# note_ver4

Toroid153846

2025 年 4 月 23 日

## 1　第二量子化

$$
\begin{aligned}
|\boldsymbol{r}_1\sigma_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N\sigma_N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\,|\mathrm{vac}\rangle \\
\hat{\psi}_\sigma(\boldsymbol{r})\,|\mathrm{vac}\rangle &= 0 \\
\left[\hat{\psi}_\sigma(\boldsymbol{r}), \hat{\psi}_{\sigma'}(\boldsymbol{r}')\right]_s &= 0 \\
\left[\hat{\psi}^\dagger_\sigma(\boldsymbol{r}), \hat{\psi}^\dagger_{\sigma'}(\boldsymbol{r}')\right]_s &= 0 \\
\left[\hat{\psi}_\sigma(\boldsymbol{r}), \hat{\psi}^\dagger_{\sigma'}(\boldsymbol{r}')\right]_s &= \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta_{\sigma,\sigma'}
\end{aligned}
$$

を前提として。

$$
\langle\boldsymbol{r}_1\sigma_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N\sigma_N|\boldsymbol{r}'_1\sigma'_1, \ldots, \boldsymbol{r}'_{N'}\sigma'_{N'}\rangle = \frac{\delta_{N,N'}}{N!}\sum_P s^P \delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}
$$

を示そう。

まずは $N = N'$ の場合について考える。

$P(i_1, \ldots, i_K)$ は $1, \ldots, N$ が $i_1, \ldots, i_K, 1, \ldots, \underbrace{\phantom{xx}}_{i_1,\ldots,i_K}, \ldots, N$ になるように並べ替えたときに偶置換で入れ替

える場合は 0, 奇置換で入れ替わる場合は 1 とした値とする。

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}_1\sigma_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N\sigma_N|\boldsymbol{r}'_1\sigma'_1,\ldots,\boldsymbol{r}'_N\sigma'_N\rangle =&\frac{1}{N!}\langle \mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\langle \mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_1)\delta_{\sigma_1,\sigma'_1}\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
&+\frac{1}{N!}s\langle \mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\langle \mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_1)\delta_{\sigma_1,\sigma'_1}\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
&+\frac{1}{N!}s\langle \mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_2)\delta_{\sigma_1,\sigma'_2}\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_3}(\boldsymbol{r}'_3)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
&+\frac{1}{N!}s^2\langle \mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_3}(\boldsymbol{r}_3)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1}s^{P(i_1)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{i_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{i_1}}\\
&\times\langle \mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1}\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1\neq i_2}s^{P(i_1,i_2)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{i_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{i_1}}\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}'_{i_2})\delta_{\sigma_2,\sigma'_{i_2}}\\
&\times\langle \mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_3}(\boldsymbol{r}_3)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1,i_2}\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}\langle \mathrm{vac}|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}
\end{aligned}
$$

てか、交換子の法則を用いればもっと分かりやすく求まりそう。

$$
\left[\hat{A},\hat{B}_1\cdots\hat{B}_n\right]_{s^n}=\sum_{i=1}^{n}s^{i-1}\hat{B}_1\cdots\hat{B}_{i-1}\left[\hat{A},\hat{B}_i\right]_s\hat{B}_{i+1}\cdots\hat{B}_n
$$

が成り立つので示す。

$$
\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{n}s^{i-1}\hat{B}_1\cdots\hat{B}_{i-1}\left[\hat{A},\hat{B}_i\right]_s\hat{B}_{i+1}\cdots\hat{B}_n=&\sum_{i=1}^{n}s^{i-1}\hat{B}_1\cdots\hat{B}_{i-1}\hat{A}\hat{B}_i\cdots\hat{B}_n-\sum_{i=1}^{n}s^{i}\hat{B}_1\cdots\hat{B}_{i}\hat{A}\hat{B}_{i+1}\cdots\hat{B}_n\\
=&\sum_{i=1}^{n}s^{i-1}\hat{B}_1\cdots\hat{B}_{i-1}\hat{A}\hat{B}_i\cdots\hat{B}_n-\sum_{i=2}^{n+1}s^{i-1}\hat{B}_1\cdots\hat{B}_{i-1}\hat{A}\hat{B}_i\cdots\hat{B}_n\\
=&\hat{A}\hat{B}_1\cdots\hat{B}_n-s^n\hat{B}_1\cdots\hat{B}_n\hat{A}\\
=&\left[\hat{A},\hat{B}_1\cdots\hat{B}_n\right]_{s^n}
\end{aligned}
$$

