

11 Stacionární poruchová metoda

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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_I \quad (11.0.1)$$

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

$$\hat{H}_0 |\phi_m\rangle = E_m^{(0)} |\phi_m\rangle, \quad (11.0.2a)$$

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (11.0.2b)$$

$$\sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m| = \hat{1}, \quad (11.0.2c)$$

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

$$|\chi_m(\lambda)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\chi_m^{(n)}\rangle, \quad (11.0.3a)$$

$$E_m(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_m^{(n)}, \quad (11.0.3b)$$

$$\hat{H} |\chi_m(\lambda)\rangle = E_m(\lambda) |\chi_m(\lambda)\rangle \quad (11.0.3c)$$

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

$$\langle \phi_m | \chi_m(\lambda) \rangle = 1. \quad (11.0.4)$$

V tomto označení platí pro první opravu

$$\boxed{\begin{aligned} E_m^{(1)} &= \langle \phi_m | \hat{H}_I | \phi_m \rangle \\ |\chi_m^{(1)}\rangle &= \sum_{n \neq m} \frac{\langle \phi_n | \hat{H}_I | \phi_m \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |\phi_n\rangle \end{aligned}} \quad (11.0.5)$$

a pro druhou opravu

$$\boxed{E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \phi_n | \hat{H}_I | \phi_m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}.} \quad (11.0.6)$$

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 (11.0.5) by byla nejednoznačnost ve volbě vlastního vektoru $|\phi_m\rangle$, a také že ve jmenovateli výrazů (11.0.5) a (11.0.6) bychom dostávali nuly). Předpokládáme, že platí

$$\hat{H}_0 |\phi_{mj}\rangle = E_m |\phi_{mj}\rangle, \quad (11.0.7a)$$

$$\langle \phi_{mj} | \phi_{mk} \rangle = \delta_{jk}. \quad (11.0.7b)$$

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

$$\det \begin{pmatrix} \langle \phi_{m1} | \hat{H}_I | \phi_{m1} \rangle - E_m^{(1)} & \langle \phi_{m1} | \hat{H}_I | \phi_{m2} \rangle & \dots \\ \langle \phi_{m2} | \hat{H}_I | \phi_{m1} \rangle & \langle \phi_{m2} | \hat{H}_I | \phi_{m2} \rangle - E_m^{(1)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = 0. \quad (11.0.8)$$

Porucha může degeneraci sejmout buď úplně, nebo jen částečně.

11.1 Porucha harmonického oscilátoru

Částice hmotnosti M se pohybuje v potenciálu jednorozměrného lineárního harmonického oscilátoru

$$\hat{V}_0 = \frac{1}{2} M \Omega^2 \hat{x}^2 \quad (11.1.1)$$

s malou poruchou

$$\hat{V}_I = \lambda \cos(\kappa \hat{x} + \varphi). \quad (11.1.2)$$

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 (11.0.5)

$$E_0^{(1)} = \langle 0 | \cos(\kappa \hat{x} + \varphi) | 0 \rangle = \text{Re} \langle 0 | e^{i\kappa \hat{x}} e^{i\varphi} | 0 \rangle = \text{Re} \left[e^{i\varphi} \langle 0 | e^{i\kappa \hat{x}} | 0 \rangle \right] \quad (11.1.3)$$

(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 [vztah (4.2.18)]

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \quad (11.1.4)$$

a použijeme Baker-Campbell-Hausdorffovu formuli (1.4.16)

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}, \quad (11.1.5a)$$

$$\hat{A} \equiv i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}^\dagger, \quad (11.1.5b)$$

$$\hat{B} \equiv i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}, \quad (11.1.5c)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -\kappa^2 \frac{\hbar}{2M\Omega} \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]}_{-1}, \quad (11.1.5d)$$

