1 - Théorie des perturbations non dégénérées

$H = H^{(0)} + \lambda W$

$H^{(0)}$ est le hamiltonien non perturbé et connu

connu = on connait ses valeurs propres non dégénérées $E_n^{(0)}$

et ses vecteurs propres associés aux $E_n^{(0)}$ $|\psi_n^{(0)}\rangle$

Tous ces vecteurs propres sont orthonormés (on peut tjs trouver une base de v.p. orthonormée pour un H hermitien). $\Rightarrow \langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{nm}$

$H^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$ système non perturbé ordre 0

On considère un état non dégénéré $E_n^{(0)}$ (les autres pour $m \neq n$ peuvent l'être)

Nous nous intéressons aux changements induits par λW sur les énergies et les états propres

On cherche donc à résoudre

$$H(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle$$

$|\psi_n(\lambda)\rangle$ est ce que l'état $|\psi_n^{(0)}\rangle$ devient quand $\lambda \neq 0$

$E_n(\lambda)$ l'énergie $E_n^{(0)}$

$$|\psi_n(\lambda=0)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle$$
$$E_n(\lambda=0) = E_n^{(0)}$$

On doit maintenant faire une hypothèse très importante: qu'il est possible de faire un dev en série de $|\psi_n\rangle$ et E_n (OK si ça converge)

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda \underbrace{E_n^{(1)}}_{\text{correction au 1er ordre}} + \lambda^2 \underbrace{E_n^{(2)}}_{\text{correction au 2e ordre}} + \dots$$

Notre hypothèse est qu'il y a une solution sous forme de développement en série comme ci-dessus

Les inconnues sont $|\psi_n^{(1)}\rangle$, $|\psi_n^{(2)}\rangle$ etc

$E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$ ...

Ces inconnues sont indépendantes de λ, la dépendance en λ est dans les puissances de λ

Il faut donc résoudre $H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle$ avec les expressions de $|\psi_n(\lambda)\rangle$ et $E_n(\lambda)$ ci dessus.

correction à l'ordre 1 : terme en λ

2 λ^2

etc

L'exposant donne l'ordre de la correction dans notre notation.

On commence par la correction au 1er ordre

1-1 Correction à l'énergie au 1er ordre

L'équation à résoudre est

$$\left(H^{(0)} + \lambda W - E_n(\lambda)\right)|\psi_n(\lambda)\rangle = 0$$

on injecte les expressions de $E_n(\lambda)$ et $|\psi_n(\lambda)\rangle$ et on regroupe les termes sans λ, les termes en λ, les termes en λ^2, etc.

$$\left[\left(H^{(0)} - E_n^{(0)}\right) - \lambda\left(E_n^{(1)} - W\right) - \lambda^2\left(E_n^{(2)} - \dots - \lambda^q E_n^{(q)} - \dots\right)\right]$$

$$\left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots + \lambda^q|\psi_n^{(q)}\rangle + \dots\right] = 0$$

λ est un paramètre et le membre de gauche de l'eq est un polynôme en λ, qui doit être nul pour toutes les valeurs de λ (l'eq de Schrödinger doit être vérifiée $\forall \lambda$)
$\Rightarrow$ tous les coefficients doivent être nuls. On regarde ces coefficients

ordre 0 : $(H^{(0)} - E_n^{(0)}) \,|\psi_n^{(0)}\rangle = 0$

on a déjà vu cette equation qui dit que $|\psi_n^{(0)}\rangle$ est un état propre du Hamiltonien d'origine

ordre 1 : $(H^{(0)} - E_n^{(0)}) \,|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - W)\,|\psi_n^{(0)}\rangle$

ordre q : $(H^{(0)} - E_n^{(0)}) \,|\psi_n^{(q)}\rangle = (E_n^{(1)} - W)\,|\psi_n^{(q-1)}\rangle + E_n^{(2)}\,|\psi_n^{(q-2)}\rangle$

$$+ \dots + E_n^{(q)}\,|\psi_n^{(0)}\rangle$$

Il est aisé de résoudre ces équations

- à l'ordre 0, l'équation est vérifiée
- à l'ordre 1, on a 2 inconnues : $|\psi_n^{(1)}\rangle$ la correction au vecteur d'état et $E_n^{(1)}$ la correction à l'énergie
- on peut résoudre à l'ordre q lorsqu'on a résolu à l'ordre $(q-1)$
- en général on s'arrête à l'ordre 1 voire 2

