Vorlesung 15

Zeitabhängige Störungstheorie

Nehmen wir an, dass wir ein physikalisches System betrachten, welches wir mit der Hilfe eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators beschreiben. Dann können wir die Zeitentwicklung eines Zustands ψ sehr einfach beschreiben. Weil der Hamiltonoperator H zeitunabhängig ist, gibt es Energieeigenzustände $|n\rangle$, die die Schrödingergleichung erfüllen

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle. \tag{1}$$

Die Energie-Zustände sind vollständig

$$\sum |n\rangle\langle n| = \hat{1}. \tag{2}$$

Für jeden Zustand gilt

$$|\psi\rangle = \hat{1}\ |\psi\rangle = \sum |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum a_n|n\rangle. \tag{3}$$

Die Zeitentwicklung von ψ folgt aus der Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad i\hbar\sum_n \frac{\partial a_n(t)}{\partial t}\ |n\rangle = \sum_n E_n\ a_n(t)|n\rangle. \tag{4}$$

Weil alle $|n\rangle$ linear unabhängig sind, bekommen wir

$$i\hbar\frac{\partial a_n(t)}{\partial t}\ |n\rangle = E_n\ a_n(t)|n\rangle \quad \Rightarrow a_n(t) = a_n(0)e^{-iE_nt/\hbar}. \tag{5}$$

D.h., dass die Zeitentwicklung der Wellenfunktion gegeben ist durch

$$|\psi\rangle = \sum a_n(0)e^{-iE_nt/\hbar}\ |n\rangle. \tag{6}$$

Die Wahrscheinlichkeit unser System im Zustand $|n\rangle$ zu finden ist zeitunabhängig

$$\rho_n = |\langle n|\psi\rangle|^2 = |a_n(0)e^{-iE_nt/\hbar}|^2 = |a_n(0)|^2. \tag{7}$$

Die Energie des Systems

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n \rho_n E_n \tag{8}$$

ist auch zeitunabhängig.

Wir stellen uns vor, dass wir eine zeitabhängige Störung zu H addieren,

$$H_f = H + V(t). \tag{9}$$

Weil H_f explizit von der Zeit abhängt, ist die Energie nicht erhalten. Wir können die Energieeigenzustände von $\hat{H}$ benutzen, um das System zu beschreiben. Aber die Wahrscheinlichkeiten unser System in verschiedenen Zustände zu finden werden zeitabhängig sein.

Wir beschreiben den Effekt von $V(t)$ in der Störungstheorie. Wir wählen den Ansatz

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle. \tag{10}$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} H_f|\psi(t)\rangle &= [H + V(t)] \sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \\ &= \sum_n E_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle + \sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} V(t) |n\rangle. \end{aligned} \tag{11}$$

Wir berechnen die Ableitung nach der Zeit und erhalten

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \sum_n E_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle + \sum_n i\hbar \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle. \tag{12}$$

Durch Vergleich der zwei Gleichungen finden wir

$$i\hbar \frac{\partial a_m(t)}{\partial t} = \sum_n a_n(t) e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle m|V(t)|n\rangle. \tag{13}$$

Diese Gleichung können wir formal "lösen"

$$a_m(t) = a_m(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_n^{\infty} \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}\tau \; a_n(\tau) e^{i(E_m - E_n)\tau/\hbar} \langle m|V(\tau)|n\rangle. \tag{14}$$

Auch wenn diese Gleichung keine echte Lösung ist (die unbekannten Koeffizienten $a_n(t)$ treten auch auf der rechten Seite auf), können wir diese Gleichung benutzen, um verschiedene Näherungen zu konstruieren.

Zum Beispiel für ein kleines Potential $V(t)$, das nur für ein endliches Zeitintervall von Null verschieden ist. Wir nehmen dann an, dass $t_0 = -\infty$ ist, dass bei $t = -\infty$ für das Potential $V(t) = 0$ gilt und dass sich unser System in einem Eigenzustand von H befindet. Angenommen dieser Zustand sei n. Dann können wir in Gl. (14) im Integral $a_n(\tau)$ durch 1 ersetzen (erste Ordnung der Störungstheorie – höhere Ordnungen enthalten höhere Potenzen des Potentials) und erhalten

$$a_m(t) = \delta_{nm} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau \; e^{i(E_m - E_n)\tau/\hbar} \langle m|V(\tau)|n\rangle. \tag{15}$$

