

12 Přibližné metody

Variační metoda³⁷

Nechť E_0 je přesná energie základního stavu systému popsaného Hamiltoniánem \hat{H} . Pak pro libovolný (normalizovatelný) vektor $|\psi\rangle$ z Hilbertova prostoru \mathcal{H} tohoto systému platí

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Pokud máme nějakou množinu testovacích funkcí $|\theta\rangle \in \mathcal{M} \subset \mathcal{H}$, pak nám základní stav nejlépe aproximuje minimum funkcionálu

$$E_{\min} = \min_{|\theta\rangle \in \mathcal{M}} E[|\theta\rangle] = \frac{\langle \theta | \hat{H} | \theta \rangle}{\langle \theta | \theta \rangle}.$$

V praxi se užívá takové množiny vektorů $|\theta(\boldsymbol{\lambda})\rangle$, která je zcela parametrizována sadou čísel $\boldsymbol{\lambda}$. Pak

$$E_{\min} = \min_{\boldsymbol{\lambda}} E(\boldsymbol{\lambda}) = \frac{\langle \theta(\boldsymbol{\lambda}) | \hat{H} | \theta(\boldsymbol{\lambda}) \rangle}{\langle \theta(\boldsymbol{\lambda}) | \theta(\boldsymbol{\lambda}) \rangle}. \quad (12.0.1)$$

Stacionární poruchová metoda

Mějme Hamiltonián \hat{H} , který lze rozložit na součet

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_I$$

tak, že spektrum \hat{H}_0 je známé a **nedegenerované**,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\phi_m\rangle &= E_m^{(0)} |\phi_m\rangle \\ \langle \phi_m | \phi_n \rangle &= \delta_{mn} \\ \sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m| &= \hat{\mathbf{1}}, \end{aligned}$$

a \hat{H}_I je malá porucha (interakce) řízená parametrem λ ($\lambda = 0$ v neporušeném případě, řešení pro $\lambda = 1$ hledáme; mocnina λ ve výsledku koresponduje s řádem opravy).

Předpokládáme, že vlastní vektor Hamiltoniánu \hat{H} a příslušné vlastní energie lze vyjádřit ve tvaru součtu

$$\begin{aligned} |\chi_m(\lambda)\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\chi_m^{(n)}\rangle \\ E_m(\lambda) &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_m^{(n)} \quad , \\ \hat{H} |\chi_m(\lambda)\rangle &= E_m(\lambda) |\chi_m(\lambda)\rangle \end{aligned}$$

³⁷Běžně se označuje jako *Ritzova variační metoda*.

přičemž platí $|\chi_m^{(0)}\rangle \equiv |\phi_m\rangle$, kde n udává řád opravy. Upustili jsme od normalizace vektorů $|\chi_m^{(n)}\rangle$, avšak požadujeme, aby

$$\langle \phi_m | \chi_m(\lambda) \rangle = 1.$$

V tomto označení platí pro první opravu

$$\begin{aligned} E_m^{(1)} &= \langle \phi_m | \hat{H}_I | \phi_m \rangle \\ |\chi_m^{(1)}\rangle &= \sum_{n \neq m} \frac{\langle \phi_n | \hat{H}_I | \phi_m \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |\phi_n\rangle \end{aligned} \quad (12.0.2)$$

a pro druhou opravu

$$E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \phi_n | \hat{H}_I | \phi_m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (12.0.3)$$

Druhá oprava k základnímu stavu je vždy záporná. Výsledné stavy vyjádřené do daného řádu N lze následně nanormovat.

