

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,

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

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

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 $|n_a^{(0)}\rangle, |n_b^{(0)}\rangle$ が属すると状況を考える。すなわち,

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

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

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、 $\langle n_i^{(0)} | n_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij}$ とする。 $|n_a^{(0)}\rangle$ と $|n_b^{(0)}\rangle$ は同じ固有値をもつため、これらの線形結合,

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

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 $\langle n_a^{(0)} |$ を作用すると,

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

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

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

となる。 $V_{ij} := \langle n_i^{(0)} | \hat{V} | n_j^{(0)} \rangle$ とすれば式 (0.0.8) は,

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

と書ける。同様に式 (0.0.1) の両辺に左から $\langle n_b^{(0)} |$ を作用させたときも考えれば,

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

を得る。これは行列を用いて,

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

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,

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

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

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

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,

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

となる。よって 1 次エネルギー補正は,

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

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