

摂動論～時間独立な場合～

量子力学において、知りたい対象のハミルトニアンによるシュレーディンガー方程式は解けないことがほとんどです。このため、対象を簡易化して解けるような形にすることで近似解を得る方法が作られています。ここでは時間独立なシュレーディンガー方程式に対する摂動論を見ていきます。

時間依存性を持たないハミルトニアン H_0 による対象があるとし、このときの時間独立なシュレーディンガー方程式は解けているとします。なので

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

となる、 $E_n^{(0)}, |\psi_n^{(0)}\rangle$ が分かっているとします。 n は状態の区別の添え字です。この対象に何か別の寄与が加わり、 H_0 から H に変更され、そのときの固有値、固有状態は時間独立なシュレーディンガー方程式に従っているとして

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (1)$$

これが解けるなら素直に解けばいいのですが、上手くいかないことが多いです。なので、厳密な状況を扱わずに加わる寄与が十分小さい場合のみを扱うことにし、それを近似的に解きます。式にすれば、ハミルトニアンが

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (2)$$

と書けて、 $\lambda H'$ が H_0 より十分小さい場合です。 $\lambda H'$ を摂動 (perturbation) と言います。係数 λ をつけているのは、 λ のオーダー (次数、order) ごとに近似を行うからです。

(2) によるシュレーディンガー方程式に対してどのような近似をするのか見ていきます。 $\hat{H}_0$ の固有値は全て異なっているとします (縮退していない)。縮退がある場合は後で見ます。また、ここではブラケットで見えますが、 $|\psi\rangle$ に $\langle x|$ をくっつけて波動関数 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ にしても同じです。

ハミルトニアン (2) は H_0 に微小な寄与が加わるという形なので、 E_n と $|\psi_n\rangle$ は $E_n^{(0)}, |\psi_n^{(0)}\rangle$ を主要な寄与とする λ のべき級数の形で

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

と書けると仮定します。これらを (1) に入れば

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots)$$

左辺は

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda(\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle) + \lambda^2(\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}'|\psi_n^{(1)}\rangle) + \dots$$

右辺は

$$E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda(E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle) + \lambda^2(E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle) + \dots$$

となっているので、 λ のオーダーが同じ項を取り出せば

$$\lambda^0 : \hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (3a)$$

$$\lambda^1 : \hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (3b)$$

$$\lambda^2 : \hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}'|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (3c)$$

λ^3 以降も同様に続いていきます。 λ^0 の式は、 $\lambda = 0$ でのシュレーディンガー方程式、 λ^1 では新しく $E_n^{(1)}$ と $|\psi_n^{(1)}\rangle$ が、 λ^2 ではそれに加えて $E_n^{(2)}, |\psi_n^{(2)}\rangle$ が現れるように続いていきます。なので、順番に $E_n^{(k)}, |\psi_n^{(k)}\rangle$ を求めていくことで、 $E_n, |\psi_n\rangle$ が求まります。

このような方法を摂動論 (perturbation theory) と言い、 λ での展開を摂動展開と言います。簡単に言えば、主要な寄与は分かっている (解けている) が、それ以外の他の寄与を含めたものはよく分からない (解けない) という場合に、他の寄与は小さいとして主要な寄与に加えるというのが摂動論です。ちなみに、摂動論は天体の分野で使われていたものです。人によって捉え方が違いますが、摂動論は主要な寄与に微小な寄与を加えた場合を何かしらの近似を使って計算するというもので、摂動展開は何かしらの展開方法 (基本的にはべき級数) を使って近似することです。

ハミルトニアン演算子の固有状態 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ は直交基底になっているので、後で見るように $|\psi_n^{(k)}\rangle$ はそれで展開したときの展開係数から求められます。なので、先に展開係数の関係を出しておきます。 $|\psi_n\rangle$ を $|\psi_n^{(0)}\rangle$ で展開して

$$|\psi_n\rangle = \sum_m |\psi_m^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n \rangle = \sum_m C_{n,m} |\psi_m^{(0)}\rangle$$

