1　時間に依存しない摂動論

ハミルトニアンが，主要な部分 H_0 と小さな部分 V に別れていたとしよう．つまり全ハミルトニアンが

$$H = H_0 + V$$

とかけているとする．この時，真面目に全ハミルトニアンを対角化する必要があるだろうか？
答えは V が小さければ No である．
例として，二順位系を考えよう．非摂動ハミルトニアン

$$H_0 = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix}$$

及び，摂動ハミルトニアン

$$V = \begin{pmatrix} 0 & \lambda \\ \lambda & 0 \end{pmatrix}$$

を考えよう．ただし $\lambda < E$ とする．元のハミルトニアン H_0 のエネルギー $\pm E$ から，摂動によってエネルギーが $\pm\sqrt{E^2 + \lambda^2}$ と変化する
実際問題としては，H_0 は解けるけれども H は解けない，という様な場合に摂動論を用いることになる．

2　摂動の問題設定

わかりやすさのため，全ハミルトニアンを

$$H = H_0 + \lambda V$$

と書く．ただし H_0 が非摂動ハミルトニアン，V が摂動ハミルトニアン，λ は微笑パラメータである．非摂動ハミルトニアン H_0 の固有値 E_n 及び固有ベクトル $|\psi_n\rangle$ が求まっているとする．つまり

$$H_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

と書けるとするときに，全ハミルトニアンの固有値，固有状態

$$H |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle$$

を λ について展開する問題を考えよう．

$$\epsilon_n = E_n + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots$$
$$|\phi_n\rangle = |\psi_n\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \cdots$$

ここでは二つのやり方を紹介することにする．

3　解き方 1

一つ目のやり方は愚直に展開式を代入することである．例えば最低次が知りたければ，λ の 1 次まで展開すれば良いから，

$$
\begin{aligned}
\left(H_0 + \lambda V\right)\left(|\psi\rangle + \lambda |\psi^1\rangle\right) &\simeq \left(E_n + \lambda E_n^1\right)\left(|\psi\rangle + \lambda |\psi^1\rangle\right) \\
H_0 |\psi\rangle + \lambda \left(H |\psi^1\rangle + V |\psi\rangle\right) &= E_n |\psi\rangle + \lambda \left(E_n |\psi^1\rangle + E_n^1 |\psi\rangle\right)
\end{aligned}
$$

これからまず λ の 0 次については

$$H_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

という H_0 についてのシュレーディンガー方程式になる．

次に λ の 1 次については

$$H_0 |\psi^1\rangle + V |\psi\rangle = E_n |\psi^1\rangle + E_n^1 |\psi\rangle$$

左から $\langle\psi|$ をかけると

$$\langle\psi|H_0|\psi^1\rangle + \langle\psi|V|\psi\rangle = E_n \langle\psi|\psi^1\rangle + E_n^1 \langle\psi|\psi\rangle$$

こうして，λ の 1 次から一次のエネルギーを計算できた．

さらに 1 次の波動関数を求めるためには非摂動固有ベクトルによる展開

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_i \langle\psi_i|\psi_n^1\rangle |\psi_i\rangle$$

が分かれば良いのでこの係数を求める．

次に λ の 2 次の項を考えよう．その方程式は

$$V |\psi^1\rangle + H_0 |\psi^2\rangle = E_n^2 |\psi\rangle + E_n^1 |\psi^1\rangle + E_n |\psi^2\rangle$$

結果をまとめよう．摂動のエネルギーは 2 次までは

$$\epsilon_n \simeq E_n + \lambda \langle\psi|H_0|\psi\rangle + \lambda^2 \sum_{i \neq n} \frac{\left|\langle\psi_n|V|\psi_i\rangle\right|^2}{E_n - E_i}$$

状態ベクトルは 1 次までで

$$|\phi_n\rangle = |\psi_n\rangle +$$

である．

4　解き方 2

解き方 1 では，なかなかどういう仕組みになっているかわかりにくいので，次にもう少し統計的な方法を紹介しよう．