Wir bezeichnen den Zustand $|n\rangle$ als $|i\rangle$ ("initial") und $|m\rangle$ als $|f\rangle$ ("final") . Für $|f\rangle \neq |i\rangle$ lautet die Übergangsamplitude

$$a_{fi}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau e^{i\omega_{fi}\tau} \langle f|V(\tau)|i\rangle, \tag{16}$$

wobei $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann

$$W_{fi}(t) = |a_{fi}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau \langle f|V(\tau)|i\rangle \, e^{i\omega_{fi}\tau} \right|^2 . \tag{17}$$

Als Beispiel wir betrachten ein geladenes Teilchen im Oszillatorpotential. Der zeitunabhängige Teil des Hamiltonoperators ist damit

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}. \tag{18}$$

Hinzu kommt nun das schwache, zeitabhängige, äußere elektrische Feld $\mathcal{E}(t) = Ee^{-t^2/\tau^2}$. Als Anfangszustand $|i\rangle$ bei $t = -\infty$ wählen wir den Grundzustand des Oszillators. Nun wollen wir die Wahrscheinlichkeit berechnen, dass sich das Teilchen bei $t = \infty$ in einem angeregten Zustand befindet. Das zeitabhängige Potential durch das elektrische Feld ist

$$V(t) = -eEe^{-t^2/\tau^2} x. \tag{19}$$

Wir finden

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \, \langle f|x|0\rangle e^{i\omega_{fi}t} e^{-t^2/\tau^2} eE \right|^2 = \frac{e^2 E^2}{\hbar^2} \, |\langle f|x|0\rangle|^2 \left| \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \, e^{i\omega_{fi}t} e^{-t^2/\tau^2} \right|^2 . \tag{20}$$

Das Integral über die Zeit ergibt[1]

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \, e^{i\omega_{fi}t} e^{-t^2/\tau^2} = e^{-\omega_{fi}^2 \tau^2/4} \, \sqrt{\pi}\tau. \tag{21}$$

Das Matrixelement $\langle f|x|0\rangle$ finden wir, indem wir x als Linearkombination von a und $a^\dagger$ Operatoren

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(a^\dagger + a \right) \tag{22}$$

ausdrücken. Dann folgt

$$\langle f|x|0\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \delta_{f1}, \tag{23}$$

[1] Unter Verwendung von $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \, e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$.

durch Ausnutzung von

$$\langle 1|a^\dagger|0\rangle = 1. \tag{24}$$

Wir erhalten dann die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{f0} = \frac{e^2E^2}{\hbar^2}\frac{\pi\hbar\tau^2}{2\omega m}e^{-\omega^2\tau^2/2}\delta_{f1}. \tag{25}$$

Wir können diese Formel umschreiben durch den Impulsübertrag vom elektrischen Feld zum Oszillator

$$\Delta P = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}te\mathcal{E}(t) = eE\sqrt{\pi}\tau. \tag{26}$$

Damit ergibt sich

$$W_{f0} = \frac{\Delta P^2}{2m\hbar\omega}e^{-\omega^2\tau^2/2}\delta_{f1}. \tag{27}$$

Es ist klar, dass die Störungstheorie verwendbar ist, falls $W_{f0} \ll 1$ gilt. Was bedeutet das physikalisch? Um das zu klären, berechnen wir den Energieübertrag vom elektrischen Feld zum Oszillator. Die Wellenfunktion bei $t = -\infty$ ist $|i\rangle = |0\rangle$. Die Wellenfunktion bei $t = \infty$ ist

$$|f\rangle = |0\rangle\left(1 - \frac{|a_{f0}|^2}{2}\right) + a_{f0}|1\rangle. \tag{28}$$

Wir brauchen die Korrekturen zum Koeffizienten des Zustands $|0\rangle$ in der obigen Formel, weil $|f\rangle$ normiert sein soll. Die Energie am Anfang ist

$$E_i = \langle i|H|i\rangle = E_0. \tag{29}$$

Die Energie am Ende ist

$$E_f = \langle f|H|f\rangle = E_0\left(1 - W_{f0}\right) + E_1W_{f0} \tag{30}$$

Der Energieübertrag ist dann

$$\Delta E = E_f - E_i = (E_1 - E_0)W_{f0} = \hbar\omega W_{f0} = \frac{\Delta P^2}{2m}\ e^{-\omega^2\tau^2/2}. \tag{31}$$

Falls $\Delta E \ll \hbar\omega$ ist, ist W_{f0} klein und die Störungstheorie ist anwendbar.

