高次摂動論

中嶋 慧

October 26, 2024

Abstract

時間に依存しない摂動論の一般論を議論し、エネルギー固有値を 7 次摂動論まで求める。

Contents

1 一般論：公式 1

2 一般論：導出 2

3 3 次摂動 4

4 4 次摂動 5

5 別の方法 6
- 5.1 一般論 6
- 5.2 4 次摂動 8

6 5 次摂動 8

7 6 次摂動 10

8 7 次摂動 11

A 一般理論 14
- A.1 リゾルベント 14
- A.2 加藤の方法 15
- A.3 Bloch の方法 18

1 一般論：公式

ハミルトニアンを、

$$H = H_0 + \lambda V \tag{1.1}$$

とかく。H_0 は被摂動ハミルトニアンであり、λ は実数である。$H_0,\ H$ の固有値と固有ベクトルを、

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle, \tag{1.2}$$

$$H|\psi_n\rangle = \mathcal{E}_n|\psi_n\rangle \tag{1.3}$$

とする。E_n は縮退していないとする。$\mathcal{E}_n$ を λ の m 次まで近似したものを $E_n^{(m)}$ と書くと、

$$\begin{aligned}
E_n^{(m)} = E_n + \lambda V_{nn} &+ \lambda^2 \Big\{ \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{E_n^{(m-2)} - E_i} \Big\}_{\leq m-2} \\
&+ \lambda^3 \Big\{ \sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n^{(m-3)} - E_i)(E_n^{(m-3)} - E_j)} \Big\}_{\leq m-3} + \cdots \\
&+ \lambda^m \sum_{i_1\cdots, i_{m-1}(\neq n)} \frac{V_{ni_1}V_{i_1i_2}V_{i_2i_3}\cdots V_{i_{m-1}n}}{(E_n - E_{i_1})(E_n - E_{i_2})\cdots(E_n - E_{i_m-1})}
\end{aligned} \tag{1.4}$$

である。ここで、$\{f(\lambda)\}_{\leq l}$ は λ の λ^l 次までの寄与を取ってきたものを表す。また、和は

$$i_a \neq n \tag{1.5}$$

の範囲で取る。特に、

$$E_n^{(1)} = E_n + \lambda V_{nn}, \tag{1.6}$$

$$E_n^{(2)} = E_n + \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{E_n - E_i} \tag{1.7}$$

である。

2 一般論：導出

§1 の公式を導出する [1]。まず、

$$G_{\mathcal{E}} := \sum_i \frac{|i\rangle\langle i|}{\mathcal{E} - E_i} = (\mathcal{E} - H_0)^{-1} \tag{2.1}$$

と置く。これと、

$$(\mathcal{E}_n - H_0)|\psi_n\rangle = \lambda V|\psi_n\rangle \tag{2.2}$$

から、

$$\begin{aligned}
|\psi_n\rangle &= \lambda G_{\mathcal{E}_n} V|\psi_n\rangle \\
&= \lambda \sum_i \frac{\langle i|V|\psi_n\rangle}{\mathcal{E}_n - E_i}|i\rangle \\
&= \lambda \frac{\langle n|V|\psi_n\rangle}{\mathcal{E}_n - E_n}|n\rangle + \lambda \sum_{i(\neq n)} \frac{\langle i|V|\psi_n\rangle}{\mathcal{E}_n - E_i}|i\rangle
\end{aligned} \tag{2.3}$$

を得る。(1.3) より、

$$E_n\langle n|\psi_n\rangle + \lambda\langle n|V|\psi_n\rangle = \mathcal{E}_n\langle n|\psi_n\rangle, \tag{2.4}$$

$$\lambda\frac{\langle n|V|\psi_n\rangle}{\mathcal{E}_n - E_n} = \langle n|\psi_n\rangle \tag{2.5}$$

なので、

$$|\psi_n\rangle = \langle n|\psi_n\rangle|n\rangle + \lambda\sum_{i(\neq n)}\frac{\langle i|V|\psi_n\rangle}{\mathcal{E}_n - E_i}|i\rangle \tag{2.6}$$

となる。以下、

$$\langle n|\psi_n\rangle = 1 \tag{2.7}$$

を課す。これを中間規格化という。このとき、

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \lambda\sum_{i(\neq n)}\frac{\langle i|V|\psi_n\rangle}{\mathcal{E}_n - E_i}|i\rangle \tag{2.8}$$

となる。(2.4) と中間規格化より、

$$\mathcal{E}_n = E_n + \lambda\langle n|V|\psi_n\rangle \tag{2.9}$$

である。

(2.8) より、

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = |n\rangle + \lambda\sum_{i(\neq n)}\frac{V_{in}}{\mathcal{E}_n - E_i}|i\rangle \tag{2.10}$$

と置く。ここで、$V_{in} := \langle i|V|n\rangle$ である。次に、

$$\begin{aligned}|\psi_n^{(2)}\rangle &= |n\rangle + \lambda\sum_{i(\neq n)}\frac{\langle i|V|\psi_n^{(1)}\rangle}{\mathcal{E}_n - E_i}|i\rangle \\ &= |n\rangle + \lambda\sum_{i(\neq n)}\frac{V_{in}}{\mathcal{E}_n - E_i}|i\rangle + \lambda^2\sum_{i,j(\neq n)}\frac{V_{ij}V_{jn}}{(\mathcal{E}_n - E_i)(\mathcal{E}_n - E_j)}|j\rangle\end{aligned} \tag{2.11}$$

とし、同様に、

$$\begin{aligned}|\psi_n^{(m)}\rangle = |n\rangle &+ \lambda\sum_{i(\neq n)}\frac{V_{in}}{\mathcal{E}_n - E_i}|i\rangle + \lambda^2\sum_{i,j(\neq n)}\frac{V_{ij}V_{jn}}{(\mathcal{E}_n - E_i)(\mathcal{E}_n - E_j)}|j\rangle + \cdots \\ &+ \lambda^m\sum_{i_1\cdots,i_m(\neq n)}\frac{V_{ni_1}V_{i_1i_2}V_{i_2i_3}\cdots V_{i_mn}}{(E_n - E_{i_1})(E_n - E_{i_2})\cdots(E_n - E_{i_m})}|i_m\rangle\end{aligned} \tag{2.12}$$

