

## 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  $\psi$  sehr einfach beschreiben. Weil der Hamiltonoperator  $H$  zeitunabhängig ist, gibt es Energieeigenzustände  $|n\rangle$ , die die Schrödingergleichung erfüllen

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (1)$$

Die Energie-Zustände sind vollständig

$$\sum |n\rangle\langle n| = \hat{1}. \quad (2)$$

Für jeden Zustand gilt

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

Die Zeitentwicklung von  $\psi$  folgt aus der Schrödingergleichung

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

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

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

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

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

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

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

Die Energie des Systems

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n \rho_n E_n \quad (8)$$

ist auch zeitunabhängig.

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

$$H_f = H + V(t). \quad (9)$$

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

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

Dann gilt

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

Wir berechnen die Ableitung nach der Zeit und erhalten

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

Durch Vergleich der zwei Gleichungen finden wir

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

Diese Gleichung können wir formal "lösen"

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

Auch wenn diese Gleichung keine echte Lösung ist (die unbekanntten 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wir finden

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle f|x|0\rangle e^{i\omega_{fi}t} e^{-t^2/\tau^2} eE \right|^2 = \frac{e^2 E^2}{\hbar^2} |\langle f|x|0\rangle|^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_{fi}t} e^{-t^2/\tau^2} \right|^2. \quad (20)$$

Das Integral über die Zeit ergibt<sup>1</sup>

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_{fi}t} e^{-t^2/\tau^2} = e^{-\omega_{fi}^2 \tau^2 / 4} \sqrt{\pi} \tau. \quad (21)$$

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

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

ausdrücken. Dann folgt

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

---

<sup>1</sup>Unter Verwendung von  $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$ .

durch Ausnutzung von

$$\langle 1|a^\dagger|0\rangle = 1. \quad (24)$$

Wir erhalten dann die Übergangswahrscheinlichkeit

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

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

$$\Delta P = \int_{-\infty}^{\infty} dt e \mathcal{E}(t) = e E \sqrt{\pi} \tau. \quad (26)$$

Damit ergibt sich

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

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 elektrischem Feld zum Oszillator. Die Wellenfunktion bei  $t = -\infty$  ist  $|i\rangle = |0\rangle$ . Die Wellenfunktion bei  $t = \infty$  ist

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

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

$$E_i = \langle i|H|i\rangle = E_0. \quad (29)$$

Die Energie am Ende ist

$$E_f = \langle f|H|f\rangle = E_0 (1 - W_{f0}) + E_1 W_{f0} \quad (30)$$

Der Energieübertrag ist dann

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

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

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

Dann schreiben wir diese Gleichung um:

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

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

Statt Gl. (13) erhalten wir

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

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

Wir wollen diese Gleichung als Entwicklung in  $\lambda$  lösen. Wir setzen an

$$\vec{a} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \vec{a}_n \quad (34)$$

und erreichen damit die Form

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \vec{a}_0(t) &= \vec{A}_0, \\ \vec{a}_1(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{M}(t_1) \vec{A}_0, \\ \vec{a}_2(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{M}(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{M}(t_2) \vec{A}_0, \\ &\dots \\ \vec{a}_n(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{M}(t_1) \int_{-\infty}^{t_2} dt_2 \hat{M}(t_2) \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \hat{M}(t_n) \vec{A}_0. \end{aligned} \quad (37)$$

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

illustrieren. Wir schreiben

$$\begin{aligned}
\vec{a}_2(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{M}(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{M}(t_2) \vec{A}_0 \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \left( \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{M}(t_1) \hat{M}(t_2) \vec{A}_0 + \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \hat{M}(t_2) \hat{M}(t_1) \vec{A}_0 \right) \quad (38) \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \left( \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{M}(t_1) \hat{M}(t_2) \vec{A}_0 + \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \hat{M}(t_2) \hat{M}(t_1) \vec{A}_0 \right).
\end{aligned}$$

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

$$\int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 f(t_1, t_2) + \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 f(t_1, t_2) = \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^t dt_2 f(t_1, t_2) \quad (39)$$

ist. Leider ist es normalerweise so, dass

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
\vec{a}_2(t) &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 T(\hat{M}(t_1)\hat{M}(t_2)) \vec{A}_0 \\
&= T \left[ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t dt_1 \frac{\hat{M}(t_1)}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \frac{\hat{M}(t_2)}{i\hbar} \right] \vec{A}_0 \quad (42)
\end{aligned}$$

Man kann auch zeigen, dass

$$\vec{a}_n(t) = T \left[ \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^t dt_1 \frac{\hat{M}(t_1)}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \frac{\hat{M}(t_2)}{i\hbar} \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \frac{\hat{M}(t_n)}{i\hbar} \right] \vec{A}_0. \quad (43)$$

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

$$\vec{a}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} T \left[ \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^t dt_1 \frac{\hat{M}(t_1)}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \frac{\hat{M}(t_2)}{i\hbar} \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \frac{\hat{M}(t_n)}{i\hbar} \right] \vec{A}_0 = T \left[ e^{\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \hat{M}(t)} \right] \vec{A}_0. \quad (44)$$

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

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

Wir nutzen jetzt partielle Integration und erhalten

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

Dieses Integral ist klein, falls

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

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

$$H = H(\alpha(t)). \quad (48)$$

Falls  $\alpha$  zeitunabhängig ist, können wir die Schrödingergleichung lösen

$$H(\alpha)|n_\alpha\rangle = E_n(\alpha)|n_\alpha\rangle. \quad (49)$$

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

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

Wir wählen den Ansatz

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

und setzen diesen Ausdruck in die Schrödingergleichung ein, was uns

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

---

<sup>2</sup>Ein Beispiel wäre ein Oszillator mit zeitabhängiger Frequenz  $\alpha(t) = \omega(t)$ .

liefert. Wir wählen dann

$$\phi_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t d\tau E_n(\alpha(\tau)), \quad (53)$$

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

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

und erhalten

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

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

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

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

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

sodass

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

Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit berechnen; wir wählen

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

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

$$a_f^{(1)} = - \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} e^{i(\phi_f(\tau) - \phi_f(\tau))} \langle f_{\alpha(\tau)} | \frac{\partial}{\partial \alpha} |i_{\alpha(\tau)}\rangle. \quad (60)$$

Um die Ableitung nach  $\alpha$  berechnen zu können, verwenden wir die vier Gleichungen

$$\langle f|f\rangle = \langle i|i\rangle = 1, \quad H|f\rangle = E_f|f\rangle, \quad H|i\rangle = E_i|i\rangle. \quad (61)$$

Dann gilt

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Wir stellen uns vor, dass die Zeitableitung von  $V(t)$  auf einem kleinen Zeitintervall  $t_0 < t' < t_0 + \tau$  groß ist und dass  $\tau$  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

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

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  $\tau$ . Der Hamiltonoperator ist

$$H(t) = H_i \theta(-t) + (H_i + V(t)) \theta(t) \theta(\tau - t) + (H_i + V) \theta(t) \theta(t - \tau). \quad (68)$$

Wir werden die Energieeigenzustände des Hamiltonoperators

$$H_f = H_i + V \quad (69)$$

nutzen, um die Zeitentwicklung zu beschreiben. Dann

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

Die exakte Gleichung für die Koeffizienten ist

$$a_m(t) = a_m(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t dt_1 a_n(t_1) e^{i\omega_{mn}t_1} \langle m | \tilde{V}(t_1) | n \rangle. \quad (71)$$

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

$$a_m(t) \approx a_m(0). \quad (72)$$

Dass heißt

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

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

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