$$(11.1.5e)$$

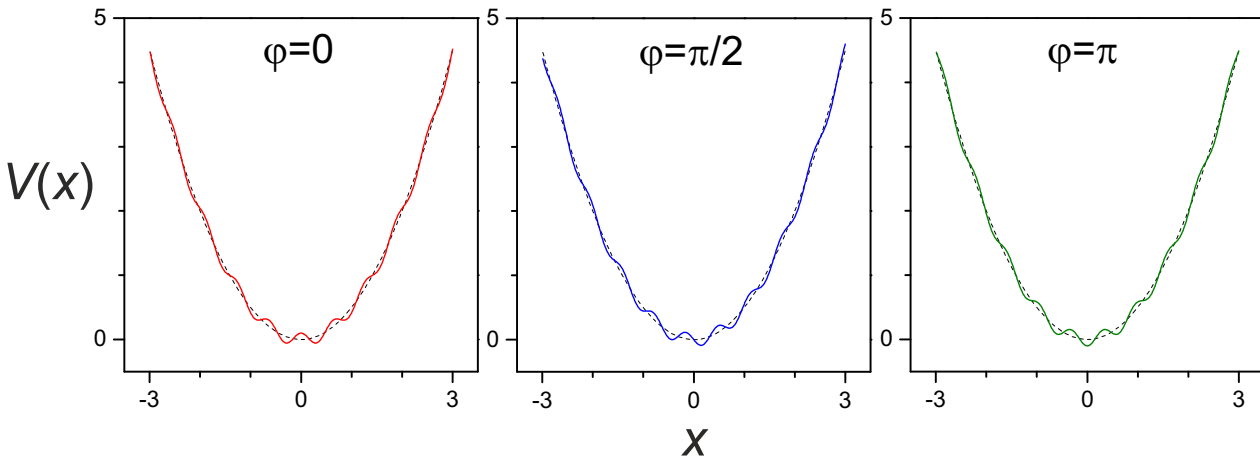
takže

$$e^{i\kappa \hat{x}} = e^{i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}^\dagger} e^{i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \quad (11.1.6)$$

a

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \Re \left[e^{i\varphi} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \left\langle 0 \left| e^{i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}^\dagger} e^{i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}} \right| 0 \right\rangle \right] \\ &= \Re \left[e^{i\varphi} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \left\langle 0 \left| \left(\hat{1} + i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a}^\dagger + \dots \right) \left(\hat{1} + i\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \hat{a} + \dots \right) \right| 0 \right\rangle \right] \\ &= e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \cos \varphi. \end{aligned} \quad (11.1.7)$$

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 23: 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 (11.0.5)

$$|\chi_0^{(1)}\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle n|\cos(\kappa\hat{x} + \varphi)|0\rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} |n\rangle = -\frac{1}{\hbar\Omega} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \Re \left[e^{i\varphi} \langle n|e^{i\kappa\hat{x}}|0\rangle \right] |n\rangle. \quad (11.1.8)$$

Využijeme vztahu (11.1.6), a maticový element v sumě vyjádříme jako

$$\begin{aligned} \langle n|e^{i\kappa\hat{x}}|0\rangle &= e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \langle n|e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}^\dagger} e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}}|0\rangle \\ &= e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \langle n|e^{i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}\hat{a}^\dagger}|0\rangle \\ &= e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \left\langle n \left| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \right)^k \hat{a}^{\dagger k} \right| 0 \right\rangle \\ &= \frac{e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}}}{\sqrt{n!}} \left(i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \right)^n, \end{aligned} \quad (11.1.9)$$

takže

$$\begin{aligned} |\chi_0^{(1)}\rangle &= -\frac{1}{\hbar\Omega} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \frac{e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}}}{\sqrt{n!}} \Re \left[e^{i\varphi} \left(i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \right)^n \right] |n\rangle \\ &= -\frac{1}{\hbar\Omega} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\sqrt{n!}} \Re \left[(\cos\varphi + i\sin\varphi) \left(i\kappa\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \right)^n \right] |n\rangle \\ &= -\frac{1}{\hbar\Omega} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \left[\cos\varphi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n\sqrt{(2n)!}} \kappa^{2n} \left(\frac{\hbar}{2M\Omega} \right)^n |2n\rangle \right. \\ &\quad \left. - \sin\varphi \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)\sqrt{(2n+1)!}} \kappa^{2n+1} \left(\frac{\hbar}{2M\Omega} \right)^n |2n+1\rangle \right]. \end{aligned} \quad (11.1.10)$$

