

Entrega 4: Teoria de pertorbacions

Arnau Mas

17 de juny de 2019

El hamiltonià per a una partícula de massa m i càrrega q que es mou lliurement en un anell de radi a és

$$H_0 = \frac{L_z^2}{2ma^2}.$$

Per a buscar els estats propis hem de resoldre

$$\frac{L_z^2}{2ma^2}|\psi\rangle = E|\psi\rangle.$$

En la representació de l'angle θ aquesta equació és

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2}\psi''(\theta) = E\psi(\theta).$$

Definim $\lambda = \frac{a}{\hbar}\sqrt{2mE}$ de manera que hem de resoldre l'equació diferencial $\psi''(\theta) = -\lambda^2\psi(\theta)$. La solució d'aquesta equació diferencial és de la forma

$$\psi(\theta) = Ae^{i\lambda\theta} + Be^{-i\lambda\theta}$$

amb $A, B \in \mathbb{C}$. Ara bé, cal que les solucions siguin 2π -periòdiques. Per tant hem de requerir

$$\psi(\theta + 2\pi) = Ae^{2\pi i\lambda}e^{i\lambda\theta} + Be^{-2\pi i\lambda}e^{-i\lambda\theta} = \psi(\theta) = Ae^{i\lambda\theta} + Be^{-i\lambda\theta}.$$

Això només pot passar si $\lambda \in \mathbb{Z}$. Així l'espectre d'energies és discret i queda

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2}n^2.$$

Veiem que $E_n = E_{-n}$ i per tant tenim degeneració per a $n > 0$. Triem com a base del subespai propi de valor propi E_n els estats $|n, +\rangle$ i $|n, -\rangle$ que venen donats per les funcions d'ona

$$\langle\theta|n, \pm\rangle = \psi_n(\theta) = Ae^{\pm in\theta}.$$

Només ens queda normalitzar-los:

$$1 = \langle n, \pm | n, \pm \rangle = \int_0^{2\pi} |A|^2 d\theta = 2\pi |A|^2.$$

Si imposem que A sigui real i positiu ha de ser $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

— * —

Si ara afegim un camp elèctric uniforme el hamiltonià esdevé

$$H_1 = H_0 - q\epsilon a \cos \theta.$$

Pensarem en la contribució del camp elèctric, V , com una pertorbació governada pel paràmetre ϵ .

L'estat fonamental és no degenerat per tant podem calcular-ne directament la correcció a l'energia de primer ordre:

$$E_0^{(1)} = \langle 0|V|0\rangle = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \theta d\theta = 0. \quad (1)$$

Fem el càlcul de la correcció a segon ordre. En primer lloc calculem els solapaments $\langle 0|V|n, \pm\rangle$:

$$\langle 0|V|n, \pm\rangle = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\pm in\theta} \cos \theta d\theta = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos n\theta \cos \theta d\theta.$$

Com que $\cos n\theta$ i $\cos m\theta$ són ortogonals si $n \neq m$, només tindrem contribució quan $n = 1$, que serà

$$\langle 0|V|1, \pm\rangle = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\cos \theta)^2 d\theta = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \frac{2\pi}{2} = -\frac{q\epsilon a}{2}. \quad (2)$$

Per tant la correcció de segon ordre és

$$E_0^{(2)} = \frac{|\langle 0|V|1, +\rangle|^2 + |\langle 0|V|1, -\rangle|^2}{E_0 - E_1} = -\frac{4ma^2}{\hbar^2} \frac{q^2 a^4 \epsilon^2}{4} = -\frac{q^2 a^4}{\hbar^2} \epsilon^2.$$

Per tant la nova energia fonamental, fins a ordre 2, és

$$E_0(\epsilon) = -\frac{q^2 a^4}{\hbar^2} \epsilon^2 + O(\epsilon^3).$$

A continuació busquem la correcció de l'estat fonamental a primer ordre. Pel que acabem de calcular tenim

$$\begin{aligned} |\psi_0^{(1)}\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{E_0 - E_n} \left(\langle n, +|V|0\rangle |n, +\rangle + \langle n, -|V|0\rangle |n, -\rangle \right) \\ &= -\frac{\langle 1, +|V|0\rangle}{E_1} |1, +\rangle - \frac{\langle 1, -|V|0\rangle}{E_1} |1, -\rangle \\ &= \frac{2ma^3 q\epsilon}{\hbar^2} (|1, +\rangle + |1, -\rangle). \end{aligned}$$

Per tant el nou estat fonamental serà, fins a primer ordre,

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle + \frac{2ma^3 q\epsilon}{\hbar^2} (|1, +\rangle + |1, -\rangle) + O(\epsilon^2)$$

I la corresponent funció d'ona (sense normalitzar):

$$\psi_0(\theta) = \langle \theta|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} + \frac{2ma^3 q\epsilon}{\hbar^2 \sqrt{2\pi}} \cos \theta + O(\epsilon^2).$$