Par l'ordre 1 : $(H^{(0)} - E_n^{(0)})\,|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - W)\,|\psi_n^{0}\rangle$

en multipliant par $\langle\psi_n^{(0)}|$ (ie par $\psi_n^{(0)*}$ et en intégrant sur les variables)

$$\langle\psi_n^{(0)}|\, H^{(0)} - E_n^{(0)}\,|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|\, E_n^{(1)} - W\,|\psi_n^{(0)}\rangle$$

Par le membre de gauche

$$\langle\psi_n^{(0)}|\, H^{(0)} - E_n^{(0)}\,|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|\, H^{(0)}\,|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$$= E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$$= 0$$

(on utilise le fait que $H^{(0)}$ est hermitique)

L'équation s'écrit

$$0 = \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} - W | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$= E_n^{(1)} - \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle \quad \text{car} \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle}$$

La correction de l'énergie au 1er ordre est l'espérance quantique (la valeur moyenne) de la perturbation dans l'état non perturbé. Ce résultat est fondamental

Par savoir ce qui arrive à l'énergie au 1er ordre, on n'a pas besoin de savoir ce qui arrive à l'état. On a juste besoin de connaître la perturbation et l'état d'origine.

1-2 Correction à la fonction d'onde au 1er ordre

Reprenons l'eq par l'ordre 1

$$(H_n^{(0)} - E_n^{(0)}) | \psi_n^{(1)} \rangle = (E_n^{(1)} - W) | \psi_n^{(0)} \rangle \quad [1]$$

equation vectorielle → doit être vérifiée par chaque composante. Nous avons déjà projeté cette équation sur $\langle \psi_n^{(0)} |$, nous pouvons maintenant la projeter sur tous les autres vecteurs de base $\langle \psi_k^{(0)} |$ avec $k \neq n$

Montrons d'abord que $| \psi_n^{(1)} \rangle$ peut toujours être choisi orthogonal à $| \psi_n^{(0)} \rangle$. En effet, si $| \psi_n^{(1)} \rangle$ est solution de [1], $| \psi_n^{(1)} \rangle + \alpha | \psi_n^{(0)} \rangle$ est aussi solution de [1]. Donc si $| \psi_n^{(1)} \rangle$ a une composante suivant $| \psi_n^{(0)} \rangle$, on peut toujours choisir α par annuler cette composante. Par la suite, nous supposerons $\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$

On peut aussi faire pareil pour tous les $\psi_n^{(2)}$, $\psi_n^{(3)}$, etc. Cela vient du fait que le membre de gauche de l'équation s'annule par $| \psi_n^{(0)} \rangle$, et si $| \psi_n^{(k)} \rangle$ est solution de l'équation correspondante alors $| \psi_n^{(k)} \rangle + \alpha' | \psi_n^{(0)} \rangle$ aussi.

Projection sur les $\langle \psi_k^{(0)} |$ avec $k \neq n$

$$\langle \psi_k^{(0)} | H^{(0)} - E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_k^{(0)} | E_n^{(1)} - W | \psi_n^{(0)} \rangle \qquad k \neq n$$

$$\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = - \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle}_{W_{kn}} \quad \text{car } \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \ \forall k \neq n$$

W_{kn} élément de matrice

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = - \frac{W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad k \neq n$$

→ cette formule ne fonctionne pas si l'état d'énergie $E_n^{(0)}$ est dégénéré. Par contre les $E_k^{(0)}$ peuvent être dégénérés.