とする。$|\psi_n^{(m)}\rangle$ から λ^m までの寄与を取り出したものが m 次近似である。(2.9) より、

$$E_n^{(m)} = E_n + \lambda\{\langle n|V|\psi_n^{(m-1)}\rangle\}_{\leq m-1} \tag{2.13}$$

である。これより (1.4) を得る。

3　3次摂動

　さて、

$$E_n^{(3)} = E_n + \lambda V_{nn} + \lambda^2 \Big\{ \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{E_n^{(1)} - E_i} \Big\}_{\leq 1} + \lambda^3 \sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)}, \tag{3.1}$$

$$\begin{aligned} E_n^{(4)} = E_n + \lambda V_{nn} + \lambda^2 \Big\{ \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{E_n^{(2)} - E_i} \Big\}_{\leq 2} + \lambda^3 \Big\{ \sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n^{(1)} - E_i)(E_n^{(1)} - E_j)} \Big\}_{\leq 1} \\ + \lambda^4 \sum_{i,j,k(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jk}V_{kn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)(E_n - E_k)} \end{aligned} \tag{3.2}$$

である。これを求める。いま、

$$E_n^{(m)} = E_n + \lambda \Delta_n^{(1)} + \lambda^2 \Delta_n^{(2)} + \cdots + \lambda^m \Delta_n^{(m)} \tag{3.3}$$

とする。特に、

$$\Delta_n^{(1)} = V_{nn}, \tag{3.4}$$

$$\Delta_n^{(2)} = \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{E_n - E_i} \tag{3.5}$$

である。さて、

$$\frac{1}{E_n^{(m)} - E_i} = \frac{1}{E_n - E_i + \delta_n^{(m)}}, \quad \delta_n^{(m)} := \lambda \Delta_n^{(1)} + \lambda^2 \Delta_n^{(2)} + \cdots + \lambda^m \Delta_n^{(m)} \tag{3.6}$$

である。よって、

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_n^{(m)} - E_i} &= \frac{1}{E_n - E_i} \frac{1}{1 + \delta_n^{(m)}/(E_n - E_i)} \\ &= \frac{1}{E_n - E_i} \Big[1 - \frac{\delta_n^{(m)}}{E_n - E_i} + \frac{[\delta_n^{(m)}]^2}{(E_n - E_i)^2} - \cdots \Big] \\ &= \frac{1}{E_n - E_i} - \frac{\delta_n^{(m)}}{(E_n - E_i)^2} + \frac{[\delta_n^{(m)}]^2}{(E_n - E_i)^3} - \cdots \end{aligned} \tag{3.7}$$

となる。これより、

$$\Big\{ \frac{1}{E_n^{(2)} - E_i} \Big\}_{\leq 2} = \frac{1}{E_n - E_i} - \frac{\lambda \Delta_n^{(1)} + \lambda^2 \Delta_n^{(2)}}{(E_n - E_i)^2} + \frac{\lambda^2 [\Delta_n^{(1)}]^2}{(E_n - E_i)^3} \tag{3.8}$$

を得る。これより、

$$\Big\{ \frac{1}{E_n^{(1)} - E_i} \Big\}_{\leq 1} = \frac{1}{E_n - E_i} - \frac{\lambda \Delta_n^{(1)}}{(E_n - E_i)^2} \tag{3.9}$$

である。よって、

$$\begin{aligned} \Delta_n^{(3)} &= -\Delta_n^{(1)} \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^2} + \sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)} \\ &= -V_{nn} \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^2} + \sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)} \end{aligned} \tag{3.10}$$

を得る。

4　4次摂動

次に、

$$\Delta_n^{(4)} = \Big(\sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{E_n^{(2)} - E_i}\Big)_2 + \Big(\sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n^{(1)} - E_i)(E_n^{(1)} - E_j)}\Big)_1 + \sum_{i,j,k(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jk}V_{kn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)(E_n - E_k)} \tag{4.1}$$

を求める。ここで、$\big(f(\lambda)\big)_l$ は $f(\lambda)$ の λ^l の係数である。まず、(3.8) より、

$$\Big(\frac{1}{E_n^{(2)} - E_i}\Big)_2 = -\frac{\Delta_n^{(2)}}{(E_n - E_i)^2} + \frac{[\Delta_n^{(1)}]^2}{(E_n - E_i)^3} \tag{4.2}$$

である。また、

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{(E_n^{(m)} - E_i)(E_n^{(m)} - E_j)} \\
&= \frac{1}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)}\Big(1 - \frac{\delta_n^{(m)}}{E_n - E_i} + \cdots\Big)\Big(1 - \frac{\delta_n^{(m)}}{E_n - E_j} + \cdots\Big) \\
&= \frac{1}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)} - \lambda\Delta_n^{(1)}\Big[\frac{1}{(E_n - E_i)^2(E_n - E_j)} + \frac{1}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)^2}\Big] \\
&\quad + O(\lambda^2)
\end{aligned} \tag{4.3}$$

なので、

$$\Big(\frac{1}{(E_n^{(1)} - E_i)(E_n^{(1)} - E_j)}\Big)_1 = -\Delta_n^{(1)}\Big[\frac{1}{(E_n - E_i)^2(E_n - E_j)} + \frac{1}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)^2}\Big] \tag{4.4}$$

となる。これより、

$$\begin{aligned}
\Delta_n^{(4)} &= \sum_{i,j,k(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jk}V_{kn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)(E_n - E_k)} \\
&\quad - \Delta_n^{(2)} \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^2} + [\Delta_n^{(1)}]^2 \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^3} \\
&\quad - \Delta_n^{(1)}\Big[\sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n - E_i)^2(E_n - E_j)} + \sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)^2}\Big] \\
&= \sum_{i,j,k(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jk}V_{kn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)(E_n - E_k)} \\
&\quad - \sum_{k(\neq n)} \frac{V_{nk}V_{kn}}{E_n - E_k} \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^2} + V_{nn}^2 \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^3} \\
&\quad - V_{nn}\Big[\sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n - E_i)^2(E_n - E_j)} + \text{c.c.}\Big]
\end{aligned} \tag{4.5}$$