Pokud je spektrum H_0 **degenerované**, pak uvedenou metodu nelze použít (to lze triviálně nahlédnout například z toho, že v prvním z výrazů v (12.0.2) by byla nejednoznačnost ve volbě vlastního vektoru $|\phi_m\rangle$, a také že ve jmenovatelích výrazů (12.0.2) a (12.0.3) bychom dostávali nuly). Předpokládejme, že platí

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\phi_{mj}\rangle &= E_m |\phi_{mj}\rangle \\ \langle \phi_{mj} | \phi_{mk} \rangle &= \delta_{jk}. \end{aligned}$$

Všechny vlastní vektory v charakteristickém podprostoru operátoru \hat{H}_0 příslušejícím k vlastní hodnotě E_m jsou indexovány druhým indexem. První opravu $E_{mj}^{(1)}$ a příslušné vlastní vektory na tomto podprostoru získáme diagonalizací

$$\det \begin{pmatrix} \langle \phi_{m1} | \hat{H}_I | \phi_{m1} \rangle - E_m^{(1)} & \langle \phi_{m1} | \hat{H}_I | \phi_{m2} \rangle & \dots \\ \langle \phi_{m2} | \hat{H}_I | \phi_{m1} \rangle & \langle \phi_{m2} | \hat{H}_I | \phi_{m2} \rangle - E_m^{(1)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = 0. \quad (12.0.4)$$

Porucha může degeneraci sejmut buď úplně, nebo jen částečně.

12.1 Aproximace základního stavu nekonečně hluboké potenciálové jámy

Pomocí variačního principu nalezněte nejlepší aproximaci základního stavu nekonečně hluboké potenciálové jámy pološířky a

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < a \\ \infty & |x| > a \end{cases}$$

s testovací funkcí

$$\theta_\lambda(x) = \langle x | \theta(\lambda) \rangle = a^\lambda - |x|^\lambda$$

a srovnajte s přesným řešením

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{4a^2}$$

$$\phi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{\pi x}{2a}$$

Řešení:

K řešení užitíme vztahu (12.0.1), přičemž minimalizaci budeme provádět přes jediný parametr λ . Výpočet spočívá ve dvou krocích:

1. Výpočet střední hodnoty Hamiltoniánu pro vlnovou funkci $\theta_\lambda(x)$:

$$\begin{aligned} \bar{H}(\lambda) &\equiv \frac{\langle \theta(\lambda) | \hat{H} | \theta(\lambda) \rangle}{\langle \theta(\lambda) | \theta(\lambda) \rangle} = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^a \theta_\lambda^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \theta_\lambda(x) dx}{\int_{-a}^a |\theta_\lambda(x)|^2 dx} = \\ &= \left| \begin{array}{l} \text{v čitateli i jmenovateli integrujeme sudé funkce} \\ \text{– stačí počítat na intervalu } (0; a) \end{array} \right| = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\int_0^a (a^\lambda - x^\lambda) \frac{d^2}{dx^2} (a^\lambda - x^\lambda) dx}{\int_0^a (a^\lambda - x^\lambda)^2 dx} = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \lambda(\lambda - 1) \frac{\int_0^a (a^\lambda - x^\lambda) x^{\lambda-2} dx}{\int_0^a (a^{2\lambda} - 2x^\lambda a^\lambda + x^{2\lambda}) dx} = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \lambda(\lambda - 1) \frac{\left[\frac{1}{\lambda-1} a^\lambda x^{\lambda-1} - \frac{1}{2\lambda-1} x^{2\lambda-1} \right]_0^a}{\left[a^{2\lambda} x - \frac{2}{\lambda+1} a^\lambda x^{\lambda+1} + \frac{1}{2\lambda+1} x^{2\lambda+1} \right]} = \\ &= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \lambda(\lambda - 1) \frac{\frac{1}{\lambda-1} - \frac{1}{2\lambda-1}}{1 - \frac{2}{\lambda+1} + \frac{1}{2\lambda+1}} = \\ &= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \lambda(\lambda - 1) \frac{\frac{2\lambda-1-\lambda+1}{(\lambda-1)(2\lambda-1)}}{\frac{(\lambda+1)(2\lambda+1)-2(2\lambda+1)+\lambda+1}{(\lambda+1)(2\lambda+1)}} = \\ &= \frac{\hbar^2}{4ma^2} \frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 1)}{(2\lambda - 1)}. \end{aligned}$$

