

Metode za približno računanje

V kvantni mehaniki je mnogo manj primerov gibanja delcev, ki so analitično rešljiva, kot v klasični mehaniki. Analitično lahko rešimo primere kot so delec v neskončni potencialni jami, kvantni harmonski oscilator, togi rotator, vodikov atom. Že ko smo se srečali s problemom delca v končni potencialni jami, smo videli, da smo se morali pomagati z numeričnim iskanjem ničel funkcije, da smo dobili energijo delca. Težave nastopijo tudi, ko imamo v sistemu več delcev, se pravi, če hočemo opisati helijev atom ali katerikoli atom z več elektroni. Težave postanejo še večje v primeru opisa stanja molekul. Vsi ti sistemi niso analitično rešljivi in se moramo zadovoljiti le z približnimi rešitvami, ki pa so pomembne, saj prav tako izvemo lastnosti sistema, ki nas zanima. Pomembni metodi v kvantni mehaniki sta variacijska metoda in metoda motnje.

Variacijska metoda

Metoda je osnovana na variacijskem principu, ki pravi, da če ima nek funkcional

$$I(y) = \int f(x, y, y', y'', \dots) dV$$

minimum pri funkciji y_0 , je potem za vsako drugo funkcijo vrednost funkcionala večja

$$I(y) \geq I(y_0)$$

Funkcijo y_0 dobimo z Euler-Lagrangeovo enačbo

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y'} = 0$$

V kvantni mehaniki minimiziramo naslednji integral

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dq$$

Variiramo funkcijo ψ ob pogoju, da ostane normirana, integral pa je po vseh koordinatah q našega sistema. Uporaba variacijskega principa s pogojem, da mora funkcija ob variaciji ostati normirana, nam da stacionarno Schrödingerjevo enačbo

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

tako, da variacijski princip v omenjeni obliki ne moremo uporabiti. Energijo v primeru nenormirane valovne funkcije ψ izračunamo po enačbi

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Najnižjo energijo imamo v osnovnem stanju in jo lahko dobimo v primeru, ko v to enačbo vstavimo normirano funkcijo osnovnega stanja ψ_0

$$E_0 = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$$

Za vsako drugo valovno funkcijo dobimo energijo, ki je višja. Se pravi, če sedaj izberemo približno normirano valovno funkcijo za osnovno stanje ψ , je izračunana energija višja

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle > E_0$$

To lahko pokažemo na preprost način. Približno funkcijo lahko zapišemo kot linearno kombinacijo lastnih funkcij Schrödingerjeve enačbe, se pravi lastnih funkcij opazovanega sistema

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n$$

ψ_n so normirane lastne funkcije našega sistema in za njih velja

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$$

Energijo za valovne funkcije izračunamo kot

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n \left| \hat{H} \right| \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n \right\rangle$$

Upoštevamo

$$\psi^* = \sum_{n=0}^{\infty} c_n^* \psi_n^*$$

in za energijo dobimo

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n$$

Energije vzbujenih stanj so višje od osnovnega stanja, tako da velja

$$E_n \geq E_0$$

kjer je enakost le v primeru osnovnega stanja. Za energijo sedaj dobimo

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \geq \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_0 = E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2$$

Ker je funkcija ψ normirana velja

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

in dobimo, da je energija približne funkcije vedno višja ali v najboljšem primeru enaka energiji osnovnega stanja. V praksi to uporabimo na naslednji način. Naj bo izbrana približna valovna funkcija odvisna od parametrov

$$\psi = \psi(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$$

Izračunana energija

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = E(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$$

je tudi funkcija teh parametrov. Najnižjo vrednost ima v globalnem minimumu. Se pravi ga moramo sedaj poiskati. Iščemo ga v točkah, kjer je gradient energije po vse parametrah enak 0

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0, \frac{\partial E}{\partial \beta} = 0, \frac{\partial E}{\partial \gamma} = 0, \dots$$

Primer: Imejmo sistem, ki ga opiše Hamiltonov operator $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \beta|x|$. Rešimo, ga lahko analitično. Rešitve so Airyve funkcije in osnovno stanje ima energijo $E_0 = 1.49212 \sqrt[3]{\frac{\hbar^2 \beta^2}{2\pi m}}$.

