Teorija motenj (perturbacij). Od zadnjič: Perturbirano Hamiltonovo funkcijo zapišemo kot:

$$H = H_0 + H_1$$

Člen H_0 je neperturbiran Hamiltonian z razvojem po lastnih funkcijah

$$H_0 \left|n^0\right\rangle = E_n^{(0)} \left|n^0\right\rangle$$

H_1 zapišemo kot $\lambda\widehat{V}$ in pogledamo limito $\lambda \to 0$. Tako, kot pri majhnih nihanjih v klasični mehaniki. Naredimo še eno predpostavko, in sicer, da je motnja neodvisna od časa (temveč samo od kraja). Tedaj govorimo o Rayleigh-Schrödingerjevi perturbaciji. Iščemo lastne vrednosti $|n\rangle$. Razvijemo:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ...$$

Običajno ne vzamemo veliko členov, in sicer iz dveh razlogov. Prvič, ker nam olajša računanje. Drugič, ker je električno polje znotraj atoma veliko močnejše od perturbacij, ki jim lahko izpostavimo dotični atom.
Predpostavka:

$$\left\langle n^0|n\right\rangle = \left\langle n^0|n^0\right\rangle + \lambda \left\langle n^0|n^1\right\rangle + \lambda^2 \left\langle n^0|n^2\right\rangle + ...$$

Če zahtevamo, da je $\left\langle n^0|n\right\rangle \equiv 1$, dobimo zahtevo $\left\langle n^0|n^i\right\rangle = 0$ za $i \neq 0$. Zdaj si oglejmo $(H_0 + \lambda V)\left|n\right\rangle$:

$$(H_0 + \lambda V)\left(|n\rangle + \lambda\left|n^1\right\rangle + \lambda^2\left|n^2\right\rangle + ...\right)$$

$$\begin{aligned}
\lambda^0 &: \quad H_0\left|n^0\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^0\right\rangle \\
\lambda^1 &: \quad H_0\left|n^1\right\rangle + V\left|n^0\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^1\right\rangle + E_n(1)\left|n^0\right\rangle \\
\lambda^2 &: \quad H_1\left|n^2\right\rangle + V\left|n^1\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^2\right\rangle + E_n(1)\left|n^1\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^0\right\rangle \\
&\vdots \\
\lambda^j &: \quad H_0\left|n^j\right\rangle + V\left|n^{j-1}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^j\right\rangle + E_n^{(1)}\left|n^{j-1}\right\rangle + ... + E_n^{(j)}\left|n^0\right\rangle
\end{aligned}$$

Rešujemo sistem enačb. Vsako enačbo na obeh straneh skalarno množimo z $\left\langle n^0\right|$. Na primer za $lambda^1$:

$$\left\langle n^0\right| H_0\left|n^1\right\rangle + \left\langle n^0\right| V\left|n^1\right\rangle = E_n^{(0)}\left\langle n^0|n^1\right\rangle + E_n^{(1)}\left\langle n^0|n^0\right\rangle$$

Vemo, da tvorijo $|n\rangle$ ortonormirano bazo, torej je $\left\langle n^0|n^1\right\rangle = 0$ in $\left\langle n^0|n^0\right\rangle = 0$. Dobimo torej:

$$E_n^{(1)} = \left\langle n^0\right| V\left|n^0\right\rangle = V_{nn}$$

Zdaj namesto z $\left\langle n^0\right|$ obeh straneh pomnožimo z $\left\langle m^0\right|$, pri čemer $n \neq m$, obe pa sta lastni funkciji. Spomnimo se, da velja:

$$\sum_m \left|m^0\right\rangle\left\langle m^0\right| = I \quad \Rightarrow \quad \left|n^1\right\rangle = \sum_{m\neq n}\left|m^0\right\rangle\left\langle m^0|n^1\right\rangle$$

Sledi:

$$\left\langle m^0\right| H_0\left|n^1\right\rangle + \left\langle m^0\right| V\left|n^1\right\rangle \left(= E_n^{(0)}\left\langle m^0|n^1\right\rangle + V_{mn}\right) = E_n^{(0)}\left\langle m^0|n^1\right\rangle + E_n^{(1)}\left\langle m^0|n^0\right\rangle$$

Vemo, da je $\left\langle m^0|n^1\right\rangle = 0$, za $\left\langle m^0|n^1\right\rangle$ pa to ni nujno. Ko iz zgornje enačbe izpustimo ničelne člene:

$$V_{mn} = \left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left\langle m^0|n^1\right\rangle$$

Tako mora biti

$$\left|n^1\right\rangle = \sum_{m\neq n}\frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\left\langle m^0\right\rangle$$

To je super, ker smo iz lastne funkcije $\left|m^0\right\rangle$ in matričnega potenciala $[V]_{mn}$ dobili lastno funkcijo perturbiranega potenciala $\left|n^1\right\rangle$. Nadaljnje funkcije lahko računamo na enak način:

$$E_n^{(2)} = \langle n_0|\, V\sum_{m\neq n}\frac{V_{mn}}{E_n^{(1)} - E_m^{(1)}}\left|m^0\right\rangle = \sum_{m\neq n}\frac{\left\langle n^0\right| V\left|m_0\right\rangle\left\langle m^0\right| V\left|n_0\right\rangle}{E_n^{(1)} - E_m^{(1)}} = \sum_{m\neq n}\frac{|V_{mn|^2}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

in tako naprej. Vendar tega ne počnemo pogosto, saj smo predpostavili majhne odmike λ, torej nas visoki členi pogosto ne zanimajo. Izjemo dobimo, ko je $V(x) = -V(-x)$, torej ko je potencial liha funkcija; tedaj je namreč $V_{mn} = 0$ in potrebujemo drugi člen. Kadar predpostavimo $\lambda = 1$ (kar je sicer pogosto), predpostavimo majhne V.

Degeneriran spekter. Lahko se primeri, da ima več baznih funkcij isto energijo:

$$H_0 \left|n_\alpha^0\right\rangle = E_n^{(0)} \left|n_\alpha^0\right\rangle \quad \alpha = 1, \dots N$$

Tako je na primer, za $N = 2$:

$$|n\rangle = c_1 \left|n_1^0\right\rangle + c_2 \left|n_2^0\right\rangle + \lambda \left|n^1\right\rangle + \dots$$

Naredimo spet isto kot prej:

$$\begin{aligned}
\lambda^0 : \quad & H_0 \left|n_1^0\right\rangle = E_n^{(0)} \left|n_1^0\right\rangle \\
& H_0 \left|n_2^0\right\rangle = E_n^{(0)} \left|n_2^0\right\rangle \\
\lambda^1 : \quad & H_0 \left|n^1\right\rangle + c_1 V \left|n_1^0\right\rangle + c_2 V \left|n_2^0\right\rangle = E_n^{(0)} \left|n^1\right\rangle + E_n(1)(c_1 \left|n_1^0\right\rangle + c_2 \left|n_2^0\right\rangle)
\end{aligned}$$

Na obeh straneh izmenično množimo z $\left\langle n_1^0\right|$ in $\left\langle n_2^0\right|$. Dobimo podoben rezultat kot prej (po enakem postopku):

$$\begin{aligned}
V_{11} c_1 + V_{12} c_2 = E_n^{(1)} c_1 \\
V_{21} c_1 + V_{22} c_2 = E_n^{(1)} c_2
\end{aligned}$$

V matrični obliki:

$$\begin{bmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = E_n^{(1)} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$$

Tako lahko $c_1, c_2, E_{n,1}^{(1)}, E_{n,2}^{(1)}$ izrazimo tako, da diagonaliziramo matriko potenciala.