状態の区別 m, n に依存しているので、係数は $C_{n,m}$ と書いています。 $C_{n,m}$ を

$$C_{n,m} = C_{n,m}^{(0)} + \lambda C_{n,m}^{(1)} + \lambda^2 C_{n,m}^{(2)} + \dots$$

とすることで

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= \sum_m C_{n,m} |\psi_m^{(0)}\rangle \\ |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots &= \sum_m C_{n,m}^{(0)} |\psi_m^{(0)}\rangle + \lambda \sum_m C_{n,m}^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_m C_{n,m}^{(2)} |\psi_m^{(0)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

左辺の $|\psi_n^{(k)}\rangle$ を $|\psi_n^{(0)}\rangle$ で展開すれば

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_m \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(k)} \rangle |\psi_m^{(0)}\rangle$$

なので

$$C_{n,m}^{(k)} = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(k)} \rangle \quad (4)$$

として、展開係数が求まり、 $|\psi_n^{(k)}\rangle$ が分かります。

固有状態の規格化に制限を入れます。 H は H_0 とは微小な差しかないので、規格化において近似的に状態も等しくなっているとして

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1 \quad (5)$$

と設定します。これに展開形を入れると

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | (|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots \\ &= 1 + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots \end{aligned}$$

なので

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0, \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = 0, \quad \dots \quad (6)$$

となり、(5) は $|\psi_n^{(k)}\rangle$ ($k \neq 0$) と $|\psi_n^{(0)}\rangle$ は直交するという制限を与えます。言い換えれば、 $|\psi_n^{(k)}\rangle$ は $|\psi_n^{(0)}\rangle$ の定数倍になっていないということです。

λ^0 の解は求まっているとして、 λ^1 の寄与を求めます。 $E_n^{(1)}$ を取り出すために、(3b) に $\langle \psi_n^{(0)} |$ をかけると

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \\ E_n^{(1)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

2 行目では

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle)^\dagger &= (E_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle)^\dagger \\ \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 &= \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} \end{aligned}$$

と、直交関係

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn}$$

を使っています。というわけで、エネルギーへの 1 次の寄与は $\lambda \hat{H}'$ の $|\psi_n^{(0)}\rangle$ による期待値になっていて、1 次までを含めたエネルギーは

$$E_n \simeq E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (7)$$

と近似されます。

次に固有状態への寄与を求めます。 $|\psi_n^{(1)}\rangle$ の項を取り出すために、 $\langle \psi_m^{(0)} |$ ($m \neq n$) をかけると

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (8)$$

$m \neq n$ にしているのは、 $m = n$ のときに分母が 0 になるからです。(4) から

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \quad (9)$$

となるので、固有状態の 1 次までの近似は

$$|\psi_n\rangle \simeq |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle$$

ここでは加わる寄与は $E_n^{(0)}, |\psi_n^{(0)}\rangle$ よりも小さいとしているので、近似が有効であるためには

$$|\lambda \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$$

となっている必要があります。

2 次の寄与も同様に求められます。(3c) に $\langle \psi_n^{(0)} |$ をかければ、1 次のときと同じように

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle$$

$|\psi_n^{(1)}\rangle$ に (9) を入れて

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

よって、2 次までのエネルギーは

$$E_n \simeq E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} = E_n^{(0)} + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$|\psi_n^{(2)}\rangle$ では (3c) に $\langle \psi_m^{(0)} |$ ($m \neq n$) をかけて

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle &= E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle &= \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle &= \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

$E_n^{(1)}, |\psi_n^{(1)}\rangle$ に (7),(9) を入れれば

$$\begin{aligned} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} &= \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' \sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} | \psi_j^{(0)} \rangle = \sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} \\ \frac{E_n^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \end{aligned}$$

となり

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = C_{n,m}^{(2)} = \sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} - \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}$$

$m \neq n$ なので

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(2)}\rangle &= \sum_{m \neq n} C_{n,m}^{(2)} |\psi_m^{(0)}\rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \left(\sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} - \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right) |\psi_m^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

よって、2 次までの固有状態は

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\simeq |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle \\ &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \\ &\quad + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \left(\sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} - \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right) |\psi_m^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

