

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. Bestimmen Sie allgemein die Energiekorrektur 2. Ordnung des Grundzustands mit Møller-Plesset Störungstheorie.
2. Betrachten Sie (analog zur letzten Übung) ein Dimer von zwei nicht wechselwirkenden H_2 -Molekülen in einer symmetrischen Anordnung, die jeweils in Minimalbasis beschrieben werden.

Zeigen Sie die Größenextensivität des Systems in der Møller-Plesset Störungstheorie bis zur 2. Ordnung in der Energie.

3. Wigner $2j + 1$ Regel

Nach der im Anhang, Gleichung (1.6), ergibt eine störungstheoretisch genäherte Wellenfunktion in j -ter Näherung eine Energie in $(j+1)$ -ter Ordnung. Tatsächlich liegen die Verhältnisse günstiger. Eine Wellenfunktion in j -ter Näherung bestimmt die Energie bis zur $(2j+1)$ -ten Näherung.

Um dies nachzuvollziehen bestimmen Sie die Funktionskorrekturen $|\Psi_n^{(k)}\rangle$ für $k = 1, 2$ mit der störungstheoretischen Grundformel (1.12) mit allgemeinem D . Nutzen Sie dies bei der Energiekorrektur $E_n^{(3)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(2)} \rangle$ aus. Setzen Sie dabei $D = E_n$. Verallgemeinern Sie dann auf Energiekorrekturen höherer Ordnung.

Kapitel 1

Störungstheorie

1.1 Grundüberlegungen

Wir wollen die **zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung**

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle, \quad n = 1, 2, \dots$$

für ein allgemeines Problem lösen. Dies ist in der Regel nicht exakt lösbar. Oft existiert aber ein ähnliches Problem

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad n = 1, 2, \dots$$

mit uns bekannten Lösungen für $E_n^{(0)}$ und $|\Psi_n^{(0)}\rangle$. Falls \hat{H}_0 das Problem schon recht gut beschreibt, können wir den exakten Hamilton-Operator darstellen als

$$\boxed{\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1} \quad 0 \leq \lambda \leq 1,$$

wobei \hat{H}_1 eine **schwache Störung** darstellt. Mittels dem Parameter λ können wir formal die Störung kontinuierlich ein- oder ausschalten. Am Ende setzen wir dann $\lambda = 1$.

\Rightarrow die kontinuierliche Überführung von dem ungestörten in das gestörte System stellt sicher, daß die Ergebnisse nur quantitativ aber nicht qualitativ unterschiedlich sind!

Wegen der Parametrisierung der Störung durch λ hängen E_n und $|\Psi_n\rangle$ von λ ab

\Rightarrow Entwicklung als Potenzreihe in λ !

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.1)$$

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.2)$$

Wir berücksichtigen, daß wir das ungestörte Problem exakt lösen können:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(0)} && \text{(Eigenfunktion)} \\ \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle &= \delta_{mn} && \text{(Orthonormalität)} \\ \sum_{n=1} |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)}| &= 1 && \text{(Vollständigkeit)} \end{aligned}$$

Da die Zustände nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt sind, können wir die folgende **intermediäre Normierung** vornehmen:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle \stackrel{!}{=} 1$$

Diese Normierung können wir nutzen, nachdem wir Gleichung (1.2) auf $\langle \Psi_n^{(0)} |$ projizieren:

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

Da wir λ zwischen 0 und 1 willkürlich wählen können und die ungestörten Lösungsfunktionen natürlich orthonormiert sind, folgt unmittelbar

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(j)} \rangle = \delta_{0j}.$$

Dieses Ergebnis ist gleichbedeutend damit, daß die Störung in der Wellenfunktion ausschließlich Änderungen bewirkt, welche orthogonal zum ungestörten Zustand sind.

1.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Um explizite Ausdrücke für Zustands- und Energiekorrekturen zu erhalten, setzen wir die Entwicklungen (1.2) und (1.1) in die linke bzw. rechte Seite der Schrödinger-Gleichung ein und sortieren nach Ordnungen in λ :

$$\begin{aligned} \hat{H} | \Psi_n \rangle &= \boxed{\hat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle} + \lambda \left(\hat{H}_0 | \Psi_n^{(1)} \rangle + \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \right) + \lambda^2 \left(\hat{H}_0 | \Psi_n^{(2)} \rangle + \hat{H}_1 | \Psi_n^{(1)} \rangle \right) + \dots \\ &= \hat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{j=1} \lambda^j \left(\hat{H}_0 | \Psi_n^{(j)} \rangle + \hat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle \right) \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} E_n | \Psi_n \rangle &= \boxed{E_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle} + \lambda \left(E_n^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle + E_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \right) \\ &\quad + \lambda^2 \left(E_n^{(0)} | \Psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \right) + \dots \\ &= E_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{j=1} \lambda^j \left\{ \sum_{k=0}^j E_n^{(k)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle \right\} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Nun können wir die beiden Seiten (1.3) und (1.4) der Schrödinger-Gleichung gleichsetzen, woraus folgt

$$\sum_{j=1} \lambda^j \left(\hat{H}_0 | \Psi_n^{(j)} \rangle + \hat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle \right) = \sum_{j=1} \lambda^j \left\{ \sum_{k=0}^j E_n^{(k)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle \right\}.$$

