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，

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

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．$V_{ij}\coloneqq\left\langle n_i^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n_j^{(0)}\right\rangle$ 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，

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

を得る．これは行列を用いて，

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

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，

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

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

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

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,

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

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 $\left|n^{(0)}\right\rangle=\left|n_a^{(0)}\right\rangle\pm\left|n_b^{(0)}\right\rangle$ の縮退が解け，エネルギー $E_n^{(0)}+V$ をもつ状態 $\left|n_a^{(0)}\right\rangle+\left|n_b^{(0)}\right\rangle$ とエネルギー $E_n^{(0)}-V$ 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．