Za približno funkcijo si izberimo $\psi = e^{-\frac{\alpha x^2}{4}}$. Energija te funkcije je enaka

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi \hat{H} \psi dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dx}$$

Integral v imenovalcu je

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}$$

V števcu pa ga izračunamo na naslednji način

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi \hat{H} \psi dx &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{4}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \beta|x| \right) e^{-\frac{\alpha x^2}{4}} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{4}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) e^{-\frac{\alpha x^2}{4}} dx + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{4}} \beta|x| e^{-\frac{\alpha x^2}{4}} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{4}} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\alpha}{2} - \frac{\alpha^2 x^2}{4} \right) e^{-\frac{\alpha x^2}{4}} dx + 2 \int_0^{\infty} \beta|x| e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = \\ &= 2 \int_0^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\alpha}{2} - \frac{\alpha^2 x^2}{4} \right) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx + 2 \int_0^{\infty} \beta x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = 2 \left(\frac{\hbar^2 \alpha \sqrt{2\pi}}{4m2\sqrt{\alpha}} - \frac{\hbar^2 \alpha^2 \sqrt{\pi}}{8m\alpha\sqrt{2\alpha}} + \frac{\beta}{\alpha} \right) \\ &= 2 \left(\frac{\hbar^2 \sqrt{2\pi\alpha}}{16m} + \frac{\beta}{\alpha} \right) \end{aligned}$$

Za energijo dobimo

$$E = \frac{2 \left(\frac{\hbar^2 \sqrt{2\pi\alpha}}{16m} + \frac{\beta}{\alpha} \right)}{\sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}} = 2 \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{16m} + \frac{\beta}{\sqrt{2\pi\alpha}} \right)$$

Iščemo minimum energije, to pomeni, da mora biti

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0 = 2 \left(\frac{\hbar^2}{16m} - \frac{\beta}{2\sqrt{2\pi}} \alpha^{-3/2} \right) = 2 \left(\frac{\hbar^2}{16m} - \frac{\beta}{2\sqrt{2\pi\alpha^{3/2}}} \right)$$

Za parameter α dobimo

$$\alpha^{3/2} = \frac{16m\beta}{2\sqrt{2\pi}\hbar^2} \Rightarrow \alpha^3 = \frac{256m^2\beta^2}{8\pi\hbar^4} = \frac{32m^2\beta^2}{\pi\hbar^4} \Rightarrow \alpha = \sqrt[3]{\frac{32m^2\beta^2}{\pi\hbar^4}}$$

Vrednost energije pri tem parametru je

$$E = \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{8m} + \frac{\sqrt{2}\beta}{\sqrt{\pi\alpha}} \right) = \left(\frac{\hbar^2}{8m} \sqrt[3]{\frac{32m^2\beta^2}{\pi\hbar^4}} + \frac{\sqrt{2}\beta}{\sqrt{\pi \sqrt[3]{\frac{32m^2\beta^2}{\pi\hbar^4}}}} \right) = 1,5 \sqrt[3]{\frac{\hbar^2 \beta^2}{2\pi m}}$$

Vidimo, da je energija približne funkcije zelo blizu pravi energiji.

Z variacijsko metodo lahko dobimo tudi energije višjih stanj. Pomembno je, kakšna je približna funkcija. Ta mora vedno ustrezati robnim pogojem. Približna funkcija osnovnega stanja ne sme imeti ničel. Približna za prvo vzbujeno stanje mora imeti eno ničlo itd.

Variacijska metoda s konstantnimi koeficienti

Variacijska metoda, ki smo jo spoznali v prejšnjem poglavju, je praviloma numerično prezahtevna za velike sisteme, zato uporabimo drugače pristop. Izberemo si set funkcij $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n)$, ki ustrezajo robnim pogojem in imajo isto simetrijo. Približno valovno funkcijo izrazimo kot linearno kombinacijo teh funkcij

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

Zaradi lažjega računanja si sedaj pogledjmo primer, ko imamo samo dve funkciji

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

Sedaj izračunajmo energijo

$$\begin{aligned}
E &= \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 | \hat{H} | c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \rangle}{\langle c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 | c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \rangle} = \\
&= \frac{c_1^2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle + c_2 c_1 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle}{c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + c_2 c_1 \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle} \\
&= \frac{c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_2 c_1 H_{21} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + c_1 c_2 S_{12} + c_2 c_1 S_{21} + c_2^2 S_{22}}
\end{aligned}$$