Da obige Gleichung für beliebiges λ gelten muß, muß die Gleichheit auch für jeden einzelnen Summenterm erfüllt sein:

$$\boxed{\widehat{H}_0 |\Psi_n^{(j)}\rangle + \widehat{H}_1 |\Psi_n^{(j-1)}\rangle = \sum_{k=0}^j E_n^{(k)} |\Psi_n^{(j-k)}\rangle} \quad (1.5)$$

Der Index j entspricht hier der **Ordnung** der Störungstheorie und entspricht der Potenz in λ . Wir erkennen auch, daß unser Ergebnis unabhängig von diesem willkürlichen Parameter ist.

Um schließlich ein Ergebnis für die Energie zu erhalten, projizieren wir unser Ergebnis auf die ungestörten Eigenzustände $\langle \Psi_n^{(0)} |$:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 | \Psi_n^{(j)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle = \sum_{k=0}^j E_n^{(k)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle.$$

Aufgrund der intermediären Normierung gilt $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle = \delta_{jk}$, weshalb die Summe wegfällt:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 | \Psi_n^{(j)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle = E_n^{(j)}.$$

Da \widehat{H}_0 hermitesch ist, können wir ihn im ersten Term nach links anwenden und anschließend wieder die intermediäre Normierung berücksichtigen und erhalten somit

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 | \Psi_n^{(j)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(j)} \rangle = E_n^{(0)} \delta_{0j}.$$

Damit können wir nun alle Korrekturterme der Energie sofort angeben:

$$\boxed{E_n^{(j)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle \quad j \geq 1} \quad (1.6)$$

An Gleichung (1.6) erkennen wir sofort, daß man die erste Energiekorrektur bereits vollständig aus den ungestörten Zuständen erhalten kann. Allgemein erfordert die Energiekorrektur j -ter Ordnung die $(j-1)$ -te Korrektur der Wellenfunktion.

Als nächstes suchen wir nun die Korrekturen der Zustände. Dazu projizieren wir zunächst wieder Gleichung (1.5) auf die ungestörten Zustände $\langle \Psi_m^{(0)} |$, wobei wir $m \neq n$ beachten und erhalten

$$\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_0 | \Psi_n^{(j)} \rangle + \langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle = \sum_{k=0}^j E_n^{(k)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle.$$

Den Summenterm für $k=0$ können wir in das erste Matrixelement auf der linken Seite ziehen und die Gleichung umstellen. Außerdem sind die ungestörten Zustände orthonormiert, weshalb der Summenterm für $k=j$ keinen Beitrag liefert:

$$\langle \Psi_m^{(0)} | E_n^{(0)} - \widehat{H}_0 | \Psi_n^{(j)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{j-1} E_n^{(k)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle$$

Nun beachten wir wieder, daß \widehat{H}_0 hermitesch ist und damit $\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_0 = E_m^{(0)} \langle \Psi_m^{(0)} |$ gilt. Damit erhalten wir

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(j)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{j-1} E_n^{(k)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle.$$

Unter der Voraussetzung, daß \widehat{H}_0 keine entarteten Eigenwerte aufweist, können wir durch die Energiedifferenzen teilen und finden damit

$$\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(j)} \rangle = \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \sum_{k=1}^{j-1} E_n^{(k)} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}.$$

Dieses Ergebnis gilt offensichtlich für alle $m \neq n$. Für den Fall $m = n$ wird die linke Seite aufgrund der intermediären Normierung null, so daß wir ein beliebiges $|\Psi_n^{(j)}\rangle$ exakt durch alle $|\Psi_m^{(0)}\rangle$ mit $m \neq n$ darstellen können. Also nutzen wir die Vollständigkeitsbedingung und berücksichtigen dabei, daß $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ keinen Beitrag liefert. Damit erhalten wir für die j -te Zustandskorrektur

$$\begin{aligned} |\Psi_n^{(j)}\rangle &= \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(j)} \rangle \\ &= \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(j-1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \sum_{k=1}^{j-1} E_n^{(k)} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(j-k)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (1.7)$$

An den allgemeinen Ergebnissen (1.6) und (1.7) erkennen wir, daß höhere Korrekturen rekursiv aus den niedrigeren Korrekturen berechnet werden können. Führen wir dies für die ersten Korrekturen einmal explizit durch.