を得る。
　まとめると、

$$
\begin{aligned}
E^{(4)} &= E_n + \lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \lambda^3\Delta_n^{(3)} + \lambda^4\Delta_n^{(4)}, && (4.6)\\
\Delta_n^{(1)} &= V_{nn}, && (4.7)\\
\Delta_n^{(2)} &= \sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{E_n - E_i}, && (4.8)\\
\Delta_n^{(3)} &= \sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)} - V_{nn}\sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^2}, && (4.9)\\
\Delta_n^{(4)} &= \sum_{i,j,k(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jk}V_{kn}}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)(E_n - E_k)}\\
&\quad - \Delta_n^{(2)}\sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^2} + V_{nn}^2\sum_{i(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{in}}{(E_n - E_i)^3}\\
&\quad - V_{nn}\Big[\sum_{i,j(\neq n)} \frac{V_{ni}V_{ij}V_{jn}}{(E_n - E_i)^2(E_n - E_j)} + \text{c.c.}\Big] && (4.10)
\end{aligned}
$$

である。なお、[2] には 6 次摂動までの結果が載っている。

5　別の方法

5.1　一般論

$$
G := \sum_{i(\neq n)} \frac{|i\rangle\langle i|}{E_n - E_i}, \tag{5.1}
$$

$$
\delta := \mathcal{E}_n - E_n \tag{5.2}
$$

とすると、(A.14) より、

$$
\delta = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \lambda V[G(\lambda V - \delta)]^n \rangle \tag{5.3}
$$

である [2]。ここで、$\langle \cdots \rangle = \langle n| \cdots |n\rangle$ である。いま、右辺を、

$$
\sum_{n=0}^{\infty} \langle \lambda V[G(\lambda V - \delta)]^n \rangle = A_0(\lambda) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n(\lambda)\delta^n \tag{5.4}
$$

と置くと、(5.3) は、

$$
\begin{aligned}
f(\delta) &= A_0(\lambda), && (5.5)\\
f(x) &:= x - \sum_{n=1}^{\infty} A_n(\lambda)x^n\\
&= [1 - A_1(\lambda)]x - \sum_{n=2}^{\infty} A_n(\lambda)x^n \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n(\lambda)x^n && (5.6)
\end{aligned}
$$

となる。$g(x)$ を $f(x)$ の逆関数とすると、

$$\delta = g(A_0) \tag{5.7}$$

である。ここで、

$$g(y) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n(\lambda) y^n \tag{5.8}$$

とすると、

$$b_1 = \frac{1}{\alpha_1}, \tag{5.9}$$

$$b_2 = -\frac{\alpha_2}{\alpha_1^3}, \tag{5.10}$$

$$b_3 = \frac{2\alpha_2^2 - \alpha_1\alpha_3}{\alpha_1^5}, \tag{5.11}$$

$$b_4 = \frac{5\alpha_2^3 - 5\alpha_1\alpha_2\alpha_3 + \alpha_1\alpha_4}{\alpha_1^7} \tag{5.12}$$

などである。

さて、

$$A_0(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^{n+1} \langle V(GV)^n \rangle \tag{5.13}$$

である。また、

$$\begin{aligned} A_1(\lambda) &= -\lambda\langle VG\rangle - \lambda^2[\langle VG^2V\rangle + \langle VGVG\rangle] \\ &\quad - \lambda^3[\langle VG^2VGV\rangle + \langle VGVG^2V\rangle + \langle VGVGVG\rangle] \\ &\quad - \lambda^4[\langle VG^2VGVGV\rangle + \langle VGVG^2VGV\rangle + \langle VGVGVG^2V\rangle + \langle VGVGVGVG\rangle] + O(\lambda^5) \\ &= -\lambda^2\langle VG^2V\rangle - \lambda^3[\langle VG^2VGV\rangle + \langle VGVG^2V\rangle] \\ &\quad - \lambda^4[\langle VG^2VGVGV\rangle + \langle VGVG^2VGV\rangle + \langle VGVGVG^2V\rangle] + O(\lambda^5) \end{aligned} \tag{5.14}$$

である。よって、

$$\begin{aligned} \alpha_1(\lambda) &= 1 + \lambda^2\langle VG^2V\rangle + \lambda^3[\langle VG^2VGV\rangle + \langle VGVG^2V\rangle] \\ &\quad + \lambda^4[\langle VG^2VGVGV\rangle + \langle VGVG^2VGV\rangle + \langle VGVGVG^2V\rangle] + O(\lambda^5) \end{aligned} \tag{5.15}$$

となる。また、

$$\begin{aligned} A_2(\lambda) &= \lambda\langle VG^2\rangle + \lambda^2[\langle VG^3V\rangle + \langle VGVG^2\rangle + \langle VG^2VG\rangle] + O(\lambda^3) \\ &= \lambda^2\langle VG^3V\rangle + O(\lambda^3) \end{aligned} \tag{5.16}$$

であり、

$$\begin{aligned} A_3(\lambda) &= -\lambda\langle VG^3\rangle - \lambda^2[\langle VG^4V\rangle + \langle VG^3VG\rangle + \langle VG^2VG^2\rangle + \langle VGVG^3\rangle] + O(\lambda^3) \\ &= -\lambda^2\langle VG^4V\rangle + O(\lambda^3) \end{aligned} \tag{5.17}$$

となる。同様に、

$$A_4(\lambda) = \lambda^2 \langle VG^5V \rangle + O(\lambda^3) \tag{5.18}$$

である。(5.7) より、

$$\delta = \frac{A_0}{\alpha_1} - \frac{\alpha_2}{\alpha_1^3} A_0^2 + \frac{2\alpha_2^2 - \alpha_1\alpha_3}{\alpha_1^5} A_0^3 + \frac{5\alpha_2^3 - 5\alpha_1\alpha_2\alpha_3 + \alpha_1\alpha_4}{\alpha_1^7} A_0^4 + \cdots \tag{5.19}$$

