§9　1中心多電子系0次近似$\hat{H}_0$固有値の縮重と摂動法

水素原子の軌道エネルギ− は，スピン・軌道相互作用を無視すれば，主量子数 n のみで決まっており，他の量子数(l, m)が違ってもエネルギ− は同じである．即ち，エネルギー固有値の縮重がある．一方，現実原子の「一電子軌道エネルギ− 」は，様々な実験結果や Hartree-Fock 方程式の解などからすると，(n, l)の量子数の組みが異なれば，異なる値を取り，l に関する縮重は解けていると考えて良い．1中心多電子系の 0 次近似$\hat{H}_0$のエネルギー固有値についても事情は同じである．l に関する縮重は解けていると考える．しかし，m に関するエネルギー固有値の縮重は依然として残っている．1中心多電子系の 0 次近似$\hat{H}_0$に対し，摂動法を用いて多電子系エネルギーの LS 項準位を求めるが，0 次近似$\hat{H}_0$が縮重したエネルギー固有値を持つことには注意が必要である．エネルギー固有値の縮重と摂動法について述べる．

(9-1)水素原子と現実原子における軌道エネルギ− の縮重

水素原子の軌道エネルギ− は主量子数 n だけで決まり（§5-1)，n が与えられた時，

$$0 \le l \le n-1, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm(l-1), \pm l, \qquad m_s = \pm 1/2 \qquad (9\text{-}1\text{-}1)$$

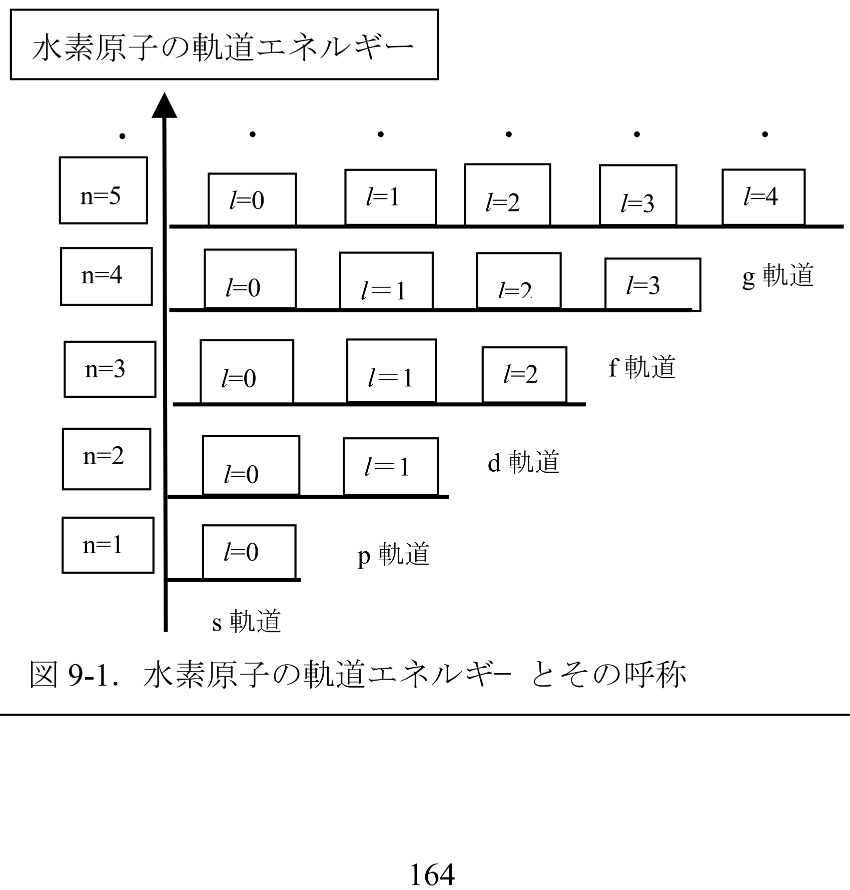

図 9-1．水素原子の軌道エネルギ− とその呼称

であった．n と l の関係は（§5-1），l と m の関係は（§2-8），（§4-1）で，m_s については（§6-1, 2）で議論している．

l=0 の軌道を s 軌道，l=1 の軌道を p 軌道，l=2 の軌道を d 軌道，l=3 の軌道を f 軌道，l= 4 の軌道を g 軌道などと呼ぶ慣習がある．

l＝0,　1,　2,　3，4,　5，6，7,・・・・・・

s,　p,　d,　f,　g,　h，i,　k,・・・・・・　(9-1-2)

このようなアルファベット を用いる理由は， s: "sharp", p: "principal", d: "diffused", f: "fundamental" の略号が古くから分光学の分野では使われていたことによる．f 以後はアルファベットの順でその小文字を採用するが， j は量子数の略号に使われるので，省かれていることにも注意．アルファベットの順であるから，s，p などは再び順番が廻って来ることが考えられるが，その場合は使用しないとの約束である．このようなアルファベットの順序, s, p, d, f, g, h, i, k, ... は， 米国の学生にも覚えにくいのか， The Johns Hopkins University の教授である Judd, B. R. (1988) は，次ぎのような文章を記している．

" The well-worn copy in the library of The Johns Hopkins University contains the neatly penciled mnemonic “Solar physicists don't find giraffes hiding in kitchens for the spectroscopic sequence s, p, d, f, g, h, i, k, ...".

Judd, B. R. (1988) , Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 11.

ところで，スピン・軌道相互作用を無視し，実空間変数のみで水素様原子・イオンの波動関数を考えると，一電子軌道エネルギ− は主量子数 n だけで決まる．(9-1-1)から，主量子数 n 対して許される量子数の組みは,

n=1 の時，l=0 (m=0)

n=2 の時，l=0(m=0)，l=1(m=0,±1)

n=3 の時，l=0(m=0)，l=1(m=0,±1)，l=2(m=0,±1,±2)

n=4 の時，l=0(m=0)，l=1(m=0,±1)，l=2(m=0,±1,±2)，l=3(m=0,±1,±2, ±3)

・

・

である．n=1 では s のみ，n=2 で s，p，n=3 で s，p，d，n=4 で s，p，d，f，・・となる．(n, l)軌道は，主量子 n の数字を初めに示し，1s, 3s, 3p, 4f などと略記される．主量子数 n で与えられる一電子軌道エネルギ− に属する量子数の組みの総数を $g(E_n)$とすると，これは水素様原子・イオンにおけるエネルギーの縮重度を表す．同一エネルギ− 固有値に属する異なる（実空間変数の）固有関数の数

であると言ってもよい．この数は，(9-1-1)から，次のように表現できる：

$$g(E_n) = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\sum_{l=0}^{n-1} l + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2\cdot\frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 \qquad (9\text{-}1\text{-}3)$$

l に対して異なる m の数は$(2l+1)$だけあるから，これを l=0 から(n-1)まで加えれば良い．主量子数 n で与えられる水素様原子・イオンの軌道エネルギ– は n^2 重に縮退している．

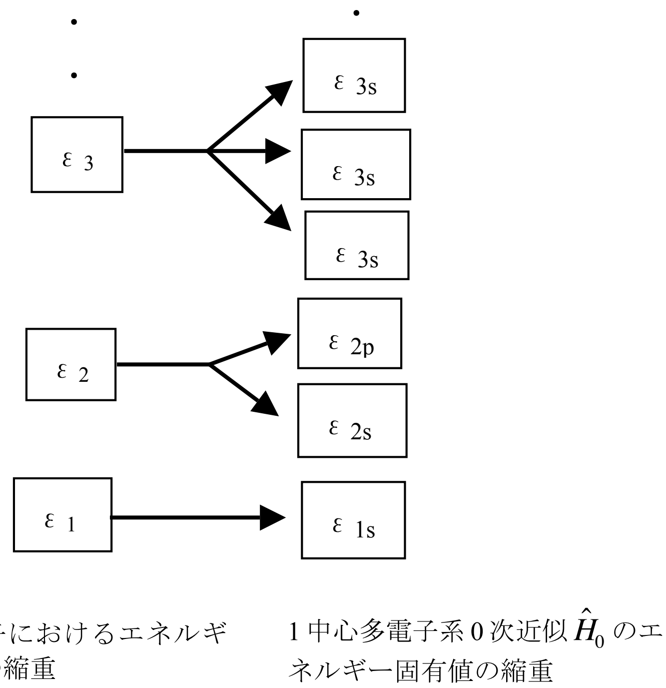

図 9-2.　1 中心多電子系 0 次近似 $\hat{H}_0$ のエネルギー固有値の縮重

一方，多電子系の 0 次近似 $\hat{H}_0$ のエネルギー固有値（$\varepsilon_{n,l}$）は，水素様原子・イオンの軌道エネルギ– に準じて考えるものの，(n, l)が異なれば$\varepsilon_{n,l}$ の値は異なると考える．即ち，l に関するエネルギーの縮重は解けており，m に関する縮重が残っていると考える（図 9-2）．

