Exercice 1 *Symétries*

On raisonne par l'absurde: on admet que l'opérateur H n'a aucun vecteur dégénéré et on veut conclure d'ici que $[A,B]=0$, contrairement à l'hypothèse initiale.
Soient $|\psi_i\rangle$ avec $i=1,\ldots,n$ les vecteurs propres non dégénérés (autrement dit $g_i=1$) de H qui engendrent son espace de Hilbert, tels que $H|\psi_i\rangle=\epsilon_i|\psi_i\rangle$.
De l'égalité $[H,A]=HA-AH=0$ appliquée aux fonctions propres $|\psi_i\rangle$, il s'ensuit que la fonction $A|\psi_i\rangle$ est également une fonction propre de H correspondant à la même valeur propre ϵ_i, car

$$(HA-AH)|\psi_i\rangle = HA|\psi_i\rangle - A\epsilon_i|\psi_i\rangle = 0 \qquad \forall i,$$
$$H(A|\psi_i\rangle) = \epsilon_i(A|\psi_i\rangle) \qquad \forall i.$$

Vu que la valeur propre ϵ_i n'est pas dégénérée par hypothèse, alors forcément $A|\psi_i\rangle$ et $|\psi\rangle$ sont le même vecteur à une phase près

$$A|\psi_i\rangle = a_i\,|\psi_i\rangle \qquad \forall i.$$

Le même raisonnement avec l'opérateur B nous dit que $B|\psi_i\rangle$ est une fonction propre de H aussi avec valeur propre ϵ_i et, en absence de dégénération pour ϵ_i, on a que

$$B|\psi_i\rangle = b_i\,|\psi_i\rangle \qquad \forall i.$$

Or si toutes les valeurs propres ϵ_i étaient non dégénérées, alors pour tous les états $|\psi_i\rangle$ avec $i=1,\ldots,n$ on aurait la relation

$$(AB-BA)|\psi_i\rangle = (a_i\,b_i - b_i\,a_i)|\psi_i\rangle = 0 \qquad \forall i.$$

Cette égalité valable pour toutes les fonctions propres $|\psi_i\rangle \neq 0$ ($i=1,\ldots,n$) formant le système complet signifie que $[A,B]=0$, ce qui contredit les conditions du problème.
Donc parmi les valeurs propres ϵ_i, il existe obligatoirement des valeurs propres dégénérées.

Exercice 2 *Parité*

Une fonction arbitraire $\psi(x)$ peut toujours être écrite comme

$$\psi(x) = \frac{\psi(x)+\psi(x)}{2} + \frac{\psi(-x)-\psi(-x)}{2} = \frac{\psi(x)+\psi(-x)}{2} + \frac{\psi(x)-\psi(-x)}{2}.$$

Maintenant on applique l'opérateur parité P tel que $P\,\psi(x)=\psi(-x)$ sur les deux parties du membre à droite et on deduce que cette décomposition correspond à la somme d'une fonction paire $\psi_+(x)$ et d'une impaire $\psi_-(x)$ par rapport à une transformation de parité P

$$P\left(\frac{\psi(x)+\psi(-x)}{2}\right) = \frac{\psi(-x)+\psi(x)}{2} \qquad \Rightarrow \qquad \psi_+(x) = \frac{\psi(x)+\psi(-x)}{2}$$

$$P\left(\frac{\psi(x)-\psi(-x)}{2}\right)=\frac{\psi(-x)-\psi(x)}{2} \qquad \Rightarrow \qquad \psi_-(x)=\frac{\psi(x)-\psi(-x)}{2}.$$

Jusqu'ici on a écrit la fonction $\psi(x)$ comme $\psi(x)=\psi_+(x)+\psi_-(x)$. Il nous reste à trouver la forme des projecteurs P_+ et P_- qui par définition projectent la partie paire et impaire de la fonction totale $\psi(x)$, c'est-à-dire que leur action est

$$P_+\,\psi(x)=\psi_+(x)=\frac{\psi(x)+\psi(-x)}{2}=\frac{\mathbb{1}+P}{2}\,\psi(x)$$

$$P_-\,\psi(x)=\psi_-(x)=\frac{\psi(x)-\psi(-x)}{2}=\frac{\mathbb{1}-P}{2}\,\psi(x).$$

On conclude que

$$P_+=\frac{\mathbb{1}+P}{2} \qquad P_-=\frac{\mathbb{1}-P}{2}$$

et on vérifie les propriétés $P_+ + P_- = \mathbb{1}$, $P_+^2=P_+$, $P_-^2=P_-$.