これを用いて

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}_1\sigma_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N\sigma_N|\boldsymbol{r}'_1\sigma'_1,\ldots,\boldsymbol{r}'_N\sigma'_N\rangle =&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
&-\frac{1}{N!}s^n\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\Big[\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1),\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\Big]_{s^n}|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1}s^{i_1-1}\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\\
&\times\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_{i_1-1}}(\boldsymbol{r}_{i_1-1})\Big[\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1),\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_{i_1}}(\boldsymbol{r}_{i_1})\Big]_s\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_{i_1+1}}(\boldsymbol{r}_{i_1+1})\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1}s^{P(i_1)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{i_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{i_1}}\\
&\times\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1}\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1\neq i_2}s^{P(i_1,i_2)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{i_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{i_1}}\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}'_{i_2})\delta_{\sigma_2,\sigma'_{i_2}}\\
&\times\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_3}(\boldsymbol{r}_3)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1,i_2}\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P(i_1,\ldots,i_N)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}\langle\mathrm{vac}|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}
\end{aligned}
$$

交換子を用いると、計算自体は追いやすいが、なぜ $s^P$ になるかを追いにくくなる。
$N<N'$ については

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}_1\sigma_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N\sigma_N|\boldsymbol{r}'_1\sigma'_1,\ldots,\boldsymbol{r}'_{N'}\sigma'_{N'}\rangle =&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}\\
&\times\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1,\ldots,i_N}\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_{N'}}(\boldsymbol{r}'_{N'})\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&0
\end{aligned}
$$

$N>N'$ も同様にできる。

# 2 摂動論

## 2.1 縮退のある摂動論

### 2.1.1 前提条件

非摂動状態のハミルトニアン $\hat{H}_0$ とその直交規格化された固有状態 $|\phi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle$ と固有値 $E^{(0)}_n$ が与えられているとする。つまり、

$$\hat{H}_0 |\phi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle = E^{(0)}_n |\phi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle$$
$$\langle\phi^{(0)}_{n,\alpha}|\phi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle = \delta_{\alpha,\alpha'}$$

を満たす。
摂動状態のハミルトニアン $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$ とその固有状態 $|\varphi_{n,\alpha}\rangle$ と固有値 $E_{n,\alpha}$ とする。つまり、

$$\hat{H} |\varphi_{n,\alpha}\rangle = E_{n,\alpha} |\varphi_{n,\alpha}\rangle \tag{1}$$

を満たす。

### 2.1.2 摂動論の級数展開

$$E_{n,\alpha} = E^{(0)}_n + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E^{(k)}_{n,\alpha}$$
$$|\varphi_{n,\alpha}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\varphi^{(k)}_{n,\alpha}\rangle$$

### 2.1.3 射影演算子の定義と性質

エネルギー固有状態 $E^{(0)}_n$ の縮退した固有状態が張る部分空間に射影する射影演算子 $\hat{P} := \sum_{\beta}^{N_n} |\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle\langle\phi^{(0)}_{n,\beta}|$ とそれ以外に射影する射影演算子 $\hat{Q} := \sum_{m(\neq n)}\sum_{\beta}^{N_m} |\phi^{(0)}_{m,\beta}\rangle\langle\phi^{(0)}_{m,\beta}| = 1 - \hat{P}$ を定義しておく。
ここで、$\hat{P}\hat{H}_0\hat{Q} = \hat{Q}\hat{H}_0\hat{P} = 0$ と $\hat{P}\hat{P} = \hat{P}, \hat{Q}\hat{Q} = \hat{Q}$ を示す。
任意の $\langle\psi|, |\psi'\rangle$ について、$\langle\psi|\hat{P}$ はエネルギー固有状態 $E^{(0)}_n$ の縮退した固有状態が張る部分空間における状態であり、$\hat{H}_0\hat{Q}|\psi'\rangle$ はエネルギー固有状態 $E^{(0)}_m$ の縮退した固有状態が張る部分空間以外における状態である。
したがって、

