# Stacionární poruchová teorie

(Rayleigh–Schrödinger)

cíl: • přesně řešitelný problém
→ • najít jak se změní energie a vln. fce vázaných stavů

problém: $H = H_0 + \lambda H_1$ $\qquad \lambda H_1$ "malá porucha" upřesníme později

+ známe $H_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle$

$\lambda$ ... v principu může být kontrolovatelné vnější pole, ale většinou se vkládá pro usnadnění matem. analýzy a nakonec $\lambda = 1$ — umožňuje rozlišit řády

+ Formální rozvoj do řady: $(H_0 + \lambda H_1)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ $\qquad (*)$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \qquad (RE)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle \qquad (R\psi)$$

+ dosazení do $(*)$ srovnání stejných řádů $\lambda$

$$(P0):\quad [H_0 - E_n^{(0)}]|\psi_n^{(0)}\rangle = 0$$

$$(P1):\quad [H_0 - E_n^{(0)}]|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H_1)|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$(P2):\quad [H_0 - E_n^{(0)}]|\psi_n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - H_1)|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\vdots$$

$$(PS):\quad [H_0 - E_n^{(0)}]|\psi_n^{(S)}\rangle = (E_n^{(1)} - H_1)|\psi_n^{(S-1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(S-2)}\rangle + \dots + E_n^{(S)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

má formu rekur. relací $|\psi_n^{(s)}\rangle$ pomocí $|\psi_n^{(s')}\rangle$, $s' < s$

rovnice $(*)$ neurčuje $|\psi\rangle$ jednoznačně → normalisace a fáze

je výhodné volit netradiční normalizaci: $\langle n|\psi_n\rangle = 1$ $\qquad (**)$

(to je později předpoklad $\langle n|\psi_n\rangle \neq 0$; dá se předp., že pro $H_1$ malé nebude $|\psi_n\rangle$ ortogonální k $|n\rangle$) navíc fixuje i fázi

$(**)$ + dosazení $(R\psi)$ $\Rightarrow$ $\langle n|\psi_n^{(0)}\rangle = 1$ ; $\langle n|\psi_n^{(s)}\rangle = 0 \quad \forall s > 0$

řešení hledáme ve tvaru rozvoje $|\psi_n\rangle = \sum_{n'} |n'\rangle\langle n'|\psi_n\rangle$

tj. $|\psi_n^{(s)}\rangle = \sum_{n'} |n'\rangle\langle n'|\psi_n\rangle$ ... $n' \neq n$ pro $s > 0$

(výhoda $(**)$ ... projekce (PS) na $\langle n|$ ... spousta členů zmizí)

→ $\langle n|$ (PS) : $\underbrace{\langle n|H_0 - E_n^{(0)}|\psi_n^{(s)}\rangle}_{0} = -\langle n|H_1|\psi_n^{(s-1)}\rangle + 0 + \dots + E_n^{(s)}\underbrace{\langle n|\psi_n^{(0)}\rangle}_{1}$

→ neboť (P0): řešení $E_n^{(0)} = \epsilon_n$, $|\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$ ← kvůli $(**)$

tj. obecně $E_n^{(s)} = \langle n|H_1|\psi_n^{(s-1)}\rangle$

... stačí vln. fci o řád nižší

vlnové funkce: 0.ř. $|\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$

1.ř.: $E_n^{(1)} = \langle n|H_1|\psi_n^{(0)}\rangle = \langle n|H_1|n\rangle$

$\langle m|$(P1): $(\epsilon_m - \epsilon_n)\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle m|E_n^{(1)} - H_1|n\rangle = -\langle m|H_1|n\rangle$; $m \neq n$

$\rightarrow$ $\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = -\dfrac{\langle m|H_1|n\rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n}$ pro $m \neq n$; $\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$ podle (**)

$$\text{tj } |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{|m\rangle\langle m|H_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \qquad (\psi 1)$$

diskuse: výše ↗ musíme dodefinovat podmínky platnosti rozvoje

... aby $|\psi_n^{(1)}\rangle$ malé ; musí být $|\langle m|H_1|n\rangle| \ll |\epsilon_n - \epsilon_m|$ $\forall m, n$

2.ř.: $$E_n^{(2)} = \langle n|H_1|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle n|H_1|m\rangle\langle m|H_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \qquad (E2)$$

## Případ degenerovaného spektra:

formule ($\psi$1) a (E2) divergují.