では，現実原子で「一電子軌道エネルギ– （$\varepsilon_{n,l}$）」は，どのような順序になっているのだろうか？　水素原子の 1 中心 1 電子系では，結合電子のエネルギ– の解析的表現が得られたが（§A5-1），1 中心多電子系ではそのようには行かない．しかし，X 線光電子分光法や Hartree-Fock 方程式の SCF 解から，現実原子の「一電子軌道エネルギ– （$\varepsilon_{n,l}$）」の値は調べられている．　図 9-3 は，

現実の原子系で考えられる一電子軌道エネルギー （$\varepsilon_{n,l}$）を低い方から並べたものである． 箱の数は，各 nl 軌道に許される異なる量子数 m の数を示す．各箱には更に，異なるスピン量子数（m_s＝±1/2）が許容される．下の箱から α （m_s＝＋1/2）と β （m_s＝− 1/2）のスピンを持つ電子を一個づつ矢印の順に詰めて行くと，現実原子に見られる基底電子配置の実現順序に対応するものとなる．

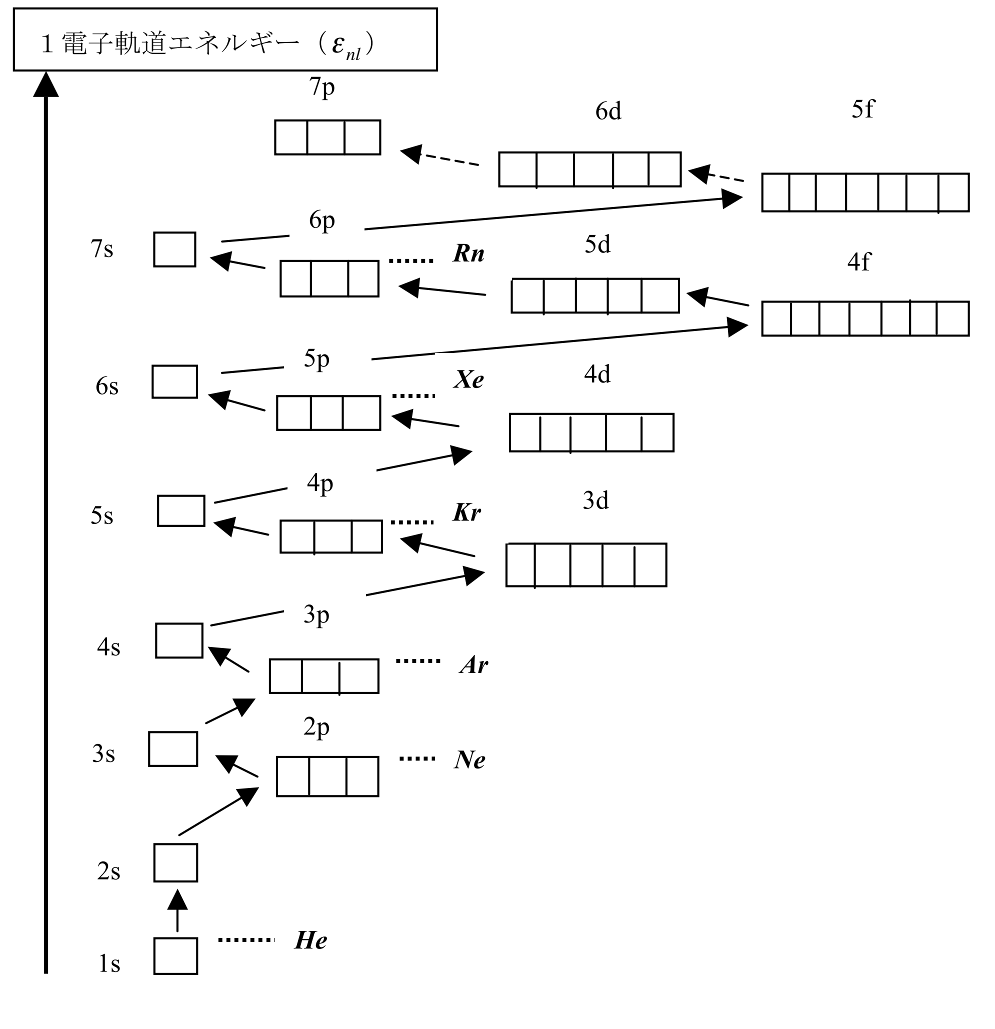

図 9-3．現実原子における 1 電子軌道エネルギー（ε_{nl}）の順序

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn と書いた水平の点線は，各希ガスの基底電子配置，いわゆる「閉殻電子配置」を示し，各希ガスの基底電子配置では，その点線以下の「軌道の箱」に電子が最大限収容されている．

この順序に合致しない基底電子配置も，もちろん，幾つかは認められる． 1 電子軌道エネルギー（ε_{nl}）の和は全電子エネルギーに一致しないからである．

§8−4 ではこの「ただし書き」に注意すべきと述べたが，これにちょっと目を瞑れば，周期表の原子の基底電子配置は概ね「一電子軌道エネルギ− 」の低い方から電子が順番に「詰まって行く」結果と考えて良い． ただし，個々のε_{nl}の値は結果的には，原子番号 Z の関数であり，(n, l) は同じであっても Z が異なれば違った値となる．例えば，ε_{2s} (Ne)=− 48.5eV であるが，ε_{2s} (Ar)=− 326.3eV, ε_{2s} (Kr)=− 1,921eV, ε_{2s} (Xe)=− 5,453eV, ε_{2s} (U)=− 21,757eV である. 核の陽電荷数（Z）が増大するにつれて軌道エネルギ− は著しく低下する．従って，図 A9-3 は，次のように理解すると良い：非常に大きな Z を持つ元素，例えば，U（Z＝92）の原子を考える． U の基底電子配置は[Rn](7s)^{2}6d(5f)^3 であり， 6d(5f)^3 の部分は「不規則な」部分に該当するので別として考えるが，[Rn](7s)^2 の部分の電子については，図 9-3 にあるようなε_{nl}の箱の順序で電子が下から順番に「詰まっている」と理解する．

1 中心多電子系 0 次近似$\hat{H}_0$のエネルギー固有値（ε_{nl}）も図 9-3 のように考えている訳である．量子数 l に関する縮重は解けているが m に関する縮重は残っており，（2l＋1）個の m の異なる固有関数が同一固有値ε_{nl}に属すると考える．スピン変数まで含めると, 2 (2l＋1)個の異なる固有関数がこの同一固有値ε_{nl}に属していることになる．このように縮重した 0 次近似$\hat{H}_0$のエネルギー固有値（ε_{nl}）は，電子反発の摂動を受けることによって，一部の縮重が解け，幾つかの異なるエネルギー値に分裂すると考える．この分裂したエネルギ− 準位は，(§2-2) で述べた全軌道角運動量演算子$\hat{L}$と全スピン角運動量演算子$\hat{S}$により分類され，LS 項（LS term）と呼ばれる．より正確には，$\hat{L}^2$演算子の固有値$L(L+1)\hbar$の量子数 L と，$\hat{S}^2$演算子の固有値$S(S+1)\hbar$の量子数 S により分類される．この LS 項エネルギーの値は，摂動法を用いて調べられることになる．個々の LS 項エネルギーは，スピン・軌道相互作用の摂動を受け，幾つかのレベル（level）エネルギ− に分裂する．これにも摂動法が用いられる．