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

$$\begin{aligned}
 \langle \chi_0 | \hat{x} | \chi_0 \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \left[\langle 0 | + \lambda \langle \chi_0^{(1)} | \right] \hat{a}^\dagger + \hat{a} \left[|0\rangle + \lambda | \chi_0^{(1)} \rangle \right] \\
 &\approx \lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \left[\langle 0 | \hat{a} | \chi_0^{(1)} \rangle + \langle \chi_0^{(1)} | \hat{a}^\dagger | 0 \rangle \right] \\
 &= 2\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \langle \chi_0^{(1)} | \hat{a}^\dagger | 0 \rangle \\
 &= 2\lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \frac{1}{\hbar\Omega} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \sin \varphi \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \kappa \\
 &= \frac{\lambda \kappa}{M\Omega^2} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \sin \varphi
 \end{aligned} \tag{11.1.11}$$

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

$$\begin{aligned}
 \langle \chi_0 | \hat{x}^2 | \chi_0 \rangle &\approx \frac{\hbar}{2M\Omega} \left[\langle 0 | \hat{a} \hat{a}^\dagger | 0 \rangle + 2\lambda \langle \chi_0^{(1)} | \hat{a}^{\dagger 2} | 0 \rangle \right] \\
 &= \frac{\hbar}{2M\Omega} \left[1 + \frac{\lambda \kappa^2}{2M\Omega^2} e^{-\kappa^2 \frac{\hbar}{4M\Omega}} \cos \varphi \right].
 \end{aligned} \tag{11.1.12}$$

Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 23.

11.2 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) naleznete opravu k energii základního stavu systému a rozhodněte, zda uvažovaná interakce bude přitažlivá či odpuzivá.

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

Řešení:

Neporušený Hamiltonián je součtem Hamiltoniánů dvou neinteragujících atomů vodíku, jehož spektrum (vlastní energie a vlastní funkce) je známé. Oprava (porucha) pak bude dána interakcemi konstituentů jednoho atomu s konstituenty atomu druhého:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I, \tag{11.2.1a}$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{\gamma}{\hat{r}_1} - \frac{\gamma}{\hat{r}_2}, \tag{11.2.1b}$$

$$\hat{H}_I = \frac{\gamma}{\hat{R}} + \frac{\gamma}{\hat{r}} - \frac{\gamma}{|\hat{\mathbf{R}} + \hat{\mathbf{r}}_2|} - \frac{\gamma}{|\hat{\mathbf{R}} - \hat{\mathbf{r}}_1|}. \tag{11.2.1c}$$

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, lze vzít jen **nejnižší členy multipólového rozvoje**

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &= \frac{1}{R} - r_i \frac{\partial}{\partial R_i} \frac{1}{R} + \frac{1}{2} r_i r_j \frac{\partial^2}{\partial R_i \partial R_j} \frac{1}{R} - \dots = \\
 &= \frac{1}{R} + \frac{R_i r_i}{R^3} + \frac{1}{2R^3} \left(3 \frac{R_i R_j}{R^2} - \delta_{ij} \right) r_i r_j + \dots = \\
 &= \frac{1}{R} + \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}}{R^3} + \frac{1}{2R^3} \left(3 \frac{(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r})^2}{R^2} - r^2 \right) + \dots
 \end{aligned} \tag{11.2.2}$$

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

$$\hat{H}_I^{(0)} = 0, \quad (11.2.3a)$$

$$\hat{H}_I^{(1)} = \frac{\gamma}{\hat{R}^3} \left[\hat{\mathbf{R}} \cdot (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2) + \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_1 \right] = 0, \quad (11.2.3b)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_I^{(2)} &= \frac{\gamma}{2\hat{R}^3} \left[3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2))^2}{\hat{R}^2} - (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2)^2 - \right. \\ &\quad \left. - 3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_2)^2}{\hat{R}^2} + \hat{r}_2^2 - 3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_1)^2}{\hat{R}^2} + \hat{r}_1^2 \right] = \\ &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} \left[\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2 - 3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_1)(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_2)}{\hat{R}^2} \right]. \end{aligned} \quad (11.2.3c)$$

Nadále se omezíme na přiblížení $\hat{H}_I \approx \hat{H}_I^{(2)}$ ³³.