Problém souvisí s tím, že neplatí $|\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$, ale lin. kombinace $|n\rangle$-nek se ~~stejnou~~ stejnou energií (~~ale~~ nevíme jaká lin. kombinace).

je výhodné pozměnit značení: $H_0 |n, r\rangle = \epsilon_n |n, r\rangle$ (•)

Problém: i 0-tý řád v jistém smyslu závisí na poruše; konkrétně $E_{n,t} \xrightarrow{\lambda\to 0} \epsilon_n$

plné řešení pro $H = H_0 + \lambda H_1$ je $|\psi_{n,t}(\lambda)\rangle \xrightarrow{\lambda\to 0} |\psi_{n,t}^{(0)}\rangle$

podle (P0) je $|\psi_{n,t}^{(0)}\rangle$ řešením (•), ale nyní to neznamená ~~$|\psi_{n,t}^{(0)}\rangle = |n,r\rangle$~~!

(NA PŘEDNÁŠCE ZMÍNIT JAK VYPADÁ ZOBEC. (Pi) ... V PODST. TOTOŽNÉ)

může obecně být: $|\psi_{n,t}^{(0)}\rangle = \sum_r C_r^{(t)} |n, r\rangle$

rovnice (•) nedává žádnou restrikci na $C_r^{(t)}$ ..(podobná situace v časové poruch. teorii (ME)) → nutno z vyšších řádů ... pochopitelné

1. řád (P1) $\rightarrow$ $[H_0 - E_n^{(0)}]|\psi_{n,t}^{(1)}\rangle = [E_{n,t}^{(1)} - H_1]|\psi_{n,t}^{(0)}\rangle$

+ dosazení: $E_n^{(0)} \to \epsilon_n$; $|\psi_{n,t}^{(0)}\rangle \to \sum_r C_r^{(t)}|n,r\rangle$

$\langle n, r'|$(P1): $\underbrace{[\epsilon_n - \epsilon_n]}_{=0}\langle n, r'|\psi_{n,t}^{(1)}\rangle = \sum_r \{E_{n,t}^{(1)}\delta_{r'r} - \langle n,r'|H_1|n,r\rangle\} C_r^{(t)}$

tj $$\boxed{\sum_r \langle n,r'|H_1|n,r\rangle C_r^{(t)} = E_{n,t}^{(1)} C_{r'}^{(t)}}$$

zobecnění formule pro 1. řád opravy energie současně udává 0.ř. vln. fce

umožňuje definovat "správné" rozklady 0. řádu: $|n,t\rangle \equiv |\psi_{n,t}^{(0)}\rangle = \sum_r C_r^{(t)}|n,r\rangle$

zobecnění normalizační podm. (**): $\langle n,t|\psi_{n,t}(\lambda)\rangle = 1$

$\rightarrow$ v 0.ř. $\langle n,t'|\psi_{n,t}^{(0)}\rangle = \delta_{tt'}$ ; implikuje $\langle n,t|\psi_{n,t}^{(s)}\rangle = 0$ $\forall s>0$

neříká nic o $\langle n,t'|\psi_{n,t}^{(s)}\rangle$ ; $s>0$ ; $t\neq t'$

1. řád vlnové funkce:

Nyní už budeme používat bázi $|n,t\rangle$ v níž $\langle n,t|H_1|n,t'\rangle = E^{(1)}_{nt}\,\delta_{tt'}$

pozor $\langle n,t|H_1|n't'\rangle$ není omezené

$\langle n',t'|$ (P1) : ($n'\neq n$)

$$(\epsilon_{n'}-\epsilon_n)\langle n',t'|\psi^{(1)}_{nt}\rangle = E^{(1)}_n \underbrace{\langle n't'|nt\rangle}_{0} - \underbrace{\langle n't'|H_1|n,t\rangle}_{\neq 0\ \ldots\ \text{viz}}$$

t.j. $$\langle n't'|\psi^{(1)}_{nt}\rangle = \frac{\langle n't'|H_1|nt\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_{n'}} \qquad n'\neq n$$

pozor: ↗ nefixuje $\langle nt'|\psi^{(1)}_{nt}\rangle$ ? (dá se určit z (P1) projekt. $\langle n,t'|$ $t'\neq t$) ale může přispět i (P2)

obecně pro korekce energie vyšších řádů platí stále: $E^{(s)}_{n,t}=\langle n,t|H_1|\psi^{(s-1)}_{n,t}\rangle$

díky tomu, že $\langle n,t|\psi^{(s)}_{n,t}\rangle=0 \ \forall s>0$ ; speciálně

2. řád energie: $\cancel{E^{(2)}_{n,t} = \langle n,t|H_1|\psi^{(1)}_{n,t}\rangle = \sum_{t'} \langle n,t|H_1|n,t'\rangle\langle n,t'|\psi^{(1)}_{n,t}\rangle + \sum_{n'\neq n}\sum_{t'} \langle n,t|H_1|n't'}$

$$E^{(2)}_{n,t}=\langle n,t|H_1|\psi^{(1)}_{n,t}\rangle$$

$$= \sum_{t'} \underbrace{\langle n,t|H_1|n,t'\rangle}_{E^{(1)}_{n,t}\delta_{tt'}}\underbrace{\langle n,t'|\psi^{(1)}_{n,t}\rangle}_{=0 \text{ pro } t=t'} + \sum_{n'\neq n}\sum_{t'} \frac{\langle n,t|H_1|n',t'\rangle\langle n't'|H_1|n,t\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_{n'}}$$

t.j. členy které neznáme ? nepřispívají!

t.j. opět platí $$E^{(2)}_{n,t} = \sum_{t'\,n'\neq n} \frac{|\langle n,t|H_1|n't'\rangle|^2}{\epsilon_n-\epsilon_{n'}}$$ (totéž ve vyšších řádech)

---

ZÁVĚR: všechny problémy degenerovaného spektra se odstr.

pozn. na okraj: $\langle n,t'|$ (P1) $t'\neq t$ :

$$E^{(1)}_{n,t}\langle nt'|\psi^{(1)}_{n}\rangle = \langle n,t'|H_1|\psi^{(1)}_{nt}\rangle$$

$$= \sum_{t''} \underbrace{\langle nt'|H_1|nt''\rangle}_{E^{(1)}_{nt'}\delta_{t't''}}\langle nt''|\psi^{(1)}_{nt}\rangle + \sum_{n''\neq n}\sum_{t''} \langle n,t'|H_1|n''t''\rangle \frac{\langle n''t''|H_1|nt\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_{n''}}$$

$$\to (E^{(1)}_{nt}-E^{(1)}_{nt'})\langle nt'|\psi^{(1)}_{nt}\rangle = \sum_{n''\neq n,t''} \frac{\langle nt'|H_1|n''t''\rangle\langle n''t''|H_1|nt\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_{n''}}$$

tato rovnice určuje $\langle nt'|\psi^{(1)}_{nt}\rangle$ pokud $H_1$ snímá degeneraci zcela
(není automatické, např. vodík ... do $E_n$ je degenerace dle $l, m$
porucha může sejmout jen $l$-degeneraci)
např. korekce na jaderný potenciál

tento problém můžou vyřešit vyšší řády, nebo jde o princip. problém,
že i $H_0+H_1$ má degeneraci a tudíž $|\psi_{nt}\rangle$ nejsou určeny jednoznačně,
je např. možné položit $\langle nt'|\psi^{(1)}_{nt}\rangle=0$ pokud $t$ je dobré kvantové číslo pro $H=H_0+H_1$

↑ VŠE V TÉTO POZN. PODSTATNÉ JEN POKUD NÁS ZAJÍMÁ VLN. FCE

vln. fci potřebujeme i do vyšších řádů korekcí $E^{(s)}_{n,t}$

– obecně stále komplikovanější výrazy, lepší

# Brillouin-Wignerova teorie poruch

až dosud: Rayleigh-Schrödinger ... poruchová teorie explicitní
... výrazy obsahující neporušené $E_n^{(0)} = E_n$

nyní implicitní výrazy obsahující $E_n$, ale jednodušší struktura vyšších ř.