である。ここで第 2 項は 4 次以上の寄与, 第 3 項は 5 次以上の寄与, 第 4 項は 6 次以上の寄与である。

5.2　4 次摂動

4 次までの摂動を考えると、

$$\begin{aligned} \delta^{(4)} &= \left\{ \frac{A_0}{\alpha_1} \right\}_{\leq 4} - \left\{ \frac{\alpha_2}{\alpha_1^3} A_0^2 \right\}_{\leq 4} \\ &= \left\{ \frac{A_0}{\alpha_1} \right\}_{\leq 4} - \left\{ \alpha_2 A_0^2 \right\}_{\leq 4} \end{aligned} \tag{5.20}$$

である。ここで、

$$\left\{ \frac{A_0}{\alpha_1} \right\}_{\leq 4} = \{A_0\}_{\leq 4} - \lambda^2 \langle VG^2V \rangle \{A_0\}_{\leq 2} - \lambda^3 [\langle VG^2VGV \rangle + \langle VGVG^2V \rangle] \{A_0\}_{\leq 1}, \tag{5.21}$$

$$\left\{ \alpha_2 A_0^2 \right\}_{\leq 4} = \{\alpha_2\}_{\leq 2} (\{A_0\}_{\leq 1})^2 \tag{5.22}$$

なので、

$$\Delta^{(1)} = \langle V \rangle, \tag{5.23}$$

$$\Delta^{(2)} = \langle VGV \rangle, \tag{5.24}$$

$$\begin{aligned} \Delta^{(3)} &= \langle VGVGV \rangle - \langle V \rangle \langle VG^2V \rangle \\ \Delta^{(4)} &= \langle VGVGVGV \rangle - \langle VGV \rangle \langle VG^2V \rangle + \langle V \rangle^2 \langle VG^3V \rangle \\ &\quad - \langle V \rangle [\langle VG^2VGV \rangle + \langle VGVG^2V \rangle] \end{aligned} \tag{5.25}$$

を得る。

6　5 次摂動

5 次までの摂動を考えると、

$$\begin{aligned} \delta^{(5)} &= \left\{ \frac{A_0}{\alpha_1} \right\}_{\leq 5} - \left\{ \frac{\alpha_2}{\alpha_1^3} A_0^2 \right\}_{\leq 5} + \left\{ \frac{2\alpha_2^2 - \alpha_1\alpha_3}{\alpha_1^5} A_0^3 \right\}_{\leq 5} \\ &= \left\{ \frac{A_0}{\alpha_1} \right\}_{\leq 5} - \left\{ \frac{\alpha_2}{\alpha_1^3} A_0^2 \right\}_{\leq 5} - \left\{ \alpha_3 A_0^3 \right\}_{\leq 5} \end{aligned} \tag{6.1}$$

である。ここで、

$$
\begin{aligned}
\left\{\frac{A_0}{\alpha_1}\right\}_{\leq 5} = \{A_0\}_{\leq 5} &- \lambda^2\langle VG^2V\rangle\{A_0\}_{\leq 3} - \lambda^3[\langle VG^2VGV\rangle + \langle VGVG^2V\rangle]\{A_0\}_{\leq 2} \\
&- \lambda^4[\langle VG^2VGVGV\rangle + \langle VGVG^2VGV\rangle + \langle VGVGVG^2V\rangle]\{A_0\}_{\leq 1} \\
&+ \lambda^4\langle VG^2V\rangle^2\{A_0\}_{\leq 1}
\end{aligned}
\tag{6.2}
$$

であり、

$$
\begin{aligned}
-\left\{\frac{\alpha_2}{\alpha_1^3}A_0^2\right\}_{\leq 5} &= -\{\alpha_2 A_0^2\}_{\leq 5} \\
&= -\lambda^4(\alpha_2)_2(A_0)_1^2 - \lambda^5[(\alpha_2)_2(A_0^2)_3 + (\alpha_2)_3(A_0^2)_2]
\end{aligned}
\tag{6.3}
$$

である。また、

$$
-\left\{\alpha_3 A_0^3\right\}_{\leq 5} = -\lambda^5(\alpha_3)_2(A_0)_1^3 \tag{6.4}
$$

である。よって、

$$
\begin{aligned}
\Delta^{(5)} = (A_0)_5 &- \langle VG^2V\rangle(A_0)_3 - [\langle VG^2VGV\rangle + \langle VGVG^2V\rangle](A_0)_2 \\
&+ [\langle VG^2V\rangle^2 - \langle VG^2VGVGV\rangle - \langle VGVG^2VGV\rangle - \langle VGVGVG^2V\rangle](A_0)_1 \\
&- (\alpha_2)_2(A_0^2)_3 - (\alpha_2)_3(A_0)_1^2 - (\alpha_3)_2(A_0)_1^3
\end{aligned}
\tag{6.5}
$$

となる。ここで、

$$
\begin{aligned}
-(\alpha_2)_3 &= (A_2)_3 \\
&= \langle VG^3VGV\rangle + \langle VG^2VG^2V\rangle + \langle VG^2VGVG\rangle \\
&\quad + \langle VGVG^2V\rangle + \langle VGVG^2VG\rangle + \langle VGVGVG^2\rangle \\
&= \langle VG^3VGV\rangle + \langle VG^2VG^2V\rangle + \langle VGVG^2V\rangle
\end{aligned}
\tag{6.6}
$$

である。また、

$$
(A_0^2)_3 = 2(A_0)_1(A_0)_2 \tag{6.7}
$$

なので、

$$
\begin{aligned}
\Delta^{(5)} = \langle VGVGVGVGV\rangle &- \langle VG^2V\rangle\langle VGVGV\rangle - \langle VGV\rangle[\langle VG^2VGV\rangle + \langle VGVG^2V\rangle] \\
&+ \langle V\rangle[\langle VG^2V\rangle^2 - \langle VG^2VGVGV\rangle - \langle VGVG^2VGV\rangle - \langle VGVGVG^2V\rangle] \\
&+ 2\langle V\rangle\langle VGV\rangle\langle VG^3V\rangle + \langle V\rangle^2[\langle VG^3VGV\rangle + \langle VG^2VG^2V\rangle + \langle VGVG^2V\rangle] \\
&- \langle V\rangle^3\langle VG^4V\rangle
\end{aligned}
\tag{6.8}
$$