Correction au vecteur d'onde

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_k |\psi_k^{(0)}\rangle \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$$

$$= \sum_{k \neq n} |\psi_k^{(0)}\rangle \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad \text{car} \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = - \sum_{k \neq n} |\psi_k^{(0)}\rangle \frac{W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

La correction à l'état $|\psi_n\rangle$ a une contribution de chacun des autres états. Les éléments de matrice entre l'état n et tous les états k calculés avec les vecteurs propres $|\psi_k^{(0)}\rangle$ interviennent.

1 – 3 Correction à l'énergie au second ordre

Généralisation des 1-1 : projection de l'eq à l'ordre q (cf p 5) sur l'état $\langle \psi_n^{(0)}|$

Le membre de gauche $= 0$ car $H^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$

$$0 = \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} - W | \psi_n^{(q-1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(q-2)} \rangle + \dots$$

$$= - \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(q-1)} \rangle + E_n^{(q)}$$

car $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(q-1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(q-2)} \rangle = \dots = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$

le seul terme qui reste est le terme en $\langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(q)} | \psi_n^{(0)} \rangle$

La correction à l'ordre q:

$$E_n^{(q)} = \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(q-1)} \rangle$$

On connait l'énergie à l'ordre q si on connait l'état q-1

On retrouve bien la formule précédente par $q=1$

À l'ordre $q=2$: $E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(1)} \rangle$

en explicitant:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(1)} \rangle$$

$$= -\sum_{k \neq n} \frac{\overbrace{\langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_k^{(0)} \rangle}^{W_{nk}} W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$W_{nk}^* = W_{kn}$ (W hermitique)

$$E_n^{(2)} = -\sum_{k \neq n} \frac{|W_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

En général, on s'arrête à l'ordre 2 max pour les énergies et l'ordre 1 par le vecteur d'onde.

NB: la théorie des perturbations stationnaires donne en général de très bons résultats par les énergies, c'est plus mitigé par les vecteurs d'onde

1-4 Remarques sur la validité de la th. des perturb.

Resultats jusqu'à présent

- vecteur d'état $|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle - \lambda \sum_{k \neq n} \frac{W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle + \theta(\lambda^2)$
- énergie $E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|W_{kn}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} + \theta(\lambda^3)$

* Par l'état fondamental E_0, on <u>surestime</u> l'énergie avec les deux premiers termes $E_0^{(0)} + \lambda W_{00} \quad \forall \lambda$

en effet par l'état fondamental le terme en λ^2 est tjrs <0 et tend à diminuer la correction.

$$E_0^{(0)} + \lambda W_{00} = \langle \psi_0^{(0)} | H^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_0^{(0)} | W | \psi_0^{(0)} \rangle$$

$$= \langle \psi_0^{(0)} | H^{(0)} + \lambda W | \psi_0^{(0)} \rangle$$

$$= \langle \psi_0^{(0)} | H(\lambda) | \psi_0^{(0)} \rangle$$

$\Rightarrow$ Lien avec le principe variationnel (cf plus tard) : si on évalue la valeur moyenne d'un hamiltonien dans un état arbitraire, on obtient une énergie supérieure à celle de l'état fondamental.
Ici on a la valeur moyenne de $H(\lambda)$ sur un état $|\psi_0^{(0)}\rangle$ qui est l'état fondamental non perturbé, et non l'état fondamental réel. $\Rightarrow$ $\langle \psi_0^{(0)} | H(\lambda) | \psi_0^{(0)} \rangle \geq E_0(\lambda)$ (véritable énergie fondamentale)

* Par les développements en série, la convergence peut ne pas être assurée.
On doit avoir $H^{(0)} \gg \lambda W$ ce qui n'est pas toujours suffisant

exemple, dimension 2×2

$$H(\lambda) = H^{(0)} + \lambda \hat{V} = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 & V \\ V^* & 0 \end{pmatrix}$$