Bisher haben wir den ersten Term unserer Störungstheorie betrachtet; wir wollen jetzt weitere Terme untersuchen. Wir gehen zurück zur Differentialgleichung Gl. (13) und schreiben sie noch einmal

$$i\hbar\frac{\partial a_m(t)}{\partial t} = \sum_n a_n(t)e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}\langle m|V(t)|n\rangle. \tag{32}$$

Dann schreiben wir diese Gleichung um:

- $e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}\langle m|V(t)|n\rangle = \langle m|e^{iHt/\hbar}V(t)e^{-iHt/\hbar}|n\rangle$;

- $e^{iHt/\hbar} V(t) e^{-iHt/\hbar} = \hat{M}(t)$;
- $a_m(t) \to \vec{a}(t)$.

Statt Gl. (13) erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial \vec{a}}{\partial t} = \lambda \hat{M}(t)\, \vec{a}(t), \tag{33}$$

wobei wir uns am Schluss für den Fall $\lambda = 1$ interessieren. Im Moment werden wir aber λ als Entwicklungsparameter betrachten und später λ auf 1 setzen.

Wir wollen diese Gleichung als Entwicklung in λ lösen. Wir setzen an

$$\vec{a} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \vec{a}_n \tag{34}$$

und erreichen damit die Form

$$i\hbar \frac{\partial \vec{a}}{\partial t} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n i\hbar \frac{\partial \vec{a}_n}{\partial t} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^{n+1} \hat{M}(t)\, \vec{a}_n(t). \tag{35}$$

Durch Koeffizientenvergleich der Potenzen von λ bekommen wir dann eine rekursive Gleichung für $\vec{a}_{(n)}$

$$i\hbar \frac{\partial \vec{a}_n}{\partial t} = \hat{M}(t)\, \vec{a}_{n-1}(t), \quad 0 < n < \infty, \tag{36}$$

mit $\vec{a}_{-1}(t) = 0$. Die Lösung sieht dann so aus

$$\begin{aligned}
\vec{a}_0(t) &= \vec{A}_0, \\
\vec{a}_1(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \hat{M}(t_1)\, \vec{A}_0, \\
\vec{a}_2(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \hat{M}(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2\, \hat{M}(t_2)\, \vec{A}_0, \\
&... \\
\vec{a}_n(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \hat{M}(t_1) \int_{-\infty}^{t_2} \mathrm{d}t_2\, \hat{M}(t_2) ... \int_{-\infty}^{t_{n-1}} \mathrm{d}t_n\, \hat{M}(t_n)\, \vec{A}_0.
\end{aligned} \tag{37}$$

Diese Ausdrücke können wir jetzt umschreiben; wir werden das am Beispiel von $\vec{a}_2(t)$

illustrieren. Wir schreiben

$$\begin{aligned}
\vec{a}_2(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \hat{M}(t_1) \int\limits_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2\ \hat{M}(t_2)\ \vec{A}_0 \\
&= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \left(\int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \int\limits_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2\ \hat{M}(t_1)\ \hat{M}(t_2)\ \vec{A}_0 + \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_2 \int\limits_{-\infty}^{t_2} \mathrm{d}t_1\ \hat{M}(t_2)\ \hat{M}(t_1)\ \vec{A}_0 \right) \qquad (38) \\
&= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \left(\int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \int\limits_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2\ \hat{M}(t_1)\ \hat{M}(t_2)\ \vec{A}_0 + \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \int\limits_{t_1}^{t} \mathrm{d}t_2\ \hat{M}(t_2)\ \hat{M}(t_1)\ \vec{A}_0 \right).
\end{aligned}$$