を得る。

7　6次摂動

n 次摂動の一般公式は (A.63) である [3]。論文 [4, 5] には n 次摂動のエネルギーを求める簡単なルールが載っている。

6次摂動の寄与は、

$$\begin{aligned}
\Delta^{(6)} = &\langle VGVGVGVGVGV\rangle \\
&- \Delta^{(1)}[\langle VG^2VGVGVGV\rangle + \langle VGVG^2VGVGV\rangle \\
&\quad + \langle VGVGVG^2VGV\rangle + \langle VGVGVGVG^2V\rangle] \\
&+ (\Delta^{(1)})^2[\langle VG^3VGVGV\rangle + \langle VGVG^3VGV\rangle + \langle VGVGVG^3V\rangle \\
&\quad + \langle VG^2VG^2VGV\rangle + \langle VG^2VGVG^2V\rangle + \langle VGVG^2VG^2V\rangle \\
&- (\Delta^{(1)})^3[\langle VG^2VG^3V\rangle + \langle VG^3VG^2V\rangle + \langle VG^4VGV\rangle + \langle VGVG^4V\rangle] \\
&+ (\Delta^{(1)})^4\langle VG^5V\rangle \\
&- \Delta^{(2)}[\langle VG^2VGVGV\rangle + \langle VGVG^2VGV\rangle + \langle VGVGVG^2V\rangle] \\
&+ 2\Delta^{(1)}\Delta^{(2)}[\langle VG^3VGV\rangle + \langle VGVG^3V\rangle + \langle VG^2VG^2V\rangle] \\
&- 3(\Delta^{(1)})^2\Delta^{(2)}\langle VG^3V\rangle \\
&+ (\Delta^{(2)})^2\langle VG^3V\rangle \\
&- \Delta^{(3)}[\langle VG^2VGV\rangle + \langle VGVG^2V\rangle] \\
&+ 2\Delta^{(1)}\Delta^{(3)}\langle VG^3V\rangle \\
&- \Delta^{(4)}\langle VG^2V\rangle
\end{aligned} \tag{7.1}$$

である [6]。

8　7次摂動

7次摂動の寄与は以下である ((A.63) を用いて、プログラミングによって求めた)：

$$
\begin{aligned}
\Delta^{(7)} = &\langle VGVGVGVGVGVGV\rangle \\
&- \langle VGVGVGVGVG^2V\rangle\langle V\rangle - \langle VGVGVGVG^2V\rangle\langle VGV\rangle \\
&- \langle VGVGVGVG^2VGV\rangle\langle V\rangle + \langle VGVGVGVG^3V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&- \langle VGVGVG^2V\rangle\langle VGVGV\rangle + \langle VGVGVG^2V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VGVGVG^2VGV\rangle\langle VGV\rangle - \langle VGVGVG^2VGVGV\rangle\langle V\rangle \\
&+ \langle VGVGVG^2VG^2V\rangle\langle V\rangle^2 + \langle VGVGVG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VGVGVG^3V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle + \langle VGVGVG^3VGV\rangle\langle V\rangle^2 \\
&- \langle VGVGVG^4V\rangle\langle V\rangle^3 - \langle VGVG^2V\rangle\langle VGVGVGV\rangle \\
&+ \langle VGVG^2V\rangle\langle VGVG^2V\rangle\langle V\rangle + \langle VGVG^2V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VGVG^2V\rangle\langle VG^2VGV\rangle\langle V\rangle - \langle VGVG^2V\rangle\langle VG^3V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&- \langle VGVG^2VGV\rangle\langle VGVGV\rangle + \langle VGVG^2VGV\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VGVG^2VGVGV\rangle\langle VGV\rangle - \langle VGVG^2VGVGVGV\rangle\langle V\rangle \\
&+ \langle VGVG^2VGVG^2V\rangle\langle V\rangle^2 + \langle VGVG^2VG^2V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VGVG^2VG^2V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle + \langle VGVG^2VG^2VGV\rangle\langle V\rangle^2 \\
&- \langle VGVG^2VG^3V\rangle\langle V\rangle^3 + \langle VGVG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VGVGV\rangle \\
&- \langle VGVG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle + \langle VGVG^3V\rangle\langle VGV\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VGVG^3V\rangle\langle VGVGV\rangle\langle V\rangle - \langle VGVG^3V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&+ \langle VGVG^3VGV\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle + \langle VGVG^3VGV\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle \\
&+ \langle VGVG^3VGVGV\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VGVG^3VG^2V\rangle\langle V\rangle^3 \\
&- \langle VGVG^4V\rangle\langle V\rangle^2\langle VGV\rangle - \langle VGVG^4V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VGVG^4V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VGVG^4VGV\rangle\langle V\rangle^3 \\
&+ \langle VGVG^5V\rangle\langle V\rangle^4 - \langle VG^2V\rangle\langle VGVGVGVGV\rangle \\
&+ \langle VG^2V\rangle\langle VGVGVG^2V\rangle\langle V\rangle + \langle VG^2V\rangle\langle VGVG^2V\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VG^2V\rangle\langle VGVG^2VGV\rangle\langle V\rangle - \langle VG^2V\rangle\langle VGVG^3V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&+ \langle VG^2V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle VGVGV\rangle - \langle VG^2V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle \\
&(\text{続く})
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+ \langle VG^2V\rangle\langle VG^2VGV\rangle\langle VGV\rangle + \langle VG^2V\rangle\langle VG^2VGVGV\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VG^2V\rangle\langle VG^2VG^2V\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VG^2V\rangle\langle VG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle \\
&- \langle VG^2V\rangle\langle VG^3V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle - \langle VG^2V\rangle\langle VG^3VGV\rangle\langle V\rangle^2 \\
&+ \langle VG^2V\rangle\langle VG^4V\rangle\langle V\rangle^3 - \langle VG^2VGV\rangle\langle VGVGVGV\rangle \\
&+ \langle VG^2VGV\rangle\langle VGVG^2V\rangle\langle V\rangle + \langle VG^2VGV\rangle\langle VG^2V\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VG^2VGV\rangle\langle VG^2VGV\rangle\langle V\rangle - \langle VG^2VGV\rangle\langle VG^3V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&- \langle VG^2VGVGV\rangle\langle VGVGV\rangle + \langle VG^2VGVGV\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VG^2VGVGVGV\rangle\langle VGV\rangle - \langle VG^2VGVGVGVGV\rangle\langle V\rangle \\
&+ \langle VG^2VGVGVG^2V\rangle\langle V\rangle^2 + \langle VG^2VGVG^2V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VG^2VGVG^2V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle + \langle VG^2VGVG^2VGV\rangle\langle V\rangle^2 \\
&- \langle VG^2VGVG^3V\rangle\langle V\rangle^3 + \langle VG^2VG^2V\rangle\langle V\rangle\langle VGVGV\rangle \\
&- \langle VG^2VG^2V\rangle\langle V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle + \langle VG^2VG^2V\rangle\langle VGV\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VG^2VG^2V\rangle\langle VGVGV\rangle\langle V\rangle - \langle VG^2VG^2V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&+ \langle VG^2VG^2VGV\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle + \langle VG^2VG^2VGV\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle \\
&+ \langle VG^2VG^2VGVGV\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VG^2VG^2VG^2V\rangle\langle V\rangle^3 \\
&- \langle VG^2VG^3V\rangle\langle V\rangle^2\langle VGV\rangle - \langle VG^2VG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VG^2VG^3V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VG^2VG^3VGV\rangle\langle V\rangle^3 \\
&+ \langle VG^2VG^4V\rangle\langle V\rangle^4 + \langle VG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VGVGVGV\rangle \\
&- \langle VG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VGVG^2V\rangle\langle V\rangle - \langle VG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle VGV\rangle \\
&- \langle VG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VG^2VGV\rangle\langle V\rangle + \langle VG^3V\rangle\langle V\rangle\langle VG^3V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&+ \langle VG^3V\rangle\langle VGV\rangle\langle VGVGV\rangle - \langle VG^3V\rangle\langle VGV\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle \\
&+ \langle VG^3V\rangle\langle VGVGV\rangle\langle VGV\rangle + \langle VG^3V\rangle\langle VGVGVGV\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VG^3V\rangle\langle VGVG^2V\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VG^3V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle \\
&- \langle VG^3V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle - \langle VG^3V\rangle\langle VG^2VGV\rangle\langle V\rangle^2 \\
&+ \langle VG^3V\rangle\langle VG^3V\rangle\langle V\rangle^3 + \langle VG^3VGV\rangle\langle V\rangle\langle VGVGV\rangle \\
&- \langle VG^3VGV\rangle\langle V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle + \langle VG^3VGV\rangle\langle VGV\rangle\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VG^3VGV\rangle\langle VGVGV\rangle\langle V\rangle - \langle VG^3VGV\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&+ \langle VG^3VGVGV\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle + \langle VG^3VGVGV\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle \\
&+ \langle VG^3VGVGVGV\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VG^3VGVG^2V\rangle\langle V\rangle^3
\end{aligned}
$$