2. Výpočet minima funkce $\bar{H}(\lambda)$:

$$\frac{\partial \bar{H}(\lambda)}{\partial \lambda} = 0,$$

$$(2\lambda + 2 + 2\lambda + 1)(2\lambda - 1) - 2(\lambda + 1)(2\lambda + 1) = 0,$$

$$4\lambda^2 - 4\lambda - 5 = 0.$$

Minimum je dáno kladným kořenem

$$\lambda_{\min} = \frac{1 + \sqrt{6}}{2} \approx 1.723$$

a po dosazení dostáváme

$$\begin{aligned} E_{\min} \equiv \bar{H}(\lambda_{\min}) &= \frac{\hbar^2}{8ma^2} \frac{2\sqrt{6} + 5}{2} = \\ &= \frac{2\sqrt{6} + 5}{\pi^2} E_0 \approx \\ &\approx 1.00298 E_0 \end{aligned}$$

Vidíme, že i s velice jednoduchou testovací funkcí, závislou jen na jednom parametru, jsme dostali velice přesný odhad energie základního stavu.

12.2 Porucha harmonického oscilátoru

Částice hmotnosti M se pohybuje v potenciálu jednorozměrného lineárního harmonického oscilátoru

$$\hat{V}_0 = \frac{1}{2} M \Omega^2 \hat{x}^2$$

s malou poruchou

$$\hat{V}_I = \lambda \cos(\kappa \hat{x} + \varphi).$$

1. Spočítejte 1. řád opravy energie základního stavu.
2. Vyjádřete střední hodnotu operátoru souřadnice \hat{x} a střední hodnotu kvadrátu operátoru souřadnice \hat{x}^2 v tomto stavu.

Řešení:

1. Oprava k energii je podle (12.0.2)

$$E_0^{(1)} = \langle 0 | \cos(\kappa \hat{x} + \varphi) | 0 \rangle = \Re \langle 0 | e^{i\kappa \hat{x}} e^{i\varphi} | 0 \rangle = \Re [e^{i\varphi} \langle 0 | e^{i\kappa \hat{x}} | 0 \rangle]$$

(neporušenou bázi harmonického oscilátoru značíme v souladu s dříve užívanou konvencí $|\phi_n\rangle \equiv |n\rangle$, $n = 0, 1, 2, \dots$). Operátor souřadnice vyjádříme pomocí posunovacích operátorů \hat{a} , \hat{a}^\dagger (viz 3. cvičení zimního semestru)

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a})$$

a použijeme Baker-Campbell-Hausdorffovu formuli (viz domácí úkol 2. cvičení zimního semestru)

$$\begin{aligned} e^{\hat{A} + \hat{B}} &= e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]}, \\ \hat{A} &\equiv i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}^\dagger, \\ \hat{B} &\equiv i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}, \\ [\hat{A}, \hat{B}] &= -\kappa^2 \frac{\hbar}{2M\Omega} \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]}_{-1}, \end{aligned}$$

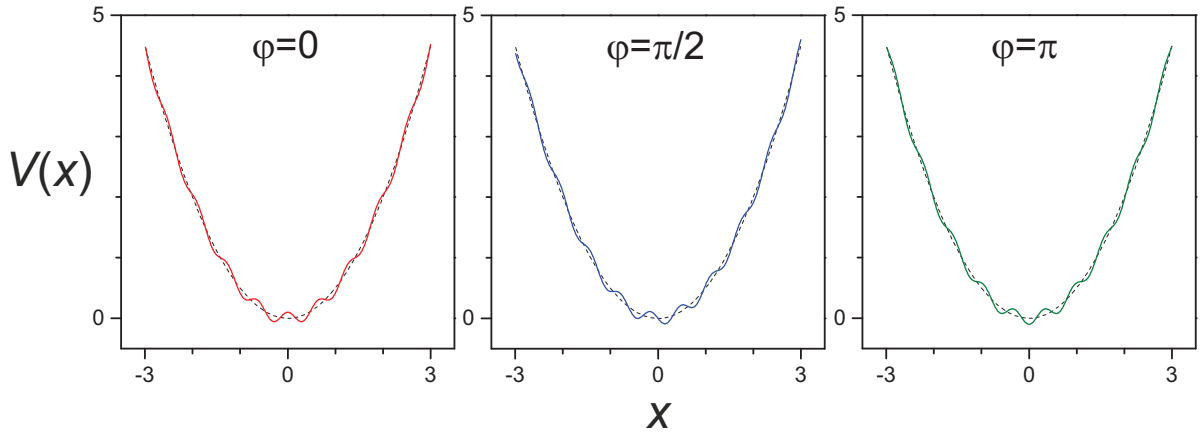
takže

$$e^{i\kappa\hat{x}} = e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}^\dagger} e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}} e^{-\kappa^2\frac{\hbar}{4M\Omega}} \quad (12.2.1)$$