このような状況を把握した上で，次節では，摂動法について考える．縮重したエネルギー固有値を持つ 0 次近似$\hat{H}_0$がどのように取り扱われるかが重要である．全軌道角運動量演算子$\hat{L}$と全スピン角運動量演算子$\hat{S}$などに関する角運動量の合成の問題は章を変えて後に述べる．

(9-2)　摂動法

１中心Ｎ電子系 Hamiltonian は，(§8-3) で述べたように，

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r_i)\} + \sum_{i>}\sum_{j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (8\text{-}3\text{-}1)$$

である．中心力場近似のもとに採用さされた０次近似 $\hat{H}_0$ と電子反発エネルギ－の摂動項 $\hat{H}'$ からなる．即ち，

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N}\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r_i)\}, \qquad \hat{H}' = \sum_{i>}\sum_{j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (9\text{-}2\text{-}1)$$

である．摂動法を用いる場合には，

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \varepsilon\hat{H}' \qquad (9\text{-}2\text{-}2)$$

と書く．議論を整理するために，摂動項に実定数 ε を形式的に付けるのが摂動法特有の表現法である．$\varepsilon \to 0$ とすれば，$\hat{H} \to \hat{H}_0$　である．取りあえず $\varepsilon\hat{H}'$ としておき，最後に $\varepsilon = 1$ とすれば良い．もちろん，０次近似 $\hat{H}_0$ の固有値問題は完全に解けているものとする．即ち，

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n\psi_n^{(0)} \qquad (9\text{-}2\text{-}3)$$

で，$\psi_n^{(0)}$，E_n が判っていると考える．求めるべきは，

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \varepsilon\hat{H}')\psi = E\psi \qquad (9\text{-}2\text{-}4)$$

の解である．摂動法では，$\hat{H}_0$ の正確な解を利用して，$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon\hat{H}'$ の近似解を求める．摂動法を用いる場合，$\hat{H}_0$ の固有値が縮重しているかどうかで結果が異なる．まず，固有値が縮重していない場合から述べる．

「１．非縮重系：$\hat{H}_0$ の固有値が縮重していない場合」

$\hat{H}_0$ の固有値が縮重していないので，E_n と $\psi_n^{(0)}$ は１対１の関係にある．従って，$\varepsilon \to 0$ を考えると，求めるべき E の各固有値は E_n のどれかに近付く，同時に E の各固有関数も E_n に対応する $\psi_n^{(0)}$ に近付くことになる．求めるべき E とこれに属する固有関数は，0 次近似 $\hat{H}_0$ の解である E_n と $\psi_n^{(0)}$ とそれほど隔たってはいないと考え，ε の冪級数で表現できるとする．即ち，

$$E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \cdots \qquad (9\text{-}2\text{-}5)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \varepsilon\psi_n^{(1)} + \varepsilon^2\psi_n^{(2)} + \cdots \qquad (9\text{-}2\text{-}6)$$

である．これを(9-2-4)の第２の等式に代入すると，

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

移項してεの冪毎にまとめ直すと以下のようになる：

$$
\begin{aligned}
0 &= \{\hat{H}_0\psi_n^{(0)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}\} \\
&+ \varepsilon\{\hat{H}_0\psi_n^{(1)} + \hat{H}'\psi_n^{(0)} - E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}\} \\
&+ \varepsilon^2\{\hat{H}_0\psi_n^{(2)} + \hat{H}'\psi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} - E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}\} \\
&+ \\
&\cdot
\end{aligned}
\tag{9-2-7}
$$

これが 0〜1 の範囲の任意のεについて成立するためには，各εの冪係数が全て０でなければならない．

ε^0の係数＝０より，

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

ε の係数＝０より，

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}')\psi_n^{(0)} \tag{9-2-8}$$

ε^2の係数＝０より，

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

・

・

となる． (9-2-8)の第１式は，この議論の前提である(9-2-2)そのものであり当然満足されている． (9-2-8)のε の係数についての第２式を解くために，$\psi_n^{(1)}$を正規直交性をもつ$\psi_n^{(0)}$で展開し，これを(9-2-8)の第２式に代入する：

$$\psi_n^{(1)} = a_{n1}^{(1)}\psi_1^{(0)} + a_{n2}^{(1)}\psi_2^{(0)} + \cdots = \sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)} \tag{9-2-9}$$

(9-2-8)の第２式は，$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})(\sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}) = (E_n^{(1)} - \hat{H}')\psi_n^{(0)}$ となるが，$a_{nm}^{(1)}$は展開係数で定数であるから，$\sum_m a_{nm}^{(1)}(\hat{H}_0\psi_m^{(0)} - E_n^{(0)}\psi_m^{(0)}) = (E_n^{(1)} - \hat{H}')\psi_n^{(0)}$ である．また，$\hat{H}_0\psi_m^{(0)} = E_n\psi_m^{(0)}$であるから，

$$\sum_m a_{nm}^{(1)}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_m^{(0)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}')\psi_n^{(0)} \tag{9-2-10}$$

となる．この両辺に左から$\psi_l^{(0)*}$を掛けて全変数について積分する．すなわちスカラー積を作ると，

$$\sum_m a_{nm}^{(1)}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\left\langle\psi_l^{(0)}\middle|\psi_m^{(0)}\right\rangle = E_n^{(1)}\left\langle\psi_l^{(0)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle - \left\langle\psi_l^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle \tag{9-2-11}$$

となる．$(E_m^{(0)}-E_n^{(0)}), E_n^{(1)}$ はただの数（ただし実数）であるから，$a_{nm}^{(1)}$ と同じようにブラケットの前にも後ろにも置けるが，$\hat{H}'$ は演算子であるからブラとケットに挟まれる．

まず，(9-2-11)で l＝n の場合を考える．左辺の m に関する $\langle\psi_l^{(0)}|\psi_m^{(0)}\rangle$ の和は，必ず $\psi_n^{(0)}$ に関するものが含まれているから，$\psi_n^{(1)}$ の正規直交性から，ゼロにならない $\langle\psi_l^{(0)}|\psi_m^{(0)}\rangle$ は m=n=l の場合だけである． m に関する和で $\psi_n^{(0)}$ の項だけを残すことになる．しかし，m=n=l であるから，$(E_m^{(0)}-E_n^{(0)})=0$ となり左辺は０である．即ち, (9-2-11)で l＝n の場合は, $0=E_n^{(1)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle-\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle$ となる． $\psi_n^{(1)}$ の正規直交性から，一次摂動エネルギ− は

$$E_n^{(1)}=\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle=\int\psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}d\xi \tag{9-2-12}$$

である．これを(9-2-5)に代入し $\varepsilon=1$ とすれば，一次まで摂動を補正したエネルギー固有値が得られる：

$$E_n=E_n^{(0)}+\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{9-2-13}$$

一方, (9-2-11)で $l\neq$n の場合は, 左辺の m に関する $\langle\psi_l^{(0)}|\psi_m^{(0)}\rangle$ の和で残るのは, m＝l のみであるから，

$$a_{nl}^{(1)}(E_l^{(0)}-E_n^{(0)})\langle\psi_l^{(0)}|\psi_l^{(0)}\rangle=E_n^{(1)}\langle\psi_l^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle-\langle\psi_l^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$\langle\psi_l^{(0)}|\psi_l^{(0)}\rangle=1$，$\langle\psi_l^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle=0\ (l\neq n)$ であるから，結局,

$$a_{nl}^{(1)}=\frac{\langle\psi_l^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}},\ (l\neq n) \tag{9-2-14}$$

