturbata :

$$H |\psi_l\rangle = E_l |\psi_l\rangle \quad \text{(definizione)}$$

$$E_l = E_l^{(0)} + \varepsilon E_l^{(1)} + \varepsilon^2 E_l^{(2)} + \dots \quad \text{(ipotesi di sviluppabilità degli autovalori, sviluppo al 2°ordine)}$$

dove:

$$E_l^{(0)} : H_0 |\varphi_l\rangle = E_l^{(0)} |\varphi_l\rangle$$

$$E_l^{(1)} = (H_I)_{ll} \equiv \langle \varphi_l | H_I | \varphi_l \rangle \quad \text{(correzione al 1°ordine)}$$

$$E_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} \frac{(H_I)_{ln} (H_I)_{nl}}{E_l^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{n \neq l} \frac{|(H_I)_{ln}|^2}{E_l^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad \text{(correzione al 2°ordine)}$$

autovettori dell'Hamiltoniana perturbata :

$$H |\psi_l\rangle = E_l |\psi_l\rangle \quad (\text{definizione})$$

$$|\psi_l\rangle = \sum_n a_{ln} |\varphi_n\rangle$$

(sviluppo di ogni autovettore dell'Hamiltoniana perturbata sull'autobase dell'Hamiltoniana non perturbata)

$$a_{ln} = \delta_{ln} + \varepsilon a_{ln}^{(1)} + \dots$$

(ipotesi di sviluppabilità dei coefficienti, sviluppo al 1° ordine)

dove:

$$a_{ln}^{(1)} = \frac{(H_I)_{ln}}{E_l^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad ; \quad a_{ll}^{(1)} = 0$$

e quindi

$$\psi_l \cong \varphi_l + \varepsilon \sum_{n \neq l} \frac{(H_I)_{nl}}{E_l^{(0)} - E_n^{(0)}} \varphi_n$$

### -Stati degeneri

(vedi Bransden)

Riassumiamo brevemente il discorso per gli stati non degeneri :

$$H = H_0 + \lambda H'$$

$$H_0 \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$$

$$H \psi_k = E_k \psi_k$$

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots$$

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots$$

$$(H_0 + \lambda H') (\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots) = (E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots) (\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots)$$

uguagliando i termini dello stesso ordine in  $\lambda$

- teoria delle perturbazioni -

$$H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \quad \Rightarrow \quad \psi_k^{(0)} = \varphi_k; \quad E_k^{(0)} = \varepsilon_k$$

$$H_0 \psi_k^{(1)} + H' \varphi_k = \varepsilon_k \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \varphi_k$$

moltiplicando scalarmente a sinistra per  $\varphi_k$

$$\langle \varphi_k | H_0 | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \varphi_k | H' | \varphi_k \rangle = \varepsilon_k \langle \varphi_k | \psi_k^{(1)} \rangle + E_k^{(1)} \langle \varphi_k | \varphi_k \rangle$$

$$E_k^{(1)} = \langle \varphi_k | H' | \varphi_k \rangle .$$

(abbiamo supposto che l'autobase dell'Hamiltoniana sia imperturbata, e dunque  $\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = 1$ )

Nel caso in cui  $\varepsilon_k$  è degenerato, diciamo  $\alpha$  volte degenerato, dobbiamo tenere conto della degenerazione introducendo un indice supplementare.

In dettaglio questo significa che per  $k$  fissato, abbiamo  $\alpha$  autofunzioni relative allo stesso autovalore  $\varepsilon_k$  :

$$H_0 \varphi_{kr} = \varepsilon_k \varphi_{kr}$$

$$\varphi_{kr} \quad r=1, \dots, \alpha.$$

Queste autofunzioni sono ortogonali a quelle relative ad un  $k$  diverso, ed è inoltre sempre possibile sceglierle in modo che siano anche ortonormali tra loro.

Seguendo il caso senza degenerazione scriviamo

$$\psi_{kr} = \psi_{kr}^{(0)} + \lambda \psi_{kr}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{kr}^{(2)} + \dots$$

$$E_{kr} = E_{kr}^{(0)} + \lambda E_{kr}^{(1)} + \lambda^2 E_{kr}^{(2)} + \dots$$

andando a sostituire nell'equazione agli autovalori per l'Hamiltoniana perturbata

$$(H_0 + \lambda H') (\psi_{kr}^{(0)} + \lambda \psi_{kr}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{kr}^{(2)} + \dots) = (E_{kr}^{(0)} + \lambda E_{kr}^{(1)} + \lambda^2 E_{kr}^{(2)} + \dots) (\psi_{kr}^{(0)} + \lambda \psi_{kr}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{kr}^{(2)} + \dots)$$

ed eguagliando i termini

$$H_0 \psi_{kr}^{(0)} = E_{kr}^{(0)} \psi_{kr}^{(0)}$$

$$H_0 \psi_{kr}^{(1)} + H' \psi_{kr}^{(0)} = E_{kr}^{(0)} \psi_{kr}^{(1)} + E_{kr}^{(1)} \psi_{kr}^{(0)}$$

