Verjetnost prehoda med dvema stanjema kot rezultat perturbacije opišemo z matriko:

$$P_{km}(t) = \frac{|V_{km}|^2}{\hbar^2}\pi\delta_t\left(\frac{1}{2\hbar}(E_k - E_m)\right)\, t$$

Kar bi lahko napisali kot $\langle k|\, V\, |m\rangle$. Ko gre t proti ∞, gre razlika energij proti 0.
Verjetnost, da se zgodi kar koli, je vsota vseh teh verjetnosti, torej:

$$P = \sum_{k\neq m} \P_{km}$$

To aproksimiramo z integralom:

$$P = \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} P_{km}(t)\rho(E_k)\,\mathrm{d}E_k$$

Ko gre $t \to \infty$:

$$P \to \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V_{km}|^2}{\hbar^2} 2\pi\hbar\delta(E_k - E_m)\rho(E_k)\,\mathrm{d}E_k$$

Fermijevo zlato pravilo. Imamo končna stanja, gostoto energij aproksimiramo z odvodom:

$$\rho_k = \frac{\mathrm{d}N_k}{\mathrm{d}E_k}\frac{1}{N_k} = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}E_k}$$

$$P = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{km}|^2\rho(E_m)t$$

Ferijevo zlato pravilo pa je odvod tega:

$$w = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{km}|^2\rho(E_m)$$

Nekaj lastnosti matrike P:

- $P_{mm} = |c_m|^2 \approx 1 - \lambda^2$
- $P_{km} \ll 1$
- V_{km} ni zelo odvisno od E_k

Primer: Radioaktivni razpad: Imamo N delcev; velja

$$w = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \text{konst.}$$

$$\mathrm{d}N = -N\,\mathrm{d}P = -Nw\,\mathrm{d}t$$

Ta izračun nam omogoča, da hitro izračunamo $N(t)$ kot

$$N(t) = N_0 e^{-wt}$$

Adiabatne spremembe in kvantne faze. Imejmo potencialno jamo širine L, ki jo raztegnemo ($L \to L(t)$). Ne raztegujemo prehitro - kajti hipne spremembe niso adiabatne - temveč dovolj počasi, da se ima verjetnostna gostota čas razporediti po prostoru. Mislimo si, da je Hamiltonian odvisen od nekih parametrov, ki so odvisni od časa:

$$\overrightarrow{Q} = (q_1, q_2, ...q_n) = (\text{na primer})\ (L(t), V_0(t), ...)$$

Navino bi to vstavili v Schrödingerjevo enačbo:

$$H(\overrightarrow{Q})\left|\psi_n(\overrightarrow{Q})\right\rangle = E_n(\overrightarrow{Q})\left|\psi_n(\overrightarrow{Q})\right\rangle$$

Kajti tedaj bi imeli časovni razvoj

$$\psi_n^0(\overrightarrow{r}, t) = \left\langle \overrightarrow{r} | \psi_n(\overrightarrow{Q}(t)) \right\rangle \left(= A \sin(k(t) r) e^{-i\hbar^2 k^2(t) t/\hbar} \right)$$

in posledico

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \psi_n^0(\overrightarrow{r}, t) \right\rangle = H(\overrightarrow{Q}) \left| \psi_n^0(\overrightarrow{r}, t) \right\rangle$$

To pa v splošnem ne velja. Poseben primer imamo, ko se $\overrightarrow{Q}$ s časom dovolj počasi spreminja. Kaj je mišljeno z "dovolj počasi", ni čisto jasno definirano, v primeru širjenja potencialne jame imamo običajno zahtevo

$$\frac{1}{L} \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} \ll \frac{\Delta E_n}{\hbar}$$

Tedaj imamo nastavek

$$\psi_n(\overrightarrow{r}, t) = e^{i\phi_n(t)} \psi_n^0(\overrightarrow{r}, t) = e^{i\phi_n(t)} \left\langle \overrightarrow{r} | \psi_n(\overrightarrow{Q}(t)) \right\rangle$$

ψ_n^0 je lastna funkcija, ki je lastna funkcija v tistem trenutku. Lahko predpostavimo, da so normirane. S tem nastavkom gremo v Schrödingerjevo enačbo in iščemo ϕ_n.

$$i\hbar \left(i \frac{\mathrm{d}\phi_n}{\mathrm{d}t} e^{i\phi_n} \left| \psi_n^0 \right\rangle + e^{i\phi_n} \frac{\partial}{\partial t} \left| \psi_n^0 \right\rangle \right) = E_n e^{i\phi_n} \left| \psi_n^0 \right\rangle$$

Pokrajšamo $\left| \psi_n^0 \right\rangle$ in na obeh straneh skalarno množimo s $\left\langle \psi_n^0 \right|$:

$$i\hbar \left(i \frac{\mathrm{d}\phi_n}{\mathrm{d}t} \left\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \right\rangle + \left\langle \psi_n^0 | \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^0 \right\rangle \right) = E_n \left\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \right\rangle$$

Ostane:

$$i\hbar \left(i \frac{\mathrm{d}\phi_n}{\mathrm{d}t} + \left\langle \psi_n^0 | \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^0 \right\rangle \right) = E_n$$

Nastavili bomo $\phi_n = \gamma_n + \theta_n$. Lastnosti teh funkcij bomo zahtevali pozneje.

$$i\hbar \left(i \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} + \left\langle \psi_n^0 | \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^0 \right\rangle \right) = E_n + \hbar \frac{\mathrm{d}\theta_n}{\mathrm{d}t}$$

Lahko nastavimo tak θ_n, da bo izraz na desni enak 0:

$$\frac{\mathrm{d}\theta_n}{\mathrm{d}t} = -\frac{E_n(t)}{\hbar}$$

$$\theta_n = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') \, \mathrm{d}t'$$

Zdaj moramo posikati še γ_n. Ker bomo računali odvod ψ_n^0, bomo tako kot pri klasični mehaniki uporabili koordinate, ki nam najbolj ustrezajo: q_i, torej komponente vektorja $\overrightarrow{Q}$.

