0.1 Общие сведения

Рассмотрим задачу

$$(H_0 + \lambda H')\psi = W\psi$$

Введем разложение по теории возмущений:

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda\psi_2 + \dots$$

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda W_2 + \dots$$

Подставляем в уравнение и приравниваем члены при соответствующих порядках:

$$\begin{aligned}(H_0 - W_0)\psi_0 &= 0\\ (H_0 - W_0)\psi_1 &= (W_1 - H')\psi_0\\ (H_0 - W_0)\psi_2 &= (W_1 - H')\psi_1 + W_2\psi_0\\ (H_0 - W_0)\psi_3 &= (W_1 - H')\psi_2 + W_2\psi_1 + W_3\psi_0\end{aligned} \tag{1}$$

0.2 M=1

Будем обозначать функцию $|nM\rangle$, где M – проекция углового момента на МСК, n – колебательное квантовое число. В нашем случае существует три набора функций: $|n\,{-1}\rangle$, $|n0\rangle$ и $|n1\rangle$.

Рассмотрим теорию возмущений для вырожденных состояний $|n\,{-1}\rangle$, $|n1\rangle$

$$\psi_0 = a_{-1}\,|n\,{-1}\rangle + a_1\,|n1\rangle$$

Назовем некоторую произвольную функцию, отличную от функций, входящих в ψ_0 как $|k\rangle$. Подставим наше разложение во второе уравнение (1), домножим справа на $\langle k|$ и проинтегрируем. Считаем, что $\psi_1 = \sum_m{}' a_m^{(1)}\,|m\rangle$, где штрих означает исключение из суммы m соответсвующих нашим двум функциям в вырожденной группе. В итоге получаем:

$$a_k^{(1)}(E_k - E_{n1}) = -a_{n1}\,\langle k|H'|n1\rangle - a_{n-1}\,\langle k|H'|n\,{-1}\rangle$$

Теперь подставляем ψ_0 в третье уравнение из (1), и проинтегрируем сначала с $|n1\rangle$, потом с $|n\,{-1}\rangle$. В итоге получаем две уравнения:

$$\sum_m{}' \langle n1|H'|m\rangle\, a_m^{(1)} - W_2 a_{n1} = 0$$

$$\sum_m{}' \langle n\,{-1}|H'|m\rangle\, a_m^{(1)} - W_2 a_{n-1} = 0$$

Подставляем полученные ранее $a_k^{(1)}$ и в результате получаем систему уравнений:

$$\begin{pmatrix} \sum_m{}' \frac{|\langle n1|H'|m\rangle|^2}{E_{n1}-E_m} - W_2 & \sum_m{}' \frac{\langle n1|H'|m\rangle\langle m|H'|n{-1}\rangle}{E_{n1}-E_m} \\ \sum_m{}' \frac{\langle n{-1}|H'|m\rangle\langle m|H'|n1\rangle}{E_{n1}-E_m} & \sum_m{}' \frac{|\langle n{-1}|H'|m\rangle|^2}{E_{n1}-E_m} - W_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{n1} \\ a_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Чтобы решиь эту систему, находим значения W_2, при которых детерминант матрицы коэффициентов обращается в нуль (получаем квадратное уравнение и соответственно два корня). После этого последовательно подставляем эти корни в исходную матрицу и находим два значения пары коэффициентов a_{n1}, a_{n-1}, которые с точностью до нормировки определяют нам соответствующие волновые функции нулевого приближения, а W_2 – есть поправки к энергии во втором порядке.

0.3 M=2

Аналогично случаю $M = 1$ можно составить функцию нулевого приближения

$$\psi_0 = a_{-2} \left| n\ {-2} \right\rangle + a_2 \left| n2 \right\rangle$$

и в результате получить матрицу коэффициентов, аналогичную предыдущей секции. Только в данном случае матрица получится диагонмальной и W_2 оба получатся одинаковые, то есть вместо того чтобы расщепиться, энергетические уровни сместятся на одинаковую величину, а расщепление будет наблюдаться только в 4-м порядке, и оно будет достаточно незначительным по сравнению со смещением.