Questa volta, dalla prima (termini di ordine zero) la conseguenza che possiamo trarre è che

$$E_{kr}^{(0)} = \varepsilon_k$$

mentre per le  $\psi_{kr}^{(0)}$  possiamo solo dire che appartengono all'autospazio corrispondente, e che cioè sono una combinazione lineare delle autofunzioni degeneri di  $\varepsilon_k$  :

$$\psi_{kr}^{(0)} = \sum_{s=1}^{\alpha} c_{rs} \varphi_{ks}$$

Poiché vogliamo, in analogia al caso senza degenerazione, fare delle sostituzioni nella seconda relazione (termini di ordine uno), esprimiamo anche le  $\psi_{kr}^{(1)}$  in termini delle autofunzioni (degeneri) dell'Hamiltoniana imperturbata, sviluppandole sull'autobase che esse costituiscono

$$\psi_{kr}^{(1)} = \sum_l \sum_s c_{kr,ls} \varphi_{ls}$$

A questo punto possiamo sostituire nella seconda equazione ottenendo :

$$H_0 \sum_l \sum_s c_{kr,ls} \varphi_{ls} + H' \sum_s c_{rs} \varphi_{ks} = \varepsilon_k \sum_l \sum_s c_{kr,ls} \varphi_{ls} + E_{kr}^{(1)} \sum_s c_{rs} \varphi_{ks}$$

Utilizzando  $H_0 \varphi_{ls} = \varepsilon_l \varphi_{ls}$  si ha

$$\sum_l \sum_s c_{kr,ls} \varepsilon_l \varphi_{ls} + H' \sum_s c_{rs} \varphi_{ks} = \varepsilon_k \sum_l \sum_s c_{kr,ls} \varphi_{ls} + E_{kr}^{(1)} \sum_s c_{rs} \varphi_{ks}$$

$$\sum_l \sum_s c_{kr,ls} (\varepsilon_l - \varepsilon_k) \varphi_{ls} + \sum_s c_{rs} (H' - E_{kr}^{(1)}) \varphi_{ks} = 0$$

Ora moltiplicando scalarmente a sinistra per  $\varphi_{ku}$  si ha

$$\sum_l \sum_s c_{kr,ls} (\varepsilon_l - \varepsilon_k) \langle \varphi_{ku} | \varphi_{ls} \rangle + \sum_s c_{rs} (H' - E_{kr}^{(1)}) \langle \varphi_{ku} | \varphi_{ks} \rangle = 0$$

$$\sum_l \sum_s c_{kr,ls} (\varepsilon_l - \varepsilon_k) \langle \varphi_{ku} | \varphi_{ls} \rangle + \sum_s c_{rs} [\langle \varphi_{ku} | H' | \varphi_{ks} \rangle - E_{kr}^{(1)} \langle \varphi_{ku} | \varphi_{ks} \rangle] = 0$$

e sfruttando il fatto che abbiamo scelto in ogni autospazio degenerare dell'Hamiltoniana imperturbata, delle autofunzioni degeneri ortonormali tra loro, e cioè che

$$\langle \varphi_{ku} | \varphi_{ks} \rangle = \delta_{us}$$

mentre autofunzioni appartenenti ad autovalori diversi sono senz'altro ortogonali, e cioè

$$\langle \varphi_{ku} | \varphi_{ls} \rangle = 0 ,$$

si ha

$$\sum_s c_{rs} \left[ \langle \varphi_{ku} | H' | \varphi_{ks} \rangle - E_{kr}^{(1)} \delta_{us} \right] = 0$$

Questa formula rappresenta un sistema di equazioni nelle  $\alpha$  incognite

$$c_{r1}, c_{r2}, \dots, c_{r\alpha}$$

Per ottenere soluzioni non banali imponiamo

$$\det \left( \langle \varphi_{ku} | H' | \varphi_{ks} \rangle - E_{ku}^{(1)} \delta_{us} \right) = 0$$

(è una matrice i cui indici di riga e colonna sono  $u$  e  $s$ )

che servono a determinare le  $\alpha$  correzioni al prim'ordine per ogni autovalore degenerare dell'Hamiltoniana imperturbata :

$$E_{k1}^{(1)}, E_{k2}^{(1)}, \dots, E_{k\alpha}^{(1)}$$

In linea di principio la perturbazione 'risolve' la degenerazione (parzialmente o completamente), cioè ad ogni autovalore degenerare dell'Hamiltoniana imperturbata corrispondono più correzioni al prim'ordine, che al tendere a zero del parametro  $\lambda$  tendono all'autovalore imperturbato.

