Zanima nas, kako se spremeni energija osnovnega stanja vodikovega atoma, če ga postavimo v električno polje $\vec{E}$, ki kaže v smeri osi $\hat{e}_z$. V polju je hamiltonian za atom oblike

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - eEz = H_0 + H'.$$

Za nezmoteni atom imamo 2 degenerirani stanji:

$$n = 1 \qquad l = 0 \qquad m_l = 0 \qquad m_s = \pm\frac{1}{2}$$

V prvem redu perturbacije dobimo 2x2 matriko

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix},$$

kjer sta izvendiagonalna elementa 0, saj je dodatni potencial H neodvisen od spina (to pomeni, da je spinski del valovne funkcije še vedno dober; ker pa zanj velja ortogonalnost, so integrali delta funkcije, ki dajo 0 za funkciji z različnim spinom). Isti argument velja za enakost obeh diagonalnih elementov, ki ju razpišemo v sfernih koordinatah;

$$\begin{array}{rcccl} A = \int & R_{10}^*(r)Y_{00}^*(\theta,\phi) & z & R_{10}(r)Y_{00}(\theta,\phi) & = \quad 0 \\ parnost: & 1 & -1 & 1 & = \ -1 \end{array}$$

Gornji integral je integral po lihi funkciji, saj ima parnost -1 - parnost lastnih funkcij nezmotenega sistema je $(-1)^l$, parnost z pa očitno -1[1]. Torej so vsi členi v prvem redu perturbacije enaki 0, kar pomeni, da gledamo drugi red.

Za drugi red perturbacije računamo energije stanj po formuli

$$E_q^{(2)} = \sum_{p\neq q} \frac{|\langle p|H'|q\rangle|^2}{E_q^{(0)} - E_p^{(0)}} \qquad E_n^{(0)} = \frac{E_0}{n^2}$$

$$E_1^{(2)} = \sum_{n>1,l,m} \frac{|\langle nlm|eEz|100\rangle|^2}{E_0\left(1-\frac{1}{n^2}\right)} \qquad E_0 = -13,6eV$$

Z enakim argumentom kot pri prvem redu smo se znebili spinskega dela (delta funkcija v integralu). Podobno ugotovimo tudi za $m = m_l$ (dokaz pri prejšnji vaji); vsa stanja, ki dajo neničeln integral, imajo $m = 0$. Ko upoštevamo še parnost (kot pri prvem redu), pa dobimo pogoj za lih l; $(-1)^l(-1)(-1)^0$ mora biti enako 1, da funkcija ni liha (in njen integral potemtakem ni 0). Torej

$$E_1^{(2)} = \sum_{n>1,l\text{lih}} \frac{|\langle nl0|eEz|100\rangle|^2}{E_0\left(1-\frac{1}{n^2}\right)}.$$

Za to vsoto sicer obstaja analitična rešitev, vendar bomo mi raje naredili le njeno oceno, kar je lažje, da pa še vedno dovolj dober rezultat. Hitro vidimo,

[1] Liha funkcija ima parnost -1, soda pa 1.

da seštevamo negativne člene - števec je pozitiven zaradi absolutne vrednosti, imenovalec pa je negativen, ker je E_0 negativen. Če torej vzamemo samo prvi člen vsote, dobimo zgornjo mejo (naprej prištevamo samo negativne vrednosti);

$$
\begin{aligned}
eE \int R_{21}^*(r) Y_{10}^*(\theta,\phi) z R_{10}(r) Y_{00}(\theta,\phi) &= \sqrt{\frac{2^{15}}{3^{10}}} eEr_B \\
(E_1^{(2)})_{\text{zgornja}} &= \underline{\underline{\frac{2^{17}e^2E^2r_B^2}{3^{11}E_0}}}
\end{aligned}
$$

Za oceno spodnje meje, pa najprej ugotovimo, da imenovalec v vsoti z naraščajočim n raste ($\frac{1}{n^2}$ pada proti 0, $(1-\frac{1}{n^2})$ pa raste proti 1). Ker člene delimo z vedno večjim številom, so le-ti po absolutni vrednosti vedno manjši. Če torej vse člene namesto z njihovim imenovalcem delimo z imenovalcem drugega člena (ki je v absolutnem manjši od ostalih), bomo dobili v absolutnem večje člene v vsoti, ki pa so negativno predznačeni in torej predstavljajo spodnjo mejo. Matematično:

$$
\begin{aligned}
E_1^{(2)} &= \sum_{n>1,l\text{lih}} \frac{|\langle nl0|eEz|100\rangle|^2}{E_0\left(1-\frac{1}{n^2}\right)} \geq \\
&\geq \sum_{n>1,l\text{lih}} \frac{|\langle nl0|eEz|100\rangle|^2}{E_0\left(1-\frac{1}{2^2}\right)} = \frac{4e^2E^2}{3E_0} \sum_{n>1,l\text{lih}} |\langle nl0|z|100\rangle|^2
\end{aligned}
$$

V tej vsoti pa nas nič ne moti če štejemo zraven tudi člene, ki so enaki 0, tj. člene s poljubnim l in m. Za spodnjo mejo dobimo:

$$
\begin{aligned}
(E_1^{(2)})_{\text{spodnja}} &= \frac{4e^2E^2}{3E_0} \sum_{n,l,m} |\langle nlm|z|100\rangle|^2 \\
&= \frac{4e^2E^2}{3E_0} \sum_{n,l,m} \langle nlm|z|100\rangle (\langle nlm|z|100\rangle)^* \\
&= \frac{4e^2E^2}{3E_0} \sum_{n,l,m} \langle nlm|z|100\rangle \langle z|100|nlm\rangle \\
&= \frac{4e^2E^2}{3E_0} \sum_{n,l,m} \langle nlm|z|100\rangle \langle 100|z^\dagger|nlm\rangle \\
&= \frac{4e^2E^2}{3E_0} \sum_{n,l,m} \langle nlm|z|100\rangle \langle 100|z|nlm\rangle \\
&= \frac{4e^2E^2}{3E_0} \sum_{n,l,m} \langle 100|z|nlm\rangle \langle nlm|z|100\rangle \\
&= \frac{4e^2E^2}{3E_0} \langle 100|z^2|100\rangle = \underline{\underline{\frac{(2eEr_B)^2}{3E_0}}}
\end{aligned}
$$