と求まります。3 次以降も手間が増大していくだけで同様に求めていきます。

摂動論を使うときの注意点として、摂動論の有効性は実験結果との比較で決まるというのがあります。摂動論は近似計算なので実験結果と合わなければ近似の有効性を言うことができません。そして、摂動展開の2,3次ぐらいまでで実験結果と合っていれば有効だと考えます。これは、摂動展開(べき級数)が収束する保証がないからです。特に、展開の係数 λ が小さくても収束せず、 λ のオーダーが高くなると発散しだす場合があります。このため、低いオーダーで実験と合っていればそれで良いとします(数学的な取り扱いの問題は別として)。例えば、実験と異常な精度で一致している g 因子の計算に使われる摂動展開は収束しないと考えられています。

ここまでは縮退がないとしましたが、今度は $\hat{H}_0$ の固有値が縮退しているとうなるのかを見ていきます。縮退は異なる固有状態が同じ固有値を持つことなので、例えば固有状態 $|\psi_1^{(0)}\rangle$ と $|\psi_2^{(0)}\rangle$ が同じ固有値なら($E_1^{(0)} = E_2^{(0)}$)、1次近似での

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle$$

において、 $n=1$ では $E_1^{(0)} - E_2^{(0)} = 0$ ($n=1, m=2$)となる項が現われるために($n=2$ では $m=1$ のとき)、1次の段階で近似が破綻します。これをどうにかします。ちなみに、厳密に縮退していなくても $E_1^{(0)} \simeq E_2^{(0)}$ として近い値になっていけば、大きな値になってしまうので近似として破綻します。

$n=1, 2$ で縮退しているので

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\psi_1^{(0)}\rangle &= E_1^{(0)} |\psi_1^{(0)}\rangle, \quad \hat{H}_0 |\psi_2^{(0)}\rangle = E_2^{(0)} |\psi_2^{(0)}\rangle = E_1^{(0)} |\psi_2^{(0)}\rangle \\ \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (n \neq 1, 2) \end{aligned}$$

このとき、1次近似において

$$\begin{aligned} |\psi_1^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq 1} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle = \frac{\langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} |\psi_2^{(0)}\rangle + \sum_{m=3} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \\ |\psi_2^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq 2} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle = \frac{\langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} |\psi_1^{(0)}\rangle + \sum_{m=3} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

となり、第1項の分母が0になり発散します。これに対処するために、分子も0になっていれば(8)が0の恒等式になるので、発散はなくなるだろうと考えます。

$\hat{H}_0$ の固有状態は基底になっているので、 $|\psi_1^{(0)}\rangle, |\psi_2^{(0)}\rangle$ は2次元ベクトル空間を作ります。この2次元ベクトル空間だけに注目して、縮退のない基底による残りのベクトル空間は省いておきます。そうすると、 $\hat{H}'$ のこの2次元ベクトル空間における表現行列は

$$H'_{ab} = \begin{pmatrix} \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle & \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle \\ \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle & \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle \end{pmatrix}$$

ハミルトニアン演算子はエルミート演算子なので、 H'_{ab} はエルミート行列です。古典的なハミルトニアンでの H' との区別のために行列では H'_{ab} として、ここから $a, b, c, \dots$ は1,2とします。見てわかるように、非対角成分に(10)の第1項の分子がいます。なので、対角行列になっているなら分子が0になり、問題が起きないです。これをさらに踏み込めば、対角行列に変換してしまえば縮退があるときでも同じ手順で近似できると考えられます。

エルミート行列はユニタリー行列 U_{ab} によって対角化でき、それは基底の別の基底への変換

$$|\phi_1^{(0)}\rangle = U_{11}|\psi_1^{(0)}\rangle + U_{12}|\psi_2^{(0)}\rangle$$

$$|\phi_2^{(0)}\rangle = U_{21}|\psi_1^{(0)}\rangle + U_{22}|\psi_2^{(0)}\rangle$$