Ve **speciálně zvolené souřadné soustavě**, ve které osa z směřuje ve směru spojnice jader atomů od prvního jádra ke druhému, je

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} \left[\hat{x}_1 \hat{x}_2 + \hat{y}_1 \hat{y}_2 + \hat{z}_1 \hat{z}_2 - 3 \frac{(\hat{R} \hat{z}_1)(\hat{R} \hat{z}_2)}{\hat{R}^2} \right] = \\ &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} [\hat{x}_1 \hat{x}_2 + \hat{y}_1 \hat{y}_2 - 2\hat{z}_1 \hat{z}_2]. \end{aligned} \quad (11.2.5)$$

přičemž $\hat{\mathbf{r}}_1 = (\hat{x}_1, \hat{y}_1, \hat{z}_1)$ jsou složky vektoru $\hat{\mathbf{r}}_1$; analogicky pro vektor $\hat{\mathbf{r}}_2$.

Neporušený základní stav dvou volných atomů vodíku je dán vlnovou funkcí

$$|\phi_1\rangle = |n=1, l=0, m=0\rangle_1 |n=1, l=0, m=0\rangle_2 \equiv |1\rangle |2\rangle \quad (11.2.6)$$

(při použití zjednodušeného označení $|1, 2\rangle \equiv |n=1, l=0, m=0\rangle_{1,2}$). Atomy jsou nerozlišitelné, vlnový vektor tudíž musí být symetrický nebo antisymetrický vůči záměně částic.³⁴ To je splněno.

1. oprava k energii je dle poruchové teorie

$$\begin{aligned} E_{11}^{(1)} &= \langle \phi_1 | \hat{H}_I | \phi_1 \rangle = \\ &= \frac{\gamma}{\hat{R}^3} \left[\langle 1 | \hat{x}_1 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{x}_2 | 2 \rangle + \langle 1 | \hat{y}_1 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{y}_2 | 2 \rangle - 2 \langle 1 | \hat{z}_1 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{z}_2 | 2 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (11.2.7)$$

K určení maticových elementů lze využít výběrová pravidla podle Wigner-Eckartova teorému (16.0.9). Komponenty vektorových operátorů $\hat{\mathbf{r}}_{1,2}$ se vyjádří pomocí komponent tenzorových operátorů 1. řádu, viz (16.1.1)). Je tedy $\lambda = 1$ a jednotlivé komponenty jsou odlišeny indexem 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 nulové.³⁵

³³To je vlastně interakční energie dvou dipólových momentů $\hat{\mathbf{d}}_{1,2} = -e \hat{\mathbf{r}}_{1,2}$:

$$\hat{H}_I^{(2)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \left[\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2 - 3 \frac{(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{d}}_1)(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{d}}_2)}{\hat{R}^2} \right]. \quad (11.2.4)$$

³⁴Pro úplnou analýzu je potřeba zahrnout i spinový stav elektronů; pro účely této úlohy stačí uvažovat, že spin elektronů se složí na antisymetrický singletní stav, aby celková vlnová funkce byla antisymetrická.

³⁵To úzce souvisí s tím, že dipólový moment atomů v základním stavu je nulový.

2. oprava k energii základního stavu dává

$$\begin{aligned}
 E_{11}^{(2)} &= \sum_{\substack{n_1 \neq 1 \\ n_2 \neq 1 \\ l_1 m_1 l_2 m_2}} \frac{|\langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I | n_1 l_1 m_1 \rangle | n_2 l_2 m_2 \rangle|^2}{2E_1^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} - E_{n_2}^{(0)}} \approx \\
 &\approx \frac{1}{2E_1^{(0)}} \sum \langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I | n_1 l_1 m_1 \rangle | n_2 l_2 m_2 \rangle \langle n_1 l_1 m_1 | \langle n_2 l_2 m_2 | \hat{H}_I | 1 \rangle | 2 \rangle = \\
 &= \frac{1}{2E_1^{(0)}} \langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I (\hat{1} - |1\rangle \langle 1|) | 2 \rangle \langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I | 1 \rangle | 2 \rangle = \\
 &= \frac{1}{2E_1^{(0)}} \langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I^2 | 1 \rangle | 2 \rangle, \tag{11.2.8}
 \end{aligned}$$

kde se provedla **hrubá aproximace** $E_{n \geq 2}^{(0)} \approx 0$, využily se relace úplnosti a znalost nulovosti maticových elementů $\langle 2 | \langle 1 | \hat{H}_I | 1 \rangle | 2 \rangle$. Při formálně zcela správném řešení je nutné uvažovat nerozlišitelnost částic, avšak výsledek bude stejný (díky užití relací úplnosti).