Exercice 3 *Linéarité et antilinéarité*

- *Def.* Opérateur linéaire L si $L\,(c\,|\psi\rangle + c'\,|\chi\rangle) = c\,L|\psi\rangle + c'\,L|\chi\rangle$
- *Def.* Opérateur adjoint $L^\dagger$ d'un opérateur linéaire L

$$\langle L\,\psi|\chi\rangle = \langle\psi|L^\dagger\,\chi\rangle \tag{1}$$

- *Def.* Opérateur antilinéaire A si $A\,(c\,|\psi\rangle + c'\,|\chi\rangle) = c^*\,A|\psi\rangle + c'^*\,A|\chi\rangle$
- *Def.* Opérateur adjoint $A^\dagger$ d'un opérateur antilinéaire A

$$\langle\psi|A\,\chi\rangle = \langle\chi|A^\dagger\,\psi\rangle \tag{2}$$

- *Th.* Si un opérateur A est antilinéaire, alors $A^\dagger$ est antilinéaire aussi.
  Dém. Si on montre que $\langle\chi|A^\dagger\,\beta\,\psi\rangle = \beta^*\langle\chi|A^\dagger\,\psi\rangle\ \forall|\psi\rangle,|\chi\rangle$, alors $A^\dagger$ est antilinéaire. On a d'abord pour l'éq.(2) et les propriétés du produit scalaire

$$\langle\chi|A^\dagger\,\beta\,\psi\rangle = \langle\beta\,\psi|A\,\chi\rangle = \beta^*\langle\psi|A\,\chi\rangle \qquad \forall|\psi\rangle,|\chi\rangle.$$

  Vu que A est antilinéaire par hypothèse

$$\beta^*\langle\psi|A\,\chi\rangle = \beta^*\langle\chi|A^\dagger\psi\rangle \qquad \forall|\psi\rangle,|\chi\rangle,$$

  on obtient la thèse.

- *Th.* Si un opérateur A est antilinéaire, alors $(A^\dagger)^\dagger = A$.
  Dém. En appliquant de nouveau l'opération de conjugation complexe sur l'éq.(2)

$$\langle\psi|A\,\chi\rangle = \langle\chi|A^\dagger\,\psi\rangle = \langle\psi|(A^\dagger)^\dagger\,\chi\rangle \qquad \forall|\psi\rangle,|\chi\rangle$$

  et donc $(A^\dagger)^\dagger = A$.

On se demande si le produit $A^\dagger A$ est hermitien. On sait que le produit de deux opérateurs antilinéaires est un opérateur linéaire $L = A^\dagger A$ et donc d'après éq.(1)

$$\langle (A^\dagger A)\,\psi|\chi\rangle = \langle\psi|(A^\dagger A)^\dagger\chi\rangle \qquad \forall|\psi\rangle, |\chi\rangle.$$

En appliquant d'abord l'éq.(2) et puis son complexe conjugué sur $\langle\psi|A^\dagger\,(A\chi)\,\rangle$ on a

$$\langle\psi|A^\dagger\,(A\chi)\,\rangle = \langle A\,\chi|A\,\psi\rangle = \langle A^\dagger A\psi|\chi\rangle \qquad \forall|\psi\rangle, |\chi\rangle$$

et le résultat $(A^\dagger A)^\dagger = A^\dagger A$. L'opérateur $A^\dagger A$ est donc hermitien.

Exercice 4 *Symétrie continue*

Pour montrer les relations suivantes,

$$e^{iL_x\theta}p_z e^{-iL_x\theta} = p_z\cos\theta + p_y\sin\theta$$

et

$$e^{iL_x\theta}L_z e^{-iL_x\theta} = L_z\cos\theta + L_y\sin\theta$$

on pouvait procéder de plusieurs façons.

Tout d'abord, on peut remarquer que l'on applique l'opérateur rotation d'un angle θ autour de l'axe x à p_z (resp. L_z). On peut se convaincre aisément que le résultat est correct en dessinant le système de coordonées (x, y, z), en plaçant p_z en direction de z, et en regardant l'action de cette rotation.