に対応します（両辺に $\hat{H}_0$ を作用させれば分かるように、 $|\phi_1^{(0)}\rangle, |\phi_2^{(0)}\rangle$ でも縮退している）。なので、対角化した行列はこの基底による表現行列

$$\begin{pmatrix} \langle \phi_1^{(0)} | \hat{H}' | \phi_1^{(0)} \rangle & \langle \phi_1^{(0)} | \hat{H}' | \phi_2^{(0)} \rangle \\ \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \phi_1^{(0)} \rangle & \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \phi_2^{(0)} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \phi_1^{(0)} | \hat{H}' | \phi_1^{(0)} \rangle & 0 \\ 0 & \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \phi_2^{(0)} \rangle \end{pmatrix}$$

となります。というわけで、2次元ベクトル空間での変換された基底 $|\phi_1^{(0)}\rangle, |\phi_2^{(0)}\rangle$ を使って縮退がないときと同じことをします。簡単に言えば、 $\hat{H}_0$ の縮退している固有状態だけを

$$|\psi_1^{(0)}\rangle, |\psi_2^{(0)}\rangle, |\psi_3^{(0)}\rangle, \dots \Rightarrow |\phi_1^{(0)}\rangle, |\phi_2^{(0)}\rangle, |\psi_3^{(0)}\rangle, \dots$$

と変更し、問題が起きない固有状態（固有状態の線形結合なので固有状態のまま）を使うことで、縮退がない場合と同じ手順を行うという発想です。

また、エルミート行列の対角化なので、対角化された表現行列の対角成分は H'_{ab} の固有値です。なので、今の場合は

$$H'_{ab}v_b = hv_a$$

としたとき、固有値が h_1, h_2 と求まれば

$$\langle \phi_1^{(0)} | \hat{H}' | \phi_1^{(0)} \rangle = h_1, \quad \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \phi_2^{(0)} \rangle = h_2$$

となります。

$n = 1, 2$ の固有状態だけが変更されているので、 $|\psi_n\rangle$ の展開は

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_1^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_1^{(2)}\rangle + \dots$$

$$|\psi_2\rangle = |\phi_2^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_2^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_2^{(2)}\rangle + \dots$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (n \neq 1, 2)$$

固有状態が変わるために $E_1^{(0)}, E_2^{(0)}$ からズレる可能性があるので

$$\hat{H}_0|\phi_a^{(0)}\rangle = \overline{E}_a^{(0)}|\phi_a^{(0)}\rangle \quad (a = 1, 2)$$

とします。固有値は同じとしているので $\overline{E}_1^{(0)} = \overline{E}_2^{(0)}$ ですが、式の見え目が揃うので区別しておきます。エネルギーの展開も同様に

$$\begin{aligned}
E_1 &= \overline{E}_1^{(0)} + \lambda E_1^{(1)} + \lambda^2 E_1^{(2)} + \cdots \\
E_2 &= \overline{E}_2^{(0)} + \lambda E_2^{(1)} + \lambda^2 E_2^{(2)} + \cdots \\
E_n &= \overline{E}_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \quad (n \neq 1, 2)
\end{aligned}$$

$n = 3$ 以降は変更されないので、 $n = 1, 2$ の場合だけ見ます。

$$\begin{aligned}
(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')|\psi_a\rangle &= E_a|\psi_a\rangle \\
(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')(|\phi_a^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_a^{(1)}\rangle + \cdots) &= (\overline{E}_a^{(0)} + \lambda E_a^{(1)} + \cdots)(|\phi_a^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_a^{(1)}\rangle + \cdots) \\
\hat{H}_0|\phi_a^{(0)}\rangle + \lambda(\hat{H}_0|\psi_a^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\phi_a^{(0)}\rangle) + \cdots &= \overline{E}_a^{(0)}|\phi_a^{(0)}\rangle + \lambda(\overline{E}_a^{(0)}|\psi_a^{(1)}\rangle + E_a^{(1)}|\phi_a^{(0)}\rangle) + \cdots
\end{aligned}$$