Der letzte Term lässt sich vereinfachen, falls $\hat{M}(t_1)\ \hat{M}(t_2) = \hat{M}(t_2)\ \hat{M}(t_1)$ gilt, weil dann

$$\int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \int\limits_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2 f(t_1,t_2) + \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \int\limits_{t_1}^{t} \mathrm{d}t_2 f(t_1,t_2) = \int\limits_{\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \int\limits_{\infty}^{t} \mathrm{d}t_2 f(t_1,t_2) \qquad (39)$$

ist. Leider ist es normalerweise so, dass

$$\left[\hat{M}(t_1), \hat{M}(t_2)\right] \neq 0, \qquad (40)$$

für $t_1 \neq t_2$. Um dieses Problem zu überwinden, führen wir einen neuen Zeitordnungsoperator T ein, sodass

$$T(\hat{M}(t_1)\hat{M}(t_2)) = \hat{M}(t_1)\hat{M}(t_2)\theta(t_1 - t_2) + \hat{M}(t_2)\hat{M}(t_1)\theta(t_2 - t_1). \qquad (41)$$

Mit Hilfe dieses Operators schreiben wir Gl. (38) als

$$\begin{aligned}
\vec{a}_2(t) &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_2\ T(\hat{M}(t_1)\hat{M}(t_2))\vec{A}_0 \\
&= T\ \left[\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \frac{\hat{M}(t_1)}{i\hbar} \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_2 \frac{\hat{M}(t_2)}{i\hbar}\right] \vec{A}_0
\end{aligned} \qquad (42)$$

Man kann auch zeigen, dass

$$\vec{a}_n(t) = T\ \left[\frac{1}{n!}\int\limits_{\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \frac{\hat{M}(t_1)}{i\hbar} \int\limits_{\infty}^{t} \mathrm{d}t_2 \frac{\hat{M}(t_2)}{i\hbar} ... \int\limits_{\infty}^{t} \mathrm{d}t_n \frac{\hat{M}(t_n)}{i\hbar}\right] \vec{A}_0. \qquad (43)$$

D.h., wenn wir den Vektor $\vec{a}(t)$ berechnen und den Limes $\lambda \to 1$ nehmen, bekommen wir

$$\vec{a}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} T\ \left[\frac{1}{n!}\int\limits_{\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \frac{\hat{M}(t_1)}{i\hbar} \int\limits_{\infty}^{t} \mathrm{d}t_2 \frac{\hat{M}(t_2)}{i\hbar} ... \int\limits_{\infty}^{t} \mathrm{d}t_n \frac{\hat{M}(t_n)}{i\hbar}\right] \vec{A}_0 = T\left[e^{\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} \hat{M}(t)}\right]\vec{A}_0. \qquad (44)$$

Die obige Gleichung gibt die exakte, wenn auch formale Lösung für das Zeitentwicklungsproblem.

Wir gehen jetzt zurück zur Störungstheorie und schauen uns die Übergangswahrscheinlichkeiten an. Wir stellen uns vor, dass $V(t) = \theta(t)\theta(t_f - t)V(t)$ und $V(0) = V(t_f) = 0$. Dann gilt

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^{t_f} \mathrm{d}t \; e^{i\omega_{fi}t} \; \langle f|V(t)|i\rangle \right|^2 . \tag{45}$$

Wir nutzen jetzt partielle Integration und erhalten

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{1}{i\omega_{fi}} \int_0^{t_f} \mathrm{d}t \; e^{i\omega_{fi}t} \; \langle f|\frac{\partial}{\partial t}V(t)|i\rangle \right|^2 . \tag{46}$$

Dieses Integral ist klein, falls

$$\frac{\partial V(t)}{\partial t} \frac{1}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \ll 1 \tag{47}$$

ist. Die Bedeutung dieser Ungleichung ist, dass das zeitabhängige Potential sich sehr langsam ändern muss – viel langsamer als die Übergangszeiten $\sim 1/\omega_{fi}$ zwischen verschiedenen Energieniveaus. Eine solche Störung heißt "adiabatisch".

Alternativ können wir auch eine andere Störungstheorie entwickeln. Wir stellen uns vor, dass unser Hamiltonoperator von einem zeitabhängigen Parameter $\alpha(t)$ abhängt

$$H = H(\alpha(t)). \tag{48}$$

Falls α zeitunabhängig ist, können wir die Schrödingergleichung lösen

$$H(\alpha)|n_\alpha\rangle = E_n(\alpha)|n_\alpha\rangle. \tag{49}$$

Die $|n_\alpha\rangle$ Zustände sind vollständig, für alle α-Werte, die in Frage kommen.[2] Wir wollen die Zeitentwicklung der Wellenfunktion bestimmen. Die Schrödingergleichung lautet

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = H(\alpha(t))|\psi\rangle. \tag{50}$$