\* Quello che segue è emerso da un dialogo con A. Zampini (3/4/2000)

In generale si dovrebbe applicare 'sempre' la teoria per autovalori degeneri. Il caso di autovalore non degenerare è 'un caso particolare'.

Inoltre la correzione in entrambi i casi si può 'vedere' come l'autovalore del termine di perturbazione.

Per sostenere questo è possibile dare una dimostrazione formale, ma si può fornire anche un'argomentazione intuitiva.

La correzione all'energia è un'osservabile, e dunque deve essere indipendente dalla

rappresentazione.

Se rappresentassimo gli stati nell'autobase del termine di perturbazione, sia nel caso di correzione per stati non degeneri che nel caso di correzione per stati degeneri, l'espressione che abbiamo trovato per le correzioni coinciderebbero con la definizione di autovalori del termine di perturbazione.

Ma se la correzione deve essere indipendente dalla rappresentazione vuol dire che anche nelle altre rappresentazioni (per esempio nella rappresentazione degli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata che abbiamo usato noi) stiamo calcolando 'senza saperlo' gli autovalori del termine di perturbazione.

D'altra parte ci sono poche cose legate ad un operatore che siano indipendenti dalla rappresentazione, tra cui gli autovalori.

Concludendo, in ogni caso la teoria delle perturbazioni conduce alla ricerca degli autovalori del termine di perturbazione (diagonalizzazione).

### • Metodo variazionale •

Questo metodo non rientra propriamente nei metodi perturbativi.

E' un metodo che dà una buona approssimazione del autovalore più basso dell'Hamiltoniana di un sistema.

Questo metodo è basato sul seguente:

Teorema (di Ritz)

$$\forall \psi \in \star, \langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0$$

Allora, trovando il minimo per il funzionale  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  al variare di  $\psi$  su tutto lo spazio di Hilbert  $H$  (cioè un minimo assoluto) troveremmo proprio  $E_0$ , se invece si tratta di un minimo relativo, avremo un'approssimazione.

Come ogni metodo variazionale, a partire dalla ricerca di una funzione che minimizza (o più propriamente, rende stazionario) un funzionale, si passa, parametrizzando tale funzione, ad un problema di minimo non più per un funzionale, ma per una funzione.

La parametrizzazione della funzione incognita  $\psi$  in questo caso è ottenuta espandendola sull'autobase di  $H$  (si tratta di un'espansione 'fittizia', in quanto  $\psi$  è incognita): i coefficienti dello sviluppo saranno i parametri variazionali.

In tal modo la funzione incognita 'spazza' su tutto lo spazio di Hilbert, e quindi trovando i valori dei parametri che minimizzano il funzionale (vedi "derivate parziali" e "differenziale totale") troveremmo proprio il minimo assoluto.

Ma fare esattamente questo è impossibile, perché avremmo a che fare con infiniti parametri (e quindi infinite derivate parziali). Allora, anziché prendere tutta l'espansione di  $\psi$ , la tronchiamo e ne prendiamo solo una parte. Questo in pratica significa non far 'spazzare' la funzione in tutto lo spazio di Hilbert, ma solo in un sottospazio: troveremo quindi un minimo relativo, e non un minimo assoluto. Quindi non



otterremo proprio il valore di  $E_0$ , ma solo una sua approssimazione per eccesso, che sarà tanto migliore quanto più opportuna è stata la scelta dell'autospazio. Ad esempio, se l'autostato fondamentale di  $H$  è contenuto nell'autospazio considerato (informazione che potremmo o meno avere nell'affrontare il problema) troveremo un minimo relativo che è anche minimo assoluto, e quindi la stima migliore!

(Perplessità, sulle note di Marmo, riguardo al significato del testo che va dalla (10.6.4) esclusa, alla (10.6.10) inclusa)

• **Perturbazioni dipendenti dal tempo** •

(preso dal Cohen)

Torniamo ad un discorso perturbativo. Nel caso in cui l'Hamiltoniana "d'interazione"  $H_I$  dipende dal tempo, si parla di 'perturbazione dipendente dal tempo' (che fantasia!). L'Hamiltoniana imperturbata  $H_0$ , completamente nota, deve comunque essere indipendente dal tempo :

$$H(t) = H_0 + \varepsilon H_I(t) ,$$

oppure, con altra notazione,

$$H(t) = H_0 + \varepsilon W(t) .$$

Di un tale sistema ciò che si può studiare è la probabilità che esso, posto al tempo  $t_0$  in un certo stato, si trovi poi al tempo  $t$  in un altro stato.

