תורת ההפרעות (הבלתי מנוונת).

אנו מעוניינים לפתור את משוואת שרדינגר הסטציונרית $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

אולם אנו לא יודעים לפתור. מאידך ישנה בעיה דומה המתוארת ע"י

ההמילטוניאן $\hat{H}_0$ אשר את פתרונה אנו מכירים: $\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$

$\hat{H}$ - ההמילטוניאן המלא של אטום הליום.

$\hat{H}_0$ במקרה שלנו זהו אטום ההליום בהזנחת האינטראקציה בין ה-e.

כעת נרשום את ההמילטוניאן המלא כ: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V$

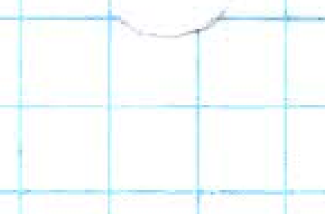
λV הוא איבר תיקון או איבר הפרעה. כמו למשל מטען בשדה חשמלי חלש - השדה החלש מפריע למטען שהיה במנוחה. כשנרצה לפתור את הבעיה נדרש לקחת את $\lambda = 1$ אך עד אז נתייחס אליו כמספר קטן כך ש $\langle\lambda V\rangle \ll \langle H^{(0)}\rangle$.

כלומר אפקטיבית אנו נשלוט בעוצמת הפוטנציאל-V או במקרה שלנו אנו נשלוט בעוצמת הדחייה בין האלקטרונים. למעשה אנו משתמשים ב-λ כבסיס לפיתוח בטור גם את ψ_n וגם את E_n באופן הבא:

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

- זוהי הצגת הטור משמאל.
- אין התכנסות מובטחת לפתרון עם כל סדרי הטור ושימושם.
- זכרו תוצאות ניצול מחושבות ולא התכנסות מעבר לסדר 2 כי הן בכל מקרה קטנים.

במקרה שלנו $|\psi_n^{(0)}\rangle$ הוא הפתרון מסדר 0 כלומר $\psi_{1s,1s}$ ו-$E_n^{(0)}$ הוא סכום האנרגיות של שני אטומים דמויי מימן עם $Z=2$.



$|\psi_n^{(1)}\rangle$ הוא התיקון מסדר ראשון לפונקציית הגל ו-$|\psi_n^{(2)}\rangle$ התיקון מסדר שני לפונקציה וכו'. באופן דומה $E_n^{(1)}$ הוא התיקון מסדר ראשון לאנרגיה ו-$E_n^{(2)}$ התיקון מסדר שני לאנרגיה.

ככל שנתקדם בטור "נדייק" יותר בתיאור ההפרעה.

כעת נציב את הטורים במשוואת שרדינגר:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda V)\left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots\right] =$$

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

כעת נבודד חזקות שוות של λ במשוואה:

$$\lambda^0\left(\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle\right)+\lambda^1\left(\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle+\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle\right)+\lambda^2\left(\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle+\hat{V}|\psi_n^{(1)}\rangle\right)+\ldots=$$

$$=\lambda^0\left(E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right)+\lambda^1\left(E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle+E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right)+\lambda^2\left(E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle+E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle+E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right)+\ldots$$

ניתן לבנות את צד ימין של משוואה זו בקלות מתוך ההנחה שסכום סדר התיקונים ב-E_n וב-$|\psi_n\rangle$ צריך להיות אותה החזקה של λ.

כיוון שהשוויון צריך להתקיים לכל ערך של λ עלינו להשוות כי המקדם של כל חזקה בצד ימין יהיה שווה למקדם של אותה החזקה בצד שמאל.
לכן נוכל את המשוואה הזו לפרק לסט של משוואות אחת לכל חזקה של λ:

λ^0: $\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle=E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$ — זוהי משוואת שרדינגר מסדר-0 אשר את פתרונותיה אנו מכירים.

λ^1: $\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle+V|\psi_n^{(0)}\rangle=E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle+E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$

λ^2: $\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle+V|\psi_n^{(1)}\rangle=E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle+E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle+E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle$

$\vdots$

- סדר ראשון

נתמקד במשוואה עבור λ^1. מתוכה נרצה לחלץ את $E_n^{(1)}$ ואת $|\psi_n^{(1)}\rangle$ התיקונים מסדר ראשון לאנרגיה ולפונ' הגל. בכדי לחלץ אותם נזכר כי $\hat{H}_0$ הינו אופרטור הרמיטי ולכן $|\psi_n^{(0)}\rangle$ מהוות סט אורתונורמלי שלם.
ולכן נוכל לפרוש את $|\psi_n^{(1)}\rangle$ שמקיימת את אותם תנאי השפה שמקיימות $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$ באמצעותן. בעת ביצוע הפרישה המשוואה הדיפרנציאלית תהפוך למשוואה אלגברית עבור מקדמי הפרישה.