a

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \Re \left[e^{i\varphi} e^{-\kappa^2\frac{\hbar}{4M\Omega}} \langle 0 | e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}^\dagger} e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}} | 0 \rangle \right] \\ &= \Re \left[e^{i\varphi} e^{-\kappa^2\frac{\hbar}{4M\Omega}} \langle 0 | \left(\hat{1} + i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}^\dagger + \dots \right) \left(\hat{1} + i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a} + \dots \right) | 0 \rangle \right] \\ &= e^{-\kappa^2\frac{\hbar}{4M\Omega}} \cos \varphi. \end{aligned}$$

Pokud je $\phi = k\pi$, $k \in \mathbb{Z}$ je první oprava k energii základního stavu nejvyšší (porucha je sudá funkce), pokud naopak $\phi = k\pi + \pi/2$, je oprava nulová (porucha je lichá funkce).



Obrázek 10: Potenciál $V(x) = V_0(x) + V_1(x)$ pro tři hodnoty fáze φ (silnou barevnou čarou) a neporušený potenciál $V_0(x)$ (čárkovanou černou čarou). Hodnoty parametrů jsou $M = \Omega = 1$, $\kappa = 10$, $\lambda = 0.1$. Při volbě $\hbar = 0.1$ je energie neporušeného základního stavu $E_0^{(0)} = 0,05$ a poruchy v jednotlivých případech $E_0^{(1)} = \{0,0082; 0; -0,0082\}$. Střední hodnota souřadnice se posune o 0,082 v případě $\varphi = \pi/2$, ve zbylých dvou případech zůstane nulová.

2. Oprava k vlastnímu vektoru základního stavu je podle (12.0.2)

$$|\chi_0^{(1)}\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle n | \cos(\kappa\hat{x} + \varphi) | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} |n\rangle = -\frac{1}{\hbar\Omega} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \Re [e^{i\varphi} \langle n | e^{i\kappa\hat{x}} | 0 \rangle] |n\rangle.$$

Využijeme vztahu (12.2.1), a maticový element v sumě vyjádříme jako

$$\begin{aligned} \langle n | e^{i\kappa\hat{x}} | 0 \rangle &= e^{-\kappa^2\frac{\hbar}{4M\Omega}} \langle n | e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}^\dagger} e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}} | 0 \rangle \\ &= e^{-\kappa^2\frac{\hbar}{4M\Omega}} \langle n | e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}^\dagger} | 0 \rangle \\ &= e^{-\kappa^2\frac{\hbar}{4M\Omega}} \left\langle n \left| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \right)^k \hat{a}^{\dagger k} \right| 0 \right\rangle \\ &= \frac{e^{-\kappa^2\frac{\hbar}{4M\Omega}}}{\sqrt{n!}} \left(i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \right)^n, \end{aligned}$$

takže

$$\begin{aligned}
|\chi_0^{(1)}\rangle &= -\frac{1}{\hbar\Omega} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \frac{e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}}}{\sqrt{n!}} \Re \left[e^{i\varphi} \left(i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \right)^n \right] |n\rangle \\
&= -\frac{1}{\hbar\Omega} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\sqrt{n!}} \Re \left[(\cos \varphi + i \sin \varphi) \left(i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \right)^n \right] |n\rangle \\
&= -\frac{1}{\hbar\Omega} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \left[\cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n\sqrt{(2n)!}} \kappa^{2n} \left(\frac{\hbar}{2M\Omega} \right)^n |2n\rangle \right. \\
&\quad \left. - \sin \varphi \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)\sqrt{(2n+1)!}} \kappa^{2n+1} \left(\frac{\hbar}{2M\Omega} \right)^n |2n+1\rangle \right].
\end{aligned}$$