↳ hermitique

$$= \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & \lambda V \\ \lambda V^* & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

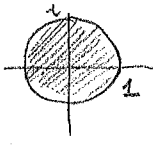
Par ce système on peut calculer les valeurs propres

$$E_\pm(\lambda) = \frac{E_1^{(0)} + E_2^{(0)}}{2} \pm \frac{E_1^{(0)} + E_2^{(0)}}{2} \sqrt{1 + \frac{\lambda^2 |V|^2}{\left(\frac{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}{2}\right)^2}}$$

en terme de théorie des perturbations, il faut * petit dans le facteur $\sqrt{1+x}$ $\Rightarrow$ développement de cette expression par comparer à la théorie des perturbations.
Pas de correction d'ordre 1 (cf 0 sur la diagonale de $\hat{V}$ et dev de Taylor)

$$\sqrt{1+z^2} = 1 + \frac{z^2}{2} - \frac{z^4}{8} + \frac{z^6}{6} - \frac{5}{128} z^8 + O(z^{10})$$

dans $\mathbb{Z}$ $\sqrt{1+z^2} = 0$ par $z = \pm i$ et ne converge que si $|z| \leq 1$



rayon de convergence = 1 $\Rightarrow$ il faut que z soit donc petit
$\Rightarrow$ $|\lambda V| < \left|\frac{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}{2}\right|$ $\Rightarrow$ la perturbation doit être petite devant les différences d'énergie

2 – Perturbations dégénérées

On considère maintenant un niveau d'énergie $E_n^{(0)}$ dégénéré N fois

$$H^{(0)} = \begin{pmatrix} & & \\ & \boxed{N} & \\ & \boxed{N} & \end{pmatrix}$$

dans le bloc N×N toutes les énergies sont les mêmes

Les états correspondants sont les $|\psi_{n,1}^{(0)}\rangle, |\psi_{n,2}^{(0)}\rangle, \dots |\psi_{n,N}^{(0)}\rangle$ qui forment une base orthonormée dans le sous-espace des états dégénérés (V_N)

$$\Rightarrow H^{(0)} |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle \qquad k = 1, 2 \dots, N$$

Vecteurs propres de $H^{(0)}$ qui ne sont pas dans le sous-espace dégénéré $|\psi_p^{(0)}\rangle$ $(\hat{V})$ $\hat{V} \perp V_N$

Qu'arrive-t-il aux états $|\psi_{n,k}^{(0)}\rangle$ et à l'énergie $E_n^{(0)}$ lorsqu'on ajoute une perturbation

$$\Rightarrow |\psi_{n,k}(\lambda)\rangle = |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n,k}^{(1)}\rangle + \dots$$

$$\Rightarrow E_{n,k}(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_{n,k}^{(1)} + \lambda^2 E_{n,k}^{(2)} + \dots$$

L'indice k est nécessaire pour les énergies car les niveaux peuvent se séparer sous l'effet de la perturbation

Si les $E_{n,k}^{(1)}$ sont différents pour différents k, on aura une levée de dégénérescence (peut-être partielle)

Comme précédemment, on peut s'arranger pour que les vecteurs $|\psi_{n,k}^{(\alpha)}\rangle$ n'aient pas de composante sur les $|\psi_{n,k}^{(0)}\rangle$

$$\langle \psi_{n,k}^{(\alpha)} | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle = 0 \qquad \text{avec } \alpha = 1, 2, 3 \dots \text{ ordre de la correction}$$

⚠ $|\psi_{n,k}^{(\alpha)}\rangle$ peut avoir une composante sur $|\psi_{n,k'}^{(0)}\rangle$ avec une valeur $k' \neq k$ ↳ ie dans V_N

