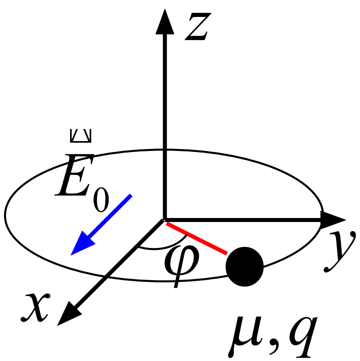
Теория возмущений. Плоский ротатор (основное состояние)

Уравнение Шрёдингера для заряженного 2D ротатора в однородном электрическом поле



$$\left(\hat{H}_0 + V\right)\psi(\varphi) = E\psi(\varphi)$$

Невозмущённый гамильтониан

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar^2 \hat{l}_z^2}{2I}, \quad \hat{H}_0 \psi_m^{(0)}(\varphi) = E_m^{(0)} \psi_m^{(0)}(\varphi)$$

$$E_m^{(0)} = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}, \quad I = \mu r^2, \quad \psi_m^{(0)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \mathrm{e}^{im\varphi}$$

«Возмущающий» потенциал

$$V(\varphi) = q\varphi_e = -qE_0 r\cos\varphi = -dE_0\cos\varphi$$

Основное (невырожденное) состояние

Общие соотношения

Уравнение Шрёдингера

$$\left(\hat{H}_0 + V\right)\psi_l = E_l \psi_l$$

«Невозмущённое» уравнение Шрёдингера

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

Решение уравнения Шрёдингера

$$\psi_l = \sum_n c_{nl} \psi_n^{(0)}$$

Получить уравнение на коэффициенты разложения?

1 шаг

$$\sum_n c_{nl}\left(E_l - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(0)} = \sum_n c_{nl} V \psi_n^{(0)}$$

2 шаг

$$\int dq\left(\psi_m^{(0)}(q)\right)^* \ldots$$

Уравнение Шрёдингера в представлении с.ф. невозмущённого гамильтониана

$$c_{ml}\left(E_l - E_m^{(0)}\right) = \sum_n V_{mn} c_{nl},$$

$$V_{mn} \equiv \langle m|V|n\rangle = \int dq\left(\psi_m^{(0)}(q)\right)^* V(q)\psi_n^{(0)}(q)$$

«Поправка» к l-ому уровню (возмущение «мало»)

$$E_l = E_l^{(0)} + E_l^{(1)} + E_l^{(2)} + \dots\ , \quad c_{ml} = \delta_{ml} + c_{ml}^{(1)} + \dots\ \ (c_{ml}^{(0)} = \delta_{ml})$$

Нулевое приближение

$$E_l = E_l^{(0)}, \quad c_{ml} = c_{ml}^{(0)} = \delta_{ml}$$

Первое приближение ($m=l$)

$$c_{ll}^{(0)}\left(\left(E_l^{(0)} + E_l^{(1)}\right) - E_l^{(0)}\right) = \sum_n V_{ln} c_{nl}^{(0)} = V_{ll}$$

Поправка первого порядка к энергии l-ого уровня

$$\boxed{E_l^{(1)} = V_{ll}}$$

Основное состояние плоского ротатора

$$\boxed{E_{l=0}^{(1)} = V_{00} = ?}$$

Второе приближение (m=l)

$$\left(c_{ll}^{(0)}+c_{ll}^{(1)}\right)\left(\left(E_l^{(0)}+E_l^{(1)}+E_l^{(2)}\right)-E_l^{(0)}\right)=\sum_n V_{ln}\left(c_{nl}^{(0)}+c_{nl}^{(1)}\right)=V_{ll}+\sum_{n\neq l} V_{ln}\left(c_{nl}^{(0)}+c_{nl}^{(1)}\right)$$

Или

$$c_{ll}^{(1)}E_l^{(1)}+c_{ll}^{(0)}E_l^{(2)}=\sum_{n\neq l} V_{ln}\left(c_{nl}^{(0)}+c_{nl}^{(1)}\right)$$

Надо знать коэффициенты разложения при несовпадающих индексах?