Détaillons maintenant les deux possibilités de preuve:

- Notons $f = e^{iL_x\theta}p_z e^{-iL_x\theta}$, et calculons

  $$\frac{df}{d\theta} = ie^{iL_x\theta}[L_x, p_z]e^{-iL_x\theta}$$

  Or, $[L_x, p_z] = -ip_y$. Si on calcule de plus

  $$\frac{d^2 f}{d\theta^2} = ie^{iL_x\theta}[L_x, p_y]e^{-iL_x\theta} = -f$$

  La solution de cette équation différentielle est très simple, $f = A\cos\theta + B\sin\theta$, et le calcul des conditions initiales nous donne immédiatement la solution: $f = p_z\cos\theta + p_y\sin\theta$.

  La preuve est identique pour L_z car la valeur du commutateur est identique.

- On utilise l'égalité matricielle suivante:

  $$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2!}[A, [A, B]] + \cdots$$

  Le développement des commutateurs nous donnera alternativement p_z et p_y (resp. L_z et L_y), ainsi qu'un signe moins venant du produit des i. On retrouve donc bien le développement en série des cosinus et sinus.

  $$\begin{aligned} f &= p_z + \theta p_y - \frac{1}{2!}\theta^2 p_z - \frac{1}{3!}\theta^3 p_y \cdots \\ &= p_z\cos\theta + p_y\sin\theta \end{aligned}$$

  Cette preuve est aussi valable pour L_z, pour la même raison que précédement: les commutateurs sont égaux.

Exercice 5 *Oscillateur harmonique perturbé*

1. On considère l'hamiltonien de l'oscillateur anharmonique $H = H_0 + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda x^4$. L'opérateur Hamiltonien non perturbé peut être écrit comme $H_0 = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)$.
   L'état fondamental est le vide de particules noté $|0\rangle$ et le premier état excité est l'état à une particule $|1\rangle$.

   Comme $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$,

   $$V = \lambda\left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)\right)^4 = \frac{\lambda\hbar^2}{4m^2\omega^2}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4$$

   La correction de l'énergie du fondamental au premier ordre en λ est

   $$\Delta E_0^{(1)} = \langle 0|\hat{H}_I|0\rangle.$$

   Il faut développer les termes de $(\hat{a}_x + \hat{a}^\dagger)^4$ et conserver seulement ceux qui donnent un résultat non nul (à cet effet, on rappelle que l'action de $\hat{a}$ sur $|0\rangle$ donne zéro, et qu'il faut le même nombre de $\hat{a}$ que de $\hat{a}^\dagger$ dans une expression pour le sandwich ne soit pas nul). Il n'y en a en fait pas beaucoup :

   $$\Delta E_0^{(1)} = \frac{\lambda\hbar^2}{4m^2\omega^2}\langle 0|\hat{a}_x\hat{a}_x\hat{a}_x^\dagger\hat{a}_x^\dagger + \hat{a}_x\hat{a}_x^\dagger\hat{a}_x\hat{a}_x^\dagger|0\rangle.$$

   En utilisant les formules

   $$\left\{\begin{array}{r}\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle\\ \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle,\end{array}\right. , \tag{3}$$

   on obtient

   $$\Delta E_0^{(1)} = \frac{\lambda\hbar^2}{4m^2\omega^2}(2+1)\langle 0|0\rangle = \frac{3\lambda\hbar^2}{4m^2\omega^2}.$$

2. On souhaite maintenant déterminer la correction au premier ordre en λ à la fonction d'onde du fondamental. Le nouvel état, $|\Psi_0\rangle = |0\rangle + |\Psi_0^{(1)}\rangle + \cdots$ Puisqu'aucun des états n'est dégénéré, la théorie des perturbations nous dit

   $$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq 0}\frac{\langle k|V|0\rangle}{E_0 - E_k}|k\rangle \tag{4}$$

   A priori, il nous faut donc calculer une infinité de termes pour trouver la correction totale à la fonction propre du fondamental. Heureusement, ce n'est pas le cas, il n'y a que deux termes non nul. Pour s'en convaincre, détaillons le calcul de $(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4$ et calculons tous les termes de $(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2$.

   $$(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 = \hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} \tag{5}$$

Comme on peut le constater, l'application de cet opérateur soit fait monter de deux unités ($(\hat{a}^\dagger)^2$), soit fait descendre de deux unités ($\hat{a}^2$), soit conserve le nombre de quanta. En partant de $|0\rangle$, et en appliquant deux fois cet opérateur, on ne peut donc avoir que des termes en $|0\rangle, |2\rangle, |4\rangle$ et rien d'autre. Le calcul se simplifie donc en

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{k=2,4} \frac{\langle k|V|0\rangle}{E_0 - E_k}|k\rangle \tag{6}$$