Die erste Energiekorrektur ergibt sich, wie schon erkannt, direkt aus den ungestörten Zuständen:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle = H'_{nn}$$

Vorausgesetzt, daß wir das Matrixelement berechnen können, ist dieser Korrekturterm fast geschenkt.

Mit $E_n^{(1)}$ haben wir nun formal alle Voraussetzungen, um die erste Zustandskorrektur zu berechnen:

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_n^{(1)} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Aufgrund der Orthonormierung der ungestörten Zustände entfällt die zweite Summe, weshalb die erste Energiekorrektur gar nicht in die erste Zustandskorrektur eingeht. Als Endergebnis erhalten wir

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (1.8)$$

Dieses Ergebnis können wir nun nutzen, um die zweite Energiekorrektur zu bestimmen:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_m^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

Mit der elementaren Relation $\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_m^{(0)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle^*$ erhalten wir als Endergebnis

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (1.9)$$

Wir sehen an der Bestimmung der ersten Korrekturen, daß die rekursive Berechnung höherer Korrekturen schnell ziemlich kompliziert wird, weswegen häufig nicht über die zweite Energiekorrektur hinausgegangen wird. Außerdem ist nicht sichergestellt, daß die Störungsreihe überhaupt konvergiert und wenn ja, wie schnell.

Ein weiteres Problem tritt auf, wenn das ungestörte System entartete Eigenwerte aufweist. Für diesen Fall gibt es eine Variante, die **entartete Störungstheorie**, welche auch die Behandlung solcher Systeme erlaubt.

1.3 Störungstheoretische Grundformel

Eine sehr nützliche Methode, insbesondere für die Bestimmung höherer Korrekturen, resultiert aus einer etwas formaleren Betrachtung des Störungsproblems.

Ausgangspunkt der Überlegung ist wieder die intermediäre Normierung

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle \stackrel{!}{=} 1.$$

Wir fordern für die exakte Lösung des Problems natürlich die Erfüllung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung, weshalb wir schließen können

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_n \rangle = E_n \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = E_n.$$

Analoges gilt natürlich auch für das ungestörte System, woraus folgt

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_n \rangle = E_n^{(0)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = E_n^{(0)}.$$

Wegen $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ erhalten wir sofort die Niveaushiftung zwischen der ungestörten und der gestörten Energie als

$$E_n - E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle. \quad (1.10)$$

Als nächstes definieren wir den Projektionsoperator

$$\hat{P}_n = |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)}|,$$

der aufgrund der intermediären Normierung folgende Wirkung auf den exakten Zustand hat:

$$\hat{P}_n |\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle$$

Der dazu komplementäre Operator ist

$$\hat{Q}_n = 1 - \hat{P}_n = \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \langle \Psi_m^{(0)}|.$$

Da die beiden Projektoren in den Eigenzuständen von \hat{H}_0 ausgedrückt sind, ist klar, daß beide Operatoren mit \hat{H}_0 kommutieren.

Rein formal können wir uns mittels einer beliebigen Konstanten D einen hermiteschen Operator $(D - \hat{H}_0)$ definieren und dessen Wirkung auf den exakten Zustand untersuchen:

$$(D - \hat{H}_0) |\Psi_n\rangle = (D - \hat{H} + \hat{H}_1) |\Psi_n\rangle = (D - E_n + \hat{H}_1) |\Psi_n\rangle.$$

Falls D nicht zufällig ein Eigenwert von \hat{H}_0 ist, so existiert ein inverser Operator $(D - \hat{H}_0)^{-1}$, weshalb wir obige Gleichung umschreiben können gemäß

$$|\Psi_n\rangle = (D - \hat{H}_0)^{-1} (D - E_n + \hat{H}_1) |\Psi_n\rangle. \quad (1.11)$$

