1次摂動のエネルギー補正を求めるときに縮退が無いという条件である式(??)を用いて、

$$\left(E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}\right) \left| n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left| n^{(0)} \right\rangle = \hat{V} \left| n^{(0)} \right\rangle \tag{0.0.1}$$

$$\left| n^{(1)} \right\rangle = \sum_{m \neq n} \left| m^{(0)} \right\rangle \frac{\left\langle m^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{0.0.2}$$

と計算していた.では,エネルギー縮退が存在するとき,どのように計算すればよいだろうか. $\hat{H}^{(0)}$  の固有値  $E_n^{(0)}$  に,異なる 2 つの固有ベクトル  $\left|n_a^{(0)}\right>$ , $\left|n_b^{(0)}\right>$  が属すると状況を考える.すなわち,

$$\hat{H}^{(0)} \left| n_a^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| n_a^{(0)} \right\rangle \tag{0.0.3}$$

$$\hat{H}^{(0)} \left| n_b^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| n_b^{(0)} \right\rangle \tag{0.0.4}$$

が成立するときである。ただし、Hermite 演算子の固有ベクトルは規格直交化できるので、 $\left\langle n_i^{(0)} \middle| n_j^{(0)} \right\rangle = \delta_{ij}$  とする。  $\left| n_a^{(0)} \right\rangle$  と  $\left| n_b^{(0)} \right\rangle$  は同じ固有値をもつため、これらの線形結合、

$$\left| n^{(0)} \right\rangle = \alpha \left| n_a^{(0)} \right\rangle + \beta \left| n_b^{(0)} \right\rangle \tag{0.0.5}$$

も,固有値 $E_n^{(0)}$ に属する固有ベクトルである.

まず、式 (0.0.1) の両辺に左から  $\left\langle n_a^{(0)} \right|$  を作用すると、

$$\left\langle n_a^{(0)} \middle| \left( E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right) \middle| n^{(1)} \right\rangle + \left\langle n_a^{(0)} \middle| E_n^{(1)} \middle| n^{(0)} \right\rangle = \left\langle n_a^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle \tag{0.0.6}$$

$$\Leftrightarrow E_n^{(0)} \left\langle n_a^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(0)} \left\langle n_a^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left\langle n_a^{(0)} \middle| n^{(0)} \right\rangle = \left\langle n_a^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle \tag{0.0.7}$$

$$\Leftrightarrow \alpha E_n^{(1)} = \left\langle n_a^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle \tag{0.0.8}$$

となる.  $V_{ij}\coloneqq\left\langle n_i^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n_i^{(0)}\right
angle$  とすれば式 (0.0.8) は,

$$\alpha E_n^{(1)} = \alpha V_{aa} + \beta V_{ab} \tag{0.0.9}$$

と書ける.同様に**式** (0.0.1) の両辺に左から  $\left\langle n_b^{(0)} \right|$  を作用させたときも考えれば、

$$\begin{cases}
\alpha V_{aa} + \beta V_{ab} = \alpha E_n^{(1)} \\
\alpha V_{ba} + \beta V_{bb} = \beta E_n^{(1)}
\end{cases}$$
(0.0.10)

を得る. これは行列を用いて,

$$\begin{pmatrix} V_{aa} - E_n^{(1)} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$
 (0.0.11)

のように書き直される.行列の部分が Hermite 行列になっているので,式 (0.0.11) は永年方程式である.永年方程式が非自明な解を持つ条件は,

$$\begin{vmatrix} V_{aa} - E_n^{(1)} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 ag{0.0.12}$$

である. よって1次の摂動エネルギーとして,

- 縮退がある場合の摂動論による1次エネルギー補正 -

$$E_n^{(1)} = \frac{1}{2} \left[ (V_{aa} + V_{bb} \pm \sqrt{(V_{aa} - V_{bb})^2 + 4|V_{ab}|^2}) \right]$$
 (0.0.13)

を得る.式(0.0.13)をみると、定常状態では1種類であったエネルギーが、縮退が解けて2つに分かれている.

## 例題 0.1

 $V_{aa} = V_{bb} = 0$ ,  $V_{ab} = V_{ba} = V$  の場合式 (0.0.11) は,

$$\begin{pmatrix} -E_n^{(1)} & V \\ V & -E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{0.0.14}$$

となる. よって1次エネルギー補正は,

$$E_n^{(1)} = \begin{cases} +V & \alpha = 1, \beta = 1\\ -V & \alpha = 1, \beta = -1 \end{cases}$$
 (0.0.15)

と求まる.これは摂動を加える前に縮退していた 2 つの状態  $\left|n^{(0)}\right> = \left|n_a^{(0)}\right> \pm \left|n_b^{(0)}\right>$  の縮退が解け,エネルギー  $E_n^{(0)} + V$  をもつ状態  $\left|n_a^{(0)}\right> + \left|n_b^{(0)}\right>$  とエネルギー  $E_n^{(0)} - V$  をもつ状態  $\left|n_a^{(0)}\right> - \left|n_b^{(0)}\right>$  に分かれたことを意味している.