$$|\psi_n^{(1)}\rangle=\sum_{j=0}^{\infty}a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle$$

נציב זאת במשוואה עבור λ^1:

$$\hat{H}_0\sum_j a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle+\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle=E_n^{(0)}\sum_{j=0}^{\infty}a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle+E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\Rightarrow\sum_{j=0}^{\infty}a_{nj}E_j^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle+\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle=E_n^{(0)}\sum_{j=0}^{\infty}a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle+E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

כעת נכפיל משמאל את $\langle\psi_n^{(0)}|$:

זה השלב שהופך את המשוואה הדיפרנציאלית לאלגברית.

$$\sum_{j=0}^{\infty}a_{nj}E_j^{(0)}\underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle}_{\delta_{nj}}+\langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle=$$

$$=E_n^{(0)}\sum_{j=0}^{\infty}a_{nj}\underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle}_{\delta_{nj}}+E_n^{(1)}\underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle}_{1}$$

$$\Rightarrow \cancel{a_{nn}E_n^{(0)}} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = \cancel{E_n^{(0)} a_{nn}} + E_n^{(1)}$$

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

זהו התיקון מסדר ראשון לאנרגיה בתורת ההפרעות.

נעצור לרגע את הפיתוח ונבחן עד כמה התיקון הזה משמעותי בבעיה שלפנינו.

עד סדר ראשון נקבל כי: $E_n \approx E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$

שכן **בבעיה** זו עלינו לקחת את $\lambda=1$ בכדי לקבל את האינטראקציה במלואה.

ראינו כי מתקיים $\underline{E_n^{(0)} = -108.8eV}$ כעת עלינו לחשב את $E_n^{(1)}$. חישוב זה מבוצע באופן הבא:

$$E_{1,1}^{(1)} \underset{n_2=1}{\overset{n_1=1}{}} = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin(\theta_1) d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin(\theta_2) d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \underbrace{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3 \frac{1}{\pi} e^{-2r_1/a_0} e^{-2r_2/a_0}}_{\psi^{(0)*}_{1,1}} \cdot$$

$$\cdot \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \cdot \underbrace{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3 \frac{1}{\pi} e^{-2r_1/a_0} e^{-2r_2/a_0}}_{\psi^{(0)}_{1,1}} \overset{Z}{=} \frac{5}{8} \cdot 2 \cdot \left(\frac{e^2}{a_0}\right) = \longrightarrow \underline{34eV}$$

ולכן: $E_{1,1} \approx E_{1,1}^{(0)} + E_{1,1}^{(1)} = \underline{-74.8eV}$

כאשר הערך הניסויי הינו $-79eV$ כך שהתיקון מסדר ראשון שיפר משמעותית את ההתאמה לניסיון. בכדי לשפר עוד את הדיוק עלינו לחשב תיקונים מסדר שני ומסדרים גבוהים יותר. אולם אנו נראה כי עד מהרה סיבוכיות חישוב תיקונים אלו גדלה עד מאוד. **לשם כך** נחזור לפיתוח. כעת עלינו לחשב את התיקון מסדר ראשון לפונקציות הגל. לצורך כך נכפול את המשוואה עבור λ^1 ב- $\langle \psi_k^{(0)} |$ (לאחר הצבה המפורשת) כך ש $k \neq n$:

ישנן שיטות אשר התוצאות שמאפשרות ככלות שלחלק מוגבר כדי תיקון עד סדר ראשון אפי אך הסיבוכיות גדלה משמעותית.

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj} E_j^{(0)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{\delta_{kn}} + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle =$$

$$= E_n^{(0)} \sum_{j=0}^{\infty} a_{nj} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle}_{\delta_{kj}} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{\delta_{kn} = 0,\ k\neq n}$$

$$\Rightarrow a_{nk} E_k^{(0)} + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} a_{nk}$$

$$\Rightarrow \boxed{a_{nk} = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

מקדמים אלו מגדירים את $|\psi_n^{(1)}\rangle$, התיקון מסדר ראשון לפונקציות הגל, כאשר מציבים אותם בפרישה.

המקדם a_{nn} אינו מופיע בפיתוח שכן כאשר הכפלנו ב- $\langle \psi_n^{(0)} |$ הוא הצטמצם. מכיוון שהוא לא תורם לפתרון ולכן נוכל לבחור אותו כרצוננו ונבחר אותו כ-0.