Calculons d'abord $\langle 2|V|0\rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle 2|V|0\rangle &= \frac{\lambda\hbar^2}{4m^2\omega^2}\langle 2|(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^2(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^2|0\rangle & (7)\\
&= \frac{\lambda\hbar^2}{4m^2\omega^2}\left(\sqrt{2}\langle 2|(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^2|2\rangle + \langle 2|(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^2|0\rangle\right) & (8)\\
&= \frac{6\sqrt{2}\lambda\hbar^2}{4m^2\omega^2} & (9)
\end{aligned}$$

Un même raisonnement nous mène à

$$\langle 4|V|0\rangle = \frac{2\sqrt{6}\lambda\hbar^2}{4m^2\omega^2}$$

On en déduit l'expression finale:

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = -\lambda\frac{3\sqrt{2}\hbar}{4m^2\omega^3}|2\rangle - \lambda\frac{\sqrt{6}\hbar}{8m^2\omega^3}|4\rangle \tag{10}$$

3. On essaye de retrouver le résultat de la question 1 par la méthode variationnelle. On considère la fonction test $\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2}$. Ce choix n'est bien sûr pas anodin: on reconnait la forme de la fonction propre de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique (à la normalisation près). L'énergie du système dans cet état, $E_\alpha = \frac{\langle\psi_\alpha|H|\psi_\alpha\rangle}{\langle\psi_\alpha|\psi_\alpha\rangle}$, et la méthode variationnelle nous dit que $E_\alpha \geq E_0$.
   Commençons par la norme,

$$\langle\psi_\alpha|\psi_\alpha\rangle = \int_{\mathbb{R}} e^{-2\alpha x^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \tag{11}$$

Si on dérive cette expression par rapport à α une fois, puis deux fois, on trouve les deux intégrales suivantes qui nous seront utiles par la suite:

$$\begin{aligned}
\int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-2\alpha x^2}dx &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^3}} & (12)\\
\int_{\mathbb{R}} x^4 e^{-2\alpha x^2}dx &= \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^5}} & (13)
\end{aligned}$$

Le numérateur dans l'expression de l'énergie s'écrit:

$$\langle\psi_\alpha|H|\psi_\alpha\rangle = \int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2}\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda x^4\right)e^{-\alpha x^2}dx \tag{14}$$

On décompose l'intégrale ci-dessus dans ses trois termes de la somme, que l'on nomme A, B et C. Commençons par A, en se rappelant que $p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

$$A = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}e^{-\alpha x^2}dx = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(-2\alpha x e^{-\alpha x^2}\right)dx \tag{15}$$

$$= \frac{\hbar^2\alpha}{m}\int_{\mathbb{R}} e^{-2\alpha x^2}dx - \frac{2\alpha^2\hbar^2}{m}\int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-2\alpha x^2}dx \tag{16}$$

En utilisant (12), on trouve finalement que

$$A = \frac{1}{2m}\sqrt{\frac{\pi\alpha}{2}} \tag{17}$$

B et C sont plus simple à calculer et donnent directement

$$B = \frac{m\omega^2}{4}\sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^3}} \tag{18}$$

$$C = \lambda\frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^5}} \tag{19}$$

En mettant tout ensemble, on trouve donc

$$E_\alpha = \frac{\hbar^2\alpha}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha} + \lambda\frac{3}{16\alpha^2} \tag{20}$$

Le minimum de cette fonction est atteint lorsque $\frac{dE_\alpha}{d\alpha} = 0$, ce qui donne:

$$\alpha^3 - \frac{m^2\omega^2}{4\hbar^2}\alpha - \lambda\frac{3}{4}\frac{m}{\hbar^2} = 0, \tag{21}$$

puisque α doit être différent de 0.

Cette équation est malheureusement difficile à résoudre. La résolution par les méthodes usuelles n'apporte pas beaucoup de lumière sur le problème. On peut en revanche se contenter de résoudre une approximation de (21), en supposant λ suffisament petit. On trouve alors immédiatement que, comme on s'y attend, $\alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$. Si on injecte cette solution dans (20), on trouve exactement l'énergie trouvé dans la question 1:

$$E_\alpha|_{\alpha_0} = \hbar\omega\frac{1}{2} + \lambda\frac{3}{4}\frac{\hbar^2}{m^2\omega^2}$$

Ce résultat n'est pas surprenant si on considère le calcul auquel il correspond: la valeur moyenne de l'hamiltonien perturbé sur l'état fondamental.