(続く)

$$
\begin{aligned}
&- \langle VG^3VG^2V\rangle\langle V\rangle^2\langle VGV\rangle - \langle VG^3VG^2V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VG^3VG^2V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VG^3VG^2VGV\rangle\langle V\rangle^3 \\
&+ \langle VG^3VG^3V\rangle\langle V\rangle^4 - \langle VG^4V\rangle\langle V\rangle^2\langle VGVGV\rangle \\
&+ \langle VG^4V\rangle\langle V\rangle^2\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle - \langle VG^4V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle\langle VGV\rangle \\
&- \langle VG^4V\rangle\langle V\rangle\langle VGVGV\rangle\langle V\rangle + \langle VG^4V\rangle\langle V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle^2 \\
&- \langle VG^4V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle - \langle VG^4V\rangle\langle VGV\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VG^4V\rangle\langle VGVGV\rangle\langle V\rangle^2 + \langle VG^4V\rangle\langle VG^2V\rangle\langle V\rangle^3 \\
&- \langle VG^4VGV\rangle\langle V\rangle^2\langle VGV\rangle - \langle VG^4VGV\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle \\
&- \langle VG^4VGV\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle^2 - \langle VG^4VGVGV\rangle\langle V\rangle^3 \\
&+ \langle VG^4VG^2V\rangle\langle V\rangle^4 + \langle VG^5V\rangle\langle V\rangle^3\langle VGV\rangle \\
&+ \langle VG^5V\rangle\langle V\rangle^2\langle VGV\rangle\langle V\rangle + \langle VG^5V\rangle\langle V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle^2 \\
&+ \langle VG^5V\rangle\langle VGV\rangle\langle V\rangle^3 + \langle VG^5VGV\rangle\langle V\rangle^4 \\
&- \langle VG^6V\rangle\langle V\rangle^5. \qquad (8.1)
\end{aligned}
$$

A　一般理論

A.1　リゾルベント

$$P := |n\rangle\langle n|, \tag{A.1}$$
$$Q = 1 - P \tag{A.2}$$

とすると、

$$P^2 = P, \quad Q^2 = Q, \quad QP = PQ = 0 \tag{A.3}$$

である。$P + Q = 1$ と中間規格化より、

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= (P + Q)|\psi_n\rangle \\ &= |n\rangle + Q|\psi_n\rangle \end{aligned} \tag{A.4}$$

である。(2.2) に Q を作用させ、$H_0 Q = Q H_0$ を使うと、

$$Q(\mathcal{E}_n - H_0)Q|\psi_n\rangle = \lambda QV|\psi_n\rangle \tag{A.5}$$

を得る。これより、

$$Q(z - H_0)Q|\psi_n\rangle = Q(\lambda V + z - \mathcal{E}_n)|\psi_n\rangle \tag{A.6}$$

を得る。さて、

$$G(z) := \sum_{i(\neq n)} \frac{|i\rangle\langle i|}{z - E_i} \tag{A.7}$$

をリゾルベントという。定義より、

$$G(z)Q(z - H_0)Q = Q(z - H_0)QG(z) = Q \tag{A.8}$$

であるから、(A.5) より、

$$Q|\psi_n\rangle = G(z)(\lambda V + z - \mathcal{E}_n)|\psi_n\rangle \tag{A.9}$$

