時間に依存する摂動を調和摂動という．以下の摂動を考える[1]．

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & t \le 0 \\ 2V\cos\omega t & t > 0 \end{cases} \tag{0.0.1}$$

$2V\cos\omega t = V(\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t})$ であるので，

$$c_{f,i}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar}\int_0^t \left\langle f \middle| \hat{V} \middle| i \right\rangle (\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fi}t}\,\mathrm{d}t \tag{0.0.2}$$

$$= -\frac{V_{fi}}{\hbar}\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi}-\omega}\right) \tag{0.0.3}$$

を得る．ここで $V_{fi} = \left\langle f \middle| \hat{V} \middle| i \right\rangle$ とした．

1. $\omega_{fi} - \omega \approx 0$ のとき

   式 (0.0.2) の第 2 項は第 1 項より十分大きい．よって，

   $$c_{f,i}^{(1)}(t) \approx -\frac{V_{fi}}{\hbar}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi}-\omega} = -\frac{V_{fi}}{\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}\frac{\sin\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \tag{0.0.4}$$

   と近似できる．このとき $|i\rangle \to |f\rangle$ の遷移確率は，

   $$\left|c_{f,i}^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{V_{fi}^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2} \tag{0.0.5}$$

   $\dfrac{\sin^2\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2}$ は $t \to \infty$ で $2\pi t\delta(\omega_{fi} - \omega) = 2\pi t\hbar\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ と近似できるので単位時間当たりの遷移確率は，

   $$\omega_{f\to i} = \frac{\left|c_{f,i}^{(1)}(t)\right|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{0.0.6}$$

   である．これも Fermi の黄金律という．$E_f = E_i + \hbar\omega$ へと遷移することがわかる．

2. $\omega_{fi} + \omega \approx 0$ のとき

   式 (0.0.2) の第 1 項が支配的となる．上記の議論を $\omega \to \omega$ と置き換えて繰り返すと単位時間当たりの遷移確率として

   $$\omega_{i\to f} = \frac{\left|c_{f,i}^{(1)}(t)\right|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \tag{0.0.7}$$

   を得る．$E_f = E_i - \hbar\omega$ へと遷移することがわかる．

[1] 光のイメージ