Def: projekční operátory $Q_n = \sum_{m \neq n} |m\rangle\langle m| = 1 - |n\rangle\langle n|$

+ stále používáme normalizaci $\langle n|\psi_n\rangle = 1$ $\quad$ tj. $|\psi_n\rangle = |n\rangle + Q_n|\psi_n\rangle$

rovnici pro přesné vl. v. píšeme ($\lambda = 1$):

$$(E_n - H_0)|\psi_n\rangle = H_1|\psi_n\rangle \qquad (I)$$

$$\underbrace{Q_n(E_n - H_0)}_{(E_n - H_0)Q_n}|\psi_n\rangle = Q_n H_1 |\psi_n\rangle$$

$\rightarrow [H_0, Q_n] = 0$ díky tomu, že mají stejné vl. v.

$$\Rightarrow \quad Q_n|\psi_n\rangle = \underbrace{(E_n - H_0)^{-1}}_{\text{rozuměno ve vl. prostoru } Q_n \text{ odp. } \lambda=1} Q_n H_1 |\psi_n\rangle$$

! rozebral dobře tu inverzi

def $R_n \equiv (E_n - H_0)^{-1} Q_n = Q_n (E_n - H_0)^{-1} \equiv Q_n (E_n - H_0)^{-1} Q_n$

.. lze psát $\quad |\psi_n\rangle = |n\rangle + R_n H_1 |\psi_n\rangle$ ... form. řeš. $= (I - R_n H_1)^{-1}|n\rangle$

... podobnost s Lippmann-Schwinger rovnicí není náhodná $\qquad$ geom. řada (alternativní odvození)

$\rightarrow$ lze řešit iterací (podob. Born. řadě) .. pro "$H_1 \ll H_0$"

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + R_n H_1 |n\rangle + (R_n H_1)^2 |n\rangle + \dots$$

- $\langle n|$ (I) : $\quad E_n = \epsilon_n + \langle n| H_1 |\psi_n\rangle =$

$$= \epsilon_n + \langle n|H_1|n\rangle + \langle n|H_1(R_n H_1)|n\rangle + \langle n|H_1(R_n H_1)^2|n\rangle + \dots$$

tj.

$$\boxed{\underset{(a)}{E_n} = \underset{(b)}{\epsilon_n} + \langle n|H_1|n\rangle + \underset{(c)}{\sum_{m' \neq n}} \frac{\langle n|H_1|m'\rangle\langle m'|H_1|n\rangle}{E_n - \epsilon_{m'}} + \underset{(d)}{\sum_{m' \neq n}\sum_{m'' \neq n}} \frac{\langle n|H_1|m'\rangle\langle m'|H_1|m''\rangle\langle m''|H_1|n\rangle}{(E_n - \epsilon_{m'})(E_n - \epsilon_{m''})} + \dots}$$

Poznámky:

1) implicitní rovnice ... obsahuje $E_n$ na pravé straně

 použití: A) iterace

 B) dosazení $E_n$ přísl. řádu ... např. pro II. ř. $E_n = \epsilon_n + \langle H_I\rangle_n$ v (b)

 a $E_n = \epsilon_n$ v (d)

2) po dosazení $E_n = \sum E_n^{(s)} \lambda^s$ a rozvoji pravé strany do řady v $\lambda$ rekonstruujeme Rayleigh-Schrödingera.