Уравнение для коэффициентов разложения при несовпадающих индексах

$$c_{ml}^{(1)}\left(E_l^{(0)}-E_m^{(0)}\right)=\sum_n V_{mn}c_{nl}^{(0)}=V_{ml}, \quad m\neq l$$

Или

$$c_{ml}^{(1)}=\frac{V_{ml}}{E_l^{(0)}-E_m^{(0)}}, \quad m\neq l$$

Условие применимости теории возмущений?

Коэффициент при $m=l$?

Условие применимости теории возмущений

$$\boxed{\left|\frac{V_{ml}}{E_l^{(0)} - E_m^{(0)}}\right| \ll 1}$$

В.ф. в первом приближении

$$\psi_l = \left(c_{ll}^{(0)} + c_{ll}^{(1)}\right)\psi_l^{(0)} + \sum_{n \neq l} c_{nl}^{(1)} \psi_n^{(0)}$$

Условие нормировки в первом приближении

$$\int dq \left(\psi_l(q)\right)^* \psi_l(q) = \int dq \left[\left(c_{ll}^{(0)} + c_{ll}^{(1)}\right)\psi_l^{(0)} + \sum_{n \neq l} c_{nl}^{(1)} \psi_n^{(0)}\right]^* \left[\left(c_{ll}^{(0)} + c_{ll}^{(1)}\right)\psi_l^{(0)} + \sum_{n \neq l} c_{nl}^{(1)} \psi_n^{(0)}\right] = 1$$

Условие для искомого коэффициента?

Условие для искомого коэффициента

$$\mathrm{Re}\, c_{ll}^{(1)} = 0 \quad \Rightarrow \quad c_{ll}^{(0)} + c_{ll}^{(1)} = 1 + i\alpha \approx \mathrm{e}^{i\alpha}$$

В.ф. в первом приближении

$$\psi_l \approx \mathrm{e}^{i\alpha} \left[\psi_l^{(0)} + \sum_{n \neq l} c_{nl}^{(1)} \psi_n^{(0)} \right]$$

Выбираем фазовый множитель равным единице, т.е.

$$c_{ll}^{(1)} = 0$$

Уравнение для поправки второго порядка к энергии

$$c_{ll}^{(1)} E_l^{(1)} + c_{ll}^{(0)} E_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} V_{ln} \left(c_{nl}^{(0)} + c_{nl}^{(1)} \right)$$

Или

$$\boxed{E_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} \frac{V_{ln} V_{nl}}{E_l^{(0)} - E_n^{(0)}}}$$

Основное состояние плоского ротатора. Поправка второго порядка к энергии

$$\boxed{E_0^{(2)} = \sum_{n \neq l} \frac{V_{0n} V_{n0}}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}}$$

$$E_m^{(0)} = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}, \quad \psi_m^{(0)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \mathrm{e}^{im\varphi}, \quad V(\varphi) = -dE_0 \cos\varphi$$

Вычислить матричные элементы?

$$V_{mn} = \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\psi_m^{(0)}(\varphi)\right)^* V(\varphi) \psi_n^{(0)}(\varphi)$$

Вспомогательные формулы

$$V(\varphi) = -dE_0 \cos\varphi = -\frac{dE_0}{2}\left(\mathrm{e}^{i\varphi} + \mathrm{e}^{-i\varphi}\right)$$

$$V_{mn} = -\frac{dE_0}{4\pi} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi\, \mathrm{e}^{-im\varphi}\left(\mathrm{e}^{i\varphi} + \mathrm{e}^{-i\varphi}\right)\mathrm{e}^{in\varphi}$$

$$V_{mn} = -\frac{dE_0}{2} \cdot \left(\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}\right)$$

Поправка второго порядка к энергии?

Поправка второго порядка к энергии

$$\boxed{E_0^{(2)} = \sum_{n\neq l} \frac{V_{0n}V_{n0}}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\frac{V_{01}V_{10}}{E_1^{(0)}} - \frac{V_{0-1}V_{-10}}{E_{-1}^{(0)}} = -\frac{\left|V_{10}\right|^2}{E_1^{(0)}}}$$

Или

$$\boxed{E_0^{(2)} = -\frac{\left|V_{10}\right|^2}{E_1^{(0)}} = -\frac{d^2E_0^2 I}{\hbar^2}}$$