ולכן התיקון מסדר ראשון לפונקציית הגל הוא:

$$\boxed{\begin{aligned}|\psi_n\rangle \underset{\text{סדר ראשון}}{\approx} |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle = \\ &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda\sum_{\substack{j=0\\ j\neq n}}^{\infty}\frac{\langle\psi_j^{(0)}|\hat V|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)}-E_j^{(0)}}|\psi_j^{(0)}\rangle\end{aligned}}$$

ישנן שתי בעיות עם תוצאה זו:

1. הסכום הוא אינסופי שכן ממד הבסיס $\{|\psi_j^{(0)}\rangle\}$ הוא אינסופי. ולכן אנו נאלצים לקטוע אותו. ברור כי האיברים המשמעותיים בסכום הינם אלו עבורם $E_j^{(0)} \approx E_n^{(0)}$ ולכן איברים בהם $E_j^{(0)}$ רחוק מאוד מ- $E_n^{(0)}$ ניתן להזניח.

2. אמנם דרשנו כי $n\neq j$ אולם כאשר יש ניוון ~~ ~~ יכול מצב בו $E_{j\neq n}^{(0)} = E_n^{(0)}$ לדוגמא כאשר $E_j^{(0)}$ מתאים למצב 2s ו- $E_n^{(0)}$ למצב - $2p_x$, 2s.
במקרה זה המכנה ישאף לאפס והפיתוח אינו תקף.
במקרים אלו, כאשר יש ניוון, נצטרך לטפל בבעיה באמצעות תורת ההפרעות המנוונת אשר הינה מחוץ לתחום של הקורס הנוכחי.

סדר שני

בעקרון יש לפנינו דרך סדורה למציאת הפתרון המלא של הבעיה. בפועל קשה לעשות זאת ולחשב סדרים הולכים וגדלים בטור ההפרעות. למרות שקיימות דרכים לבצע סכימה של חלק מן האיברים עד אינסוף ואף קיימות תוכנות (שטכניקות) שמאפשרות לחשב סכומים אלו בצורה יעילה ומהירה, נראה כי מידת הסיבוכיות גדלה מאוד עם העליה בסדר התיקון. נתבונן, אם כן, בתיקון מסדר שני:

$$\lambda^2:\quad \hat H_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat V|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

באותו האופן שביצענו בתיקון מסדר ראשון נפרוש כעת את $|\psi_n^{(2)}\rangle$:

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} b_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle$$

ונציב במשוואה ונקבל תוך שימוש במשוואות מסדר 0 ו-1.

$E_j^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle$ מהמקרה משוואה לסדר 0.

$$\hat{H}_0\sum_{j=0}^{\infty} b_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle+\hat{V}\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle=E_n^{(0)}\sum_{j=0}^{\infty} b_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle+E_n^{(1)}\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle+E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\Rightarrow \sum_{j=0}^{\infty} b_{nj}E_j^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle+\hat{V}\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle=E_n^{(0)}\sum_{j=0}^{\infty} b_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle+E_n^{(1)}\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle+E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

את a_{nj} ואת $E_n^{(1)}, E_n^{(0)}$ חישבנו במסגרת פתרון המשוואה מסדר 0 והתיקון מסדר 1. כדי להשלים הכל נמצא את $E_n^{(2)}$ ו- b_{nj}.
את התיקון מסדר שני לאנרגיה $E_n^{(2)}$ נקבל שע"י הכפלה סקלרית ב- $\langle\psi_n^{(0)}|$ משמאל:

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_{nj}E_j^{(0)}\underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle}_{=\delta_{nj}}+\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj}\langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle=E_n^{(0)}\sum_{j=0}^{\infty} b_{nj}\underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle}_{=\delta_{nj}}+$$
$$+E_n^{(1)}\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj}\underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle}_{=\delta_{nj}}+E_n^{(2)}\underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle}_{=1}$$

כלומר:

$$\cancel{b_{nn}E_n^{(0)}}+\sum_{j=0}^{\infty} a_{nj}\langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle=\cancel{E_n^{(0)}b_{nn}}+E_n^{(1)}\underbrace{a_{nn}}_{=0}+E_n^{(2)}$$

הגדרנו את $a_{nn}\equiv 0$.

נשים לב שבחרנו את $a_{nn}=0$ כדי לקיים את הדרישה ובגלל הבחירה הזו אין השפעה על התוצאה מבחינת האנרגיה מסדר הראשון ושאנו משתמשים בו בסדר השני שלנו.

$$\Rightarrow\quad E_n^{(2)}=\sum_{j\neq n}^{\infty} a_{nj}\langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle=\sum_{j\neq n}^{\infty}\frac{\langle\psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)}-E_j^{(0)}}=$$

הצבת הביטוי עבור a_{nj}

כאשר $j=n$ נקבל $a_{nn}=0$. ולכן האיבר הנ"ל לא תורם לסכום.

$^*\langle\psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle=\langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle^*$ מתקיים זאת ע"י תכונת ההרמיטיות באופרטור.

$$=\sum_{j\neq n}^{\infty}\frac{\left|\langle\psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{E_n^{(0)}-E_j^{(0)}}$$

ובכלל לבחור את a_{nn} שונה מ-0 בסדר ראשון ולא ישפיע על התוצאה בדיוק שבחרנו.