# Stacionární poruchová teorie – řešené příklady

## ① Lineární harm. oscilátor s lin. poruchou:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \; ; \quad H_1 = \lambda x$$

<u>přesné řešení:</u> $H = H_0 + H_1 = \frac{1}{2} m\omega^2 (x+x_0)^2 + \bar{\epsilon}_0$ $\qquad x_0 = \frac{\lambda}{m\omega^2}$, $\quad \bar{\epsilon}_0 = -\frac{1}{2}\frac{\lambda^2}{m\omega^2}$

tj spektrum $\quad \epsilon_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}) \longrightarrow E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}) + \bar{\epsilon}_0$

<u>stacionární p.t:</u> platí $H_1 = \lambda x = \lambda\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,(a+a^+) \equiv A\,(a+a^+)$

$$E_n^{(1)} = \langle n|H_1|n\rangle = A\langle n|a+a^+|n\rangle = 0$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{n'\neq n} \frac{|\langle n|H_1|n'\rangle|^2}{\epsilon_n-\epsilon_{n'}} = A^2 \sum_{n'\neq n}\frac{|\langle n|a+a^+|n'\rangle|^2}{\epsilon_n-\epsilon_{n'}} = \frac{A^2}{\hbar\omega}\left\{|\langle n|a^+|n-1\rangle|^2 - |\langle n|a|n+1\rangle|^2\right\}$$

$$= \frac{A^2}{\hbar\omega}\{n-(n+1)\} = -\frac{\lambda^2}{2m\omega^2}$$

tj $E_n = \epsilon_n + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \sigma(\lambda^2) = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}) - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2}$ ... přesný výsledek

+ zdůvodnit proč + otázka do publika: vlnové funkce?

vln. fce do 1. ř.:

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \sum_{n'\neq n}\frac{|n'\rangle\langle n'|H_1|n\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_{n'}} = |n\rangle + \frac{A}{\hbar\omega}\left\{\sqrt{n}\cdot|n-1\rangle - \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle\right\}$$

## ② Matice 2×2 (diagonální s mimodiag. poruchou)

$$H_0 = \begin{pmatrix}\epsilon_1 & 0\\ 0 & \epsilon_2\end{pmatrix} \qquad H_1 = \begin{pmatrix} 0 & v\\ v^* & 0\end{pmatrix}$$

→ přesné řešení $\quad E = \frac{1}{2}(\epsilon_1+\epsilon_2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\epsilon_1-\epsilon_2)^2 + 4|v|^2}$

degenerace: $\epsilon_1 = \epsilon_2 \equiv \epsilon$ ... $E = \epsilon \pm |v|$

B-W teorie: $\left.\begin{aligned} E_1 &= \epsilon_1 + \frac{|v|^2}{E_1-\epsilon_2}\\ E_2 &= \epsilon_2 + \frac{|v|^2}{E_2-\epsilon_1}\end{aligned}\right\} \Longleftrightarrow (E-\epsilon_1)(E-\epsilon_2) = |v|^2 \rightarrow$ přes. řešení

R-S teorie: $\quad E_1 = \epsilon_1 + \frac{|v|^2}{\epsilon_1-\epsilon_2} \quad$ ok za předp. $\frac{|v|}{|\epsilon_1-\epsilon_2|} \ll 1$

... na ~~tu~~ cv ověřit rozvojem přesného vzorce

... tj B-W teorie nemá problém s degenerací ani blízkostí degenerace (formalismus nezávisí na degeneraci)

... alternativa ... viz Formánkova učebnice .. R-S teorie formulovaná pomocí projektorů.

## (3) Indukovaný el. dipól atomu v E-poli

Elektrický dipól: ... rozložení náboje $\rho(\vec{r}) = -|\psi(\vec{r})|^2 \cdot e$

$$\vec{d} \equiv \int \rho(\vec{r}) \cdot \vec{r}\, d^3\vec{r} = -\int \psi^*(\vec{r})\, e \cdot \vec{r}\, \psi(\vec{r})\, d^3\vec{r} \equiv -\langle e\hat{\vec{r}} \rangle_\psi$$

operátor el. dipólu: $\hat{\vec{d}} = -e\hat{\vec{r}}$ (vektor)

Polarizovatelnost atomu: $\alpha$ : $\langle |\hat{\vec{d}}| \rangle = \alpha |\vec{E}|$ ... konst. úměrnosti v záv. vel. indukt. dipólu na E-poli (D)

energie dipólu v E-poli: $-\frac{1}{2}\alpha |\vec{E}|^2$ (E)