Wegen der Vollständigkeit und damit $\hat{P}_n + \hat{Q}_n = \hat{1}$ gilt

$$|\Psi_n\rangle = \hat{P}_n |\Psi_n\rangle + \hat{Q}_n |\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \hat{Q}_n (D - \hat{H}_0)^{-1} (D - E_n + \hat{H}_1) |\Psi_n\rangle,$$

wobei wir die Projektion \hat{P}_n gleich ausgeführt und die Eigenwertgleichung (1.11) eingesetzt haben. Nun können wir formal eine eins einschieben und obige Betrachtung wiederholen, was zu

$$\begin{aligned} |\Psi_n\rangle &= |\Psi_n^{(0)}\rangle + \hat{Q}_n (D - \hat{H}_0)^{-1} (D - E_n + \hat{H}_1) (\hat{P}_n + \hat{Q}_n) |\Psi_n\rangle \\ &= |\Psi_n^{(0)}\rangle + \hat{Q}_n (D - \hat{H}_0)^{-1} (D - E_n + \hat{H}_1) \left\{ |\Psi_n^{(0)}\rangle + \hat{Q}_n (D - \hat{H}_0)^{-1} (D - E_n + \hat{H}_1) |\Psi_n\rangle \right\} \end{aligned}$$

führt. Dieses Spiel läßt sich beliebig fortsetzen, so daß man letztendlich den exakten Zustand als unendliche Potenzreihe eines Operators mit Wirkung auf die ungestörten Zustände darstellen kann. Wenn man noch beachtet, daß $\left[\hat{Q}_n, (D - \hat{H}_0)^{-1} \right] = 0$ und $\hat{Q}_n^2 = \hat{Q}_n$, so erhält man schließlich die sogenannte **störungstheoretische Grundformel**

$$\boxed{|\Psi_n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \hat{Q}_n (D - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_n (D - E_n + \hat{H}_1) \right\}^k |\Psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |\Psi_n^{(k)}\rangle.} \quad (1.12)$$

Mit der Grundformel läßt sich auch sofort die Niveau-Verschiebung (1.10) aufschreiben:

$$\boxed{E_n - E_n^{(0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 \left\{ \hat{Q}_n (D - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_n (D - E_n + \hat{H}_1) \right\}^k | \Psi_n^{(0)} \rangle.} \quad (1.13)$$

In beiden Grundgleichungen stehen nur noch ungestörte Zustände, dafür allerdings die exakte aber noch unbekannte Zustandsenergie sowie eine frei wählbare Konstante. Eine Betrachtung der Grundformel zeigt allerdings, daß die Konstanten zumindest bei der ersten Iteration aufgrund von $\widehat{Q}_n |\Psi_n^{(0)}\rangle = 0$ keine Probleme bereiten. Für höhere Korrekturen fallen die Konstanten allerdings nicht mehr weg. Bleibt noch die frei wählbare Konstante im inversen Operator. Setzen wir diese auf $D = E_n^{(0)}$, so liefert die Grundformel zumindest für die ersten Korrekturen exakt das gleiche Ergebnis wie die Rayleigh-Schrödinger Theorie.

Wählen wir dagegen $D = E_n$, so erhalten wir die sogenannte **Brillouin-Wigner Störungstheorie** (BWPT). Dabei vereinfacht sich der zu iterierende Operator deutlich.

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \widehat{Q}_n (E_n - \widehat{H}_0)^{-1} \widehat{Q}_n \widehat{H}_1 \right\}^k |\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (1.14)$$

$$E_n - E_n^{(0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_1 \left\{ \widehat{Q}_n (E_n - \widehat{H}_0)^{-1} \widehat{Q}_n \widehat{H}_1 \right\}^k | \Psi_n^{(0)} \rangle. \quad (1.15)$$

Führen wir diese Variante bis zur ersten Ordnung der Zustandskorrektur durch, so erhalten wir

$$|\Psi_n\rangle \approx |\Psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n - E_m^{(0)}}.$$

Die Energie korrigiert bis zur zweiten Ordnung lautet

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n - E_m^{(0)}}.$$

Der einzige Unterschied zur Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie (RSPT) besteht darin, daß im Energienenner die „exakte“ Zustandsenergie steht, welche natürlich noch zu bestimmen ist. Deshalb müssen diese Gleichungen im Gegensatz zur RSPT iteriert werden. Welche Variante günstiger ist, liegt jeweils an der Problemstellung. BWPT kann bei der Herleitung höherer Korrekturen wesentlich eleganter sein und auch den Fall handhaben, daß im ungestörten System entartete Zustände durch die Störung aufgespalten werden. Im Gegenzug ist RSPT oft effizienter, da nicht iteriert werden muß.

Es sei noch angemerkt, daß RSPT und BWPT für unendliche Ordnung natürlich das gleiche Ergebnis liefern sollten. Für abgebrochene Störungs-Entwicklungen gilt dies allerdings nicht. Ebenso ist das Konvergenzverhalten ungeklärt, weshalb der Störungstheorie im Allgemeinen nicht blind vertraut werden darf. Tatsächlich sind Fälle von Divergenz numerisch belegt!

Höhere Korrekturen werden selten genutzt und werden daher hier nicht explizit diskutiert.