— * —

Calculem el valor esperat del moment dipolar, $d = qx = qa \cos \theta$, sobre l'estat fonamental corregit a primer ordre:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | qa \cos \theta | \psi_0 \rangle &= qa \langle 0 | \cos \theta | 0 \rangle + \frac{4ma^4 q^2 \epsilon}{\hbar^2} (\langle 0 | \cos \theta | 1, + \rangle + \langle 0 | \cos \theta | 1, - \rangle) \\ &\quad + \frac{8m^2 a^7 q^3 \epsilon^3}{\hbar^4} (\langle 1, + | \cos \theta | 1, + \rangle + \langle 1, - | \cos \theta | 1, - \rangle + \langle 1, + | \cos \theta | 1, - \rangle). \end{aligned}$$

Observem que $\cos \theta = -\frac{V}{q\epsilon a}$, per tant el primer terme és nul per l'equació (1). També són nuls els tres últims termes: d'una banda

$$\langle 1, \pm | \cos \theta | 1, \pm \rangle = \int_0^{2\pi} e^{\mp i\theta} e^{\pm i\theta} \cos \theta d\theta = \int_0^{2\pi} \cos \theta d\theta = 0.$$

I d'altra banda

$$\langle 1, + | \cos \theta | 1, - \rangle = \int_0^{2\pi} e^{-i\theta} e^{-i\theta} \cos \theta d\theta = \int_0^{2\pi} e^{2i\theta} \cos \theta d\theta = 0.$$

I, per l'equació (2), deduïm que $\langle 0 | \cos \theta | 1, + \rangle = \langle 0 | \cos \theta | 1, - \rangle = \frac{1}{2}$ i per tant

$$\langle d \rangle = \frac{4ma^4 q^2}{\hbar^2} \epsilon.$$

La polaritzabilitat, α , és, per tant

$$\alpha = \frac{\langle d \rangle}{\epsilon} = \frac{4ma^4 q^2}{\hbar^2}.$$

— * —

Calculem la correcció a primer ordre de les energies de la resta dels estats. Com que estan degenerats primer hem de determinar la base que diagonalitza la perturbació restringida a cada subespai propi. Tenim

$$\langle n, \pm | V | n, \pm \rangle = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\mp in\theta} e^{\pm in\theta} \cos \theta d\theta = 0$$

i

$$\langle n, \mp | V | n, \pm \rangle = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\pm in\theta} e^{\pm in\theta} \cos \theta d\theta = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\pm 2in\theta} \cos \theta d\theta = 0.$$

Per tant la perturbació restringida a cada subespai propi de fet és l'aplicació nul·la. Així qualsevol tria de base és una base pròpia amb valor propi 0 i per tant la correcció de l'energia a primer ordre per a qualsevol estat excitat és 0.

— * —

Com que les correccions a primer ordre de les energies excitades són nul·les, continuem tenim degeneració dels nivells energètics a segon ordre. Per a trencar la degeneració hem de trobar els estats que diagonalitzen la matriu donada per

$$M_{ij} = \sum_{\substack{m=0 \\ m \neq n}}^{\infty} \sum_{k \in \{+, -\}} \frac{\langle n, i | V | m, k \rangle \langle m, k | V | n, j \rangle}{E_n - E_m}. \quad (3)$$

Calculem, doncs, els següents overlaps $\langle n, + | V | m, \pm \rangle$ i $\langle n, - | V | m, \pm \rangle$:

$$\langle n, + | V | m, \pm \rangle = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(n \pm m)\theta} \cos \theta d\theta = -\frac{q\epsilon a}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos((n \pm m)\theta) \cos \theta d\theta.$$

Aquest overlap serà diferent de zero només si $|n \pm m| = 1$, i això només passarà si $-m = -n - 1$ o $-m = -n + 1$. Per tant

$$\langle n, + | V | n \pm 1, - \rangle = -\frac{q\epsilon a}{2}.$$

Similarment, si calculem amb $|n, -\rangle$ concloem que només seran diferents de zero els overlaps amb $|n \pm 1, +\rangle$ i

$$\langle n, - | V | n \pm 1, + \rangle = -\frac{q\epsilon a}{2}.$$

Aleshores, per a $n > 1$, $M_{+-} = M_{-+} = 0$. En efecte, tal i com acabem de veure, a equació (3) només sobreviuen els termes amb $m = n + 1$ i $m = n - 1$. Però

$$\langle n, + | V | n \pm 1, - \rangle V \langle n \pm 1, - | V | n, - \rangle = \langle n, - | V | n \pm 1, + \rangle V \langle n \pm 1, + | V | n, + \rangle = 0.$$

Només sobreviuen els termes diagonals:

$$\begin{aligned} M_{++} &= \frac{|\langle n+1, - | V | n, + \rangle|^2}{E_n - E_{n+1}} + \frac{|\langle n-1, - | V | n, + \rangle|^2}{E_n - E_{n-1}} \\ &= \frac{2ma^2 q^2 \epsilon^2 a^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2n-1} - \frac{1}{2n+1} \right) \\ &= \frac{mq^2 a^4}{(4n^2 - 1)\hbar^2} \epsilon^2, \end{aligned}$$

i $M_{--} = M_{++}$. Per tant, per a $n > 1$ tenim que la correcció de l'energia a segon ordre és

$$E_{\pm n}(\epsilon) = \frac{\hbar^2}{2ma^2 n^2} + \frac{mq^2 a^4}{(4n^2 - 1)\hbar^2} \epsilon^2 + O(\epsilon^3)$$

i encara tenim degeneració.