Příklad: H(1s) v poli E ... $H_0$ ... Hamilt. atomu vodíku

$$H_1 = -\vec{d} \cdot \vec{E} = e\vec{E} \cdot \vec{r} \qquad + \text{ volba E ve směru osy z}$$
$$= e|E|\, r\cos\theta$$

0-tý řád: ... $H_0 |nlm\rangle = E_n |nlm\rangle$

... degenerované spektrum, ale pro začátek se budeme zajímat o H v zákl. stavu ... nedegenerovaná 1s hladina $|100\rangle$

1.ř.: $E^{(1)}_{100} = \langle 100 | H_1 | 100 \rangle = 0$ ze symetrie neboť $|\psi|^2$ je invar. vůči $r \to -r$

ale $H_1$ není invariantní při

... platí dokonce ve ∀ stavech: $\langle nlm | H_1 | nlm \rangle = 0$

- polarizovatelnost lze zjistit ze vzorce (E):

$$E^{(2)}_{100} = \sum_{n'lm} \frac{|\langle n'lm | H_1 | 100 \rangle|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_{n'}} \Rightarrow \alpha = 2e \sum_{n'lm} \frac{|\langle n'lm | r\cos\theta | 100 \rangle|^2}{-\epsilon_1 + \epsilon_{n'}}$$

později uvidíme, že výběrová pravidla dovolí jen $\langle n'10 | r\cos\theta | 100 \rangle$; ostatní jsou 0. (Teď hned je vidět, že $m = m'$ a v podstatě i $l' = 1$) neboť $r\cos\theta|100\rangle$ je úměrné $Y_{10}(\theta, \varphi)$

tj $\alpha = 2e \sum_{n'} \frac{|\langle n'10 | r\cos\theta | 100 \rangle|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_{n'}}$ ... problém .. obsahuje ∀ stavy včetně kontinua (na předn. nepřesný i vzorec a $\int dE$)

- polarizace z (D):

$$|\psi_{100}\rangle \doteq |100\rangle + |\psi^{(1)}_{100}\rangle \qquad \dots \langle \psi_{100} | \psi_{100} \rangle = 1 + O(E^2)$$

díky $\langle n | \psi^{(1)}_n \rangle = 0$

$$\langle d \rangle = \frac{\langle \psi_{100} | d | \psi_{100} \rangle}{\langle \psi_{100} | \psi_{100} \rangle} = \langle 100 | d | \psi^{(1)}_{100} \rangle + \langle \psi^{(1)}_{100} | d | 100 \rangle + O(E^2) \equiv \alpha |E|$$

pozn: vzorec pro $|\psi^{(1)}_{100}\rangle$ pomocí báze $|nlm\rangle$ vede ke stejnému výrazu tj problémy s kontinuem, ale nikdo nás nenutí hledat $|\psi^{(1)}_n\rangle$ v bázi $|n\rangle$ ... můžeme přímo řešit (P1)

- Přímé řešení (P1)

... hodí se obecně pro výpočet $E^{(2)}_n = \langle n | H_1 | \psi^{(1)}_n \rangle$ v systémech zahrnujících kontinuum.

(P1): $[H_0 - E_n^{(0)}]|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H_1)|\psi_n^{(0)}\rangle$

v našem případě: $E_{100}^{(1)} = 0$

← nezávisí na $\theta, \varphi$

tj: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(r) - \epsilon_1\right]\psi^{(1)}(\vec{r}) = -e|E| r\cos\theta\, \psi^{(0)}(\vec{r})$

levou stranu známe z řešení atomu vodíku. Předp.: $\psi^{(1)}(\vec{r}) = f(r)\, Y_{lm}(\theta,\varphi)$

$\rightarrow \sum_{lm} Y_{lm}(\theta,\varphi)\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}f(r) + \frac{\hbar^2(l+1)l}{2\mu r^2} + V(r) - \epsilon_1\right\} f(r)$