Exercice 6 *Effet Stark - Théorie des perturbations dégénérées*

Le champ électrique étant constant, $\mathbf{E} = \mathcal{E}\,\hat{r}$, on peut choisir d'aligner le verseur r̂ sur l'axe z et écrire en coordonnées sphériques $V = e\,\mathbf{E}\cdot\mathbf{r} = e\,\mathcal{E}z = e\,\mathcal{E}\,r\cos\theta$ (effet Stark). On néglige le spin de l'électron et donc l'Hamiltonien du système est donné par

$$H = H_0 + V = \frac{p^2}{2\,m} - \frac{e^2}{r} + e\,\mathcal{E}\,r\cos\theta.$$

On veut étudier la correction aux niveaux d'énergie $n = 1$ (état fondamental) et $n = 2$ (premier niveau excité) due au champ électrique $\mathcal{E}$. On connaît les fonctions propres ψ_{nlm} de H_0 et on peut les utiliser comme base orthonormée en les numérotant de la façon suivante

$$\psi_{100} = \psi_1, \qquad \psi_{200} = \psi_2, \qquad \psi_{210} = \psi_3, \qquad \psi_{211} = \psi_4, \qquad \psi_{21,-1} = \psi_5, \tag{22}$$

avec $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$ et

$$R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}\,e^{-r/a_0}, \qquad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \qquad Y_{1,\pm1} = \pm\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,e^{\pm i\varphi},$$
$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\,a_0^3}}\,e^{-r/(2\,a_0)}\left[1 - \frac{r}{2\,a_0}\right], \qquad R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24\,a_0^5}}\,r\,e^{-r/(2\,a_0)}. \tag{23}$$

Pour $n = 1$ on a que la correction au premier ordre en $\mathcal{E}$ est donnée par $\Delta E_1^{(1)} = \langle\psi_1|V|\psi_1\rangle$, vu que le niveau $n = 1$ n'est pas dégénéré.
On observe que $\Delta E_1^{(1)} = 0$ par parité, parce que la perturbation $V = e\,\mathcal{E}\,r\cos\theta$ est un opérateur impair sous parité et donc ne peut pas connecter des états avec la même parité. En particulier on aura $\langle\psi_i|V|\psi_i\rangle = 0\ \forall i$.
On se souviendra qu'une transformation de parité est définie en coordonnées cartésiennes comme $(x,y,z) \to (-x,-y,-z)$ *et s'écrit en coordonnées spheriques comme* $(r,\theta,\varphi) \to (r,\pi-\theta,\pi+\varphi)$.

L'état $n = 2$ est 4 fois dégénéré, puisque le degré de dégénérescence est donné par $g = n^2$, et donc on utilise la théorie des perturbations dégénérée pour calculer les différentes valeurs de $\Delta E_{2\alpha}^{(1)}$, où le nouvel indice $\alpha = 2,\ldots,5$ se réfère aux differents états dégénérés.
On sait que pour $g = 4$, les énergies $\Delta E_{2\alpha}^{(1)}$ sont les valeurs propres de la matrice 4×4 $M_{ij} = \langle\psi_i|V|\psi_j\rangle$ avec $i,j = 2,\ldots,5$. On calcule maintenant l'effet de la perturbation sur les fonctions propres de H_0 dans l'éq.(22).
La matrice est hermitienne, on peut se limiter au calcul des éléments de la matrice triangulaire supérieure. Un raisonnement sur la parité nous a permis de dire déjà que V n'a pas d'éléments diagonaux sur la base $\{\psi_2,\ldots,\psi_5\}$, autrement dit $\langle\psi_i|V|\psi_i\rangle = 0$ pour $i = 2,\ldots,5$. De plus, compte tenu de la parité des fonctions ψ_{nlm} liée à la parité des harmoniques spheriques comme $\Pi\,\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = \Pi\,Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^l\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$, on remarque que tous les 3 états avec $l = 1$ sont impaires et donc

$$\langle\psi_3|V|\psi_4\rangle = \langle\psi_3|V|\psi_5\rangle = \langle\psi_4|V|\psi_5\rangle = 0$$

$$M_{ij} \equiv \langle\psi_i|V|\psi_i\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 \\ & & & 0 \end{pmatrix}. \tag{24}$$

Les trois éléments de la première ligne sont encore à calculer. Avec différentes considérations sur la symétrie du système par rapport à rotations d'un angle φ autour de l'axe z on peut dire que $\langle\psi_2|V|\psi_4\rangle = \langle\psi_2|V|\psi_5\rangle = 0$

$$M_{ij} \equiv \langle\psi_i|V|\psi_i\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \cdot & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 \\ & & & 0 \end{pmatrix}. \tag{25}$$