Kvadrát Hamiltoniánu poruchy je

$$\hat{H}_I^2 = \frac{\gamma^2}{\hat{R}^6} [\hat{x}_1^2 \hat{x}_2^2 + \hat{y}_1^2 \hat{y}_2^2 + 4\hat{z}_1^2 \hat{z}_2^2 + 2\hat{x}_1 \hat{x}_2 \hat{y}_1 \hat{y}_2 - 4\hat{x}_1 \hat{x}_2 \hat{z}_1 \hat{z}_2 - 4\hat{y}_1 \hat{y}_2 \hat{z}_1 \hat{z}_2]. \tag{11.2.9}$$

Maticový element pro smíšené členy (poslední tři členy v závorce) se vynuluje díky symetrii základního stavu.³⁶ Ze symetrie také vyplývá

$$\langle 1 | \hat{x}_1^2 | 1 \rangle = \langle 1 | \hat{y}_1^2 | 1 \rangle = \langle 1 | \hat{z}_1^2 | 1 \rangle = \frac{1}{3} \langle 1 | \hat{r}_1^2 | 1 \rangle, \tag{11.2.11}$$

takže druhou opravu k energii lze nakonec vyjádřit jako

$$\begin{aligned}
 E_{11}^{(2)} &= \frac{\gamma^2}{2E_1^{(0)} R^6} [\langle 1 | \hat{x}_1^2 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{x}_2^2 | 2 \rangle + \langle 1 | \hat{y}_1^2 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{y}_2^2 | 2 \rangle + 4 \langle 1 | \hat{z}_1^2 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{z}_2^2 | 2 \rangle] = \\
 &= \frac{\gamma^2}{2E_1^{(0)} R^6} \frac{6}{9} \langle 1 | \hat{r}_1^2 | 1 \rangle \langle 2 | \hat{r}_2^2 | 2 \rangle \tag{11.2.12}
 \end{aligned}$$

Zbytek úlohy se dořeší v x -reprezentaci. Energetické hladiny atomu vodíku jsou

$$E_n^{(0)} = -\frac{\gamma}{2a_0} \frac{1}{n^2} \tag{11.2.13}$$

a radiální část vlnové funkce základního stavu zní³⁷

$$R_{10}(r) = \langle r | 100 \rangle = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}, \tag{11.2.14}$$

³⁶Toto lze opět dokázat pomocí Wigner-Eckartova teorému. Na základě příkladu 16.10 lze dyadický součin dvou vektorových operátorů \hat{R}, \hat{S} vyjádřit pomocí tenzorových operátorů nultého, prvního a druhého řádu. Speciálně pro $\hat{R} = \hat{S}$ a pro smíšené složky $R_j, R_k, j \neq k$ platí

$$\hat{R}_1 \hat{R}_2 = \frac{\hat{T}_2^{(2)} - \hat{T}_{-2}^{(2)}}{2i}, \quad \hat{R}_2 \hat{R}_3 = -\frac{\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)}}{2i}, \quad \hat{R}_1 \hat{R}_3 = -\frac{\hat{T}_1^{(2)} - \hat{T}_{-1}^{(2)}}{2}, \tag{11.2.10}$$

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

³⁷Celá 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 zde se počítá maticový element operátoru, který na úhlovou část nepůsobí, proto stačí uvažovat pouze radiální část.

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

$$\begin{aligned}
 \langle 100|\hat{r}^2|100\rangle &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr = \\
 &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \\
 &= -\frac{4}{a_0^3} 4 \frac{a_0}{2} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \dots = \\
 &= -\frac{4}{a_0^3} 4! \left(\frac{a_0}{2}\right)^5 \left[e^{-\frac{2r}{a_0}}\right]_0^\infty = \\
 &= \frac{4}{a_0^3} 24 \left(\frac{a_0}{2}\right)^5 = \\
 &= 3a_0^2.
 \end{aligned} \tag{11.2.15}$$

který po dosazení do vztahu pro 2. opravu energie (11.2.12) dá konečný výsledek

$$E_{11}^{(2)} = \frac{3\gamma^2 a_0^4}{E_1^{(0)} R^6} = -\frac{6\gamma a_0^5}{R^6}. \tag{11.2.16}$$

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 [10], kapitola 10.10.3.