$$\langle\psi|\hat{P}\hat{H}_0\hat{Q}|\psi'\rangle = 0$$

また、同様に

$$\langle\psi|\hat{Q}\hat{H}_0\hat{P}|\psi'\rangle = 0$$

が成り立つ。

また、

$$
\begin{aligned}
\hat{P}\hat{P} &= \sum_{\beta'=1}^{N_n} |\phi_{n,\beta'}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta'}^{(0)}| \sum_{\beta=1}^{N_n} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta}^{(0)}| \\
&= \sum_{\beta=1}^{N_n}\sum_{\beta'=1}^{N_n} \delta_{\beta,\beta'} |\phi_{n,\beta'}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta}^{(0)}| \\
&= \sum_{\beta=1}^{N_n} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta}^{(0)}| \\
&= \hat{P}
\end{aligned}
$$

さらに、

$$
\begin{aligned}
\hat{Q}\hat{Q} &= (\hat{1}-\hat{P})(\hat{1}-\hat{P}) \\
&= 1 - 2\hat{P} + \hat{P}\hat{P} \\
&= 1 - 2\hat{P} + \hat{P} \\
&= 1 - \hat{P} \\
&= \hat{Q}
\end{aligned}
$$

よって、示された。

### 2.1.4　射影演算子の摂動論への適用

これらを用いて (1) 式に左から $\hat{P}$ をかけると、

$$
\begin{aligned}
\hat{P}\hat{H}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= \hat{P}E_{n,\alpha}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\
\hat{P}\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)\left(\hat{P}+\hat{Q}\right)|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_{n,\alpha}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\
\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \hat{P}\hat{H}_0\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_{n,\alpha}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\
\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_{n,\alpha}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\
\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_{n,\alpha}\hat{P}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\
\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle - E_{n,\alpha}\hat{P}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= -\lambda\hat{P}\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\
\hat{P}\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V} - E_{n,\alpha}\right)\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= -\hat{P}\lambda\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \qquad (2)
\end{aligned}
$$

同様に (1) 式に左から $\hat{Q}$ をかけると、

$$
\hat{Q}\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V} - E_{n,\alpha}\right)\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle = -\hat{Q}\lambda\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle
$$

が求まる。
この式の両辺に左から $\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}$ をかけると

$$
\begin{aligned}
\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)\hat{Q}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle &= -\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}\hat{Q}\lambda\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle \\
\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)\hat{Q}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle &= -\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}\lambda\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle \\
\hat{Q}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle &= -\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}\lambda\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle \quad (3)
\end{aligned}
$$

(3) 式の 2 行目から 3 行目の変形が成り立つのは $\hat{H}$ がそれぞれのエネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ の部分空間を保つので (だいぶ怪しい)、任意の $|\psi\rangle$ について $\hat{Q}\hat{H}\hat{Q}\left|\psi\right\rangle=\hat{H}\hat{Q}\hat{Q}\left|\psi\right\rangle=\hat{H}\hat{Q}\left|\psi\right\rangle$ を満たすためである。よって、この結果を (2) 式に代入すると

$$
\begin{aligned}
\hat{P}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle &= -\hat{P}\lambda\hat{V}\hat{Q}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle \\
\hat{P}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle &= \hat{P}\lambda\hat{V}\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}\lambda\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle
\end{aligned}
$$

$$
\hat{P}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}+\lambda^2\hat{V}\hat{Q}\left(E_{n,\alpha}-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\right)\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle = E_{n,\alpha}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle \tag{4}
$$

#### 2.1.5 摂動論の計算

(4) 式に級数展開を代入すると

$$
\begin{aligned}
&\hat{P}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}+\lambda^2\hat{V}\hat{Q}\left(E_n^{(0)}+\sum_{k=1}^{\infty}\lambda^k E_{n,\alpha}^{(k)}-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\right)\hat{P}\left(\sum_{k=0}^{\infty}\lambda^k\left|\varphi_{n,\alpha}^{(k)}\right\rangle\right) \\
&=\left(E_n^{(0)}+\sum_{k=1}^{\infty}\lambda^k E_{n,\alpha}^{(k)}\right)\hat{P}\left(\sum_{k=0}^{\infty}\lambda^k\left|\varphi_{n,\alpha}^{(k)}\right\rangle\right)
\end{aligned}
$$