Pel que fa al cas $n = 1$, els dos estats excitats es poden parlar a través de l'estat fonamental ja que ara tenim, tal i com hem calculat a equació (2),

$$\langle 1, \pm | V | 0 \rangle \langle 0 | V | 1, \pm \rangle = \frac{q^2 a^2 \epsilon^2}{\hbar^2}$$

i aleshores la matriu de la pertorbació restringida al subespai propi amb $n = 1$ és

$$M = \frac{mq^2 a^4 \epsilon^2}{2\hbar^2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Els dos estats propis d'aquesta matriu són

$$|1, 2\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, +\rangle + |1, -\rangle)$$

i

$$|1, 0\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, +\rangle - |1, -\rangle)$$

amb valors propis $2\frac{mq^2a^4\epsilon^2}{\hbar^2}$ i 0 respectivament. Per tant ara es trenca la degeneració i tenim

$$E_{1,2}(\epsilon) = \frac{\hbar}{2ma^2} + \frac{mq^2a^4}{\hbar^2}\epsilon^2 + O(\epsilon^3)$$

i

$$E_{1,0}(\epsilon) = \frac{\hbar}{2ma^2} + O(\epsilon^3).$$

— * —

Pensarem que l'hidrogen de l'hidroxil de la molècula és una partícula carregada que es mou en un anell de radi a sota la influència del hamiltonià

$$H = \frac{L_z^2}{2ma^2} + \eta \frac{\hbar^2}{2ma^2} \cos 3\theta.$$

El segon terme, V , correspon a la interacció electrostàtica deguda a la presència del metil i el considerarem una pertorbació governada per η . Ja coneixem els estats i energies del hamiltonià sense pertorbar. La correcció de primer ordre a l'energia fonamental és

$$E_0^{(1)} = \frac{\hbar^2\eta}{2ma^2} \langle 0 | \cos(3\theta) | 0 \rangle = \frac{\hbar^2\eta}{4\pi ma^2} \int_0^{2\pi} \cos 3\theta d\theta = 0.$$

Per a calcular la correcció a primer ordre de l'estat i a segon ordre de l'energia ens calen els overlaps $\langle 0 | \cos(3\theta) | n, \pm \rangle$:

$$\langle 0 | \cos(3\theta) | n, \pm \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\pm in\theta} \cos 3\theta d\theta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(3\theta) \cos(n\theta) d\theta.$$

El resultat és 0 tret de quan $n = 3$, que és $\frac{1}{2}$. Aleshores

$$E_0^{(2)} = \frac{\hbar^4\eta^2}{4ma^4} \frac{|\langle 0 | \cos(3\theta) | 3, + \rangle|^2 + |\langle 0 | \cos(3\theta) | 3, - \rangle|^2}{E_0 - E_3} = -\frac{\hbar^4\eta^2}{8m^2a^4} \frac{2ma^2}{9\hbar^2} = -\frac{\hbar^2}{36ma^2}\eta^2$$

i per tant

$$E_0(\eta) = -\frac{\hbar^2}{36ma^2}\eta^2 + O(\eta^3).$$

Pel que fa a l'estat tenim que la correcció a primer ordre és

$$|\psi_0^{(1)}\rangle = -\frac{\langle 3, + | V | 0 \rangle}{E_3} |3, +\rangle - \frac{\langle 3, - | V | 0 \rangle}{E_3} |3, -\rangle = -\frac{\eta}{18}(|3, +\rangle + |3, -\rangle).$$

L'estat corregit és, doncs,

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle - \frac{\eta}{18}(|3, +\rangle + |3, -\rangle) + O(\eta^2).$$

La funció d'ona corresponent és, sense normalitzar,

$$\psi_0(\theta) = \langle \theta | \psi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} - \frac{\eta}{18\sqrt{2\pi}} \cos 3\theta$$

i si normalitzem

$$\psi_0(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\left(2 + \frac{\eta^2}{18^2}\right) \pi}} \left(1 - \frac{\eta}{18} \cos 3\theta\right).$$

La corresponent densitat de probabilitat és

$$p(\theta) = \psi(\theta)^2 = \frac{1}{\left(2 + \frac{\eta^2}{18^2}\right) \pi} \left(1 - \frac{\eta}{18} \cos 3\theta\right)^2.$$

Els màxims d'aquesta distribució apareixen quan $1 - \frac{\eta}{18} \cos 3\theta$ assoleix el seu valor mínim, que passa quan $\cos 3\theta = -1$, és a dir per $\theta = \frac{\pi}{3}, \pi, \frac{5\pi}{3}$. Aquestes posicions corresponen precisament a trobar l'hidrogen just al mig de dos dels hidrogens del metil.