これを，(9-2-9) に代入し，さらに(9-2-6)に持ち込んで $\varepsilon=1$ とすれば，一次まで摂動を補正した波動関数が得られる．ただし， (9-2-14)は $l\neq$n であるから，$a_{nn}^{(1)}$ は決まらない．しかし，$\psi_n^{(0)}$ のみならず， (9-2-6)で定義した ψ_n も正規直交性を持つと考える訳であるから，(9-2-6) $\psi_n=\psi_n^{(0)}+\varepsilon\psi_n^{(1)}+\varepsilon^2\psi_n^{(2)}+\cdots$ ， (A9-2-9) $\psi_n^{(1)}=\sum_m a_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}$ を用いて，$\langle\psi_n|\psi_n\rangle=1$ を作れば，

$$a_{nn}^{(1)}+a_{nn}^{(1)*}=0 \tag{9-2-15}$$

であることがわかる． $a_{nn}^{(1)}$ は０を含む純虚数となる．純虚数は波動関数の位相のみに関連する．位相の任意性は初めから許容されているので，$a_{nn}^{(1)}=0$ として良い．一次までの摂動計算で満足する場合はこれで終わりだが，二次以上の計算が必要なら， ε^2 の係数＝０，さらに ε^3 の係数＝０，を解いて行く．

「２．縮重系：$\hat{H}_0$の固有値が縮重している場合」

図 9-3 に示した一電子軌道エネルギーε_{nl}に属する固有関数は複数あり，$\psi_{nlmm_s} = (1/r)P_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)\sigma_{m_s}(s_z)$のうち，$m = 0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$，　$m_s = \pm(1/2)$としたものがこれに当たる．一般に，0 次近似$\hat{H}_0$の固有値は縮重しており，$E_1^{(0)},E_2^{(0)},E_3^{(0)},\cdots$のうちで同一の値を持つものが複数ある．同一固有値は同一の添字を用いて表すとすると，一つの固有値$E_n^{(0)}$対して複数の固有関数$\psi_{n1}^{(0)},\psi_{n2}^{(0)},\cdots,\psi_{nf_n}^{(0)}$が属していることになる．$f_n$は固有値$E_n^{(0)}$の縮重度を表す．図 A9-3 の一電子軌道エネルギーε_{nl}に即して述べれば,

$$\varepsilon_{nl} \to E_n^{(0)},$$

$$\psi_{nlmm_s},\ \ m = 0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l,\quad m_s = \pm(1/2)\quad \to \quad \psi_{n1}^{(0)},\psi_{n2}^{(0)},\cdots,\psi_{nf_n}^{(0)}$$

と対応する．$\psi_{n1}^{(0)},\psi_{n2}^{(0)},\cdots,\psi_{nf_n}^{(0)}$は正規直交関数である．

(§4-4)でも議論したように, 球面調和関数$Y_{lm}(\theta,\phi)$は角度方程式の解であるが, $Y_{lm}(\theta,\phi)$の$m = 0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$に関する任意の 1 次結合もやはり角度方程式の解である．同様に, 固有値$E_n^{(0)}$対して複数の固有関数$\psi_{n1}^{(0)},\psi_{n2}^{(0)},\cdots,\psi_{nf_n}^{(0)}$が属しているのであれば，これらの固有関数の任意の 1 次結合もまた一つの固有関数である．即ち,

$$\hat{H}_0\psi_{nr}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_{nr}^{(0)},\ \ (r = 1,2,\cdots,f_n) \tag{9-2-16}$$

であるから, 適当な定数係数 b_r をこの両辺に掛けて, $r = 1,2,\cdots,f_n$の和をとると, $\sum_{r=1}^{f_n} b_r\hat{H}_0\psi_{nr}^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} b_r E_n^{(0)}\psi_{nr}^{(0)}$である．これは，$\hat{H}_0(\sum_{r=1}^{f_n} b_r\psi_{nr}^{(0)}) = E_n^{(0)}(\sum_{r=1}^{f_n} b_r\psi_{nr}^{(0)})$　即ち,

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\sum_{r=1}^{f_n} b_r\psi_{nr}^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} b_r(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_{nr}^{(0)} = 0 \tag{9-2-17}$$

を意味する．　$(\sum_{r=1}^{f_n} b_r\psi_{nr}^{(0)})$もまた 0 次近似$\hat{H}_0$の一つの固有値$E_n^{(0)}$に属する固有関数である．

一般に系が摂動を受けた時，その固有値の縮重は部分的あるいは完全に解ける．即ち，ε→0 の時，f_n重に縮重していた固有値$E_n^{(0)}$の近傍には，α個($\alpha \le f_n$)の固有値が分布することになる．一方，ε→0 の時，α個の固有関数は各々$E_n^{(0)}$に属するどれかの固有関数に収束して行くはずである．しかし，それが$\psi_{n1}^{(0)},\psi_{n2}^{(0)},\cdots,\psi_{nf_n}^{(0)}$の中のどれかになる保証は全く無い．$\psi_{n1}^{(0)},\psi_{n2}^{(0)},\cdots,\psi_{nf_n}^{(0)}$の 1 次結合に収束しても良いからである．どこに収束するかは未定である．従って，摂動を受けた系の縮重系固有関数を ε の冪に展開した時，固有値は

$$E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{9-2-18}$$

と非縮重系と同じように取り扱って良いが，固有関数は，

$$\psi_n = \sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{nr}^{(0)} + \varepsilon \psi_n^{(1)} + \varepsilon^2 \psi_n^{(2)} + \cdots \tag{9-2-19}$$

として，ε の 0 乗の項を，b_r を未定係数とした $\sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{nr}^{(0)}$ としておかねばならない．この点が非縮重系の場合と異なる．(9-2-18)と(9-2-19)を

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{H}' \tag{9-2-2}$$

に代入する．

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon \hat{H}')(\sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{nr}^{(0)} + \varepsilon \psi_n^{(1)} + \varepsilon^2 \psi_n^{(2)} + \cdots)$$

$$= (E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{nr}^{(0)} + \varepsilon \psi_n^{(1)} + \varepsilon^2 \psi_n^{(2)} + \cdots)$$

これを ε の冪乗毎に整理する．ε の 0 乗の係数＝0 より，

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{nr}^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} b_r (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_{nr}^{(0)} = 0$$

これは，0 次近似 $\hat{H}_0$ の縮重した固有値に対して仮定した(9-2-17)である．議論の前提として成立している．

ε の 1 乗の係数＝0 より，

$$(\hat{H}' - E_n^{(1)})(\sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{nr}^{(0)}) + (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = 0 \tag{9-2-20}$$

が得られる．そこで，0 次近似 $\hat{H}_0$ の固有値 $E_m^{(0)}$ に属する固有関数 $\psi_{mr}^{(0)}, (r = 1,2,\cdots,f_m)$ の全てを用いて，$\psi_n^{(1)}$ を次のように展開する：

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m \sum_{r=1}^{f_m} a_{mr} \psi_{mr}^{(0)} \tag{9-2-21}$$

これを(9-2-20)左辺の第二項に代入すると，

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})(\sum_m \sum_{r=1}^{f_m} a_{mr} \psi_{mr}^{(0)}) = \sum_m \sum_{r=1}^{f_m} a_{mr} (\hat{H}_0 \psi_{mr}^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_{mr}^{(0)})$$

$$= \sum_m \sum_{r=1}^{f_m} a_{mr} (E_m^{(0)} \psi_{mr}^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_{mr}^{(0)})$$

従って，(9-2-20)は次のようになる：

$$(\hat{H}' - E_n^{(1)})(\sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{nr}^{(0)}) + \sum_m \sum_{r=1}^{f_m} a_{mr} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_{mr}^{(0)} = 0 \tag{9-2-20'}$$

(9-2-20')の両辺に左から$\psi_{l\,s}^{(0)*}$を掛けて変数で積分する．即ち，スカラー積を求める．移項した結果は，

$$\sum_{r=1}^{f_n}\left\langle\psi_{l\,s}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,r}^{(0)}\right\rangle b_r - E_n^{(1)}\sum_{r=1}^{f_n}\left\langle\psi_{l\,s}^{(0)}\middle|\psi_{n\,r}^{(0)}\right\rangle b_r + \sum_m\sum_{r=1}^{f_m} a_{mr}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\left\langle\psi_{l\,s}^{(0)}\middle|\psi_{m\,r}^{(0)}\right\rangle = 0$$