L'équation à résoudre est la même que précédemment

$$H(\lambda) |\psi_{n,k}(\lambda)\rangle = E_{n,k}(\lambda) |\psi_{n,k}(\lambda)\rangle$$

même résolution que précédemment

ordre 0 $\left(H^{(0)} - E_n^{(0)}\right) |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle = 0$ toujours vérifiée

ordre 1 $\left(H^{(0)} - E_n^{(0)}\right) |\psi_{n,k}^{(1)}\rangle = \left(E_{n,k}^{(1)} - W\right) |\psi_{n,k}^{(0)}\rangle$

ordre 2 $\left(H^{(0)} - E_n^{(0)}\right) |\psi_{n,k}^{(2)}\rangle = \left(E_{n,k}^{(1)} - W\right) |\psi_{n,k}^{(1)}\rangle + E_{n,k}^{(2)} |n,k\rangle$

k fixé, $k = 1, \dots N$

2-1 Correction au 1er ordre à l'énergie

Comme pour le cas non dégénéré, on utilise l'équation à l'ordre 1 que l'on multiplie par $\langle \psi_{n,l}^{(0)}|$

$\langle \psi_{n,l}^{(0)}| H^{(0)} \rightarrow E_n^{(0)} \langle \psi_{n,l}|$ donc le membre de gauche disparaît

$$0 = \langle \psi_{n,l}^{(0)} | E_{n,k}^{(1)} - W | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle$$

$$\langle \psi_{n,l}^{(0)} | W | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle = E_{n,k}^{(1)} \delta_{lk} \qquad \forall k,l \in [1, \dots N]$$

Signification de cette équation : pour que l'équation à l'ordre 1 soit valable, il faut que le hamiltonien de perturbation W soit diagonal dans la base des $\{\psi_{n,k}^{(0)}\}$ (pas dans tout l'espace, seulement dans V_N)

Dans ce cas, on a une formule qui ressemble à celle obtenue pour le cas non dégénéré : $E_{n,k}^{(1)} = \langle \psi_{n,k}^{(0)} | W | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle = W_{nk,nk}$

ET $\langle \psi_{n,l}^{(0)} | W | \psi_{n,k}^{(0)} \rangle = 0$ pour $l \neq k$.

Les corrections sont les éléments diagonaux de cette matrice diagonale. Sera utilisé pour les corrections à l'atome d'hydrogène

Si la matrice de W n'est pas diagonale dans V_N, il faut la diagonaliser !

Conclusion à retenir : pour calculer les valeurs propres à l'ordre 1 (et les états propres à l'ordre 0) du hamiltonien $H(d)$, qui correspondent à un niveau non perturbé $E_n^{(0)}$ dégénéré, on diagonalise la matrice W qui représente la perturbation à l'intérieur du sous espace V_N des états dégénérés.

Application : effet Stark TD Série VIII

Correction au 1er ordre par le vecteur propre $|\psi_{n,k}^{(1)}\rangle$

→ on multiplie l'équation d'ordre 1 par $\langle\psi_p^{(0)}|$

$$(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\psi_p^{(0)}|\psi_{n,k}^{(1)}\rangle = \langle\psi_p^{(0)}|E_{n,k}^{(1)} - W|\psi_{n,k}^{(0)}\rangle$$

car $|\psi_p^{(0)}\rangle$ et $|\psi_{n,k}^{(0)}\rangle$ sont dans 2 espaces orthogonaux

$$(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\psi_p^{(0)}|\psi_{nk}^{(1)}\rangle = -W_{p,nk}$$

cette équation donne les composantes de $|\psi_{nk}^{(1)}\rangle$ dans l'espace $\hat{V}$

$$\langle\psi_p^{(0)}|\psi_{nk}^{(1)}\rangle = -\frac{W_{pnk}}{E_p^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad |\psi_{nk}^{(1)}\rangle = |\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{\hat{V}} + |\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{V_N}$$

$$\Rightarrow \quad |\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{\hat{V}} = -\sum_p \frac{W_{p,nk}}{E_p^{(0)} - E_n^{(0)}}|\psi_p^{(0)}\rangle$$

Par $|\psi_{nk}^{(1)}\rangle$, il y a d'autres composantes dans V_N

Composantes de $|\psi_{nk}^{(1)}\rangle$ dans l'espace dégénéré

⇒ il faut utiliser l'équation d'ordre 2 car l'équation d'ordre 1 a déjà été complètement utilisée. On multiplie eq d'ordre 2 par $\langle\psi_{n,l}^{(0)}|$.