Wir wählen den Ansatz

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) \; e^{i\phi_n(t)} \; |n_{\alpha(t)}\rangle \tag{51}$$

und setzen diesen Ausdruck in die Schrödingergleichung ein, was uns

$$\begin{aligned} &\sum_n e^{i\phi_n(t)} \left[i\hbar\frac{\partial a_n(t)}{\partial t}|n_{\alpha(t)}\rangle - a_n\hbar\frac{\partial \phi_n}{\partial t}|n_{\alpha(t)}\rangle + a_n i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|n_{\alpha(t)}\rangle \right] \\ &= \sum_n a_n(t)e^{i\phi_n(t)}E_n(\alpha(t))|n_{\alpha(t)}\rangle. \end{aligned} \tag{52}$$

[2] Ein Beispiel wäre ein Oszillator mit zeitabhangiger Frequenz $\alpha(t) = \omega(t)$.

liefert. Wir wählen dann

$$\phi_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau \; E_n(\alpha(\tau)), \tag{53}$$

benutzen die Orthogonalität der $n_{\alpha(t)}$-Zustände, sowie

$$\frac{\partial}{\partial t} |n_{\alpha(t)}\rangle = \frac{\partial \alpha(t)}{\partial t} \; \frac{\partial}{\partial \alpha} |n_\alpha\rangle, \tag{54}$$

und erhalten

$$\frac{\partial a_m(t)}{\partial t} + \frac{\partial \alpha(t)}{\partial t} \sum_n a_n(t) \; e^{i(\phi_n(t)-\phi_m(t))} \; \langle m_{\alpha(t)}| \frac{\partial}{\partial \alpha} |n_{\alpha(t)}\rangle = 0. \tag{55}$$

Diese Gleichung ist exakt. Wir wollen aber jetzt die Störungstheorie entwickeln und zwar unter der Annahme, dass $\partial\alpha/\partial t$ klein ist. Dann setzen wir die Entwicklung

$$a_m = a_m^{(0)} + a_m^{(1)}, \tag{56}$$

an, wobei $a_m^{(0)}$ zu den Lösungen des ungestörten Systems gehört, und erhalten

$$\frac{\partial a_m^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha(t)}{\partial t} \sum_n a_n^{(0)} \; e^{i(\phi_n(t)-\phi_m(t))} \; \langle m_{\alpha(t)}| \frac{\partial}{\partial \alpha} |n_{\alpha(t)}\rangle = 0, \tag{57}$$

sodass

$$a_m^{(1)}(t) = -\sum_n a_n^{(0)} \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau \; \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} \; e^{i(\phi_n(\tau)-\phi_m(\tau))} \; \langle m_{\alpha(\tau)}| \frac{\partial}{\partial \alpha} |n_{\alpha(\tau)}\rangle. \tag{58}$$

Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit berechnen; wir wählen

$$a_n^{(0)} = \delta_{ni}, \tag{59}$$

$|m\rangle = |f\rangle$ und erhalten

$$a_f^{(1)} = -\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau \; \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} \; e^{i(\phi_i(\tau)-\phi_f(\tau))} \; \langle f_{\alpha(\tau)}| \frac{\partial}{\partial \alpha} |i_{\alpha(\tau)}\rangle. \tag{60}$$

Um die Ableitung nach α berechnen zu können, verwenden wir die vier Gleichungen

$$\langle f|f\rangle = \langle i|i\rangle = 1, \quad H|f\rangle = E_f|f\rangle, \quad H|i\rangle = E_i|i\rangle. \tag{61}$$

Dann gilt

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} H|i_\alpha\rangle = \frac{\partial E_{i_\alpha}}{\partial \alpha}|i_\alpha\rangle + E_{i_\alpha}\frac{\partial}{\partial \alpha}|i_\alpha\rangle = \frac{\partial H}{\partial \alpha}|i_\alpha\rangle + H\frac{\partial}{\partial \alpha}|i_\alpha\rangle. \tag{62}$$

Wenn wir diese Gleichungen mit $\langle f_\alpha|$ multiplizieren und $\langle f_\alpha|i_\alpha\rangle = 0$ benutzen, erhalten wir

$$E_{i_\alpha}\langle f_\alpha|\frac{\partial}{\partial\alpha}|i_\alpha\rangle = \langle f_\alpha|\frac{\partial H}{\partial\alpha}|i_\alpha\rangle + E_{f_\alpha}\langle f_\alpha|\frac{\partial}{\partial\alpha}|i_\alpha\rangle. \tag{63}$$