なので

$$\lambda^0 : \hat{H}_0|\phi_a^{(0)}\rangle = \overline{E}_a^{(0)}|\phi_a^{(0)}\rangle \quad (11a)$$

$$\lambda^1 : \hat{H}_0|\psi_a^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\phi_a^{(0)}\rangle = E_a^{(1)}|\phi_a^{(0)}\rangle + \overline{E}_a^{(0)}|\psi_a^{(1)}\rangle \quad (11b)$$

$$\lambda^2 : \hat{H}_0|\psi_a^{(2)}\rangle + \hat{H}'|\psi_a^{(1)}\rangle = E_a^{(2)}|\phi_a^{(0)}\rangle + E_a^{(1)}|\psi_a^{(1)}\rangle + \overline{E}_a^{(0)}|\psi_a^{(2)}\rangle \quad (11c)$$

式から分かるように、エネルギーへの 1 次の寄与は $|\psi_a^{(0)}\rangle$ が $|\phi_a^{(0)}\rangle$ に変更されるだけですが、一応見ておきます。 $|\phi_a^{(0)}\rangle$ と $|\psi_a^{(k)}\rangle$ の内積は (6) と同じとして、 $\langle\phi_a^{(0)}|$ を (11b) にかければ

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0|\psi_a^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\phi_a^{(0)}\rangle &= \overline{E}_a^{(1)}|\phi_a^{(0)}\rangle + \overline{E}_a^{(0)}|\psi_a^{(1)}\rangle \\
\langle\phi_a^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_a^{(1)}\rangle + \langle\phi_a^{(0)}|\hat{H}'|\phi_a^{(0)}\rangle &= E_a^{(1)} \\
E_a^{(1)} &= \langle\phi_a^{(0)}|\hat{H}'|\phi_a^{(0)}\rangle
\end{aligned} \quad (12)$$

として、エネルギーの 1 次の寄与が求まります。

固有状態への 1 次の寄与を求めますが、添え字がどうなるのか分かりやすくするために $a = 1$ とします。 $|\psi_1^{(1)}\rangle$ を取り出すために、 $\langle\phi_2^{(0)}|$ を (11b) にかけてみると

$$\begin{aligned}
\langle\phi_2^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_1^{(1)}\rangle + \langle\phi_2^{(0)}|\hat{H}'|\phi_1^{(0)}\rangle &= \overline{E}_1^{(1)}\langle\phi_2^{(0)}|\phi_1^{(0)}\rangle + \overline{E}_1^{(0)}\langle\phi_2^{(0)}|\psi_1^{(1)}\rangle \\
\overline{E}_2^{(0)}\langle\phi_2^{(0)}|\psi_1^{(1)}\rangle + \langle\phi_2^{(0)}|\hat{H}'|\phi_1^{(0)}\rangle &= \overline{E}_1^{(0)}\langle\phi_2^{(0)}|\psi_1^{(1)}\rangle
\end{aligned}$$

左辺の第 2 項は 0 で (表現行列の非対角成分)、 $\overline{E}_1^{(0)} = \overline{E}_2^{(0)}$ なので、ただの恒等式です (こうなるように作った)。このため、1 次の計算に 2 次の式を使うことになります。

(11c) は

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0|\psi_1^{(2)}\rangle + \hat{H}'|\psi_1^{(1)}\rangle &= E_1^{(2)}|\phi_1^{(0)}\rangle + E_1^{(1)}|\psi_1^{(1)}\rangle + \overline{E}_1^{(0)}|\psi_1^{(2)}\rangle \\
(\hat{H}_0 - \overline{E}_1^{(0)})|\psi_1^{(2)}\rangle + (\hat{H}' - E_1^{(1)})|\psi_1^{(1)}\rangle &= E_1^{(2)}|\phi_1^{(0)}\rangle
\end{aligned}$$

左辺第 1 項と右辺は $\langle \phi_2^{(0)} |$ をかければ

$$\begin{aligned}\langle \phi_2^{(0)} | (\hat{H}_0 - \bar{E}_1^{(0)}) | \psi_1^{(2)} \rangle &= (\bar{E}_2^{(0)} - \bar{E}_1^{(0)}) \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(2)} \rangle = 0 \\ E_1^{(2)} \langle \phi_2^{(0)} | \phi_1^{(0)} \rangle &= 0\end{aligned}$$

