

式 (??) の両辺に $\langle n^{(0)} |$ を作用すると,

$$\langle n^{(0)} | (E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}) | n^{(2)} \rangle + \langle n^{(0)} | E_n^{(1)} | n^{(1)} \rangle + \langle n^{(0)} | E_n^{(2)} | n^{(0)} \rangle = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(1)} \rangle \quad (0.0.1)$$

$$E_n^{(0)} \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle - E_n^{(0)} \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(1)} \rangle \quad (0.0.2)$$

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(1)} \rangle \quad (0.0.3)$$

となる. 途中, 式 (??) より, $|n^{(1)}\rangle$ と $|n^{(0)}\rangle$ は直交することを用いた. 式 (??) を式 (0.0.3) に代入すると,

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(1)} \rangle \quad (0.0.4)$$

$$= \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle n^{(0)} | \hat{V} | m^{(0)} \rangle \quad (0.0.5)$$

$$= \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (0.0.6)$$

と計算できて, 2 次摂動によるエネルギー補正を得る.

2 次摂動によるエネルギー補正

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (0.0.7)$$

また, 基底状態のエネルギーは $E_0^{(0)} < E_m^{(0)}$ である. つまり, 常に式 (0.0.7) の和の部分の分母は負であるため, 基底状態のエネルギーは 2 次摂動により必ず下がる.