שוב ניתן לראות כי התורה שאנו מפתחים מתאימה למצב בו אין ניוון כך ש- $E_j^{(0)}\neq E_n^{(0)}$ לכל $j\neq n$.

כלומר התיקון לאנרגיה מסדר שני נתון ע"י:

$$\boxed{E_n^{(2)}=\sum_{j\neq n}^{\infty}\frac{\left|\langle\psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{E_n^{(0)}-E_j^{(0)}}}$$

והאנרגיה הכללית עד סדר שני נתונה ע"י:

$$\boxed{E\approx E_n^{(0)}+\lambda\langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda^2\sum_{j\neq n}^{\infty}\frac{\left|\langle\psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{E_n^{(0)}-E_j^{(0)}}}$$

(30)

במקרה שלפנינו $\lambda=1$. כבר כאן ניתן לראות כי האיבר התיקון לאנרגיה מסדר שני

סבוך משמעותית מהאיבר מסדר ראשון ודורש סכימה של טור אינסופי וחשבון של אינסוף אינטגרלים. ובסדרים גבוהים יותר הסיבוכיות גדלה עוד יותר.

לצורך משוואת התיקון מסדר שני לפונקציות הגל עלינו למצוא את מקדמי הפרישה b_{nj}. לשם כך עלינו לכפול את המשוואה שבראש עמוד (134) ב-$\langle \psi^{(0)}_{k\neq n}|$ סקלרית לתת:

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_{nj} E_j^{(0)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle}_{\delta_{kj}} + \sum_{j=0}^{\infty} a_{nj} \langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} \sum_{j=0}^{\infty} b_{nj} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle}_{\delta_{kj}} +$$

$$+ E_n^{(1)} \sum_{j=0}^{\infty} a_{nj} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle}_{\delta_{kj}} + E_n^{(2)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle}_{\substack{\delta_{kn}=0 \\ k\neq n}}$$

$$\Rightarrow b_{nk} E_k^{(0)} + \sum_{j\neq n}^{\infty} a_{nj} \langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} b_{nk} + E_n^{(1)} a_{nk}$$

כאשר $j\neq n$ $a_{nn}=0$
והאיבר לא תרם לסכום

$$\Rightarrow \boxed{b_{nk} = \frac{\sum_{j\neq n}^{\infty} a_{nj} \langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle - E_n^{(1)} a_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

את המקדמים a_{nj}, ואת $E_n^{(1)}$ ואת $E_k^{(0)}$ אנו מכירים וידועים ולכן ניתן לקבל ביטוי מפורש עבור המקדמים:

$$b_{nk} = \frac{\sum_{j\neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)}-E_j^{(0)})} \langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle - \langle \psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})}}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})} =$$

$$= \sum_{j\neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle \langle \psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)}-E_j^{(0)})(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})} - \frac{\langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})^2}$$

ולכן הביטוי עבור התיקון מסדר 2 לפונקציות הגל הינו:

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{k\neq n}^{\infty} b_{nk} |\psi_k^{(0)}\rangle$$

כאשר המקדמים נתונים למעלה.

ולכן הביטוי עבור פונ' הגל המלאה עד סדר שני הינו:

$$\boxed{\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\overset{\text{עד סדר 2}}{\approx} |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{j\neq n} \frac{\langle \psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)}-E_j^{(0)}} |\psi_j^{(0)}\rangle + \\ &+ \lambda^2 \sum_{k\neq n}^{\infty} \left[\sum_{j\neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_j^{(0)}\rangle \langle \psi_j^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)}-E_j^{(0)})(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})} - \frac{\langle \psi_k^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})^2} \right] |\psi_k^{(0)}\rangle \end{aligned}}$$

אם כן, במשוואות תורת ההפרעות יש לפתור דרך סדרה למשוואות הפתרון ע"י בניה (בצורה דומה לזו שראינו עד כה) של סכומים הולכים ונכללים של התיקון.

הבעיות העיקריות בשיטה הינן:

1. לא תמיד טור ההפרעות הינו טור מתכנס. במקרה שהטור מתבדר לא ניתן להשתמש בו לצורך ביצוע חישובים.
2. סיבוכיות האיברים הולכת וגדלה עם סדר התיקון.
3. התכנסות של הטור אינה בהכרח מונוטונית. לעיתים תוספת סדר נוסף לפתרון עלולה להרחיק אותנו מהפתרון המדויק.

בכדי להתגבר על הבעיות הללו אנו משתמשים בשיטה נוספת אחרת לקרב את הפתרון המלא של הבעיה. השיטה בה נעסוק נקראת עקרון הווריאציה.