Vpeljali smo naslednje spremenljivke

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

Ker sta Hamiltonov operator in identični operator hermitska, velja naslednja simetrija

$$H_{ij} = H_{ji}$$

$$S_{ij} = S_{ji}$$

H_{ij} imenujemo matrični element Hamiltonovega operatorja in S_{ij} prekrivalni integral. Te enakosti nam izraz poenostavijo v

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}$$

Ko odpravimo ulomek, imamo

$$(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})E = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}$$

Sedaj izračunamo odvod izraza po c_1 in c_2 . Dobimo

$$(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})E + \frac{\partial E}{\partial c_1} (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}$$

$$(2c_1 S_{12} + 2c_2 S_{22})E + \frac{\partial E}{\partial c_2} (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = 2c_1 H_{12} + 2c_2 H_{22}$$

Iščemo energijo, ki je najnižja. Tam velja

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

To nam naši enačbi poenostavi v

$$(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})E = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}$$

$$(2c_1 S_{12} + 2c_2 S_{22})E = 2c_1 H_{12} + 2c_2 H_{22}$$

Sedaj enačbi delimo z 2 in vse prenesemo na eno stran in dobimo

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$$

V matrični obliki lahko ti dve enačbi zapišemo kot

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0$$

Sistem ima vedno trivialno rešitev $c_1 = c_2 = 0$. V tem primeru je valovna funkcija $\psi = 0$, kar pomeni, da delca ni. Se pravi, da moramo poiskati netrivialno rešitev. To najdemo v primeru, ko je determinanta matrike sistema enaka 0.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Determinanto matrike 2x2 lahko izračunamo in dobimo kvadratno enačbo, ki jo imenujemo sekularna enačba sistema,

$$(H_{11} - ES_{11})(H_{22} - ES_{22}) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0$$

Ima dve rešitvi E_1 in E_2 . Za vsako imamo svoje koeficiente c_1 , c_2 , ki jih dobimo, če vrednost energije E_i vstavimo v sistem enačb. Na koncu končamo z energijama in valovnimi funkcijama

$$E_1, \psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2$$

$$E_2, \psi_2 = c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2$$

Prvi indeks pri koeficientu valovne funkcije pomeni številko rešitve in druga številko funkcije seta. Vse energije so realne, ker je Hamiltonov operator hermitski operator. Najnižja energija je približek za osnovno stanje, druga energija pa za eno izmed vzbujenih stanj. V primeru, ko imamo n baznih funkcij, je naš sistem enak

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = 0$$

Determinanta matrika nam da polinom n -te stopnje, ki ima n realnih (ničel) rešitev E_1, \dots, E_n . Vsaka energija ima svojo valovno funkcijo

$$E_1, \psi_1 = c_{11}\phi_1 + \cdots + c_{1n}\phi_n$$

\vdots

$$E_n, \psi_n = c_{n1}\phi_1 + \cdots + c_{nn}\phi_n$$

Najnižja energija je približek za osnovno stanje, ostale energije, pa so približki za vzbujena stanja. Približki za vzbujena stanja se slabše ujemajo s pravimi rezultati, kot je v primeru osnovnega stanja. Vidimo, da je variacijska metoda s koeficienti zelo preprosta, da pa nam tudi zelo dobre rezultate za energije, pazljivi pa moramo biti, ko s tako dobljenimi valovnimi funkcijami računamo vrednosti preostalih količin, ki nam lahko dajo slabše rezultate.

Metoda motnje

Metodo motnje ali perturbacijsko metodo lahko uporabimo, ko imamo potencial, ki ga lahko razdelimo na dva dela

$$V = V_0 + V'$$

Tudi Hamiltonov operator lahko razdelimo na dva dela

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T} + V_0 + V' = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

Za del Hamiltonovega operatorja H_0 imamo rešitev stacionarne Schrödingerjeve enačbe

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

Za izpeljavo enačb si pomagajmo z razvojem, kjer uporabimo spremenljivko λ za spreminjanje med sistemom, za katerega poznamo rešitev ($\lambda = 0$), in sistemom z motnjo ($\lambda = 1$)

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'$$

Če razvijemo energijo po parametru λ dobimo

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \lambda^3 E_n^3 + \dots$$

kjer je E_n^1 popravek prvega reda, E_n^2 popravek drugega itd. Tudi valovno funkcijo razvijemo na podoben način

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \lambda^3 \psi_n^3 + \dots$$

To sedaj vse vstavimo v Schrödingerjevo enačbo

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}')(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \lambda^3 \psi_n^3 + \dots) \\ = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \lambda^3 E_n^3 + \dots)(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \lambda^3 \psi_n^3 + \dots) \end{aligned}$$