Střední hodnota operátoru souřadnice je tedy (do prvního řádu v λ)

$$\begin{aligned}
\langle \chi_0 | \hat{x} | \chi_0 \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \left[\langle 0 | + \lambda \langle \chi_0^{(1)} | \right] \hat{a}^\dagger + \hat{a} \left[|0\rangle + \lambda |\chi_0^{(1)}\rangle \right] \\
&\approx \lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \left[\langle 0 | \hat{a} | \chi_0^{(1)} \rangle + \langle \chi_0^{(1)} | \hat{a}^\dagger | 0 \rangle \right] \\
&= 2\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \langle \chi_0^{(1)} | \hat{a}^\dagger | 0 \rangle \\
&= 2\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \frac{1}{\hbar\Omega} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \sin \varphi \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \kappa \\
&= \frac{\lambda \kappa}{M\Omega^2} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \sin \varphi
\end{aligned}$$

a střední hodnota kvadrátu operátoru souřadnice (opět do prvního řádu v λ)

$$\begin{aligned}
\langle \chi_0 | \hat{x}^2 | \chi_0 \rangle &\approx \frac{\hbar}{2M\Omega} \left[\langle 0 | \hat{a} \hat{a}^\dagger | 0 \rangle + 2\lambda \langle \chi_0^{(1)} | \hat{a}^{\dagger 2} | 0 \rangle \right] \\
&= \frac{\hbar}{2M\Omega} \left[1 + \frac{\lambda \kappa^2}{2M\Omega^2} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \cos \varphi \right].
\end{aligned}$$

Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 10.

12.3 Van der Waalsova interakce

Uvažujte dva atomy vodíku, přičemž vektor vzájemné polohy jejich jader \mathbf{R} míří od prvního atomu k druhému, polohy elektronů vůči příslušným atomům jsou udány vektory $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$.

Pro dostatečně velkou vzájemnou vzdálenost atomů vůči vzdálenostem jejich elektronů a při hrubé aproximaci $E_{n \geq 2}^{(0)} \approx 0$ (to značí, že všechny energie jednotlivých atomů vodíku kromě základních stavů berte jako nulové) nalezněte opravu k energii základního stavu systému a rozhodněte, zda uvažovaná interakce bude přitažlivá či odpudivá.

Výpočet provádějte v adiabatické aproximaci, tj. předpokládejte, že atomy se vůči sobě nepohybují.

Řešení:

Jako neporušený Hamiltonián budeme uvažovat Hamiltonián dvou neinteragujících atomů vodíku. Jeho spektrum známe. Oprava (porucha) pak bude dána interakcemi konstituentů jednoho atomu s konstituenty atomu druhého:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_I, \\ \hat{H}_0 &= \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{\gamma}{\hat{r}_1} - \frac{\gamma}{\hat{r}_2}, \\ \hat{H}_I &= \frac{\gamma}{\hat{R}} + \frac{\gamma}{\hat{r}} - \frac{\gamma}{|\hat{\mathbf{R}} + \hat{\mathbf{r}}_2|} - \frac{\gamma}{|\hat{\mathbf{R}} - \hat{\mathbf{r}}_1|}.\end{aligned}$$

V interakčním Hamiltoniánu souvisí jednotlivé členy postupně s interakcí kladně nabitých jader, interakcí elektronů ($\hat{r} = |\hat{\mathbf{R}} + \hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}_1|$), interakcí prvního jádra s elektronem druhého atomu a interakcí druhého jádra s elektronem prvního atomu.

