Primer: Imejmo dvonivojski sistem, ki ga opiše Hamiltonov operator $\widehat{H_0} = \delta\hat{S}_z$. Imamo pa tudi motnjo, ki je oblike $\widehat{H'} = \Omega\hat{S}_x$. Kakšna je energija sistema in valovne funkcije do prvega od nič različnega popravka?
Rešitvi nemotenega Hamiltonovega operatorja sta kar spinski valovni funkciji α in β, saj Hamiltonov operator komutira z operatorjem $\hat{S}_z$. Za energiji obeh stanj dobimo

$$\widehat{H_0}\alpha = \delta\hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\delta\hbar\alpha$$

$$\widehat{H_0}\beta = \delta\hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\delta\hbar\beta$$

${\psi_0}^0 = \beta$ je osnovno stanje z energijo ${E_0}^0 = -\frac{1}{2}\delta\hbar$, ${\psi_1}^0 = \alpha$ je vzbujeno stanje z energijo ${E_1}^0 = \frac{1}{2}\delta\hbar$. Popravki energij prvega reda dobimo po naslednji formuli

$$\mathrm{E_n}^1 = \langle \psi_n{}^0 | \hat{H}' | \psi_n{}^0 \rangle$$

Za popravek osnovnega nivoja imamo

$$\mathrm{E_0}^1 = \langle \beta | \hat{H}' | \beta \rangle$$

in za popravek vzbujenega stanja

$$\mathrm{E_1}^1 = \langle \alpha | \hat{H}' | \alpha \rangle$$

Da lahko izračunamo omenjena integrala, moramo izračunati $\widehat{H'}\alpha$ in $\widehat{H'}\beta$. To lahko naredimo s pomočjo matričnega zapisa operatorjev spina. V vektorski obliki lahko valovni funkciji zapišemo na naslednji način

$$\alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Matrike operatorjev spina pa

$$\hat{S}_x = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_y = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{i\hbar}{2} \\ \frac{i\hbar}{2} & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_z = \begin{bmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{bmatrix}, \quad \widehat{S^2} = \begin{bmatrix} \frac{3\hbar^2}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3\hbar^2}{4} \end{bmatrix}$$

Izračunajmo sedaj $\widehat{H'}\alpha$ in $\widehat{H'}\beta$

$$\widehat{H'}\alpha = \Omega\hat{S}_x\alpha = \Omega \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \Omega \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{\hbar}{2} \end{bmatrix} = \frac{\Omega\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{\Omega\hbar}{2}\beta$$

$$\widehat{H'}\beta = \Omega\hat{S}_x\beta = \Omega \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \Omega \begin{bmatrix} \frac{\hbar}{2} \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\Omega\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\Omega\hbar}{2}\alpha$$

in popravka prvega reda

$$\mathrm{E_0}^1 = \langle \beta | \hat{H}' | \beta \rangle = \left\langle \beta \middle| \frac{\Omega\hbar}{2}\alpha \right\rangle = \frac{\Omega\hbar}{2} \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

$$\mathrm{E}_1{}^1 = \langle\alpha|\hat{\mathrm{H}}'|\alpha\rangle = \left\langle\alpha\middle|\frac{\Omega\hbar}{2}\beta\right\rangle = \frac{\Omega\hbar}{2}\langle\alpha|\beta\rangle = 0$$

Oba popravka sta enaka 0. Upoštevali smo, da sta spinski funkciji ortogonalni ($\langle\alpha|\beta\rangle = 0$). Popravke drugega reda pa izračunamo po formuli

$$E_n{}^2 = \sum_{i\neq n} \frac{\left|\langle\psi_n{}^0|\hat{H}'|\psi_i{}^0\rangle\right|^2}{E_n{}^0 - E_i{}^0}$$

Vsota gre po vseh drugih stanjih. Ko računamo popravek drugega reda osnovnega stanja, gre vsota po vseh stanjih razen osnovnega stanja. V našem primeru imamo samo eno stanje, vzbujeno stanje. To pomeni, da imamo v vsoti le en člen

$$E_0{}^2 = \frac{\left|\langle\beta|\hat{H}'|\alpha\rangle\right|^2}{E_0{}^0 - E_1{}^0}$$