を得る。$G(z)Q = G(z)$ を用いた。よって、

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + G(z)(\lambda V + z - \mathcal{E}_n)|\psi_n\rangle \tag{A.10}$$

を得る。これをくり返し用いて、

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |n\rangle + \sum_{m=1}^{\infty}[G(z)(\lambda V + z - \mathcal{E}_n)]^m|n\rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty}[G(z)(\lambda V + z - \mathcal{E}_n)]^m|n\rangle \end{aligned} \tag{A.11}$$

が得られる。

　さて、$H|\psi_n\rangle = \mathcal{E}_n|\psi_n\rangle$ と中間規格化より、

$$\mathcal{E}_n = \sum_{m=0}^{\infty}\langle H[G(z)(\lambda V + z - \mathcal{E}_n)]^m\rangle \tag{A.12}$$

であり、これより、

$$\delta = \mathcal{E}_n - E_n = \sum_{m=0}^{\infty}\langle \lambda V[G(z)(\lambda V + z - \mathcal{E}_n)]^m\rangle \tag{A.13}$$

を得る。特に、$z = E_n$ とすると、

$$\delta = \sum_{m=0}^{\infty}\langle \lambda V[G(E_n)(\lambda V - \delta)]^m\rangle \tag{A.14}$$

となり、これは (5.3) である。

　一方、(A.11) で、$z = \mathcal{E}_n$ とすると、

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \sum_{m=1}^{\infty}[G(\mathcal{E}_n)(\lambda V)]^m|n\rangle \tag{A.15}$$

を得る。これは (2.12) の $|\psi_n^{(m)}\rangle$ と関係する。この方法は、Brillouin-Wigner 摂動論と呼ばれる。

A.2　加藤の方法

　[3] に従い、加藤敏夫の方法 (1949) を解説する。H の固有値 $\mathcal{E}_i$ の部分空間への射影演算子を $\mathcal{P}_i$ とする：

$$H\mathcal{P}_i = \mathcal{E}_i\mathcal{P}_i. \tag{A.16}$$

また、

$$\mathcal{G}(z) := \ (z - H)^{-1} \tag{A.17}$$

とすると、

$$\mathcal{G}(z)\mathcal{P}_i = \frac{\mathcal{P}_i}{z - \mathcal{E}_i} \tag{A.18}$$

である。従って、

$$\mathcal{G}(z) = \sum_i \frac{\mathcal{P}_i}{z - \mathcal{E}_i} \tag{A.19}$$

である。これより、

$$\mathcal{P}_j = \frac{1}{2\pi i}\int_{\Gamma_j} dz\ \mathcal{G}(z) \tag{A.20}$$

となる。Γ_j は $\mathcal{E}_j$ の周りを 1 周し、他の $\mathcal{E}_k$ は含まないとする。上式より、

$$H\mathcal{P}_j = \frac{1}{2\pi i}\int_{\Gamma_j} dz\ z\mathcal{G}(z) \tag{A.21}$$

を得る。ただし、$(z-H)\mathcal{G}(z)=1$ より、$H\mathcal{G}(z)=z\mathcal{G}(z)-1$ と

$$\int_{\Gamma_j} dz\ 1 = 0 \tag{A.22}$$

を用いた。

いま、

$$\mathcal{G}_0(z) = \frac{1}{z-H_0} \tag{A.23}$$

とする。恒等式

$$\begin{aligned}\frac{1}{z-H_0-\lambda V} &= \frac{1}{z-H_0}[z-H_0-\lambda V+\lambda V]\frac{1}{z-H_0-\lambda V} \\ &= \frac{1}{z-H_0}+\frac{1}{z-H_0}\lambda V\frac{1}{z-H_0-\lambda V}\end{aligned} \tag{A.24}$$

より、

$$\mathcal{G}(z) = \mathcal{G}_0(z)[1+\lambda\mathcal{G}(z)] \tag{A.25}$$

を得る。これより、

$$\mathcal{G}(z) = \sum_{n=0}^{\infty}\lambda^n\mathcal{G}_0(z)[V\mathcal{G}_0(z)]^n \tag{A.26}$$

が得られる。これと (A.21) より、

$$\mathcal{P}_j = P_j + \sum_{n=1}^{\infty}\lambda^n A^{(n)}, \tag{A.27}$$

$$A^{(n)} := \frac{1}{2\pi i}\int_{\Gamma_j} dz\ \mathcal{G}_0(z)[V\mathcal{G}_0(z)]^n \tag{A.28}$$

である。P_j は H_0 の固有値 E_j の部分空間への射影演算子である。ここで、Γ_j は E_j のみを囲み、他の E_k は囲まないと仮定した。これは λ が十分小さい時には可能である。さて、

$$\mathcal{G}_0(z) = \frac{P_j+Q_j}{z-H_0}, \quad Q_j := 1-P_j \tag{A.29}$$

である。ここで、

$$\begin{aligned}\frac{Q_j}{z-H_0} &= \sum_{i(\neq j)}\frac{P_i}{z-E_i} \\ &= \sum_{i(\neq j)}\frac{P_i}{E_j-E_i+(z-E_i)} \\ &= \sum_{i(\neq j)}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}(z-E_i)^{k-1}\frac{P_i}{(E_j-E_i)^k} \\ &= \sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}(z-E_i)^{k-1}G^k\end{aligned} \tag{A.30}$$

である。ただし、

$$G := Q_j \mathcal{G}_0(E_j) Q_j = \sum_{i(\neq j)} \frac{P_i}{E_j - E_i} \tag{A.31}$$

である。いま、

$$S^0 := -P, \quad S^k := G^k \ \ (k \geq 1) \tag{A.32}$$

とする。ただし、P は P_j である。すると、

$$\mathcal{G}_0(z) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^{k-1} (z - E_i)^{k-1} S^k \tag{A.33}$$

となる。従って、

$$A^{(n)} = -\sum_{(n)}^{(n+1)} S^{k_1} V S^{k2} V \cdots V S^{k_{n+1}} \tag{A.34}$$