Sedaj odpravimo oklepaje in zberemo skupaj člene z isto potenco pri parametru λ

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \psi_n^0 + \lambda(\hat{H}^0 \psi_n^1 + \hat{H}' \psi_n^0) + \lambda^2(\hat{H}^0 \psi_n^2 + \hat{H}' \psi_n^1) + \dots \\ = E_n^0 \psi_n^0 + \lambda(E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0) + \lambda^2(E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0) + \dots \end{aligned}$$

Koeficienti ob parametru λ z isto potenco morajo biti enaki

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0, \lambda^0$$

$$\hat{H}^0 \psi_n^1 + \hat{H}' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0, \lambda^1$$

$$\hat{H}^0 \psi_n^2 + \hat{H}' \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0, \lambda^2$$

Koeficienti ob λ^0 nam dajo Schrödingerjevo enačbo brez motnje. Rešitve te enačbe pa so valovne funkcije ψ_n^0 , ki tvorijo bazo prostora in lahko katerokoli funkcijo razvijemo po tej bazi, prav tako tudi popravke prvega reda

$$\psi_n^1 = \sum_{i=0} c_{ni}^1 \psi_i^0$$

Ta razvoj vstavimo v enačbo, ki jo dobimo z enakostjo koeficientov ob λ^1

$$\hat{H}^0 \sum_{i=0} c_{ni}^1 \psi_i^0 + \hat{H}' \psi_n^0 = E_n^0 \sum_{i=0} c_{ni}^1 \psi_i^0 + E_n^1 \psi_n^0$$

Sedaj upoštevamo, da so ψ_n^0 lastne funkcije Hamiltonovega operatorja brez motnje

$$\sum_{i=0} c_{ni}^1 E_i^0 \psi_i^0 + \hat{H}' \psi_n^0 = E_n^0 \sum_{i=0} c_{ni}^1 \psi_i^0 + E_n^1 \psi_n^0$$

Sedaj celo enačbo pomnožimo z ψ_k^{*0} in integriramo po vsem volumnu,

$$\int \sum_{i=0} c_{ni}^1 E_i^0 \psi_k^{*0} \psi_i^0 dV + \int \psi_k^{*0} \hat{H}' \psi_n^0 dV = E_n^0 \int \sum_{i=0} c_{ni}^1 \psi_k^{*0} \psi_i^0 dV + E_n^1 \int \psi_k^{*0} \psi_n^0 dV$$

Upoštevamo, da so funkcije med seboj ortogonalne in normirane (integral funkcij ψ_k^{*0} in ψ_i^0 je enak 0, če sta k in i različna, oziroma 1, če sta enaka). Ko velja $n = k$ dobimo

$$c_{nn}^1 E_n^0 + \int \psi_n^{*0} \hat{H}' \psi_n^0 dV = E_n^0 c_{nn}^1 + E_n^1$$

in za popravek energije prvega reda

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

Ko velja $n \neq k$, pa imamo

$$c_{nk}^1 E_k^0 + \int \psi_k^{*0} \hat{H}' \psi_n^0 dV = E_n^0 c_{nk}^1$$

Iz te enačbe dobimo popravke prvega reda za valovno funkcijo

$$E_n^0 c_{nk}^1 - c_{nk}^1 E_k^0 = \int \psi_k^{*0} \hat{H}' \psi_n^0 dV \Rightarrow c_{nk}^1 = \frac{\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0}$$

Na podoben način dobimo tudi popravke drugega reda, ki imajo naslednjo obliko

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

$$c_{nk}^2 = \sum_{i \neq n} \frac{\langle \psi_i^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)(E_n^0 - E_i^0)} - \frac{\langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2}$$

$$c_{nn}^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq n} \frac{|\langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_i^0 \rangle|^2}{(E_n^0 - E_i^0)^2}$$

Omenjena izpeljava velja, ko stanja sistema niso degenerirana. V primeru degeneriranih stanj je potrebno uporabiti drugačno metodo. Energijo sistema z motnjo zapišemo kot

$$E_n = E_n^0 + \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} + \dots$$

ter valovno funkcijo

$$\psi_n = \psi_n^0 + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \psi_k^0 + \dots$$

V praksi uporabljamo popravke prvega in drugega reda, višji popravki pa so preveč komplicirani.