摂動法

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underset{\sim\sim}{g\hat{H}'}$　　$\hat{H}_0$：無補正時のハミルトニアン

g：定数

$\psi_n = \psi_n^{(0)} + g\psi_n^{(1)} + g^2\psi_n^{(2)} + \cdots$

$E_n = E_n^{(0)} + gE_n^{(1)} + g^2E_n^{(2)} + \cdots$

$\psi_n^{(0)}$，$E_n^{(0)}$は無補正時のもの

ジュレディィンガー方程式　$\hat{H}\psi = E\psi$

$$(\hat{H}_0 + g\hat{H}')(\psi_n^{(0)} + g\psi_n^{(1)} + g^2\psi_n^{(2)} + \cdots)$$
$$= (E_n^{(0)} + gE_n^{(1)} + g^2E_n^{(2)} + \cdots)(\psi_n^{(0)} + g\psi_n^{(1)} + g^2\psi_n^{(2)} + \cdots)$$

g^0の係数のみ：$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$ ← 補正前

$g^1 \rightarrow \hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}_0\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}$

$g^2 \rightarrow \hat{H}'\psi_n^{(1)} + \hat{H}_0\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}$

⋮

ここで，$\psi_n^{(0)}$は直交条件を満たしているため，線形結合で任意の$\psi_k^{(l)}$を表せる

イメージ

一次独立な二次元ベクトル$\vec{a}, \vec{b}$

$\vec{a}, \vec{b} \neq \vec{0}$，$\vec{a}$と$\vec{b}$は平行でない

⇓

平面上の任意のベクトル$\vec{c}$

$\vec{c} = k\vec{a} + l\vec{b}$で表せる

$\psi_n^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}$とおく

☆ g^1の式より

$$\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \sum_{m=1}^{\infty} a_{nm}^{(1)}\underbrace{\hat{H}_0\psi_m^{(0)}}_{E_m^{(0)}\psi_m^{(0)}} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\sum_{m=1}^{\infty} a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}$$

$$\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \sum_{m=1}^{\infty}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$$

・両辺に左から$\psi_n^{(0)*}$をかけて積分　$\int \psi_n^*\psi_m dV = \begin{cases} 0 & (n \neq m) \\ 1 & (n = m) \end{cases}$

左辺：$\int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)} dV + \underbrace{\int \psi_n^{(0)*}\sum_{m=1}^{\infty}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)} dV}_{0}$

右辺：$\int \psi_n^{(0)*}E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} dV = E_n^{(1)}$

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*}H'\psi_n^{(0)} dV$$

・両辺に左から$\psi_m^{(0)*}$をかけて積分 $(m \neq n)$

左辺：$\int \psi_m^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)} dV + (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_{nm}^{(1)}\int \psi_m^{(0)*}\psi_m^{(0)} dV$

右辺：$\int \psi_m^{(0)*}E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} dV = E_n^{(1)}\int \psi_m^{(0)*}\psi_n^{(0)} = 0$

$$a_{nm}^{(1)} = \frac{\int \psi_m^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)} dV}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\psi_n^{(2)} = \sum_{m=0}^{\infty} a_{nm}^{(2)} \psi_m^{(0)}$$

☆ g^2の式より

$E_m^{(0)}\psi_m^{(0)}$

$$\sum_{m=0}^{\infty} a_{nm}^{(1)} \hat{H}' \psi_m^{(0)} + \sum_{m=0}^{\infty} a_{nm}^{(2)} \hat{H}_0 \psi_m^{(0)}$$

$$= E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \sum_{m=0}^{\infty} a_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)} + E_n^{(0)} \sum_{m=0}^{\infty} a_{nm}^{(2)} \psi_m^{(0)}$$

・両辺に左から$\psi_n^{(0)*}$をかけて積分

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n}^{\infty} a_{nm}^{(1)} \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_m^{(0)} dV$$

$$= \sum_{m \neq n}^{\infty} \frac{\left(\int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_m^{(0)} dV\right)^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$