(9-2-22)

である．ここで l＝n とする．固有関数の正規直交性から，第二項の和で残るのは，$\left\langle\psi_{n\,s}^{(0)}\middle|\psi_{n\,s}^{(0)}\right\rangle = 1$だけである．第三項の和でも，$l$＝m＝n，r＝s　の$\left\langle\psi_{n\,r}^{(0)}\middle|\psi_{n\,r}^{(0)}\right\rangle = 1$だけが残るが，m＝n であるから，係数$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = 0$となり，第三項の和全体は消える．故に，(9-2-22)は，

$$\sum_{r=1}^{f_n}\left\langle\psi_{n\,s}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,r}^{(0)}\right\rangle b_r = E_n^{(1)} b_s, \qquad (s = 1,2,\cdots,f_n) \tag{9-2-23}$$

となる．移項してた形にすると，

$$\sum_{r=1}^{f_n}\{\left\langle\psi_{n\,s}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,r}^{(0)}\right\rangle - E_n^{(1)}\delta_{sr}\} b_r = 0, \qquad (s = 1,2,\cdots,f_n) \tag{9-2-23'}$$

$\delta_{sr} = 1(s = r),\ \delta_{sr} = 0(s \neq r)$を意味する．これを正直に書けば，

$$\begin{pmatrix} \left\langle\psi_{n\,1}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,1}^{(0)}\right\rangle - E_n^{(1)} & \left\langle\psi_{n\,1}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,2}^{(0)}\right\rangle & \cdot\cdot & \left\langle\psi_{n\,1}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n f_n}^{(0)}\right\rangle \\ \left\langle\psi_{n\,2}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,1}^{(0)}\right\rangle & \left\langle\psi_{n\,2}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,2}^{(0)}\right\rangle - E_n^{(1)} & \cdot\cdot & \left\langle\psi_{n\,2}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n f_n}^{(0)}\right\rangle \\ \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ \left\langle\psi_{n f_n}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,1}^{(0)}\right\rangle & \left\langle\psi_{n f_n}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,2}^{(0)}\right\rangle & \cdot\cdot & \left\langle\psi_{n f_n}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n f_n}^{(0)}\right\rangle - E_n^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ b_{f_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}$$

(9-2-23'')

である．これは，$b_r(r = 1,2,\cdots,f_n)$を未知数とする連立１次方程式で，定数項が０であるから斉次方程式である．$b_r = 0\ (r = 1,2,\cdots,f_n)$　ではない意味のある解が存在する為の必要十分条件は，(A9-2-23'')の左辺の係数行列の行列式＝０である．即ち，

$$\begin{vmatrix} \left\langle\psi_{n\,1}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,1}^{(0)}\right\rangle - E_n^{(1)} & \left\langle\psi_{n\,1}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,2}^{(0)}\right\rangle & \cdot\cdot & \left\langle\psi_{n\,1}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n f_n}^{(0)}\right\rangle \\ \left\langle\psi_{n\,2}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,1}^{(0)}\right\rangle & \left\langle\psi_{n\,2}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,2}^{(0)}\right\rangle - E_n^{(1)} & \cdot\cdot & \left\langle\psi_{n\,2}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n f_n}^{(0)}\right\rangle \\ \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ \left\langle\psi_{n f_n}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,1}^{(0)}\right\rangle & \left\langle\psi_{n f_n}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n\,2}^{(0)}\right\rangle & \cdot\cdot & \left\langle\psi_{n f_n}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{n f_n}^{(0)}\right\rangle - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

(A9-2-24)

これは$E_n^{(1)}$に関する f_n 次の代数方程式であり，特性方程式（Characteristic equation），とか，永年方程式（Secular　equation）とか呼ばれる．f_n 個の実根を持つ．実根であることは，(9-2-22)左辺の$\left\langle\psi_{n\,s}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{nr}^{(0)}\right\rangle$がつくる行列がエルミート行列であ

ることから保証される． 積の複素共役は複素共役の積であるから，$\{(Z_1Z_2)Z_3\}^* = (Z_1Z_2)^* Z_3^* = Z_1^* Z_2^* Z_3^*$，係数行列の非対角要素の複素共役を作ると，

$$\left\langle \psi_{n\,i}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{n\,j}^{(0)} \right\rangle^* = \{\int \psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{nj}^{(0)} d\xi\}^* = \int \psi_{ni}^{(0)} \hat{H}'^* \psi_{nj}^{(0)*} d\xi$$

$$= \int \psi_{nj}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{n\,i}^{(0)} d\xi = \left\langle \psi_{nj}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{n\,i}^{(0)} \right\rangle$$

これは，$\hat{H}'^* = \hat{H}' = \sum_{i>} \sum_{j}^{N} e^2 / r_{ij} = \sum_{j>} \sum_{i}^{N} e^2 / r_{ji}$ による．係数行列の非対角要素はその転置要素の複素共役を取ったものに等しい．対角成分は自動的にこれを満たしているので，$\left\langle \psi_{n\,s}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{n\,r}^{(0)} \right\rangle$がつくる行列はエルミート行列であり，その固有値は実数である．

対角成分に関しては次の重要な定理が存在する．「係数行列の対角要素の和は f_n 個の実根 $E_{nj}^{(1)}$ の和に等しい」ことである：

$$\sum_{j=1}^{f_n} E_{nj}^{(1)} = \sum_{r=1}^{f_n} \left\langle \psi_{n\,r}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{n\,r}^{(0)} \right\rangle \qquad (9\text{-}2\text{-}25)$$

「Slater の対角和則」に関連する．f_n 個の実根が全て異なる場合は，$E_n^{(0)}$ の縮重が完全に解けている場合である．重根が含まれる場合は，縮重が完全には解けていない場合である．(9-2-25)は何れの場合にも成立する．取りあえず，f_n 個の実根は全て異なるとして，以下の話しを続ける．

f_n 個の実根を $E_{n1}^{(1)}, E_{n2}^{(1)}, \cdots, E_{ni}^{(1)}, \cdots, E_{nf_n}^{(1)}$ とすれば，これらを (9-2-18)に代入して ε ＝１と置けば，１次摂動を補正したエネルギ‒値が得られる．

$$E_{nj} = E_n^{(0)} + E_{nj}^{(1)}, \qquad (j = 1,2,\cdots,f_n) \qquad (9\text{-}2\text{-}26)$$

$E_{nj}^{(1)}$ の値を元の連立方程式(9-2-23)に代入して，これを解けば一組の b_r の解が得られる．ただし，斉次方程式であるから，全体に掛かる係数は不定であり，

$$(b_1^{(j)} = 1, b_2^{(j)} / b_1^{(j)}, b_2^{(j)} / b_1^{(j)}, \cdots, b_{f_n}^{(j)} / b_1^{(j)})^T = (c_1^{(j)}, c_2^{(j)}, c_3^{(j)}, \cdots, c_{f_n}^{(j)})^T$$

のような一組の解である．T は行ベクトルで書いたものを列ベクトルにすることを表す． 0 次の波動関数 $\psi_n^{(0)}$ は，未定係数 b_r による $\psi_{n\,r}^{(0)}$ $(r = 1,2,\cdots,f_n)$ の１次結合としたが，$E_{nj}^{(1)}$ 毎に１次結合を区別しなければならない．$\psi_{nj}^{(0)}$ と書くと元々の $\psi_{n\,r}^{(0)}$ $(r = 1,2,\cdots,f_n)$ と区別できないので，$\psi_n^{(0)} \rightarrow \phi_{nj}^{(0)}$ とする．即ち，

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{n\,r}^{(0)} \rightarrow \phi_{n\,j}^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} c_r^{(j)} \psi_{nr}^{(0)} \qquad (9\text{-}2\text{-}27)$$

に変更する． そしてこの $\phi_{nj}^{(0)}$ を規格化すれば

$$\left\langle \phi_{nj}^{(0)} \middle| \phi_{nj}^{(0)} \right\rangle = 1 = \sum_{r=1}^{f_n} \left| c_r^{(j)} \right|^2 \tag{A9-2-28}$$