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_n^0 = \sum_i \left(\frac{\partial \psi_n^0}{\partial q_i} \right) \dot{q}_i = \nabla_{\overrightarrow{Q}} \psi_n^0 \dot{\overrightarrow{Q}}$$

Od Schrödingerjeve enačbe nam je ostalo

$$\frac{\mathrm{d}\gamma_n}{\mathrm{d}t} = i \left\langle \psi_n^0 | \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^0 \right\rangle$$

Vstavimo odvod ψ_n^0 in integriramo:

$$\gamma_n(t) = \int_0^t i \left\langle \psi_n^0 | \nabla_{\overrightarrow{Q}} \psi_n^0 \right\rangle \dot{\overrightarrow{Q}}(t') \, \mathrm{d}t'$$

Če si zamislimo, da vektor $\overrightarrow{Q}$ prepotuje pot po faznem prostoru, lahko pišemo tudi:

$$\gamma_n(t) = \int_{\overrightarrow{Q}(0)}^{\overrightarrow{Q}(t)} i \left\langle \psi_n^0 | \nabla_{\overrightarrow{Q}} \psi_n^0 \right\rangle \mathrm{d}\overrightarrow{Q}$$

Oglejmo si končni rezultat ϕ_n:

$$\phi_n = -\frac{1}{\hbar}\int_0^t E_n(t')\,\mathrm{d}t' + \gamma_n(t) = \int_{\overrightarrow{Q}(0)}^{\overrightarrow{Q}(t)} i\left\langle \psi_n^0 | \nabla_{\overrightarrow{Q}} \psi_n^0 \right\rangle \mathrm{d}\overrightarrow{Q}$$

Prvemu členu (prej θ_n) pravimo dinamična faza, saj gre za integral po času. To smo v bistvu imeli že prej. Drugi člen (prej γ_n) je geometrijska faza, saj integriramo po poti v faznem prostoru.

Semiklasični približek. Imenovan tudi metoda WKB (Entzel-Kramers-Brillouin). Metoda je uporabna, ko obravnavamo težke delce, na primer ione. Začnemo z nastavkom

$$\psi = e^{iS(\overrightarrow{r},t)/\hbar}$$

Ko to vstavimo v Schrödingerjevo enačbo, dobimo:

$$-\frac{\partial S}{\partial t}\psi = \left(\frac{1}{2m}(\nabla S)^2 - i\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 S\right)\psi$$

Prvi člen, $-\frac{\partial S}{\partial t}\psi = \frac{1}{2m}(\nabla S)^2$, v klasični mehaniki velja za Hamilton-Jacobijevo enačbo, rešitev katere je časovni integral Lagrangeove funkcije. Ima lastnost $\nabla S = \overrightarrow{v}$. Ker imamo trudi drugi člen, problem rešujemo drugače. Pristop bo malo nenavaden: S razvijemo po potencah $\hbar$:

$$S = S_0 + \hbar S_1 + \hbar^2 S_2 + ...$$

$$\hbar^0: \quad -\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left((\nabla S_0)^2 + V(\overrightarrow{r},t)\right)$$

$$\hbar^1: \quad -\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left(2\nabla S_0 \cdot \nabla S_1 - i\nabla^2 S_0\right)$$

Z nadaljnjimi redi se ne bomo ukvarjali. Za primer si vzemimo stacionarno stanje v eni dimenziji:

$$\Psi(x,t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} e^{i\frac{S(t)}{\hbar}\hbar}$$

Velja:

$$-i\frac{Et}{\hbar} = i\frac{S_0}{\hbar}$$

$$\hbar^0: \quad E = \frac{1}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}S_0}{\mathrm{d}x}\right)^2 + V(x)$$

$$\frac{\mathrm{d}S_0}{\mathrm{d}x} = \pm\sqrt{(E - V(x))2m}$$

Koren je ravno enak gibalni količini v odvisnosti od kraja, se pravi:

$$S_0(x) = \pm\int_{x_0}^{x} p(x')\,\mathrm{d}x'$$

Se pravi v semiklasičnem prigližku dobimo velovno funkcijo:

$$\Psi_{WKB}(x,t) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{i\frac{Et}{\hbar}} e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x')\,\mathrm{d}x'}$$

Mimogrede:

$$\hbar^1: \quad 0 = \frac{1}{2m}\left(2\frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}S_0}{\mathrm{d}x} - i\frac{\mathrm{d}^2 S_0}{\mathrm{d}x}\right)$$

Vstavimo S_0 in dobimo

$$S_1(x) = i\ln\left(\frac{p(x)}{p(x_0)}\right)$$

Ta približek je dober, ko se potencial relativno počasi spreminja (npr. pri razpadu α), ali pa ko imamo opravka s težkimi ioni.