Cominciamo con l'osservare che, detta  $\psi(t)$  la funzione d'onda che rappresenta lo stato del sistema al generico tempo  $t$ , essa soddisfa l'equazione (di Schrödinger)

$$i \hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_0 + \varepsilon W(t)] |\psi(t)\rangle .$$

Sviluppiamo ora lo stato  $\psi(t)$  (formalmente) sull'autobase di  $H_0$  :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle |\varphi_n\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle$$

e sostituiamo questo sviluppo nell'equazione di Schrödinger :

$$i \hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n |\varphi_n\rangle = \sum_n [H_0 + \varepsilon W(t)] c_n(t) |\varphi_n\rangle .$$

Moltiplichiamo ora a sinistra ambo i membri di ogni equazione per  $\langle \varphi_k |$ , e utilizziamo le proprietà di ortonormalità dell'autobase, e il fatto che per definizione  $H_0$  nella sua autobase è diagonale :

$$i \hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) \langle \varphi_k | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_k | H_0 | \varphi_n \rangle c_n(t) + \varepsilon \sum_n \langle \varphi_k | W(t) | \varphi_n \rangle c_n(t)$$

$$i \hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_k \varepsilon [W(t)]_{kn} c_k(t) \quad (*)$$

Ora, se sul sistema non agisse alcuna perturbazione, non ci sarebbe l'ultimo termine, e dunque avremmo applicato il metodo di separazione della variabili, che conduce alla soluzione

$$c_n(t) = b_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

con  $b_n$  costanti da determinare in base alle condizioni iniziali.

Facciamo adesso l'ipotesi che nel caso in cui la perturbazione agisce sul sistema, lo stato evoluto conserva la stessa forma, con la differenza che le  $b_n$  sono funzioni del tempo :

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

Sostituendo quest'espressione nell'equazione (\*)

$$i \hbar \frac{d}{dt} \left[ b_n(t) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \right] = E_n b_n(t) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} + \sum_k \varepsilon [W(t)]_{kn} b_k(t) e^{-i \frac{E_k}{\hbar} t}$$

$$i \hbar \frac{d}{dt} b_n(t) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} - i \hbar \frac{\hbar}{\hbar} E_n b_n(t) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} =$$

$$= E_n b_n(t) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} + \sum_k \varepsilon [W(t)]_{kn} b_k(t) e^{-i \frac{E_k}{\hbar} t}$$

dividendo tutto per  $e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$  e posto  $\omega_{nk} \equiv \frac{E_n - E_k}{\hbar}$  si ha :

$$i \hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \sum_k \varepsilon [W(t)]_{kn} b_k(t) e^{-i \omega_{nk} t}$$

Ora, per risolvere quest'equazione (che è formalmente uguale all'equazione di Schrödinger) supponiamo che  $b_n(t)$  sia sviluppabile in serie di potenze di  $\varepsilon$  :

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \varepsilon b_n^{(1)}(t) + \varepsilon^2 b_n^{(2)}(t) + \dots$$

[...]da completare [...]

L' "ampiezza di transizione" è

$$A_{i \rightarrow f}(t) = e^{i \frac{E_f}{\hbar} t} \left[ \delta_{if} + \frac{\varepsilon}{i \hbar} \int_0^t e^{i \omega_{fi} t'} V_{fi}(t') dt' + O(\varepsilon^2) \right]$$

dove

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} \quad (\text{frequenza di Bohr})$$

$$V_{fi}(t) = \langle \psi_f | V(t) | \psi_i \rangle .$$

La probabilità di transizione è il modulo quadro di questa ampiezza :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |A_{i \rightarrow f}|^2 = \left| e^{i \frac{E_f}{\hbar} t} \left[ \delta_{if} + \frac{\varepsilon}{i \hbar} \int_0^t e^{i \omega_{fi} t'} V_{fi}(t') dt' + O(\varepsilon^2) \right] \right|^2 .$$

Supponendo che lo stato finale sia diverso da quello iniziale, e di fermarsi al prim'ordine dello sviluppo, e considerando che il modulo di un esponenziale è 1 si ha :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i \omega_{fi} t'} V_{fi}(t') dt' \right|^2$$

(probabilità di transizione al prim'ordine)

(La nota che segue proviene da un accenno durante la lezione 14 del corso di Struttura del prof. Marigliano)

Alla base di questa formula c'è una trasformata di Fourier rispetto al tempo. Cioè si passa allo "spazio delle  $\omega_{fi}$ " e poi si ritorna alla dipendenza dal tempo.

Approfondire.