Pri računanju popravka drugega reda vzbujenega stanje imamo v vsoti le en člen za osnovno stanje

$$E_1{}^2 = \frac{\left|\langle\alpha|\hat{H}'|\beta\rangle\right|^2}{E_1{}^0 - E_0{}^0}$$

Izračunati moramo integrala $\langle\beta|\hat{H}'|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{H}'|\beta\rangle$, ki sta enaka, ker je Hamiltonov operator hermitski operator.

$$\langle\beta|\hat{H}'|\alpha\rangle = \left\langle\beta\middle|\frac{\Omega\hbar}{2}\beta\right\rangle = \frac{\Omega\hbar}{2}\langle\beta|\beta\rangle = \frac{\Omega\hbar}{2}$$

Za popravke drugega reda dobimo

$$E_0{}^2 = \frac{\left(\frac{\Omega\hbar}{2}\right)^2}{-\frac{1}{2}\delta\hbar - \frac{1}{2}\delta\hbar} = -\frac{\Omega^2\hbar}{4\delta}$$

$$E_1{}^2 = \frac{\left(\frac{\Omega\hbar}{2}\right)^2}{\frac{1}{2}\delta\hbar + \frac{1}{2}\delta\hbar} = \frac{\Omega^2\hbar}{4\delta}$$

Energiji sistema za obe stanji do vključno popravka drugega reda sta

$$E_0 = E_0{}^0 + E_0{}^1 + E_0{}^2 = -\frac{1}{2}\delta\hbar + 0 - \frac{\Omega^2\hbar}{4\delta} = -\frac{1}{2}\delta\hbar\left(1 + \frac{\Omega^2}{2\delta^2}\right)$$

$$E_1 = E_1{}^0 + E_1{}^1 + E_1{}^2 = \frac{1}{2}\delta\hbar + 0 + \frac{\Omega^2\hbar}{4\delta} = \frac{1}{2}\delta\hbar\left(1 + \frac{\Omega^2}{2\delta^2}\right)$$

Popravek prvega reda valovne funkcije je enak

$$\psi_n{}^1 = \sum_{i=0} c_{ni}{}^1\psi_i{}^0 = \sum_{i=0} \frac{\langle\psi_k{}^0|\hat{H}'|\psi_n{}^0\rangle}{E_n{}^0 - E_k{}^0}\psi_i{}^0$$

Po istem postopku kot pri popravku energije drugega reda, imamo za popravek valovne funkcije prvega reda

$$\psi_0{}^1 = \frac{\langle \psi_1{}^0 | \hat{H}' | \psi_0{}^0 \rangle}{E_0{}^0 - E_1{}^0} \psi_1{}^0 = \frac{\langle \alpha | \hat{H}' | \beta \rangle}{E_0{}^0 - E_1{}^0} \alpha = \frac{\frac{\Omega \hbar}{2}}{-\frac{1}{2}\delta\hbar - \frac{1}{2}\delta\hbar} \alpha = -\frac{\Omega}{2\delta} \alpha$$

$$\psi_1{}^1 = \frac{\langle \psi_0{}^0 | \hat{H}' | \psi_1{}^0 \rangle}{E_1{}^0 - E_0{}^0} \psi_0{}^0 = \frac{\langle \beta | \hat{H}' | \alpha \rangle}{E_1{}^0 - E_0{}^0} \beta = \frac{\frac{\Omega \hbar}{2}}{\frac{1}{2}\delta\hbar + \frac{1}{2}\delta\hbar} \beta = \frac{\Omega}{2\delta} \beta$$

in za valovne funkcije do vključno popravka prvega reda

$$\psi_0 = \psi_0{}^0 + \psi_0{}^1 = \beta - \frac{\Omega}{2\delta} \alpha$$

$$\psi_1 = \psi_1{}^0 + \psi_1{}^1 = \alpha + \frac{\Omega}{2\delta} \beta$$