として、消えます。残っている第 2 項は

$$\begin{aligned}(\hat{H}' - E_1^{(1)}) | \psi_1^{(1)} \rangle &= (\hat{H}' - E_1^{(1)}) (| \phi_1^{(0)} \rangle \langle \phi_1^{(0)} | + | \phi_2^{(0)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | + \sum_{m=3} | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} |) | \psi_1^{(1)} \rangle \\ &= (\hat{H}' - E_1^{(1)}) (\langle \phi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle | \phi_1^{(0)} \rangle + \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle | \phi_2^{(0)} \rangle + \sum_{m=3} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle | \psi_m^{(0)} \rangle) \\ &= \langle \phi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \hat{H}' | \phi_1^{(0)} \rangle + \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \hat{H}' | \phi_2^{(0)} \rangle + \sum_{m=3} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle \\ &\quad - E_1^{(1)} (\langle \phi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle | \phi_1^{(0)} \rangle + \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle | \phi_2^{(0)} \rangle + \sum_{m=3} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle | \psi_m^{(0)} \rangle)\end{aligned}$$

なので

$$\begin{aligned}\langle \phi_2^{(0)} | (\hat{H}' - E_1^{(1)}) | \psi_1^{(1)} \rangle &= \langle \phi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \phi_1^{(0)} \rangle + \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \phi_2^{(0)} \rangle + \sum_{m=3} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle \\ &\quad - E_1^{(1)} (\langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle + \sum_{m=3} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle) \\ &= \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \phi_2^{(0)} \rangle + \sum_{m=2} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle - E_1^{(1)} \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \\ &= \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle E_2^{(1)} + \sum_{m=3} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle - E_1^{(1)} \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle\end{aligned}$$

最後は (12) を使っています。これが 0 なので

$$\begin{aligned}\langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle E_2^{(1)} + \sum_{m=3} \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle - E_1^{(1)} \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle &= 0 \\ \langle \phi_2^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle &= \frac{1}{E_1^{(1)} - E_2^{(1)}} \sum_{m=3} \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{m=3} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \phi_1^{(0)} \rangle \langle \phi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle}{(E_1^{(1)} - E_2^{(1)}) (\bar{E}_1^{(0)} - E_m^{(0)})}\end{aligned}$$

$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle$ は (8) です。これから

$$\begin{aligned}
|\psi_1^{(1)}\rangle &= \langle\phi_2^{(0)}|\psi_1^{(1)}\rangle|\phi_2^{(0)}\rangle + \sum_{m=3} \langle\psi_m^{(0)}|\psi_1^{(1)}\rangle|\psi_m^{(0)}\rangle \\
&= \sum_{m=3} \frac{\langle\phi_2^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle\langle\psi_m^{(0)}|\psi_1^{(1)}\rangle}{E_1^{(1)} - E_2^{(1)}}|\phi_2^{(0)}\rangle + \sum_{m=3} \langle\psi_m^{(0)}|\psi_1^{(1)}\rangle|\psi_m^{(0)}\rangle \\
&= \sum_{m=3} \frac{\langle\phi_2^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\phi_1^{(0)}\rangle}{(E_1^{(1)} - E_2^{(1)})(\bar{E}_1^{(0)} - E_m^{(0)})}|\phi_2^{(0)}\rangle + \sum_{m=3} \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\phi_1^{(0)}\rangle}{\bar{E}_1^{(0)} - E_m^{(0)}}|\psi_m^{(0)}\rangle
\end{aligned}$$

となるので、1 次までで

$$\begin{aligned}
|\psi_1\rangle &\simeq |\phi_1^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_1^{(1)}\rangle \\
&= |\phi_1^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m=3} \left(\frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\phi_1^{(0)}\rangle\langle\phi_2^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle}{(E_1^{(1)} - E_2^{(1)})(\bar{E}_1^{(0)} - E_m^{(0)})}|\phi_2^{(0)}\rangle + \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\phi_1^{(0)}\rangle}{\bar{E}_1^{(0)} - E_m^{(0)}}|\psi_m^{(0)}\rangle \right)
\end{aligned}$$

$|\psi_2\rangle$ では添え字の 1 が 2、2 が 1 になるだけです。このように、縮退していても発散しない形として書けます。縮退の数が増えてもやることは同じです。