Le membre de gauche donne 0 comme précédemment.

$$\langle\psi_{nl}^{(0)}|E_{nk}^{(1)} - W|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{\hat{V}} + \langle\psi_{nl}^{(0)}|E_{nk}^{(1)} - W|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{V_N} + E_{n,k}^{(2)}\delta_{lk} = 0 \qquad [1]$$

$|\psi_{nl}^{(0)}\rangle$ est dans V_N et $|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{\hat{V}}$ est dans $\hat{V}$ donc $\langle\psi_{nl}^{(0)}|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{\hat{V}} = 0$

$$\langle\psi_{nl}^{(0)}|W|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{V_N} = \langle\psi_{nl}^{(0)}|W\Big|\Big(\sum_q |\psi_{n,q}^{(0)}\rangle\langle\psi_{n,q}^{(0)}| + \sum_p |\psi_p^{(0)}\rangle\langle\psi_p^{(0)}|\Big)\Big|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{V_N}$$

(espaces ⊥)

$$= \sum_q \underbrace{\langle\psi_{nl}^{(0)}|W|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle}\langle\psi_{n,q}^{(0)}|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{V_N}$$

matrice diagonale dans le sous espace dégénéré $= E_{nl}^{(1)}\delta_{lq}$ (cf 1er ordre)

$$= E_{nl}^{(1)}\langle\psi_{n,l}^{(0)}|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{V_N}$$

L'équation [1] devient :

$$-\langle\psi_{n,l}^{(0)}|W|\psi_{nk}^{(1)}\rangle_{\hat{V}} + (E_{nk}^{(1)} - E_{nl}^{(1)})\langle\psi_{n,l}^{(0)}|\psi_{n,k}^{(1)}\rangle_{V_N} + E_{nk}^{(2)}\delta_{lk} = 0$$

- Par $l = k$ on obtient la correction à l'énergie au second ordre :

$$E^{(2)}_{n,k} = \langle \psi^{(0)}_{n,k} | W | \psi^{(1)}_{n,k} \rangle_{\hat{V}}$$

$$= - \sum_{p} \frac{|W_{nk_1p}|^2}{E^{(0)}_p - E^{(0)}_n}$$

en remplaçant $|\psi^{(1)}_{nk}\rangle_{\hat{V}}$ par son expression.

même formule que pour les états non dégénérés, mais la somme est sur les états non-dégénérés

- Par $l \neq k$, le terme en $E^{(2)}_{n,k}$ est nul

$$\langle \psi^{(0)}_{nl} | \psi^{(1)}_{nk} \rangle = \frac{1}{E^{(1)}_{n,k} - E^{(1)}_{n,l}} \langle \psi^{(0)}_{n,l} | W | \psi^{(1)}_{n,k} \rangle_{\hat{V}}$$

le dénominateur est non nul si la dégénérescence a été levée au 1er ordre

$$\Rightarrow |\psi^{(1)}_{nk}\rangle_{V_N} = \sum_{l \neq k} |\psi^{(0)}_{nl}\rangle \frac{1}{E^{(1)}_{n,k} - E^{(1)}_{n,l}} \langle \psi^{(0)}_{n,l} | W | \psi^{(1)}_{n,k} \rangle_{\hat{V}}$$

Si la dégénérescence n'est pas levée au 1er ordre, mais qu'elle est levée au 2ème ordre, la résolution est plus complexe.