であり，一つの固有値 $E_{ni}^{(1)}$ に対して，大きさが 1 である列ベクトル（固有ベクトル）$(c_1^{(j)}, c_2^{(j)}, c_3^{(j)}, \cdots, c_{f_n}^{(j)})^T$ が決定できる．固有値 $E_{nj}^{(1)}$ は f_n 個ある訳であるから，

f_n 個の $\phi_{nj}^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} c_r^{(j)} \psi_{nr}^{(0)}\ (j = 1, 2, \cdots, f_n)$ が得られ，これらは「0 次近似固有関数」と呼ばれる．f_n 個の固有（列）ベクトル $(c_1^{(j)}, c_2^{(j)}, c_3^{(j)}, \cdots, c_{f_n}^{(j)})^T$ が得られると言っても良い．

以上のように，$\hat{H}_0$ の固有値が縮重している場合は，一次の摂動まで考えないと「0 次近似固有関数」が決定できない訳である．ともかく，一次摂動を補正をしたエネルギ−と 0 次近似固有関数が求められた．しかし，一次補正の固有関数は，全ての 0 次固有関数を用いて，

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m \sum_{r=1}^{f_m} a_{mr} \psi_{mr}^{(0)} \tag{9-2-21}$$

と展開できると仮定したものの，展開係数 a_{mr} はまだ決められていない．以下でこれについて考える．

$E_{nj}^{(1)}$ に対応する 0 次近似固有関数は，(9-2-22)で l＝n の場合を考えて

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} b_r \psi_{nr}^{(0)} \to \phi_{ni}^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} c_r^{(i)} \psi_{nr}^{(0)} \tag{9-2-27}$$

となった訳であるから，この結果を導いた元々の(A9-2-22)

$$\sum_{r=1}^{f_n} \left\langle \psi_{ls}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle b_r - E_n^{(1)} \sum_{r=1}^{f_n} \left\langle \psi_{ls}^{(0)} \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle b_r + \sum_m \sum_{r=1}^{f_m} a_{mr} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \left\langle \psi_{ls}^{(0)} \middle| \psi_{mr}^{(0)} \right\rangle = 0$$

に対し，$E_n^{(1)} \to E_{nj}^{(1)}$，$b_r \to c_r^{(j)}$ の変更を加えておく必要がある．

$$\sum_{r=1}^{f_n} \left\langle \psi_{ls}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle c_r^{(j)} - E_{nj}^{(1)} \sum_{r=1}^{f_n} \left\langle \psi_{ls}^{(0)} \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle c_r^{(j)} + \sum_m \sum_{r=1}^{f_m} a_{mr} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \left\langle \psi_{ls}^{(0)} \middle| \psi_{mr}^{(0)} \right\rangle = 0$$

(9-2-22’)

となる．(9-2-22)で l＝n の場合は既に考えたが， l≠n の場合はまだ考えていない．(9-2-22’)で l≠n の場合を考える．

l≠n であるから第二項は消える．第三項では l＝m≠n，s＝r の項のみが残り 1

となる．従って，$\sum_{r=1}^{f_n}\left\langle\psi_{ls}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{nr}^{(0)}\right\rangle c_r^{(j)}+a_{ls}(E_l^{(0)}-E_n^{(0)})=0$　であり，

$$a_{ls}=\frac{\sum_{r=1}^{f_n}\left\langle\psi_{ls}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{nr}^{(0)}\right\rangle c_r^{(j)}}{(E_n^{(0)}-E_l^{(0)})},\quad (n\neq l) \tag{9-2-29}$$

となる．(9-2-29)の a_{ls} は，$l\neq$n であるから，$E_n^{(0)}$ 以外の固有値に属する 0 次近似固有関数の一次結合係数を与える． l＝n の場合の係数 a_{ns} は決まらないが，非縮重系の場合と同じ理由（位相の不確定の許容）から，$a_{ns}=0$ とおいて良い．これらの係数を(9-2-21)に代入すれば良いが, (9-2-21)も $\psi_n^{(1)}\to\psi_{nj}^{(1)}$ としておかねばならない：

$$\psi_n^{(1)}\to\psi_{nj}^{(1)}=\sum_m\sum_{r=1}^{f_m}a_{mr}\psi_{mr}^{(0)} \tag{9-2-21'}$$

これで，$E_{ni}^{(1)}$ に関係する一次補正の固有関数が決まる．

一方，系の固有関数は，(9-2-19)で，$\psi_n=\sum_{r=1}^{f_n}b_r\psi_{nr}^{(0)}+\varepsilon\psi_n^{(1)}+\varepsilon^2\psi_n^{(2)}+\cdots$ と展開できると仮定した訳だから，一次補正した固有関数は，ε の 1 乗までとって，ε＝1 とすれば良い．しかし，ここでも $E_n^{(1)}\to E_{nj}^{(1)}$，$b_r\to c_r^{(j)}$，$\psi_n\to\psi_{nj}$ の表記変更が必要である．従って，一次摂動まで補正した固有値と固有関数は,

$$E_{nj}=E_n^{(0)}+E_{nj}^{(1)},\qquad (j=1,2,\cdots,f_n) \tag{A9-2-26}$$

$$\psi_{nj}=\sum_{r=1}^{f_n}c_r^{(j)}\psi_{nr}^{(0)}+\sum_{l(\neq n)}\sum_{s=1}^{f_l}\frac{\sum_{r=1}^{f_n}\left\langle\psi_{ls}^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\psi_{nr}^{(0)}\right\rangle c_r^{(j)}}{(E_n^{(0)}-E_l^{(0)})}\psi_{ls}^{(0)} \tag{A9-2-30}$$

となる．以上は，一次摂動で固有値の縮重が完全に解けた場合である．

一次摂動エネルギ−に重根が残る場合は，固有値は確定しているが，その固有値に対する固有ベクトルが一義的に決まらないだけで，$\hat{H}_0$ の固有値が縮重している状況が小規模に再現されるに過ぎない. 0 次近似固有関数の適当な一次結合で相互に直交するものを選び，規格化すれば良い． 1 次独立である n 個のベクトルが与えられれば，これを用いて互いに直交する n 個の単位ベクトルを作ることができるので（Schmidt の直交化法），この方法で $c_r^{(j)}$ に当たる 1 次結合係数を決めれば良い.

縮重系に対する摂動法の議論は(9-2-26) と(9-2-30)で一応終わりとするが，一次摂動の永年方程式の問題は，次節で，少し一般的な立場から考えておこう．

(9-3) 固有値問題とその解

一次摂動の永年方程式

$$\sum_{r=1}^{f_n} \left\langle \psi_{ns}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle b_r = E_n^{(1)} b_s, \qquad (s = 1, 2, \cdots, f_n) \tag{9-2-23}$$

又は

$$\sum_{r=1}^{f_n} \{ \left\langle \psi_{ns}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle - E_n^{(1)} \delta_{sr} \} b_r = 0, \qquad (s = 1, 2, \cdots, f_n) \tag{9-2-23'}$$

の解を求めること，即ち，「固有値 $E_n^{(1)}$」とこれに対応する「0 次近似固有関数の一次結合係数のセット b_r (r=1, 2, ・・, f_n)」，を求めることは， $\left\langle \psi_{ns}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle$ を要素とする（f_n x f_n）次元のエルミート行列に対する固有値問題を解くことと同義である．「0 次近似固有関数の一次結合係数のセット」を決めるとは「固有ベクトル」を決めることである．

f_n 個の固有値が全て異なる場合は，規格化した「固有ベクトル」は

$$(c_1^{(j)}, c_2^{(j)}, c_3^{(j)}, \cdots, c_{f_n}^{(j)})^T \equiv c^{(j)} \quad ,\ (j=1, 2, \cdot \cdot, f_n) \tag{9-3-1}$$

の列ベクトルとし，この列ベクトルを固有値 $E_{nj}^{(1)}$ の順にならべる．このようにして「固有ベクトル」からつくられる（f_n x f_n）次元の行列を C と書く．そして，$\left\langle \psi_{ns}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle$ を要素とする（f_n x f_n）次元のエルミート行列を H と表記する．この行列 H と「固有（列）ベクトル」$c^{(j)}$ を用いると， (9-2-23)は，f_n=3 として，