Za předpokladu, že rozměry atomů jsou mnohem menší než jejich vzájemná vzdálenost, můžeme vzít jen nejnižší členy multipólového rozvoje

$$\begin{aligned}\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &= \frac{1}{R} - r_i \frac{\partial}{\partial R_i} \frac{1}{R} + \frac{1}{2} r_i r_j \frac{\partial^2}{\partial R_i \partial R_j} \frac{1}{R} - \dots = \\ &= \frac{1}{R} + \frac{R_i r_i}{R^3} + \frac{1}{2R^3} \left(3 \frac{R_i R_j}{R^2} - \delta_{ij} \right) r_i r_j + \dots = \\ &= \frac{1}{R} + \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}}{R^3} + \frac{1}{2R^3} \left(3 \frac{(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r})^2}{R^2} - r^2 \right) + \dots\end{aligned}$$

Další člen multipólového rozvoje je $\frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}}{2R^5} \left(5 \frac{(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r})^2}{R^2} - 3r^2 \right)$. Užitím rozvoje pro H_I dostaneme pro jednotlivé řády:

$$\begin{aligned}\hat{H}_I^{(0)} &= 0, \\ \hat{H}_I^{(1)} &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} \left[\hat{\mathbf{R}} \cdot (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2) + \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_1 \right] = 0, \\ \hat{H}_I^{(2)} &= \frac{\gamma}{2\hat{R}^3} \left[3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2))^2}{\hat{R}^2} - (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2)^2 - \right. \\ &\quad \left. - 3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_2)^2}{\hat{R}^2} + \hat{r}_2^2 - 3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_1)^2}{\hat{R}^2} + \hat{r}_1^2 \right] = \\ &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} \left[\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2 - 3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_1)(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_2)}{\hat{R}^2} \right].\end{aligned}$$

Budeme nadále uvažovat $\hat{H}_I \approx \hat{H}_I^{(2)}$ ³⁸.

³⁸ To je vlastně interakční energie dvou dipólových momentů $\hat{\mathbf{d}}_{1,2} = -e \hat{\mathbf{r}}_{1,2}$:

$$\hat{H}_I^{(2)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \left[\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2 - 3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{d}}_1)(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{d}}_2)}{\hat{R}^2} \right].$$

Zvolme souřadnou soustavu speciálně tak, aby osa z směřovala ve směru spojnice jader atomů od prvního jádra ke druhému. Označme složky $\hat{\mathbf{r}}_1 = (\hat{x}_1, \hat{y}_1, \hat{z}_1)$, stejně pro vektor $\hat{\mathbf{r}}_2$. Pak

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} \left[\hat{x}_1 \hat{x}_2 + \hat{y}_1 \hat{y}_2 + \hat{z}_1 \hat{z}_2 - 3 \frac{(\hat{R}\hat{z}_1)(\hat{R}\hat{z}_2)}{\hat{R}^2} \right] = \\ &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} [\hat{x}_1 \hat{x}_2 + \hat{y}_1 \hat{y}_2 - 2\hat{z}_1 \hat{z}_2].\end{aligned}$$

Hledáme opravu k základnímu stavu dvou volných atomů vodíku

$$|\phi_1\rangle = |n=1 l=0 m=0\rangle_1 |n=1 l=0 m=0\rangle_2 \equiv |1\rangle |2\rangle$$

(zavedli jsme zjednodušené označení $|1, 2\rangle \equiv |n=1 l=0 m=0\rangle_{1,2}$). Atomy jsou nerozlišitelné, vlnový vektor tudíž musí být symetrický vůči záměně částic. To je splněno.

1. oprava k energii je dle poruchové teorie

$$\begin{aligned}E_{11}^{(1)} &= \langle \phi_1 | \hat{H}_I | \phi_1 \rangle = \\ &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} \left[\langle 1 | \hat{x}_1 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{x}_2 | 2 \rangle + \langle 1 | \hat{y}_1 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{y}_2 | 2 \rangle - 2 \langle 1 | \hat{z}_1 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{z}_2 | 2 \rangle \right].\end{aligned}$$

K určení maticových elementů využijeme výběrová pravidla Wigner-Eckartova teorému (??). Komponenty vektorových operátorů $\hat{\mathbf{r}}_{1,2}$ lze vyjádřit pomocí komponent tenzorových operátorů 1. řádu, viz (??), takže $\lambda = 1$, komponenty označme μ . Výběrová pravidla pak dávají $J = j \pm 1$ a $M = m + \mu$, kde v našem případě $J \equiv l = 0$, $j \equiv l = 0$, $M = m = 0$. To není splněno pro žádnou ze složek operátorů $\hat{\mathbf{r}}_{1,2}$, takže všechny maticové elementy na pravé straně výrazu pro 1. opravu jsou nulové³⁹.