Wir lösen die obige Gleichung nach $\langle f_\alpha|\partial/\partial\alpha|i_\alpha\rangle$ auf und finden

$$\langle f_\alpha|\frac{\partial}{\partial\alpha}|i_\alpha\rangle = \frac{\langle f_\alpha|\frac{\partial H}{\partial\alpha}|i_\alpha\rangle}{E_{i_\alpha} - E_{f_\alpha}}. \tag{64}$$

Wir bekommen dann die finale Formel für die Übergangswahrscheinlichkeit in der adiabatischen Näherung

$$W_{if} = \left| - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau \frac{\partial\alpha}{\partial\tau}\, e^{i(\phi_i(\tau)-\phi_f(\tau))}\, \frac{\langle f_\alpha|\frac{\partial H}{\partial\alpha}|i_\alpha\rangle}{E_{i_\alpha} - E_{f_\alpha}} \right|^2. \tag{65}$$

Eine andere Situation ergibt sich, falls die Störung sich sehr schnell einschaltet – eine “plötzliche” Störung. Wir fangen an mit einer kleinen Störung, die auch plötzlich ist. Wir benutzen die Formel

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar^2\omega_{fi}^2}\left| \int_0^\infty \mathrm{d}t' e^{i\omega_{fi}t'}\, \langle f|\frac{\partial V(t')}{\partial t'}|i\rangle \right|^2. \tag{66}$$

Wir stellen uns vor, dass die Zeitableitung von $V(t)$ auf einem kleinen Zeitintervall $t_0 < t' < t_0 + \tau$ groß ist und dass τ so klein ist, dass $e^{i\omega_{fi}\tau} \approx 1$ ist. Dann können wir $e^{i\omega_{fi}t'}$ durch $e^{i\omega_{fi}t'_0}$ ersetzen. Wir erhalten dann

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar^2\omega_{fi}^2}\left| e^{i\omega_{fi}t_0} \int_0^\infty \mathrm{d}t'\, \langle f|\frac{\partial V(t')}{\partial t'}|i\rangle \right|^2 = \frac{|\langle f|V(\infty) - V(0)|i\rangle|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2} = \frac{|\langle f|V(\infty)|i\rangle|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2}, \tag{67}$$

wobei wir benutzt haben dass $V(0)$ Null ist.

Diese Berechnung setzt ein kleines $V(t)$ voraus. Es ist aber auch möglich, plötzliche Störungen unabhängig von der Größe von $V(t)$ beschreiben. Wir betrachten folgende Situation: Die Störung $V(t)$ ändert sich von 0 zu V während des Zeitintervalls τ. Der Hamiltonoperator ist

$$H(t) = H_i\theta(-t) + (H_i + V(t))\theta(t)\theta(\tau - t) + (H_i + V)\theta(t)\theta(t - \tau). \tag{68}$$

Wir sollen die Energieeigenzustände des Hamiltonoperators

$$H_f = H_i + V \tag{69}$$

nutzen, um die Zeitentwicklung zu beschreiben weil wir uns für die Wellenfunktion an $t = \infty$ interessieren. Dann

$$H(t) = H_f + (V(t) - V) = H_f + \tilde{V}(t). \tag{70}$$

Die exakte Gleichung für die Koeffizienten ist

$$a_m(t) = a_m(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int\limits_0^t \mathrm{d}t_1 \; a_n(t_1) e^{i\omega_{mn} t_1} \; \langle m | \tilde{V}(t_1) | n \rangle. \tag{71}$$

Falls wir das letzte Integral vernachlässigen können (das setzt $\tau V(t)/\hbar \ll 1$ voraus), dann haben wir

$$a_m(t) \approx a_m(0). \tag{72}$$

Dass heißt

$$|\psi(t)\rangle = \sum a_m(0) e^{-iE_m t/\hbar} |m\rangle. \tag{73}$$

Diese Formel bedeutet, dass – bei plötzlichen Störungen – die Wellenfunktion sich nicht ändert. Wir bekommen dann die Übergangswahrscheinlichkeit, indem wir die alte Wellenfunktion in die neue Basis umschreiben. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann

$$W_{fi} = |\langle f | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle f | \psi(0) \rangle|^2. \tag{74}$$