De manière intuitive on peut dire que la perturbation est proportionnelle à l'opérateur z, elle ne dépend pas de φ et donc laisse la valeur de m invariante en agissant sur ψ_{nlm}. On aura des transitions parmi les états ψ_i et des éléments de M_{ij} non nuls seulement si la règle de sélection $\Delta m = 0$ est valide.
De manière plus formale on peut voir cette règle de sélection comme une conséquence du théorème de Wigner-Eckart. Montrons que seulement $\langle\psi_2|V|\psi_3\rangle = \langle\psi_{200}|V|\psi_{211}\rangle \neq 0$. La perturbation $V = e\,\mathcal{E}\,r\cos\theta$ est proportionnelle à $Y_{10}(\theta)$. La partie angulaire de l'intégral qui entre dans un élément de matrice de la forme $\langle\psi_{200}|V|\psi_{21m}\rangle$ est

$$\int Y_{00}(\theta,\varphi)\,Y_{10}(\theta,\varphi)\,Y_{1m}(\theta,\varphi).$$

Puisque $Y_{00}(\theta,\varphi)$ est constante, cet intégral est proportionnel au produit scalaire de $Y_{10}(\theta,\varphi)$ avec $Y_{1m}(\theta,\varphi)$, qui est non-nul seulement si $m = 0$.
On calcule

$$\begin{aligned} \langle\psi_2|V|\psi_3\rangle \quad = \quad & \int_0^\infty dr\,r^2 \int_0^\pi d\theta\sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{\sqrt{2\,a_0^3}}\,e^{-r/(2\,a_0)}\left[1-\frac{r}{2\,a_0}\right]\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\cdot e\,\mathcal{E}\,r\cos\theta \\ & \frac{1}{\sqrt{24\,a_0^5}}\,r\,e^{-r/(2\,a_0)}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \end{aligned} \tag{26}$$

avec

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta\sin\theta\,\cos^2\theta = \frac{4\pi}{3} \qquad\qquad \int_0^\infty dr\,r^4\,e^{-r/a_0}\left[1-\frac{r}{2\,a_0}\right] = -36a_0^5,$$

on obtient

$$\langle\psi_2|V|\psi_3\rangle = \langle\psi_3|V|\psi_2\rangle = -3\,e\,\mathcal{E}\,a_0$$

et finalement

$$M_{ij} \equiv \langle\psi_i|V|\psi_i\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -3\,e\,\mathcal{E}\,a_0 & 0 & 0 \\ -3\,e\,\mathcal{E}\,a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{27}$$

Cette matrice a deux valeurs propres nulles, donc la correction de l'énergie pour 2 parmi les 4 états de $n = 2$ est nulle

$$\Delta E_{2,4}^{(1)} = \Delta E_{2,5}^{(1)} = 0,$$

et cela implique que les états correspondant ψ_4 et ψ_5 sont évidemment des états propres de $H = H_0 + V$. En ce cas donc le niveau $n = 2$ reste deux fois dégénéré.
En diagonalisant la matrice 2×2 en haut on trouve

$$\Delta E^{(1)}_{2,2} = -\Delta E^{(1)}_{2,3} = 3\, e\, \mathcal{E}\, a_0$$

et les états propres de H seront combinaisons linéaires des états ψ_2 et ψ_3. La correspondance entre les corrections au premier ordre de l'énergie pour le niveau $n = 2$ et les fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé est donnée par

$$\begin{aligned}
\Delta E^{(1)}_{2,2} = 3\, e\, \mathcal{E}\, a_0 \qquad &\leftrightarrow \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_2\rangle - |\psi_3\rangle) \\
\Delta E^{(1)}_{2,3} = -3\, e\, \mathcal{E}\, a_0 \qquad &\leftrightarrow \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_2\rangle + |\psi_3\rangle) \\
\Delta E^{(1)}_{2,4} = 0 \qquad &\leftrightarrow \qquad |\psi_4\rangle \\
\Delta E^{(1)}_{2,5} = 0 \qquad &\leftrightarrow \qquad |\psi_5\rangle.
\end{aligned}$$

La dégénérescence du niveau $n = 2$ est seulement partiellement levée par le champ électric, 2 niveaux restent à la même energie, pendant que les autres vont un en bas et l'autre en haut par rapport à l'énergie initiale. L'effet de la perturbation est linéaire en $\mathcal{E}$ et s'appelle *effet Stark linéaire*.