.. na pravé str. je výraz úměrný $Y_{10} \sim \cos\theta$ ... tj $l=1,\ m=0$

tj $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}f(r) + \left[\frac{\hbar^2}{\mu r^2} + W(r) - \epsilon_1\right]f(r) = -e|E| r\,\psi^{(0)}(r)$

pro atom vodíku: $W(r) = -\frac{e^2}{r}$ ; $\epsilon_1 = -\frac{e^2}{2a_0}$ ; $\psi^{(0)}(r) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$ ; $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$

+ hledání řešení ve tvaru $f(r) = p(r)\, e^{-r/a_0}$   $p(r)$ – polynom

vede na $p(r) = -(\pi a_0^3)^{-1/2}\left(\frac{|E|}{e}\right)\left(a_0 r + \frac{1}{2}r^2\right)$   (druhé řešení $\infty$ řada, která nevede na $L^2$ řeš.

dosazení do $E_{100}^{(2)} = \langle 100|H_1|\psi_{100}^{(1)}\rangle = -|E|^2(\pi a_0^3)^{-1}\int(\cos\theta)^2(a_0 r^2 + r^3)\, e^{-2r/a_0}\, d^3r$

$= -\frac{9}{4}|E|^2 a_0^3 = -\frac{1}{2}\alpha|E|^2$

tj $\alpha = \frac{9}{2}a_0^3$ ... polarizovatelnost zákl. stavu H-atomu

## 4) Lineární Starkův efekt v H-atomu

stejný problém, ale $n=2$ ... p stavy H-atomu:

$$|\psi^{(0)}\rangle = c_1|200\rangle + c_2|211\rangle + c_3|210\rangle + c_4|21-1\rangle$$

$(c_1, c_2, c_3, c_4)$ ... vl. vektory pomocí $H_1 = e|E|r\cos\theta$ v bázi

$\langle 2l'm'|H_1|2lm\rangle$ nenulové jen pro $m=m'$ ⇒ matice

$$\begin{pmatrix} 0 & & -w & \\ & 0 & & \\ -w & & 0 & \\ & & & 0 \end{pmatrix}$$

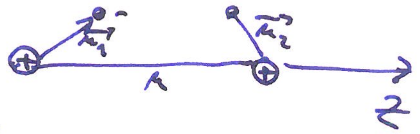
kde $\langle 210|H_1|200\rangle = -3e|E|a_0 \equiv -w$

| vl. v. | vl. č. |
|---|---|
| $\frac{1}{\sqrt{2}}(1,0,-1,0)$ | $w$ |
| $\frac{1}{\sqrt{2}}(1,0,1,0)$ | $-w$ |
| $(0,1,0,0)$ | $0$ |
| $(0,0,0,1)$ | $0$ |

tj přetrvává degenerace pro $\pm m = \pm 1$

snímá se pro $l=0,1$; $m=0$

## ⑤ ~~Waal~~ Van der Waal's ova interakce




$H = H_0 + V$ $\qquad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$

$$V = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{|\vec r + \vec r_2 - \vec r_1|} - \frac{e^2}{|\vec r + \vec r_2|} - \frac{e^2}{|\vec r - \vec r_1|}$$

↪ rozvinu $\quad (1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{1}{2}\alpha(\alpha-1)x^2 + \dots$

$$V = \frac{e^2}{r^3}(x_1x_2+y_1y_2-2z_1z_2) + O\left(\frac{1}{r^4}\right) \qquad r\to\infty$$

1. řád $\quad \langle\psi_0|V|\psi_0\rangle \quad ?$

$|\psi_0\rangle = |nlm\rangle_1 |nlm\rangle_2$ ... zákl. stav $n=1$ $l=0$ $m=0$

... první řád vymizí ... $\sim \underbrace{\langle nlm|x_1|nlm\rangle_1}_{=0} \underbrace{\langle nlm|x_2|nlm\rangle_2}_{=0}$

v zákl. stavu $\qquad \sim Y_{1m}$

~~v. řád~~ korekce 2. řádu:

$$E^{(2)}(r) = \frac{e^4}{r^6}\sum_{k\neq0}\frac{|\langle\psi_k|x_1x_2+y_1y_2-2z_1z_2|\psi_0\rangle|^2}{E_0^{(0)}-E_k^{(0)}} = -\frac{C}{r^6} < 0$$