Référence : Cohen-Tannoudji, chap.. 11.

Soit un hamiltonien H qu'on peut mettre sous la forme

$$H = H_0 + H_I ,$$

où H_I est « petit » devant H_0, dans le sens où les éléments de matrice de H_I sont petits devant ceux de H_0. Soit de plus $|\phi_n\rangle$ un état propre de H_0 de valeur propre $E_n^{(0)}$ et $|\psi_n\rangle$ un état propre de H de valeur propre E_n.

On pose $H_I = \lambda W$. On peut alors écrire que

$$|\psi_n\rangle = \left\{ |\phi_n\rangle + \sum_{k\neq n} C_{nk}(\lambda)|\phi_k\rangle \right\},$$

avec comme conditions $\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1$ et $\lim_{\lambda\to 0}|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle$, ce qui implique que les facteurs C_{nk} sont nuls si $\lambda = 0$. Développons E_n et C_{nk} en puissances de λ :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots = E_n^{(0)} + \lambda\mathcal{E}_n^{(1)} + \lambda^2\mathcal{E}_n^{(2)} + \cdots \\ C_{nk}(\lambda) &= \lambda C_{nk}^{(1)} + \lambda^2 C_{nk}^{(2)} + \cdots \end{aligned}$$

L'équation de Schrödinger impose

$$\begin{aligned} &H\left\{ |\phi_n\rangle + \lambda\sum_{k\neq n} C_{nk}^{(1)}|\phi_k\rangle + \lambda^2\sum_{k\neq n} C_{nk}^{(2)}|\phi_k\rangle + \cdots \right\} \\ &\quad = \left(E_n^{(0)} + \lambda\mathcal{E}_n^{(1)} + \lambda^2\mathcal{E}_n^{(2)} + \cdots\right)\left\{ |\phi_n\rangle + \lambda\sum_{k\neq n} C_{nk}^{(1)}|\phi_k\rangle + \lambda^2\sum_{k\neq n} C_{nk}^{(2)}|\phi_k\rangle + \cdots \right\} \end{aligned}$$

On regroupe les termes de même puissance de λ :

- À l'ordre 0, $H_0|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle$.
- À l'ordre 1, $H_0\sum_{k\neq n} C_{nk}^{(1)}|\phi_k\rangle + W|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}\sum_{k\neq n} C_{nk}^{(1)}|\phi_k\rangle + \mathcal{E}_n^{(1)}|\phi_n\rangle$, dont on tire

$$\mathcal{E}_n^{(1)}|\phi_n\rangle = W|\phi_n\rangle + \sum_{k\neq n}\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)|\phi_k\rangle .$$

  Lorsqu'on projette cette équation sur $\langle\phi_n|$, on trouve la correction de l'énergie à l'ordre 1 :

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | H_I | \phi_n \rangle .$$

Si on projette plutôt sur $\langle \phi_m |$, $m \neq n$, on trouve que $C_{nm}^{(1)} = \dfrac{\langle \phi_m | W | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$. Le vecteur d'état $|\psi_n\rangle$ s'écrit donc, à l'ordre 1,

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | H_I | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\phi_k\rangle .$$

- À l'ordre 2,

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\phi_k\rangle + W \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\phi_k\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\phi_k\rangle + \mathcal{E}_n^{(1)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\phi_k\rangle + \mathcal{E}_n^{(2)} |\phi_n\rangle .$$

La correction au deuxième ordre de l'énergie s'écrit de ce fait

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left| \langle \phi_k | H_I | \phi_n \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} .$$

Les développements qui précèdent ont été effectués en supposant qu'aucun des états propres de H_0 n'était dégénéré. Si $|\phi_n\rangle$ n'est pas dégénéré mais que d'autres états propres le sont, on remplace dans les équations ci-dessus $\sum_{k \neq n}$ et $|\phi_k\rangle$ par $\sum_{k \neq n} \sum_{i=1}^{g}$ et $|\phi_k^i\rangle$, où g est le degré de dégénérescence. Par contre, si $|\phi_n\rangle \to |\phi_n^i\rangle$ est lui-même dégénéré, il faut diagonaliser la sous-matrice qui représente la perturbation W à l'intérieur du sous-espace propre associé à $E_n^{(0)}$.