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{1f_n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{2f_n} \\ H_{f_n1} & H_{f_n2} & H_{f_nf_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(j)} \\ c_2^{(j)} \\ c_{f_n}^{(j)} \end{pmatrix} = E_{nj}^{(1)} \begin{pmatrix} c_1^{(j)} \\ c_2^{(j)} \\ c_{f_n}^{(j)} \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad Hc^{(j)} = E_{nj}^{(1)} c^{(j)} \tag{9-3-2}$$

である． $E_{nj}^{(1)}$ は単なる数であるから，これは，

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{1f_n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{2f_n} \\ H_{f_n1} & H_{f_n2} & H_{f_nf_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(j)} \\ c_2^{(j)} \\ c_{f_n}^{(j)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1^{(j)} \\ c_2^{(j)} \\ c_{f_n}^{(j)} \end{pmatrix} E_{nj}^{(1)} \quad \rightarrow \quad Hc^{(j)} = c^{(j)} E_{nj}^{(1)} \tag{9-3-2'}$$

と書いても良い．「固有（列）ベクトル」$c^{(j)}$ を固有値 $E_{nj}^{(1)}$ の順に左から並べたものが行列 C であるから，$c_i^{(j)} \rightarrow c_{ij}$ として，一度に書いてしまえば，

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{1f_n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{2f_n} \\ H_{f_n1} & H_{f_n2} & H_{f_nf_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{1f_n} \\ c_{21} & c_{22} & c_{2f_n} \\ c_{f_n1} & c_{f_n2} & c_{f_nf_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}E_{n1}^{(1)} & c_{12}E_{n2}^{(1)} & c_{1f_n}E_{nf_n}^{(1)} \\ c_{21}E_{n1}^{(1)} & c_{22}E_{n2}^{(1)} & c_{2f_n}E_{nf_n}^{(1)} \\ c_{f_n1}E_{n1}^{(1)} & c_{f_n2}E_{n2}^{(1)} & c_{f_nf_n}E_{nf_n}^{(1)} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{1f_n} \\ c_{21} & c_{22} & c_{2f_n} \\ c_{f_n 1} & c_{f_n 2} & c_{f_n f_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{n1}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & E_{n2}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & E_{nf_n}^{(1)} \end{pmatrix} \qquad (9\text{-}3\text{-}3)$$

固有値$E_{ni}^{(1)}$を対角成分に並べ，非対角成分＝0 とする固有値行列を E とすると，

$$HC = CE \qquad (9\text{-}3\text{-}3')$$

である．各「固有（列）ベクトル」$c^{(j)}$は規格化されている：

$$\sum_{r=1}^{f_n} \left| c_{rj} \right|^2 = 1, \qquad (j = 1, 2, \cdots, f_n) \qquad (9\text{-}2\text{-}28)$$

また，異なる固有値の「固有ベクトル」は直交するので（証明は略す），行列 C はユニタリー行列である．従って，C の逆行列（C^{-1}）は，C の各成分の複素共役を取って転置したものである：

$$C^{-1} = (C^*)^T = C^\dagger \qquad (9\text{-}3\text{-}4)$$

C の成分が実数であれば，C の逆行列は C の単なる転置行列である．このような例は(§4-5)で見た．(9-3-3)と(9-3-3')の両辺に左から C の逆行列（C^{-1}）を掛ければ，

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{1f_n} \\ c_{21} & c_{22} & c_{2f_n} \\ c_{f_n 1} & c_{f_n 2} & c_{f_n f_n} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{1f_n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{2f_n} \\ H_{f_n 1} & H_{f_n 2} & H_{f_n f_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{1f_n} \\ c_{21} & c_{22} & c_{2f_n} \\ c_{f_n 1} & c_{f_n 2} & c_{f_n f_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{n1}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & E_{n2}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & E_{nf_n}^{(1)} \end{pmatrix}$$

(9-3-5)

$$C^{-1}HC = E \qquad (9\text{-}3\text{-}5')$$

となる．このように，$\langle \psi_{ns}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{nr}^{(0)} \rangle$を要素とする行列から，対角成分に固有値が並ぶ固有値行列 E が得られる．「固有（列）ベクトル」からつくられる（f_n x f_n）次元の行列 C は，「固有ベクトル行列」と呼ばれる．固有値$E_{nj}^{(1)}$に対する 0 次近似波動関数は$\phi_{nj}^{(0)} = \sum_{r=1}^{f_n} c_r^{(j)} \psi_{nr}^{(0)}\ (j = 1, 2, \cdots, f_n)$となった訳であるから，

$$\begin{pmatrix} \phi_{n1}^{(0)} & \phi_{n2}^{(0)} & \phi_{nf_n}^{(0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{n1}^{(0)} & \psi_{n2}^{(0)} & \psi_{nf_n}^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{1f_n} \\ c_{21} & c_{22} & c_{2f_n} \\ c_{f_n 1} & c_{f_n 2} & c_{f_n f_n} \end{pmatrix} \qquad (9\text{-}3\text{-}6)$$

$$= \left(\sum_{i=1}^{f_n} \psi_{ni}^{(0)} c_{i1} \quad \sum_{i=1}^{f_n} \psi_{ni}^{(0)} c_{i2} \quad \sum_{i=1}^{f_n} \psi_{ni}^{(0)} c_{if_n} \right) = \left(\sum_{i=1}^{f_n} c_{i1} \psi_{ni}^{(0)} \quad \sum_{i=1}^{f_n} c_{i2} \psi_{ni}^{(0)} \quad \sum_{i=1}^{f_n} c_{if_n} \psi_{ni}^{(0)} \right)$$

である．「固有ベクトル行列」C は，基底を
$\begin{pmatrix} \psi_{n1}^{(0)} & \psi_{n2}^{(0)} & \psi_{nf_n}^{(0)} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} \phi_{n1}^{(0)} & \phi_{n2}^{(0)} & \phi_{nf_n}^{(0)} \end{pmatrix}$に変換するユニタリ－ 変換行列である．

以上は永年方程式に重根が無い場合で，固有値行列 E,「固有ベクトル行列」C が一義的に決まる場合である．一方，永年方程式に重根が含まれる場合は，一義的に非対角成分を全て 0 とすることが出来ないケースで，$\left\langle \psi_{n\,s}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle$の行列はブック対角化される．（αｘα，α≦$f_n$）の次元を持つ小ブロックが行列式の対角線部に並ぶ．α＝1 の部分があれば単根で縮重は無いが，2≦α＜f_nの部分があれば部分的に縮重が残っていることになる．しかし，固有値は確定するが，固有関数を一義的に決められないだけで, 0 次固有関数の適当な一次結合をつくり相互に直交するものを選ぶことはできる（Schmidt の直交化法）．この選択により，ブック対角化された部分も対角化される．その場合(9-3-3)の固有値行列 E に同一の値の固有値が縮重度だけ繰り返し表れる．具体例は§12 で議論する．

部分的に縮重があっても，$\left\langle \psi_{n\,s}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \psi_{nr}^{(0)} \right\rangle$の具体的行列が与えられれば，これを対角化し固有値行列 E を求めることはできる．行列のサイズが大きくなると，数値計算によって対角化し「固有値行列」E と「固有ベクトル行列」C を求める．具体的には，ヤコビ法やハウスホールダーQR 法などのアルゴリズムを用いる．次節では，この辺の事情を，楕円の主軸問題を参照して，もう少し具体的に考える．

(9-4)　永年方程式の単根と重根：楕円の主軸問題

楕円の主軸問題も固有値問題の一つで，縮重系１次摂動エネルギーの永年方程式・固有値問題と共通している．この内容を確認しながら永年方程式・固有値問題について補足する．単根と重根が現れる問題について，もう少し具体的なイメージを得るのが目的である．

一般に有心２次曲線（楕円と双曲線）は

$$ax^2 + 2hxy + by^2 = 1 \tag{9-3-7}$$

と表現される．この方程式は，行列の形式で次のようにも表現できる：

$$\begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a & h \\ h & b \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = 1 \tag{9-3-8}$$