2. oprava k energii základního stavu dává

$$\begin{aligned}E_{11}^{(2)} &= \sum_{\substack{n_1 \neq 1 \\ n_2 \neq 1 \\ l_1 m_1 l_2 m_2}} \frac{|\langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I | n_1 l_1 m_1 \rangle | n_2 l_2 m_2 \rangle|^2}{2E_1^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} - E_{n_2}^{(0)}} \approx \\ &\approx \frac{1}{2E_1^{(0)}} \sum \langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I | n_1 l_1 m_1 \rangle | n_2 l_2 m_2 \rangle \langle n_1 l_1 m_1 | \langle n_2 l_2 m_2 | \hat{H}_I | 1 \rangle | 2 \rangle = \quad (12.3.1) \\ &= \frac{1}{2E_1^{(0)}} \langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I (\hat{1} - |1\rangle \langle 1|) | 2 \rangle \langle 2 | \langle 1 | \rangle \hat{H}_I | 1 \rangle | 2 \rangle = \\ &= \frac{1}{2E_1^{(0)}} \langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I^2 | 1 \rangle | 2 \rangle ,\end{aligned}$$

kde jsme využili aproximace $E_{n \geq 2}^{(0)} \approx 0$, relací úplnosti a nulovosti maticových elementů $\langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I | 1 \rangle | 2 \rangle$. Správně bychom měli počítat se symetrickými vlnovými vektory, neboť máme nerozlišitelné částice, avšak výsledek by byl stejný (díky užití relací úplnosti).

Platí

$$\hat{H}_I^2 = \frac{\gamma^2}{\hat{R}^6} [\hat{x}_1^2 \hat{x}_2^2 + \hat{y}_1^2 \hat{y}_2^2 + 4\hat{z}_1^2 \hat{z}_2^2 + 2\hat{x}_1 \hat{x}_2 \hat{y}_1 \hat{y}_2 - 4\hat{x}_1 \hat{x}_2 \hat{z}_1 \hat{z}_2 - 4\hat{y}_1 \hat{y}_2 \hat{z}_1 \hat{z}_2].$$

³⁹ To úzce souvisí s tím, že dipólový moment atomů v základním stavu je nulový.

Maticový element pro smíšené členy (poslední tři v závorce) je nulový díky symetrii základního stavu⁴⁰. Ze symetrie také vyplývá

$$\langle 1|\hat{x}_1^2|1\rangle = \langle 1|\hat{y}_1^2|1\rangle = \langle 1|\hat{z}_1^2|1\rangle = \frac{1}{3}\langle 1|\hat{r}_1^2|1\rangle,$$

takže druhou opravu k energii lze nakonec vyjádřit jako

$$\begin{aligned} E_{11}^{(2)} &= \frac{\gamma^2}{2E_1^{(0)}R^6} [\langle 1|\hat{x}_1^2|1\rangle \langle 2|\hat{x}_2^2|2\rangle + \langle 1|\hat{y}_1^2|1\rangle \langle 2|\hat{y}_2^2|2\rangle + 4\langle 1|\hat{z}_1^2|1\rangle \langle 2|\hat{z}_2^2|2\rangle] = \\ &= \frac{\gamma^2}{2E_1^{(0)}R^6} \frac{6}{9} \langle 1|\hat{r}_1^2|1\rangle \langle 2|\hat{r}_2^2|2\rangle \end{aligned}$$