これを用いて $n$ 次摂動を考える。
$\lambda^0$ については

$$
\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle \tag{5}
$$

と求まる。
$\lambda^1$ については

$$
\begin{aligned}
\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\right\rangle+\hat{P}\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle &= E_n^{(0)}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\right\rangle+E_{n,\alpha}^{(1)}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle \\
\hat{P}\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle &= E_{n,\alpha}^{(1)}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle \quad (6)
\end{aligned}
$$

1 行目から 2 行目の変形は任意の $|\psi\rangle$ について、$\hat{P}\left|\psi\right\rangle$ はエネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ の部分空間への射影であり、$\hat{H}_0\hat{P}\left|\psi\right\rangle=E_n^{(0)}\hat{P}\left|\psi\right\rangle$ を満たし、左から $\hat{P}$ をかけて $\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}\left|\psi\right\rangle=E_n^{(0)}\hat{P}\left|\psi\right\rangle$ が成り立つためである。
ここで、(5) 式より $\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle$ はエネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ の部分空間における状態である。したがって、その部分

空間において正規直交完全系である $|\phi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle$ を用いて、

$$
\begin{aligned}
|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle &= \sum_{\beta=1}^{N_n} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle \langle\phi_{n,\beta}^{(0)}|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle \\
&= \sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle
\end{aligned}
$$

と表せる。これを (2.1.5) 式に代入して

$$
\begin{aligned}
\hat{P}\hat{V}\hat{P}\left(\sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle\right) &= E_{n,\alpha}^{(1)}\hat{P}\left(\sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle\right) \\
\sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha}\hat{V} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle &= \sum_{\beta=1}^{N_n} E_{n,\alpha}^{(1)} c_{n,\beta;\alpha} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle \\
\sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha} \langle\phi_{n,\gamma}^{(0)}| \hat{V} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle &= \sum_{\beta=1}^{N_n} E_{n,\alpha}^{(1)} c_{n,\beta;\alpha} \langle\phi_{n,\gamma}^{(0)}|\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle \\
\sum_{\beta=1}^{N_n} \langle\phi_{n,\gamma}^{(0)}| \hat{V} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle c_{n,\beta;\alpha} &= E_{n,\alpha}^{(1)} c_{n,\gamma;\alpha}
\end{aligned}
$$

これらの式により、1 次の摂動エネルギーと 0 次の固有状態が計算できる。
$\lambda^2$ については

$$
\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + \hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + \hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(E_n^{(0)} - \hat{H}_0\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(1)}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(2)}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle
$$

$$
\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + \hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(E_n^{(0)} - \hat{H}_0\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle = E_{n,\alpha}^{(1)}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(2)}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle \tag{7}
$$

1 行目から 2 行目の変形は式と同様である。

### 2.1.6 一次摂動で縮退がとけなかった場合

ここからは、一次摂動において固有値がすべて縮退している場合について考える。つまり、任意の $\gamma = 1, \ldots, N_n$ について $E_n^{(1)} := E_{n,\gamma}^{(1)}$ が成り立つとする。
この場合に射影演算子は

$$
\begin{aligned}
\hat{P} &= \sum_{\beta=1}^{N_n} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta}^{(0)}| \\
&= \sum_{\beta=1}^{N_n} |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle\langle\varphi_{n,\beta}^{(0)}|
\end{aligned}
$$

が成り立つため

$$\hat{P}\hat{V}\hat{P} = E_n^{(1)}\hat{P}$$

が成り立つ。
これらを用いると (7) 式より

$$\hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(E_n^{(0)} - \hat{H}_0\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}\,|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle = E_{n,\alpha}^{(2)}\hat{P}\,|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle$$

が成り立ち、有効ハミルトニアンが

$$\hat{H}_{\mathrm{eff}} := \hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(E_n^{(0)} - \hat{H}_0\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}$$

として定義される。