ここで，x，y の座標軸を適当に角度 θ だけ回転させ，新しい座標軸 X，Y を２次曲線の主軸に一致させることができる(図 9-4，A)．この座標変換は，(§4-5)でやった．ただし(4-5-1’)では，新座標値を旧座標値で表しているから，(4-5-1’)の行列の逆行列＝転置行列に直して考えれば，元の（x，y）座標系の成分は，新座標系（X，Y）の成分と次のように結び付く：

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \tag{9-3-9}$$

これを(A9-3-8)に代入すれば，

$$\begin{pmatrix} X & Y \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} a & h \\ h & b \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = 1 \tag{9-3-10}$$

新しい座標軸 X，Y は２次曲線主軸に一致しているから(図 9-4，A)，これは，標準形になっている：

$$\lambda_1 X^2 + \lambda_2 Y^2 = 1$$

即ち，

$$\begin{pmatrix} X & Y \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = 1 \tag{9-3-11}$$

であるから，(9-3-10)と比べれば，

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} a & h \\ h & b \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \tag{9-3-12}$$

であることが判る．各行列を以下のように書けば，

$$\begin{pmatrix} a & h \\ h & b \end{pmatrix} = A,\quad \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} = U,\quad \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} = \Lambda \tag{9-3-13}$$

(9-3-12)は，

$$U^{-1}AU = \Lambda \qquad or \qquad AU = U\Lambda \tag{9-3-14}$$

となる．二番目の式を移行すれば永年方程式となる．A は実対称行列，U は直交行列，Λは実数の対角行列である．実対称行列はエルミート行列の１例であり，また，直交行列もユニタリー行列の１例であるので，エルミート行列のユニタリー行列による対角化の例と考えて良い．縮重系１次摂動エネルギーの場合と同じである．　$U^{-1}AU = \Lambda$ の左辺側を具体的に求めると，

$$\begin{pmatrix} a\cos^2\theta + b\sin^2\theta + h\sin 2\theta & (b-a)(1/2)\sin 2\theta + h\cos 2\theta \\ (b-a)(1/2)\sin 2\theta + h\cos 2\theta & b\cos^2\theta + a\sin^2\theta - h\sin 2\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \qquad (9\text{-}3\text{-}12')$$

である．対角化された右辺に等しい為には，非対角成分＝0 である．即ち

$$(1/2)(b-a)\sin 2\theta + h\cos 2\theta = 0 \qquad (9\text{-}3\text{-}15)$$

でなければならない．具体的には，

(1)　a≠b の時，$\tan 2\theta = 2h/(a-b)$ なる θ が決まり，異なる２根（$\lambda_1 \neq \lambda_2$）が得られる．

a＝b の時は(9-3-15)は $h\cos 2\theta = 0$ となるから，

(2)　a＝b でかつ h≠0 時，$\cos 2\theta = 0$ を満足する θ=nπ/2＋π/4 が決まり，異なる２根（$\lambda_1 \neq \lambda_2$）が決まる．

(3)　a＝b でかつ h＝0 時，θは任意で，重根（$\lambda_1 = \lambda_2$）が得られる．

楕円の場合（両方が正の根である場合）として，異なる２根と重根が得られる場合に分けて図示すれは，以下の図 9-4 のようになる．

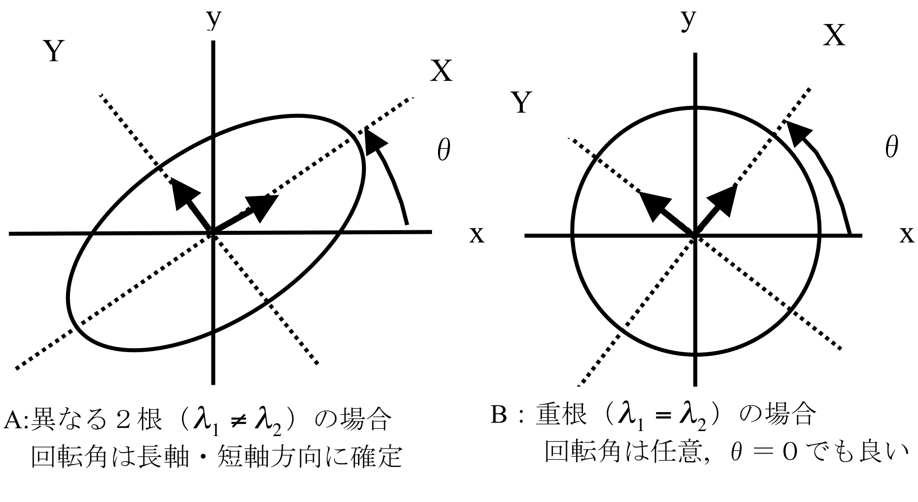

図 A9-4.　楕円の主軸問題での単根と重根の場合

異なる２根（$\lambda_1 \neq \lambda_2$）が得られる場合(1)(2)は，図 9-4(A)に相当する．座標変換の角度 θ が確定し，楕円の長軸と短軸の長さは２根（$\lambda_1 \neq \lambda_2$）で定まり，長軸・短軸方向の単位ベクトルが二つの固有ベクトルとなっている．（x，y）座標系の成分列ベクトルで，固有ベクトルを表せば，図から判るように，

$$\vec{u}_1 = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}, \quad \vec{u}_2 = \begin{pmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

である．ところで，（x，y）座標系の基底ベクトル（x 軸と y 軸の方向の単位ベクトル）を $\vec{e}_1, \vec{e}_2$ とし，（X，Y）座標系の基底ベクトル（X 軸と Y 軸方向の単位ベクトル）を $\vec{e}_1^{\,'}, \vec{e}_2^{\,'}$ とすると，基底ベクトルの変換は，

$$\vec{e}_1^{\,'} = (\cos\theta)\vec{e}_1 + (\sin\theta)\vec{e}_2 = \begin{pmatrix} \vec{e}_1 & \vec{e}_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix},$$

$$\vec{e}_2^{\,'} = (-\sin\theta)\vec{e}_1 + (\cos\theta)\vec{e}_2 = \begin{pmatrix} \vec{e}_1 & \vec{e}_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

である．この「基底ベクトルの変換式」は次のようにまとめて書ける：

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_1^{\,'} & \vec{e}_2^{\,'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_1 & \vec{e}_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \qquad (9\text{-}3\text{-}16)$$

(9-3-6)で，「固有ベクトル行列」C は，基底を $\begin{pmatrix} \psi_{n1}^{(0)} & \psi_{n2}^{(0)} & \psi_{nf_n}^{(0)} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} \phi_{n1}^{(0)} & \phi_{n2}^{(0)} & \phi_{nf_n}^{(0)} \end{pmatrix}$ に変換するユニタリー行列であると述べたが，(9-3-16)がこれに対応する．「列ベクトルで表現した座標系成分」の新→旧変換が(9-3-9)である時，基底ベクトルの旧→新変換は (9-3-16)のようになる．変換行列は共通である．ただし，新旧基底ベクトルは行ベクトルの形に書き，旧基底の行ベクトルの右側に変換行列が掛かる形にしなければならない．

一方，重根（$\lambda_1 = \lambda_2$）が得られる場合(図 9-4，B)は，固有値の大きさは円の半径を定めるが，θ が任意であるから，固有ベクトルは一義的には決まらない．円であるから，或る角度だけ座標軸を回転させ，座標軸を長軸・短軸方向に一致させるとの議論は意味がないことに対応している．互いに直交する単位ベクトルの組みは無数にあるが，単位ベクトルを一つ選び，これに直交するもう一つの単位ベクトルを更に一つ選べば，一組の固有ベクトルとなる． Schmidt の直交化に対応する．これは，結局(A9-3-16)で一つ θ の値を選ぶことと同じである．θ ＝0 を選んでも良い．重根の場合，固有値は確定するが，固有ベクトルは一義的には決まらない．しかし，一組の固有ベクトルを選ぶことは常にできる訳で，固有ベクトルが存在しないのではない．