である。ここで、$\sum_{(p)}^{(n)}$ は、

$$k_1 + k_2 + \cdots + k_n = p, \quad k_i \geq 0 \tag{A.35}$$

を満たす非負の整数の組についての和である。

(A.21) を用いて同様に計算し、

$$(H - E_j)\mathcal{P} = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n B^{(n)}, \tag{A.36}$$

$$B^{(n)} = \sum_{(n-1)}^{(n+1)} S^{k_1} V S^{k2} V \cdots V S^{k_{n+1}} \tag{A.37}$$

を得る。特に E_j が縮退していないとき、$\mathcal{P}|j\rangle$ が H の固有ベクトルである。$H\mathcal{P} = E_j \mathcal{P}$ と $\mathrm{Tr}[\mathcal{P}] = \mathrm{Tr}[P] = 1$ より、

$$\mathcal{E}_j = E_j + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \mathrm{Tr}[B^{(n)}] \tag{A.38}$$

となる。すなわち、

$$\Delta^{(n)} = \mathrm{Tr}[B^{(n)}] \tag{A.39}$$

である。

A.3 Bloch の方法

いま、

$$K := P\mathcal{P}P \tag{A.40}$$

とし、

$$\mathcal{P}P = UK, \quad UP = U \tag{A.41}$$

により U を定める。ここで、

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n U^{(n)}, \tag{A.42}$$

$$K = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n K^{(n)}, \tag{A.43}$$

$$\mathcal{P}P = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n T^{(n)} \tag{A.44}$$

と置くと、

$$\begin{aligned} T^{(n)} &= A^{(n)}P \\ &= \sum_{(n)}^{(n)} S^{k_1}VS^{k2}V\cdots S^{k_n}VP =: \sum_{(n)}^{(n)} S_{[n]} \quad (n \geq 1) \end{aligned} \tag{A.45}$$

である。$T^{(0)} = P$ である。また、

$$\begin{aligned} K^{(n)} &= PA^{(n)}P \\ &= -\sum_{(n)}^{(n-1)} PVS^{k_1}V\cdots S^{k_{n-1}}VP = -\sum_{(n)}^{(n-1)} PVS_{[n-1]} \quad (n \geq 2) \end{aligned} \tag{A.46}$$

である。$K^{(0)} = P$, $K^{(1)} = 0$ である。また、

$$U^{(0)} = P \tag{A.47}$$

である。さて、

$$UK = P + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Big[U^{(n)} + K^{(n)} + \sum_{k+l=n}^{k\geq 1, l\geq 2} U^{(k)}K^{(l)} \Big] \tag{A.48}$$

である。これより、

$$T^{(n)} = U^{(n)} + K^{(n)} + \sum_{k+l=n}^{k\geq 1, l\geq 2} U^{(k)}K^{(l)} \tag{A.49}$$

であり、

$$U^{(1)} = GVP \tag{A.50}$$

である。また、

$$T^{(2)} = -PVG^2VP + GVGVP - G^2VPVP, \tag{A.51}$$
$$K^{(2)} = -PVG^2VP \tag{A.52}$$

より、

$$U^{(2)} = GVGVP - G^2VPVP \tag{A.53}$$

である。また、

$$\begin{aligned} T^{(3)} = &PVPVG^3VP - PVGVG^2VP - PVG^2VGVP + PVG^3VPVP \\ &- GVPVG^2VP + GVGVGVP - GVG^2VPVP - G^2VPVGVP \\ &- G^2VGVPVP + G^3VPVPVP, \end{aligned} \tag{A.54}$$
$$K^{(3)} = PVPVG^3VP - PVGVG^2VP - PVG^2VGVP + PVG^3VPVP \tag{A.55}$$

より、

$$\begin{aligned} U^{(3)} = &GVGVGVP - GVG^2VPVP - G^2VPVGVP \\ &- G^2VGVPVP + G^3VPVPVP \end{aligned} \tag{A.56}$$

である。
　一般に、

$$U^{(n)} = \sum_{(n)}{}' S^{k_1}VS^{k2}V\cdots S^{k_n}VP \tag{A.57}$$

である。ここで、$\sum'_{(n)}$ は、

$$k_1 + k_2 + \cdots + k_p \geq p, \quad (p = 1, 2, \cdots, n-1) \tag{A.58}$$
$$k_1 + k_2 + \cdots + k_n = n \tag{A.59}$$

を満たす非負の整数の組ついての和である。
　E_j に縮退がない時は、

$$\mathcal{E}_j = \langle j|HU|j\rangle \tag{A.60}$$

となる。実際、(A.41) より、

$$\mathcal{E}_j\mathcal{P}P = H\mathcal{P}P = HUP\mathcal{P}P \tag{A.61}$$

なので、このトレースを取ると、

$$\mathcal{E}_j\langle j|\mathcal{P}|j\rangle = \langle j|HU|j\rangle\langle j|\mathcal{P}|j\rangle \tag{A.62}$$

となり、(A.60) を得る。(A.60) より、

$$\Delta^{(n+1)} = \sum_{(n)}{}' \langle V S^{k_1} V S^{k2} V \cdots S^{k_n} V \rangle \tag{A.63}$$

を得る。$\Delta^{(n)}$ の項の数は、

$$N_n = \frac{(2n-2)!}{n!(n-1)!} \tag{A.64}$$

で、

$$N_4 = 5, \tag{A.65}$$
$$N_5 = 14, \tag{A.66}$$
$$N_6 = 42, \tag{A.67}$$
$$N_7 = 132 \tag{A.68}$$

である。

References

[1] 後藤憲一『現代科学における数学概説 I』共立出版, 1981 年.

[2] 中井浩巳『手で解く量子化学 II: 電子相関法・密度汎関数理論 編』丸善出版, 2024 年.

[3] メシア (著), 小出 昭一郎・田村 二郎 (翻訳)『メシア量子力学 3』東京図書, 1972 年.

[4] R. Huby, “Formulae for Non-degenerate Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory in any order”, Proc. Phys. Soc. **78**, 529 (1961).

[5] B. Y. Tong, “On Huby’s Rules for Non-degenerate Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory in any Order”, Proc. Phys. Soc. **80**, 1101 (1962).

[6] S. Olszewski, “Circular Scale of Time and Its Use in Calculating the Schrödinger Perturbation Energy of a Non-Degenerate Quantum State”, Journal of Modern Physics **11**, 1536 (2020).