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

$$\left\langle n_a^{(0)}\middle|\left(E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}\right)\middle|n^{(1)}\right\rangle + \left\langle n_a^{(0)}\middle|E_n^{(1)}\middle|n^{(0)}\right\rangle = \left\langle n_a^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{0.0.5}$$

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

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

となる．$\omega_{ij} \coloneqq \left\langle n_i^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n_j^{(0)}\right\rangle$ とすれば**式** (0.0.7) は，

$$\alpha E_n^{(1)} = \alpha\omega_{aa} + \beta\omega_{ab} \tag{0.0.8}$$

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，

$$\begin{cases} \alpha\omega_{aa} + \beta\omega_{ab} = \alpha E_n^{(1)} \\ \alpha\omega_{ba} + \beta\omega_{bb} = \beta E_n^{(1)} \end{cases} \tag{0.0.9}$$

を得る．これは行列を用いて，

$$\begin{pmatrix} \omega_{aa} - E_n^{(1)} & \omega_{ab} \\ \omega_{ba} & \omega_{bb} - E_n^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{0.0.10}$$

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** (0.0.10) 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を考えると，

$$\begin{vmatrix} \omega_{aa} - E_n^{(1)} & \omega_{ab} \\ \omega_{ba} & \omega_{bb} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{0.0.11}$$

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

$$E_n^{(1)} = \frac{1}{2}\left[(\omega_{aa} + \omega_{bb} \pm \sqrt{(\omega_{aa} - \omega_{bb})^2 + 4|\omega_{ab}|^2})\right] \tag{0.0.12}$$

を得る．**式** (0.0.12) 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

$\omega_{aa} = \omega_{bb} = 0$，$\omega_{ab} = \omega_{ba} = \omega$ の場合**式** (0.0.10) は,

$$\begin{pmatrix} -E_n^{(1)} & \omega \\ \omega & -E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{0.0.13}$$

となる．よって 1 次エネルギー補正は,

$$E_n^{(1)} = \begin{cases} +\omega & \alpha = 1, \beta = 1 \\ -\omega & \alpha = 1, \beta = -1 \end{cases} \tag{0.0.14}$$

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 $\left|n^{(0)}\right\rangle = \left|n_a^{(0)}\right\rangle \pm \left|n_b^{(0)}\right\rangle$ の縮退が解け，エネルギー $E_n^{(0)} + \omega$ をもつ状態 $\left|n_a^{(0)}\right\rangle + \left|n_b^{(0)}\right\rangle$ とエネルギー $E_n^{(0)} - \omega$ をもつ状態 $\left|n_a^{(0)}\right\rangle - \left|n_b^{(0)}\right\rangle$ に分かれたことを意味している．