Přejdeme do x -reprezentace. Energetické hladiny atomu vodíku jsou

$$E_n^{(0)} = -\frac{\gamma}{2a_0} \frac{1}{n^2}$$

a radiální část vlnové funkce základního stavu zní⁴¹

$$R_{10}(r) = \langle r|100\rangle = \frac{2}{a_0^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (12.3.2)$$

kde $a_0 = \hbar^2/\gamma m$ je Bohrov poloměr. Maticový element je dán integrálem

$$\begin{aligned} \langle 100|\hat{r}^2|100\rangle &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr = \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \\ &= -\frac{4}{a_0^3} 4 \frac{a_0}{2} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \dots = \\ &= -\frac{4}{a_0^3} 4! \left(\frac{a_0}{2}\right)^5 \left[e^{-\frac{2r}{a_0}}\right]_0^\infty = \\ &= \frac{4}{a_0^3} 24 \left(\frac{a_0}{2}\right)^5 = \\ &= 3a_0^2, \end{aligned}$$

a když ho dosadíme do vztahu pro 2. opravu energie, získáme konečný výsledek

$$E_{11}^{(2)} = \frac{3\gamma^2 a_0^4}{E_1^{(0)} R^6} = -\frac{6\gamma a_0^5}{R^6}.$$

⁴⁰ Toto lze opět dokázat pomocí Wigner-Eckartova teorému. Na základě příkladu ?? víme, že dyadický součin dvou vektorových operátorů $\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{S}}$ lze vyjádřit pomocí tenzorových operátorů nultého, prvního a druhého řádu. Speciálně pro $\hat{\mathbf{R}} = \hat{\mathbf{S}}$ a pro smíšené složky $R_j, R_k, j \neq k$ platí

$$\hat{R}_1\hat{R}_2 = \frac{\hat{T}_2^{(2)} - \hat{T}_{-2}^{(2)}}{2i}, \quad \hat{R}_2\hat{R}_3 = -\frac{\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)}}{2i}, \quad \hat{R}_1\hat{R}_3 = -\frac{\hat{T}_1^{(2)} - \hat{T}_{-1}^{(2)}}{2},$$

dají se tedy vyjádřit pomocí tenzorového operátoru řádu $\lambda = 2$ s projekcí $\mu \neq 0$. Nahradíme-li nyní $(\hat{R}_1, \hat{R}_2, \hat{R}_3) = (\hat{x}_{1,2}, \hat{y}_{1,2}, \hat{z}_{1,2})$, dostaneme na základě výběrových pravidel Wigner-Eckartova teorému, že libovolný maticový element $\langle 100|R_j R_k|100\rangle = 0$.

⁴¹ Celá vlnová funkce základního stavu je $\langle r, \theta, \phi|100\rangle = R_{10}(r)Y_{00}(\theta, \phi)$, kde $Y_{00}(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$. Úhlovou a radiální část lze od sebe odseparovat a my budeme počítat maticový element operátoru, který na úhlovou část nepůsobí, proto nám stačí uvažovat pouze radiální část.

Oprava je záporná, lze z ní tedy usuzovat na přitažlivost sil mezi atomy a na její rychlý pokles s narůstající vzdáleností.

Atomy nemusí být nutně vodíkové, výsledek platí i pro jiné atomy nebo molekuly, pouze musí dostatečně přesně platit, že na tento systém lze nahlížet jako na soustavu kladně nabitého centra (jádro + elektrony z vnitřních slupek) a okolo obíhající valenční elektron. Pak vidíme, že Van der Waalsova síla je tím větší, čím jsou větší rozměry atomů.

Zatímco pro základní stav je 1. oprava poruchové teorie k nulová, pro excitované stavy již tomu tak být nemusí. To znamená, že atomy v excitovaných stavech se budou ovlivňovat silněji na velkých vzdálenostech, velikost opravy bude klesat jen jako $\sim 1/R^3$. Navíc excitované stavy mohou být degenerované a je nutné použít degenerovanou poruchovou teorii.

Ačkoliv jsou jednotlivé dipólové momenty atomů v základním stavu nulové (dipólový moment \equiv střední hodnota operátoru dipólového momentu), jsou Van der Waalsovy síly projevem dipól-dipólové interakce. Je to důsledek toho, že základní stav není vlastním stavem dipólového operátoru $\hat{\mathbf{d}}$.

Detaily ohledně Van der Waalsovy síly naleznete v přehledovém článku [13] či v učebnici [9], kapitola 10.10.3.